

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в лаборатории химической термодинамики на кафедре физической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

- Научный руководитель** – *Успенская Ирина Александровна,*
доктор химических наук, доцент
- Официальные оппоненты** – *Алиханян Андрей Сосович,*
доктор химических наук, профессор,
Институт общей и неорганической химии им.
Н.С. Курнакова Российской академии наук,
заведующий лабораторией физических
методов исследования строения и
термодинамики неорганических соединений
- Зверева Ирина Алексеевна,*
доктор химических наук, профессор,
Санкт-Петербургский государственный
университет, директор Ресурсного Центра
«Термогравиметрические и
калориметрические методы исследования»
- Зломанов Владимир Павлович,*
доктор химических наук, профессор,
химический факультет Московского
государственного университета имени
М.В.Ломоносова, профессор кафедры
неорганической химии

Защита диссертации состоится 7 декабря 2018 г. в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП–1, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/150061132/>

Автореферат разослан «29» октября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



М.И. Шилина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Технические (технологические) жидкости – это жидкости, обеспечивающие выполнение машинами и механизмами определенных технологических операций (рабочих функций). В настоящее время актуальной задачей является разработка новых рецептов водно-солевых технологических жидкостей, среди которых можно выделить следующие группы композиций: антиобледеватели, жидкости для эксплуатации и бурения скважин нефтедобывающей промышленности (жидкости бурения, надпакерные, глушения и т.д.), ингибиторы клатратообразования в газодобывающей промышленности и энергосберегающие композиции, работающие за счет протекания обратимых фазовых превращений. Вне зависимости от области применения, ключевыми эксплуатационными свойствами таких жидкостей являются температура кристаллизации, плотность, вязкость и коррозионная активность. 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 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ или Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , $\text{Mg}^{2+}|\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$), экспериментальные данные и параметры термодинамических моделей систем малой размерности широко представлены в литературе. На их основе успешно проводятся расчёты фазовых диаграмм и прогнозируются транспортные свойства жидкостей. 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 $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, 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 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ в широком интервале термодинамических переменных.

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

1. экспериментально определить условия равновесий фаз 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 в 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.

Основными экспериментальными методами исследования фазовых равновесий 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 использованы методы ИСП-ОЭС, комплексонометрическое и аргентометрическое титрование, рентгенофлюоресцентный анализ, элементный (C,N,H,S) анализ.

Научная новизна. В результате проведенных экспериментальных исследований впервые:

1. получено соединение $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, определены его структура, температура и энтальпия плавления,
2. построен фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$,
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 $251.85 \div 288.15$ К и $262.35 \div 298.15$ К, соответственно,
4. исследованы фазовые равновесия в системе $\text{NaCl--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ в области отрицательных температур (ниже 273.15 К),
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 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 288.15, 298.15 и 308.15 К,
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 К,
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 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 «УРАЛ-ХИМ». 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 253.15 К, 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 $Zn(CH_3SO_3)_2$ и гидрата $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$;
2. фрагмент фазовой диаграммы $Zn(CH_3SO_3)_2-H_2O$ от температур ниже солидуса до 333 К;
3. изотермические сечения фазовых диаграмм тройных систем:
 - $NaCl-ZnCl_2-H_2O$ при 250.15 и 262.35 К,
 - $Zn(NO_3)_2-Ca(NO_3)_2-H_2O$ при 251.85, 262.35 и 288.15 К,
 - $Zn(CH_3SO_3)_2-ZnCl_2-H_2O$ при 262.35 и 298.15 К;
4. результаты измерения давления насыщенного пара воды и определения активности растворителя в системах $Zn(CH_3SO_3)_2-H_2O$, $Zn(NO_3)_2-Ca(NO_3)_2-H_2O$ и $Zn(CH_3SO_3)_2-ZnCl_2-H_2O$ при 288.15, 298.15 и 308.15 К;
5. объёмные свойства растворов в бинарной системе $Zn(CH_3SO_3)_2-H_2O$ и в тройных системах $Zn(NO_3)_2-Ca(NO_3)_2-H_2O$ и $Zn(CH_3SO_3)_2-ZnCl_2-H_2O$ при 298.15 и 323.15 К, а в $NaCl-ZnCl_2-H_2O$ – при 288.15, 298.15 и 323.15 К;
6. параметры модели Лалиберте для растворов системы $Zn(CH_3SO_3)_2-H_2O$.

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. В диссертацию частично включены результаты, полученные студентами химического факультета и факультета наук о материалах в рамках курсовых работ и НИР, выполненных под руководством автора.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертационной работы опубликовано 6 печатных работ, в том числе 3 статьи 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), XXI Международной конференции по химической термодинамике в России (RCST-2017) и IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы».

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ВВЕДЕНИЕ

Во введении обоснована актуальность изучения термодинамических свойств и фазовых равновесий в водно-солевых систем на основе солей цинка для разработки технических жидкостей, перечислены объекты исследования, сформулированы цель диссертации и задачи, которые необходимо было решить для достижения поставленной цели.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Глава «Обзор литературы» состоит из 5 разделов.

В первой части приведён обзор тяжелых технических жидкостей на основе водно-солевых систем и выбраны объекты исследования, исходя из практики использования различных типов морозостойких композиций тяжелых технических жидкостей (содержащих галогениды цинка, нитрат кальция и т.д.).

Во второй части приведён обзор методов изучения фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз в водно-солевых системах, на основании которого выбраны методы, в дальнейшем использованные в настоящей работе: статический вариант метода давления пара (определение активности растворителя в жидкой фазе), метод изотермической растворимости (фазовые равновесия жидкость-твёрдое), дифференциальная сканирующая калориметрия (параметры плавления индивидуальных соединений и фазовые равновесия жидкость-твёрдое в системе $Zn(CH_3SO_3)_2-H_2O$) и вибрационная денсиметрия (для определения объёмных свойств жидкой фазы).

