

К 90-ЛЕТИЮ ХИМИЧЕСКОГО  
ФАКУЛЬТЕТА МГУ

УДК 544.3

СИСТЕМЫ ВОДА–МЕТАНСУЛЬФОНАТ ЦИНКА (МЕДИ):  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

© 2019 г. Е. В. Белова<sup>а,\*</sup>, Д. И. Финкельштейн<sup>а</sup>, А. И. Максимов<sup>а</sup>, И. А. Успенская<sup>а,\*\*</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\* e-mail: catrine2@mail.ru

\*\* e-mail: ira386@gmail.com

Поступила в редакцию 08.04.2019 г.

После доработки 08.04.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

Статическим методом при 298.15 К определено давление насыщенного пара воды и рассчитана активность растворителя в системах  $Zn(CH_3SO_3)_2-H_2O$  и  $Cu(CH_3SO_3)_2-H_2O$ . На основании данных о равновесиях жидкость–пар и жидкость–твердое определены параметры модели Питцера–Симонсона–Клегга для описания избыточной энергии Гиббса жидкой фазы. Оценены значения параметров стабильности гидратов  $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ ,  $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$  и  $Cu(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ . Рассчитаны фрагменты фазовых диаграмм.

**Ключевые слова:** метансульфонат цинка, метансульфонат меди, статический метод, активность воды, модель Питцера–Симонсона–Клегга

DOI: 10.1134/S0044453719110050

Метансульфоновая кислота и ее соли являются частью природного круговорота серы, эти соединения разлагаются под действием определенных бактерий [1, 2], поэтому метансульфонаты и их смеси не опасны для окружающей среды и могут быть востребованы в химической промышленности как реактивы “зеленой химии”. Растворы метансульфонатов цинка и меди уже находят применение в гальванопластике [3], четырехводные кристаллогидраты этих солей используются в качестве катализаторов в ряде органических реакций [4–6]. Растворы метансульфонатов могут выступать в качестве электролита в цинк-цериевых химических источниках тока [7]. В этой связи актуальной задачей является прогноз функциональных свойств промышленных многокомпонентных растворов, включающих метансульфонаты цинка и меди, и оптимизация условия выделения цинка и меди из таких смесей.

Целью настоящей работы было определение давления насыщенного пара воды в системах  $Zn(CH_3SO_3)_2-H_2O$  и  $Cu(CH_3SO_3)_2-H_2O$  с последующим построением на их основе термодинамических моделей жидкой фазы в этих системах. Рассчитанные параметры бинарных взаимодействий могут быть использованы в дальнейшем при моделировании свойств многокомпонентных смесей, содержащих, в числе прочего, метансульфонаты меди и цинка.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы.** Для синтеза  $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$  и  $Cu(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$  использовали реактивы, перечисленные в табл. 1. Все опыты проводили с дистиллированной водой, электропроводность которой при 25°C составляла 4.5 мкСм/см.

Методика синтеза тетрагидратов  $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$  и  $Cu(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$  описана в работе [8]. Для идентификации синтезированных образцов и оценке степени их чистоты использовали рентгенофазовый (РФА) и рентгено-флюоресцентный (РФЛА) анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, термогравиметрию и комплексонометрическое титрование.

В высушенных образцах  $Cu(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$  среднее количество воды составило 4.03 молекулы на 1 молекулу безводной соли; в  $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , который сушили при 40°C, 3.99 молекулы. По результатам комплексонометрического титрования содержание металла в соли составило  $19.42 \pm 0.06$  мас. % (расчетное значение 19.49 мас. %) и  $19.90 \pm 0.08$  мас. % (расчетное значение 19.96 мас. %) для  $Cu(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$  и  $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$  соответственно.

**Измерение давления пара** осуществляли статическим методом при температуре 25°C/298.15 К на установке, подробно описанной в [9]. Образцы для опытов готовили растворением навески четы-

**Таблица 1.** Используемые реактивы

Название	Номер CAS	Производитель	Чистота	Очистка/Количество примесей
ZnO	1314-13-2	Компонент-Реактив	х. ч.	По паспорту реактива
Ba(OH) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	12230-71-6	Лабтех	ч. д. а.	По паспорту реактива
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	7758-99-8	Компонент-Реактив	х. ч.	По паспорту реактива
HSO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	75-75-2	Alfa Aesar	98.0%	По паспорту реактива
Zn(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Синтез, см. [8]	99.94% 99.95%	Перекристаллизация/РФЛА, определение чистоты по пику плавления на ДСК
Cu(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O		Синтез, см. [8]	99.9%	Перекристаллизация/РФЛА

**Таблица 2.** Давление насыщенного пара и активность воды в системе Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при T = 298.15 K

№	w, мас. %	u(w), мас. %	P, кПа	u(P), кПа	a <sup>эксп</sup>	u(a <sup>эксп</sup> )	P <sup>расч</sup> , кПа
1	45.01	0.12	2.310	0.01	0.729	0.004	2.313
2	39.78	0.11	2.564	0.01	0.809	0.004	2.558
3	25.12	0.10	2.908	0.02	0.917	0.005	2.916
4	21.47	0.09	2.948	0.01	0.931	0.004	2.962
5	17.08	0.09	3.026	0.02	0.955	0.005	3.007
6	9.44	0.08	3.080	0.02	0.972	0.005	3.079

Обозначения:  $u(w)$ ,  $u(P)$  и  $u(a^{\text{эксп}})$  – стандартные отклонения значений концентраций, давления пара и активности. Стандартное отклонение температуры  $u(T) = 0.01$  K.