В третьей части приведён обзор фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз в бинарных подсистемах, образованных водой и солями цинка. В результате анализа выявлена ограниченность имеющихся экспериментальных данных и необходимость более детального изучения системы $Zn(CH_3SO_3)_2-H_2O$, в то время как для других двух систем ($ZnCl_2-H_2O$, $Zn(NO_3)_2-H_2O$) данные в литературе представлены полно. В этом разделе отме-

чены особенности термодинамических свойств растворов системы $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, связанные с процессами комплексообразования.

В четвертой части приведён обзор фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз в бинарных водно-солевых подсистемах, не содержащих соли цинка. Как показал проведённый обзор, эти системы исследованы наиболее полно, поэтому в настоящей работе они не изучались.

В пятой части приведён обзор фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз в выбранных трёхкомпонентных водно-солевых системах. В литературе фрагментарно представлены сведения только об одной из трёх систем, $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. В этой связи одной из целей настоящей работы было получение недостающего набора данных в системах $\text{Zn(NO}_3)_2\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Zn(CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, а также расширение температурного диапазона исследований фазовых равновесий и объёмных свойств в системе $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В этой главе изложена методология исследований и представлены результаты изучения систем $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Zn(NO}_3)_2\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{Zn(CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Zn(CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$.

В первом разделе описаны использованные реактивы, методы химического анализа образцов; методология термоаналитических измерений, определения изотермической растворимости, измерения давления насыщенного пара, определения объёмных свойств; кратко охарактеризованы дифракционные методы исследования.

В разделе, посвящённом системе $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, приведены результаты экспериментального изучения фазовых равновесий ниже 273.15 К и объёмных свойств растворов в температурном диапазоне 288.15-323.15 К в сравнении с оценками плотности по модели Лалиберте [1, 2].

В разделе, посвящённом системе $\text{Zn(NO}_3)_2\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, представлены результаты экспериментального изучения фазовых равновесий при 251.85 К, 262.35 К, 288.15 К; объёмных свойств растворов при 298.15 и 323.15 К, а также давлений насыщенного пара при 288.15, 298.15 и 308.15 К.

В начале раздела, посвящённого системе $\text{Zn(CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, приведены результаты экспериментального изучения индивидуальных соединений.

С помощью метода ДСК на малых скоростях сканирования уточнены параметры плавления **безводной соли** $\text{Zn(CH}_3\text{SO}_3)_2$: $T_m = 566.65$ К и $\Delta_m H = 33.4 \pm 0.6$ кДж/моль.

При изучении тетра- и дигидрата метансульфоната цинка и фазовых равновесий в системе $\text{Zn(CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ обнаружен **новый кристаллогидрат** $\text{Zn(CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, не описанный ранее в литературе. Проведенные термоана-

литические измерения показали, что гидрат содержит больше 8 молекул воды. Точное содержание воды удалось определить по результатам РСА монокристалла $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot nH_2O$; $n = 12$; съемка проводилась на монокроматическом излучении с длиной волны 0.71073 \AA при $100 \pm 2 \text{ K}$. Параметры кристаллической решетки этого соединения приведены в таблице 1. В таблице 2 представлены длины и углы связей между атомами, полученные в результате расшифровки структуры. Параметры плавления этого соединения составляют $T_m = 299.35 \pm 0.1 \text{ K}$, $\Delta_m H = 78.9 \pm 0.1 \text{ кДж/моль}$ (определены из двух параллельных измерений образцов в завальцованном тигле без отверстия методом ДСК).

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$

Брутто-формула	$C_2H_{30}O_{18}S_2Zn$	$a, \text{ \AA}$	9.1711
Молекулярная масса формульной единицы, г/моль	471.75	$c, \text{ \AA}$	21.491
		Z	3
Сингония	Тригональная	Объём, \AA^3	1565.42
Пространственная группа	R-3	Рассчитанная плотность, кг/м^3	1501

$T = 100 \text{ K}$, $P = 0.1 \text{ МПа}$, $u(P) = 1000 \text{ Па}$, $u(T) = 2 \text{ K}$, $u(a) = 0.0002 \text{ \AA}$, $u(c) = 0.0005 \text{ \AA}$, $u(V) = 0.08 \text{ \AA}^3$; u – стандартное отклонение

Таблица 2. Длины [\AA] и углы [$^\circ$] связей в структуре $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$

Длины связей $L, \text{ \AA}$		Углы связей $A, ^\circ$	
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

$T = 100 \text{ K}$, $P = 0.1 \text{ МПа}$, $u(T) = 2 \text{ K}$, $u(P) = 1000 \text{ Па}$, $u_r(L) = 0.002$, $u_r(A) = 0.001$; u – стандартное отклонение, u_r – относительное стандартное отклонение

В этом разделе также приведены результаты экспериментального изучения фазовых равновесий от субсолидусовых температур до 343.15 K , объёмных свойств растворов при 288.15 , 298.15 и 323.15 K и активности воды при

298.15 и 308.15 К. Параметры для описания объёмных свойств в этой системе в оригинальных публикациях Лалиберте [1, 2] отсутствовали, они были определены в рамках настоящей работы.

В последнем разделе, посвящённом системе $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, приведены результаты экспериментального изучения фазовых равновесий при 298.15 и 262.35 К. объёмных свойств при 298.15 и 323.15 К и активности воды при 288.15, 298.15 и 308.15 К.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В этой главе приводится обсуждение результатов для каждой из 4-х исследованных систем.

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

Фазовые равновесия. Растворимость солей в системе $\text{NaCl-ZnCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ изучалась в работах разных авторов в температурном интервале 273.15÷348.15 К. Результаты, полученные в настоящей работе, заметно расширили температурный диапазон исследований фазовых равновесий; данные в области отрицательных температур в литературе, по-видимому, отсутствуют. Изотермическое сечение фазовой диаграммы $\text{NaCl-ZnCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 262.35 К представлено на рис.1 в качестве примера.