рехводных кристаллогидратов. Концентрации растворов определяли до и после дегазации системы, чтобы учесть потерю растворителя при дегазации системы.

Для описания термодинамических свойств жидкой фазы выбрана модель Питцера–Симонсона–Клегга [10]. Параметризация термодинамической модели жидкой фазы проводилась в среде MATLAB. Для этого минимизировалась целевая функция вида:

$$F(X_1, \dots, X_n, \theta_1, \dots, \theta_k) = \sum_x \sum_{i=1 \dots n} w_x (X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{calc}}(\theta_1, \dots, \theta_k))^2, \quad (1)$$

где  $X_i^{\text{exp}}$  – экспериментально полученные значения термодинамических свойств,  $X_i^{\text{calc}}(\theta_1, \dots, \theta_k)$  – значения свойств, рассчитанные с помощью выбранной модели,  $\theta_1, \dots, \theta_k$  – оптимизируемые параметры модели,  $w_x$  – весовые множители.

В настоящей работе для каждой из систем оптимизированы параметры  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $B_{MX}^0$ ,  $B_{MX}^1$ ,  $W_{s,MX}$ ,  $U_{s,MX}$ ,  $V_{s,MX}$  а также параметры стабильности всех гидратов, для которых имелись экспериментальные данные о растворимости при разных температурах [8]. Для всех параметров рассчитаны их доверительные интервалы для 95% вероятности с помощью встроенной функции  $\text{nlparci}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения давления насыщенного пара в системе Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 25°C (298.15 K) приведены в табл. 2. Результаты измерения давления насыщенного пара в системе Cu(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O при 25°C (298.15 K) приведены в табл. 3.

**Результаты расчета параметров модели Питцера–Симонсона–Клегга.** Расчет параметров модели Питцера–Симонсона–Клегга проводился в два этапа. Сначала определяли значения  $B_{MX}^0$ ,  $B_{MX}^1$ ,  $W_{s,MX}$ ,  $U_{s,MX}$ ,  $V_{s,MX}$ , ( $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  были фиксированы) с использованием экспериментальных данных по равновесию жидкость–пар при 298.15 K (наст. работа), затем уточняли температурную зависимость параметров  $B_{MX}^0$ ,  $B_{MX}^1$ ,  $W_{s,MX}$ ,  $U_{s,MX}$ ,  $V_{s,MX}$ , используя экспериментальные данные по равновесию лед–жидкость [8]. Рекомендуемые значения параметров приведены в табл. 4. О качестве описания экспериментальных данных можно судить по расчетным значениям давления паров воды над растворами систем Zn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O и Cu(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O (последние столбцы табл. 2 и 3, соответственно), полученным с помощью уравнения

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{расч}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^{(s)} x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (2)$$

**Таблица 3.** Давление насыщенного пара и активность воды в системе  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  при 298.15 К

№	w, мас. %	$u(w)$ , мас. %	$P$ , кПа	$u(P)$ , кПа	$a^{\text{эксп}}$	$u(a^{\text{эксп}})$	$P^{\text{расч}}$ , кПа
1	41.53	0.12	2.474	0.01	0.780	0.004	2.468
2	34.37	0.11	2.689	0.01	0.849	0.004	2.688
3	29.61	0.10	2.797	0.01	0.883	0.004	2.809
4	22.03	0.09	2.978	0.02	0.940	0.005	2.963
5	15.95	0.08	3.072	0.02	0.970	0.005	3.052
6	12.91	0.07	3.091	0.02	0.975	0.005	3.086

Примечание. Стандартное отклонение температуры  $u(T) = 0.01$  К.

**Таблица 4.** Параметры модели Питцера–Симонсона–Клегла для жидкой фазы и параметры стабильности кристаллогидратов в системах  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 

Параметр	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$	
	Жидкая фаза			
$\alpha_0$			13	
$\alpha_1$			2	
$B_{MX}^0$	$(1179.7 \pm 80) - (17.892363 \pm 3)(T - 298.15)$		$(-402.91 \pm 290)$	
$B_{MX}^1$	$-289.32663 \pm 17$		$(92.25472 \pm 9) - (1.0866188 \pm 0.2)(T - 298.15)$	
$W_{s,MX}$	$-37.700239 \pm 2$		0	
Соединение	$a$	$b$	$c$	
Твердые фазы				
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$144193.321 \pm 10000$	$3854.7703 \pm 600$	–	
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$-1941.5932 \pm 1600$	$312.764378 \pm 80$	0	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$17494.56 \pm 100$	0	0	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$24810.43 \pm 160$	$246.026 \pm 4$	$0.810983 \pm 0.2$	

Примечание. Параметры  $U_{s,MX}$  и  $V_{s,MX}$  приняты равными 0.