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. В бинарной системе вода-хлорид натрия при температурах ниже 273.15 К становится устойчивой фаза $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при этом область существования этого соединения в трёхкомпонентной системе $\text{NaCl-ZnCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ очень мала; безводная NaCl оказалось равновесной твёрдой фазой в широком концентрационном диапазоне. В настоящей работе при двух температурах (262.35 К и 250.15 К) удалось получить растворимость NaCl и оценить точку сонасыщения двух фаз – NaCl и $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис.1, точка 9).

Полученные нами данные о растворимости тригидрата $\text{ZnCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в воде при 250.15 К (61.83 масс.%) вполне согласуются с интерполированными литературными данными по растворимости (62.6 масс.%). Поле кристаллизации $\text{ZnCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ построено, исходя из данных о растворимости в системе $\text{H}_2\text{O-ZnCl}_2$ 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 262.35 К их состав соответствует 6.72 масс. % NaCl и 54.7 масс. % ZnCl_2 , а при 250.15 К - 5.58 масс.% NaCl и 48.30 масс. %. ZnCl_2 .

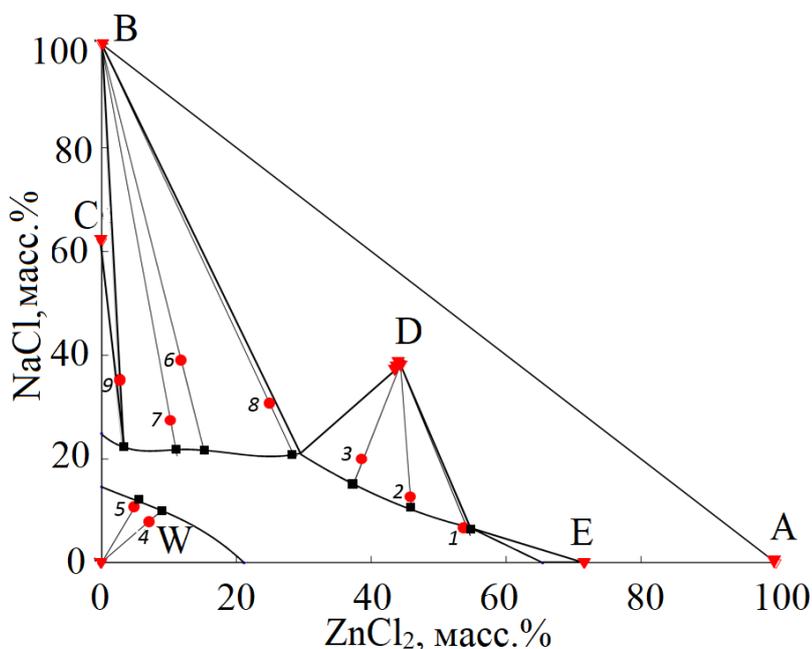


Рисунок 1. Изотермическое сечение фазовой диаграммы NaCl–ZnCl₂–H₂O при 262.35 К. Обозначения: состав жидкой фазы (■), исходные составы (●), влажные остатки и твердые фазы (▼). А – ZnCl₂; В – NaCl; W – лёд; С – NaCl·2H₂O; D – 2NaCl·ZnCl₂·3H₂O, E – ZnCl₂·3H₂O.

Точка сонасыщения NaCl и 2NaCl·ZnCl₂·3H₂O при 250.15 К (31.63 масс.% ZnCl₂, 17.35 масс.%) определена непосредственно из результатов анализа состава насыщенного раствора и смеси исходного состава (точка 8). Точка сонасыщения NaCl и 2NaCl·ZnCl₂·3H₂O при 260.35 К (30.6 масс.% ZnCl₂, 21.5 масс.% NaCl) получена экстраполяцией соответствующих полей; её положение хорошо согласуется с литературными данными по положению ликвидуса. Твёрдый тригидрат 2NaCl·ZnCl₂·nH₂O устойчив в температурном интервале 253.15÷300.15 К.

Объёмные свойства. Для проверки возможности использования модели Лалиберте в многокомпонентных солевых растворах проведено сравнение измеренных и рассчитанных значений плотности; максимальные относительные отклонения при 288.15 К, 298.15 К, 323.15 К составили 2.4, 2.7 и 3.2%, соответственно. Предсказанная плотность раствора хлорида цинка 58.2 масс.% ZnCl₂, не содержащего хлорид натрия, оказалась в пределах допустимой погрешности измерений; при 288.15 К, 298.15 К, 323.15 К отклонения составили 0.0, 0.2 и 0.5%, соответственно.

В модели Лалиберте при предсказании плотностей многокомпонентных растворов используются простые правила смешения, они справедливы, если в растворах можно пренебречь процессами ассоциации. Если в системе с изменением состава образуются комплексы, то увеличивается расхождение предсказанных и измеренных значений плотности. В системах, исследованных в рамках диссертации, количество и состав ассоциатов зависят от концентрации лигандов и цинка.

Система $Zn(NO_3)_2 - Ca(NO_3)_2 - H_2O$

Фазовые равновесия. В бинарных подсистемах $Ca(NO_3)_2-H_2O$ и $Zn(NO_3)_2-H_2O$ эвтектическая точка жидкость – кристаллогидрат – лёд находится при температурах существенно ниже, чем температуры измерения, поэтому в трёхкомпонентной системе при температуре $251.15 \div 273.15$ К поле кристаллизации льда не пересекает поля кристаллизации других твёрдых фаз, следовательно, нет точек сонасыщения лёд - вторая фаза.

В бинарной подсистеме $Ca(NO_3)_2-H_2O$ в температурном интервале $246.45 \div 315.55$ К стабильна фаза $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, а при более высоких температурах становятся устойчивыми кристаллогидраты $Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ с $n = 2, 3$ [3], которые могут проявиться при более низких температурах в многокомпонентной системе, включающей $Ca(NO_3)_2-H_2O$ как подсистему. Однако в изучаемом температурном интервале $251.15 \div 288.15$ К мы не наблюдали этого явления, и единственной устойчивой твёрдой фазой, содержащей нитрат кальция, был тетрагидрат $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Поля кристаллизации $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ в трёхкомпонентной системе $Ca(NO_3)_2 - Zn(NO_3)_2 - H_2O$ при трёх температурах измерений построены с учётом значений предельной растворимости в бинарных подсистемах (на рис.2 приведено сечение при 262.35 К); каких-либо аномалий на фазовых кривых при этом не обнаружено.

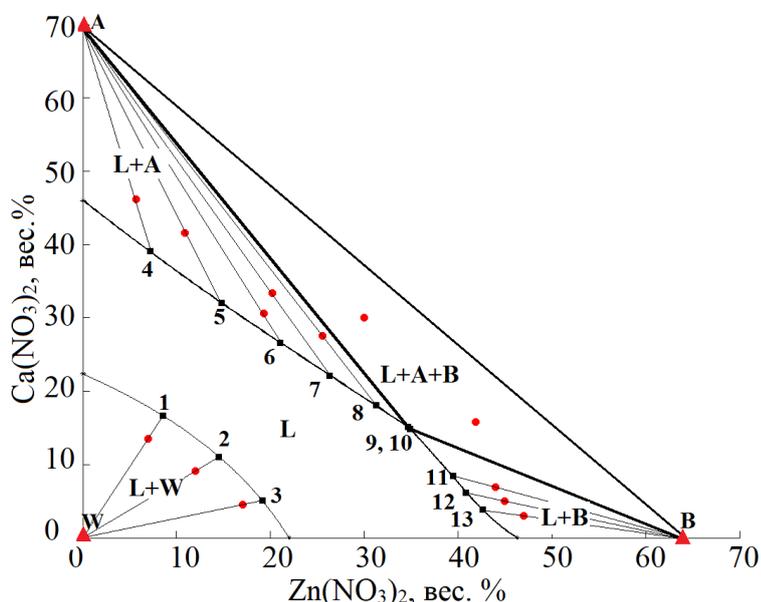


Рисунок 2. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $Ca(NO_3)_2 - Zn(NO_3)_2 - H_2O$ при 262.35 К. Символами обозначены: ■ – состав насыщенного раствора, ● – начальный состав смеси и ▲ – состав твердых фаз: А – $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; В – $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, W – лёд.

В подсистеме $Zn(NO_3)_2-H_2O$ в температурном интервале $255.65 \div 308.25$ К устойчивой фазой является $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, однако при понижении температуры до 255.65 К должен образовываться кристаллогидрат $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 8$ или 9), стехиометрия которого в литературе определена неоднозначно [3-7]. Проведенный нами анализ литературных данных и результаты собственных ис-

следований позволяют сделать вывод, что стехиометрия этой фазы соответствует формуле $Zn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$. Поле кристаллизации $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ при 288.15 и 298.15 К хорошо согласуется с литературными данными по граничным бинарным подсистемам. Приблизительный состав точки сонасыщения $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Zn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ соответствует 41.8 ± 1 масс. % $Zn(NO_3)_2$ и 3.3 ± 1 масс. % $Ca(NO_3)_2$. Растворимость $Zn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, полученная в настоящей работе (42.2 масс. %), согласуется в пределах погрешности с литературным значением 41.6 масс. % [3].

В изучаемом температурном интервале 251.15÷288.15 К отсутствуют твердые растворы и двойные соли, а $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ является единственным устойчивым кристаллогидратом нитрата кальция. Точки сонасыщения $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ в тройной системе $Zn(NO_3)_2$ – $Ca(NO_3)_2$ – H_2O найдены непосредственно из экспериментальных данных: при 288.15 К концентрация насыщенного по обеим фазам раствора составила 41.0 масс. % $Zn(NO_3)_2$ и 16.9 масс. % $Ca(NO_3)_2$, при 262.35 К – 34.76 масс. % $Zn(NO_3)_2$ и 15.03 масс. % $Ca(NO_3)_2$ (точки 9,10 на рис.2), а при 251.85 К – 32.12 вес. % $Zn(NO_3)_2$ и 14.33 масс. % $Ca(NO_3)_2$.

Объёмные свойства. Параметры модели Лалиберте для нитрата кальция рекомендованы для температур выше 298.15 К, поэтому плотности в трёхкомпонентной системе измеряли при температуре, равной и выше комнатной (298.15 К и 323.15 К). Максимальные относительные отклонения при 298.15 К и 323.15 К 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% в 95% доверительном интервале). Для растворов этой системы не наблюдается выраженной корреляции различий расчётных и измеренных значений плотностей в зависимости от концентрации $Zn(NO_3)_2$ либо $Ca(NO_3)_2$.

Активность воды в ненасыщенных растворах. Для ненасыщенных растворов при 298.15 К проверили выполнение «правила смешения по Здановскому» для оценки возможности его применения в таких системах. Активности бинарных растворов, изопиестических трёхкомпонентным растворам, получены интерполяцией данных по активности воды в растворах $Ca(NO_3)_2$ [8] и $Zn(NO_3)_2$ [9]. В качестве меры отклонения использовали длину перпендикуляра (dist), опущенного из точки заданного состава ($m(Zn(NO_3)_2^{эксп})$, $m(Ca(NO_3)_2^{эксп})$) до прямой, проведённой через точки, соответствующие бинарным растворам, изопиестическим трехкомпонентному раствору (при выполнении условия аддитивности все три точки лежат на одной прямой). Как видно из рис.3, длина перпендикуляра не коррелирует с концентрациями нитратов; отклонение расчётных значений от экспериментальных не превышает 3 % для большинства рас-

творов, не считая состава 13.65 масс. % $Zn(NO_3)_2$, 40.57 масс. % $Ca(NO_3)_2$, который после дегазации оказался принадлежащим гетерогенной области.

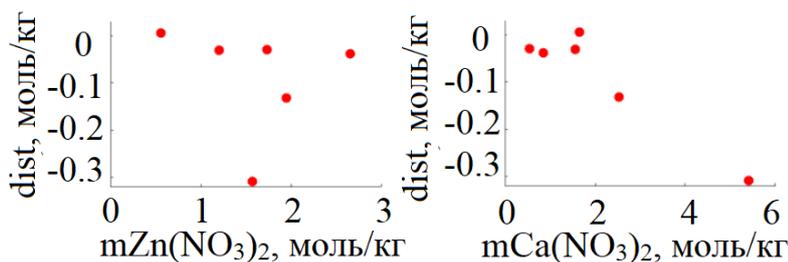


Рисунок 3. Характеристика отклонения свойств растворов системы $H_2O-Ca(NO_3)_2-Zn(NO_3)_2$ от рассчитанных по правилу смешения Здановского

Как показали результаты измерения давления пара 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 изменение активности с температурой не превышает экспериментальной погрешности определения величины a (активности воды). В случае раствора состава 13.65 масс. % $Zn(NO_3)_2$, 40.57 масс. % $Ca(NO_3)_2$ нельзя однозначно утверждать, что активность воды падает при понижении температуры до 288.15 К, поскольку отнесение этого состава к ненасыщенным растворам при температуре измерений неоднозначно. Для растворов составов 30.60 масс. % $Zn(NO_3)_2$, 8.52 масс. % $Ca(NO_3)_2$ и 13.65 масс. % $Zn(NO_3)_2$, 40.57 масс. % $Ca(NO_3)_2$ уменьшение активности воды с температурой немного превышает экспериментальную погрешность.

На основании полученных данных сделан вывод, что при дальнейшем термодинамическом моделировании жидкой фазы можно пренебречь изменением активности воды с температурой в выбранном температурном интервале для всего концентрационного диапазона.

Кислотность растворов. Для оценки изменения кислотности растворов при замещении нитрата цинка на нитрат кальция, были проведены измерения рН нескольких растворов (таблица 3) с помощью стеклянного электрода ЭСК - 10604/7(ООО «Измерительная техника»). В качестве электрода сравнения использовали ЭСр-10101/3,0 (ООО «Измерительная техника») – хлорсеребрянный электрод $Ag-AgCl$ с 3 М раствором KCl . Приборная погрешность термометра сопротивления составляет ± 0.05 °С. Значение рН рассчитывали с помощью калибровочного соотношения:

$$pH = A \cdot E + B, \quad (1)$$

где E – измеряемая в ходе эксперимента ЭДС (в мВ), коэффициенты A , B получены при измерениях ЭДС растворов-стандартов. Стандартное отклонение температуры в период измерений составляло 0.1 °С, стандартное отклонение ЭДС – 0.1 мВ, а относительное стандартное отклонение рН – 0.005. Как видно

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

Таблица 3. Значение 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

№	Тип стандарта	pH	№	Состав, 100w		pH
				$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
1	Стандарт, KH_2PO_4	6.86	1	42.85	4.98	1.85
2	Стандарт, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	4.01	2	38.06	9.90	1.93
3	Стандарт, $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	3.56	3	33.64	14.78	2.06
4	Стандарт, $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.65	4	28.79	19.70	2.20
–	–	–	5	24.16	24.69	2.21

$u_r(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 0.004$, $u_r(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0.002$, $u_r(\text{pH}) = 0.005$, w – массовая доля

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

Индивидуальные соединения. Элементарная ячейка кристаллогидрата $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, построенная по результатам РСА, представлена на рис.4. Соединение $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ изоструктурно фазе $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, образующейся при пониженных температурах [10]. Структура построена из комплексных катионов $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, анионов CH_3SO_3^- и кристаллизационных молекул H_2O ; разветвленная система водородных связей объединяет структурные единицы в 3D-каркас.

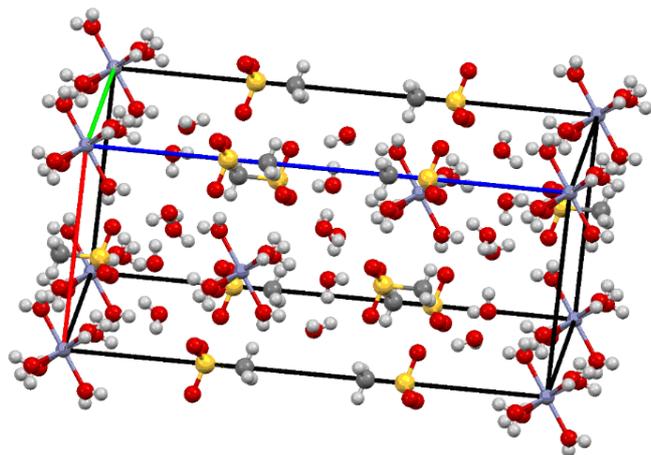


Рисунок 4. Элементарная ячейка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Атомы отмечены: Zn – фиолетовым, O – красным, S – жёлтым, C – тёмно-серым, H – светло-серым

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 (Flöge, цит. по [11]). 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 ком-

плексов Mg, изоструктурных соединениям Zn, и соотношения Mg:O в этих структурах (1:8 и 1:6), можно утверждать, что $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $Zn(CH_3SO_3)_2$ имеют полимерное 2D и 3D строение.

Чистота полученного $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ по результатам РФЛА составила 99.95% (этим методом можно определить только элементный состав), а по результатам ДСК измерений (тест на содержание примесей по кривой плавления) – 99.92 мол. %.

Поведение $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ при нагреве и, как следствие, численные значения параметров плавления безводной соли чувствительны к скорости нагрева образца. В настоящей работе анализировали кривые, полученные при скорости сканирования $HR = 2, 10$ и 20 К/мин в ячейках с проколотой и сплошной крышкой, а также на ДСК высокого давления при внешней атмосфере 100 бар. При термоаналитических измерениях образцов получена довольно сложная картина; характер проявления ДСК-эффектов и изменение количества пиков при изменении скорости сканирования свидетельствует о суперпозиции процессов дегидратации кристаллогидратов и их плавления, разделить которые не удалось и при использовании повышенного давления (до 100 бар).

При съемке кривой ДСК предварительно высушенного в печи $Zn(CH_3SO_3)_2$ наблюдались слабые эндоэффекты при 318.15–373.15 К и при 373.15–473.15 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 другом способе пробоподготовки, поэтому наблюдаемую аномалию можно соотнести с процессом плавления $Zn(CH_3SO_3)_2$ без разложения. Воспроизводимая оценка чистоты конгруэнтно плавящегося вещества по пику его плавления при низких скоростях нагрева (0.5 К / мин) составила 99.95 мол. %.

Фазовые равновесия. Координаты эвтектики и состава неизвестного кристаллогидрата, находящихся в равновесии со льдом и раствором в эвтектической точке системы $Zn(CH_3SO_3)_2 - H_2O$, оценены с помощью «энтальпийного метода». 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:

$$S_{1/2} = 6.66 \cdot w + 8.3; \quad (2.a)$$

для составов, в которых в избытке находится $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot nH_2O$, уравнением:

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

Эвтектический состав, найденный по пересечению этих линий, составил (23.2 ± 2) масс.% $Zn(CH_3SO_3)_2$. Пересечение линии, описываемой уравнением (2.б), с осью абсцисс (49.5 масс.% $Zn(CH_3SO_3)_2$), позволяет сделать вывод, что в

системе существует кристаллогидрат $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot nH_2O$ с $n = (14 \pm 2)$. Точное содержание воды удалось определить по результатам РСА монокристалла $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot nH_2O$; $n = 12$ (см. выше).

На рис.5 представлен предполагаемый фрагмент фазовой диаграммы системы $Zn(CH_3SO_3)_2-H_2O$ при давлении 0.1 МПа. Из-за близости к составу кристаллогидрата $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ другой эвтектической точки, в которой находятся в равновесии $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$, $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и жидкость, оказалось невозможным оценить состав эвтектики, удалось определить только ее температуру (295.9 ± 0.2 К).

Объёмные свойства. Плотность растворов в системе $Zn(CH_3SO_3)_2-H_2O$ удалось адекватно описать с помощью 3-х параметров вместо 5-и, рекомендуемых в модели Лалиберте. Рассчитанные значения для обоих наборов данных (использованных и не использованных при оптимизации) попали в доверительные интервалы экспериментальных значений, при этом все полученные параметры оказались статистически значимыми.

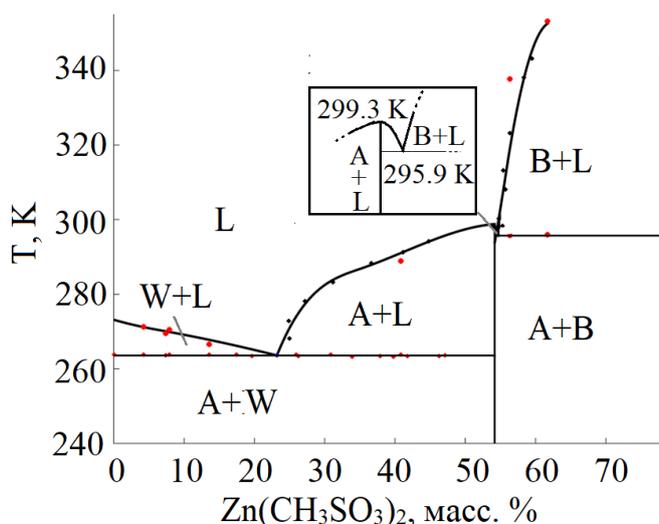


Рисунок 5. Предполагаемый фрагмент фазовой диаграммы $Zn(CH_3SO_3)_2 - H_2O$ при давлении 0.1 МПа. Обозначения: L – жидкость, W – лёд, A – $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$, B – $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$, ● – экспериментальные точки, полученные методом ДСК (наст. работа), ● – экспериментальные точки, полученные методом изотермической растворимости (наст. работа).

Активности воды в ненасыщенных растворах. Данные по зависимости активности H_2O при 298.15 К от состава бинарной системы $Zn(CH_3SO_3)_2-H_2O$ ($m^{1/2}$) представлены на рис.6 в сравнении с системами $ZnCl_2-H_2O$ [9] и $Zn(NO_3)_2-H_2O$ [12]. Как видно из рис.6, активности растворителя в системах $Zn(CH_3SO_3)_2-H_2O$ и $Zn(NO_3)_2-H_2O$ близки по значению при одинаковых молярностях. Известно, что в растворах $Zn(NO_3)_2$ преимущественно образуются частицы $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ и NO_3^- , в отличие от $ZnCl_2$, в растворах которого некоторая часть анионов связывается в $[ZnCl_4]^{2-}$ и другие хлоридные комплексы. Исходя из аналогии в строении $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ и кристаллогидратов $Zn(NO_3)_2$, также содержащих фрагменты $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, можно предположить,

что в растворах $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ будут преобладать формы $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и несвязанные в комплекс анионы $-\text{CH}_3\text{SO}_3^-$.

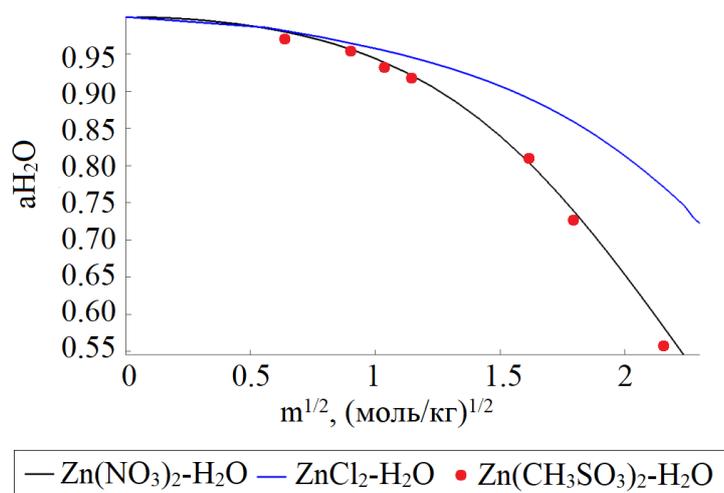


Рисунок 6. Зависимость активности воды от $m^{1/2}$ в бинарных системах $\text{ZnA}_2-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ (наст. работа), Cl^- [9], NO_3^- [12]) при 298.15 К.

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

Фазовые равновесия. Исследование области высоких концентраций ZnCl_2 при комнатной температуре было затруднено тем, что плотность насыщенных растворов близка к плотности твёрдой фазы, из-за чего твёрдое вещество образовывало взвесь или всплывало. По этой причине отделение твёрдой фазы от раствора было проблематичным; 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 298.15 К в этом концентрационном диапазоне будет $\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$. Полученные концентрации жидкой фазы использовали для построения поля кристаллизации этого соединения. Кривизна получившейся поверхности хорошо согласуется с растворимостью этой фазы в бинарной системе.

Точка сонасыщения $\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 299.15 К гидрат $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 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 данными о растворимости $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ при 298.15 К, полученной в настоящей работе.

При понижении температуры поле кристаллизации $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ увеличивается. Для выбора составов, исследованных методом давления пара, был проведён дополнительный эксперимент по растворимости при 288.15 К. Он показал, что до ~25 масс.% хлорида цинка 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 262.3 К 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 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (рис.7). 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 298.15 К) достаточно узкое по сравнению с полями кристаллизации кристаллогидратов метансульфоната цинка. Экстраполированная точка сонасыщения $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

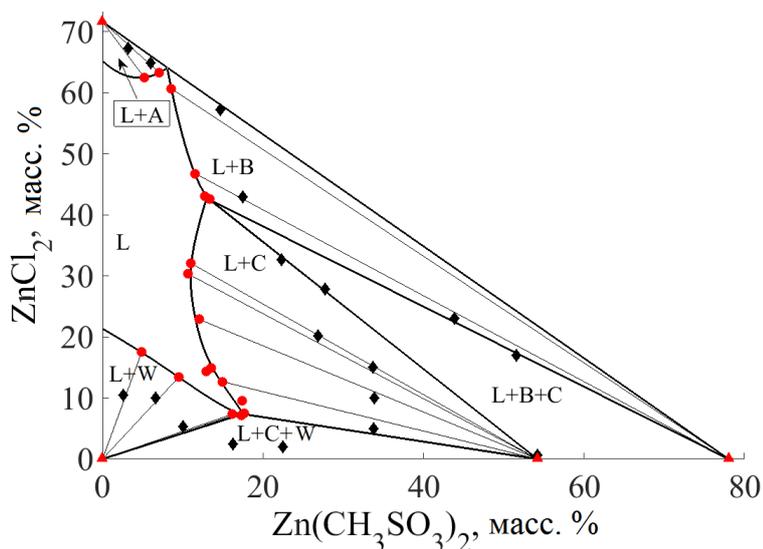


Рисунок 7. Изотермическое сечение системы $\text{ZnCl}_2 - \text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 262.3 К. Обозначения: \blacktriangle – данные в бинарных системах, \bullet – насыщенные растворы, \blacklozenge – мокрые остатки, W – лёд, L – жидкость, A – $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, B – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, C – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

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 298.15 К до 262.35 К; 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 262.35 К. В какой-то момент за счет снижения температуры и сдвига состава раствора в область более высоких концентраций, плотность раствора достигает значения, промежуточного между расчётными кристаллографическими плотностями обеих твёрдых фаз. 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. Это явление наблюдалось нами при 262.35 К.

Поле кристаллизации $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$, растворимость которого сильно снижается с температурой как в бинарной, так и в тройной системе, при 262.35 К пересекает поле кристаллизации льда в точке сонасыщения с 17.3 масс.% $Zn(CH_3SO_3)_2$ и 7.18 масс.% $ZnCl_2$. Это значение хорошо согласуется с координатой эвтектики граничной бинарной системы $Zn(CH_3SO_3)_2-H_2O$: (23.2 ± 2.1) масс.% $Zn(CH_3SO_3)_2$ при 263.55 К.

Объёмные свойства. Максимальные относительные отклонения экспериментальных и рассчитанных по модели Лалиберте значений плотностей ненасыщенных растворов, полученных в настоящей работе при 298.15 К и 323.15 К, составили 2.6 и 1.5%, соответственно. Как и в случае других изученных трёхкомпонентных систем, для большинства растворов относительное отклонение рассчитанных и измеренных плотностей немного выше экспериментальной погрешности и составляет около 1-2% .

Изменение общей концентрации цинка за счёт добавления двух солей приводит к образованию различных комплексных форм – $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ и $[ZnCl_{4-n}(H_2O)_n]^{n-2}$. Как отмечалось ранее, в растворах метансульфоната преобладает первая форма, в хлоридных системах – вторая, поэтому предсказанные значения плотностей оказываются завышенными по сравнению с измеренными; эта разница увеличивается с ростом общей концентрации цинка в растворе.

На основе анализа оцененных значений плотности трехкомпонентных растворов и результатов изучения изотермического сечения при 262.35 К был сделан вывод, что 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 263.15 К. Это интересный результат, так как замена Cl^- на другой анион, возможно, снизит скорость коррозии.

Активность воды в ненасыщенных растворах. Для тройных растворов была проверена возможность предсказания активности растворителя при 298.15 К по «правилу смешения Здановского»; методика расчетов аналогична описанной выше. Как оказалось, в отличие от нитратной системы, в системе $ZnCl_2-Zn(CH_3SO_3)_2-H_2O$ есть корреляция между степенью отклонения от правила смешения и содержанием хлорида цинка (но не с содержанием метансульфоната), см. рис.8. Существенные отклонения значений активности воды, рассчитанных по правилу Здановского, от экспериментально полученных величин (больше 10% по составу при концентрации хлорида цинка выше 2 моль/кг) наблюдались ранее для системы $NaCl-ZnCl_2-H_2O$ [16]; в качестве причины указано образование хлоридных комплексов цинка. Вероятнее всего, в системе $Zn(CH_3SO_3)_2-ZnCl_2-H_2O$ также изменяется тип и количество аналогичных ком-

плексов за счёт общего увеличения концентрации цинка; в результате и наблюдается указанная корреляция.

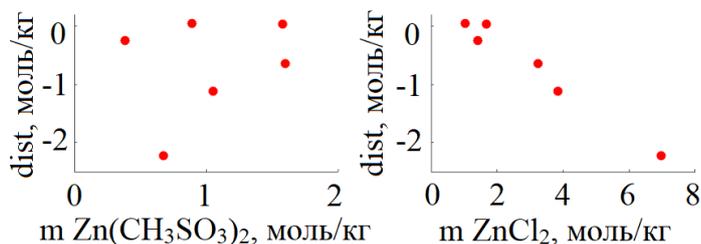


Рисунок 8. Характеристика отклонения свойств растворов системы Zn(CH₃SO₃)₂–ZnCl₂–H₂O от рассчитанных по правилу смешения Здановского

Как показали результаты измерения давления пара (рис.9) для 6-и растворов (таблица 4) системы Zn(CH₃SO₃)₂–ZnCl₂–H₂O, для концентрированных смесей, содержащих >10 масс.% ZnCl₂, изменение активности воды с температурой заметно превышает экспериментальную погрешность даже в столь узком температурном интервале (288.15-308.15 К), причём максимальное изменение наблюдается для самого концентрированного по хлориду цинка раствору. Для состава с содержанием ZnCl₂ менее 10 масс.% изменение активности воды с температурой незначимо. Полученные результаты согласуются с наблюдением, что в бинарной системе Zn(CH₃SO₃)₂–H₂O изменение активности воды с температурой в температурном интервале 288.15-308.15 К не превышает погрешности измерения, в то время как в системе ZnCl₂–H₂O активность компонентов существенно зависит от температуры.

Таблица 4. Состав исследуемых растворов в трехкомпонентной системе ZnCl₂–Zn(CH₃SO₃)₂–H₂O после дегазации и проведения опытов по измерению давления насыщенного пара воды

	Расчет по потере массы, w, масс.%		Результат хим. анализа, w, масс.%	
	Zn(CH ₃ SO ₃) ₂	ZnCl ₂	Zn(CH ₃ SO ₃) ₂	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

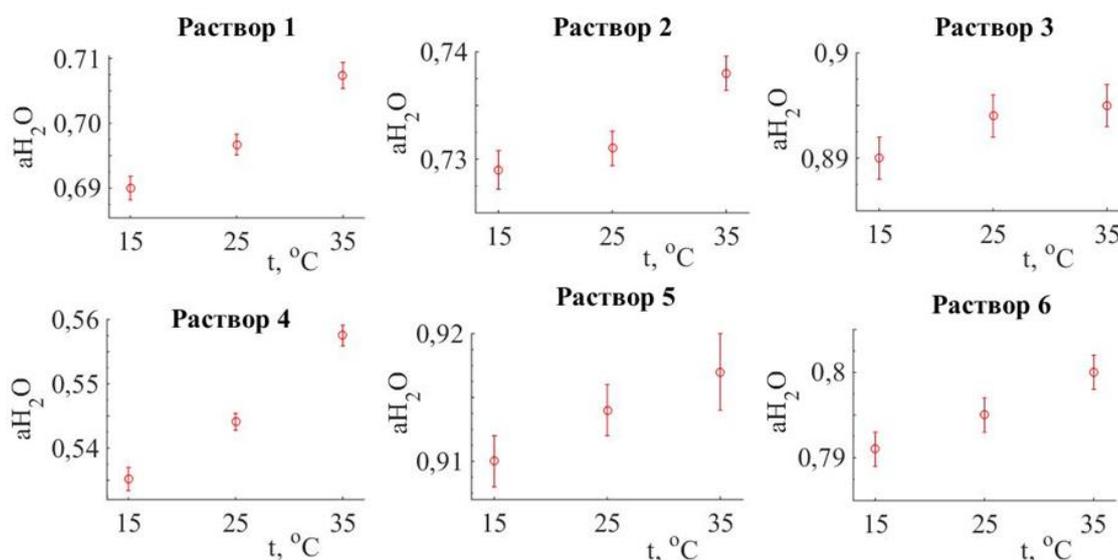


Рисунок 9. Активность воды в зависимости от температуры для растворов разного состава (состав приведён в табл. 5)

5. 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 на основе хлорида цинка 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 $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$.
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 $-10^\circ C / 263.15 K$.
6. При условии герметичной инкапсуляции $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ может быть использован как компонент энергосберегающих композиций, работающих за счет протекания обратимых фазовых превращений (Phase Change Materials), при температурах, близких к комнатной.

**СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ В РЕЦЕНЗИРУЕМЫХ ЖУРНАЛАХ,
ИНДЕКСИРУЕМЫХ В БАЗАХ ДАННЫХ WEB OF SCIENCE, SCOPUS, RSCI**

1. 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. Импакт-фактор журнала 2,2.
2. 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. Импакт-фактор журнала 2,2.
3. 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. Импакт-фактор журнала 2,2.

**СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ В СБОРНИКАХ МАТЕРИАЛОВ
И ТЕЗИСОВ КОНФЕРЕНЦИЙ**

1. 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.
2. 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
3. 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

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laliberte, M. 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
2. 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
3. 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.

4. 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.
5. Funk, R. Über die Löslichkeit einiger Metallnitrate / R. Funk // Z. Anorg. Chem. 1899. – Vol. 20. – № 5. – P. 393
6. 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
7. 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
8. 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
9. 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
10. 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
11. 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
12. 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
13. 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
14. 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.
15. 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
16. 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.