Температуру кристаллизации разбавленных растворов метансульфонатов находили при решении нелинейного уравнения

$$\Delta_m G_{\text{H}_2\text{O}}(T) + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}(x, T)) = 0. \quad (3)$$

**Параметры стабильности ( $\Delta_m G$ ) четырех кристаллогидратов** оценены при минимизации целевой функции (1), включающей в себя данные по равновесию жидкость–твердое из работы [8]. Расчетные значения термодинамических функций получены решением следующих нелинейных уравнений относительно температуры:

$$\Delta_m G(T) + RT \left( 12 \ln \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}(x, T)}{x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{hydr}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{hydr}}(x^{\text{hydr}}, T)} + \ln \frac{x_{\text{Zn}^{2+}} \gamma_{\text{Zn}^{2+}}(x, T) (x_{\text{CH}_3\text{SO}_3^-} \gamma_{\text{CH}_3\text{SO}_3^-}(x, T))^2}{x_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{hydr}} \gamma_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{hydr}}(x^{\text{hydr}}, T) (x_{\text{CH}_3\text{SO}_3^-}^{\text{hydr}} \gamma_{\text{CH}_3\text{SO}_3^-}^{\text{hydr}}(x^{\text{hydr}}, T))^2} \right) = 0 \quad (4)$$

для конгруэнтно плавящегося гидрата  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и

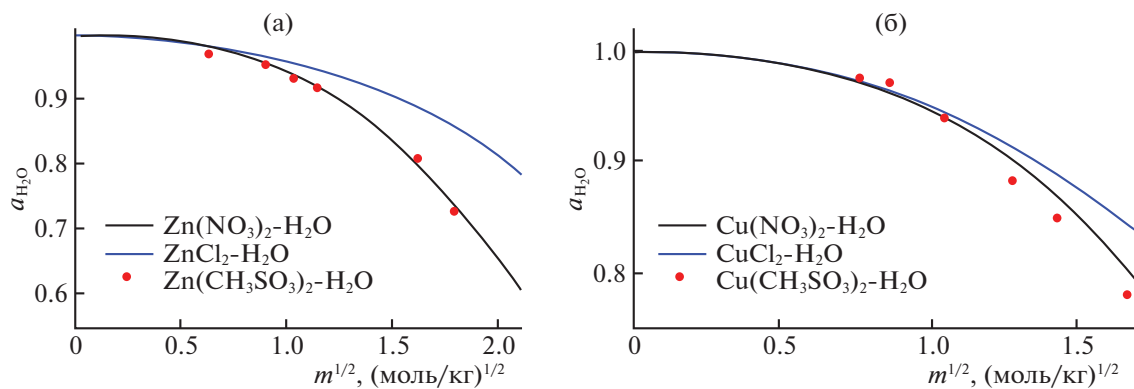
$$\Delta_m G(T) + RT(n \ln(x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}(x, T)) + \ln(x_{\text{Me}^{2+}} \gamma_{\text{Me}^{2+}}(x, T) (x_{\text{CH}_3\text{SO}_3^-} \gamma_{\text{CH}_3\text{SO}_3^-}(x, T))^2)) = 0 \quad (5)$$

для остальных гидратов.

В представленных выше формулах  $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Zn}$ ;  $n$  – количество воды в гидрате  $\text{Me}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го составляющего, рассчитанная с учетом полной диссоциации электролита;  $x_i^{\text{hydr}}$  – мольная доля  $i$ -го составляющего в растворе, полученном при конгруэнтном плавлении гидрата  $\text{Me}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Для описания температурной зависимости параметров стабильности использованы функции вида

$$\Delta_m G = a(1 - T/299.3) + b(T - 299.3) - bT \ln\left(\frac{T}{299.3}\right), \quad (6)$$



**Рис. 1.** Активность воды при 25°C/298.15 К в зависимости от состава ( $m^{1/2}$ ) бинарных растворов систем  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  (а) и  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  (б). Размеры символов превышают погрешность определения активности.

для 12-ти водного гидрата метансульфоната цинка и

$$\Delta_m G = a + b(T - 298.15) + c(T - 298.15)^2 \quad (7)$$

для остальных гидратов. Численные значения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $c$  приведены в нижней части табл. 4.

Все параметры приведены с избыточным числом значащих цифр, чтобы при проведении арифметических операций с округленными цифрами не потерять в точности описания свойств системы.

Данные по зависимости активности воды при 25°C (298.15 К) от состава для бинарных растворов метансульфонатов цинка и меди представлены символами на рис. 1а, 1б. Для сравнения на графики нанесены кривые  $a(\text{H}_2\text{O}) = f(m^{1/2})$  для систем  $\text{ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$  [11],  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  [12],  $\text{CuCl}_2\text{--H}_2\text{O}$  [13] и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  [14].

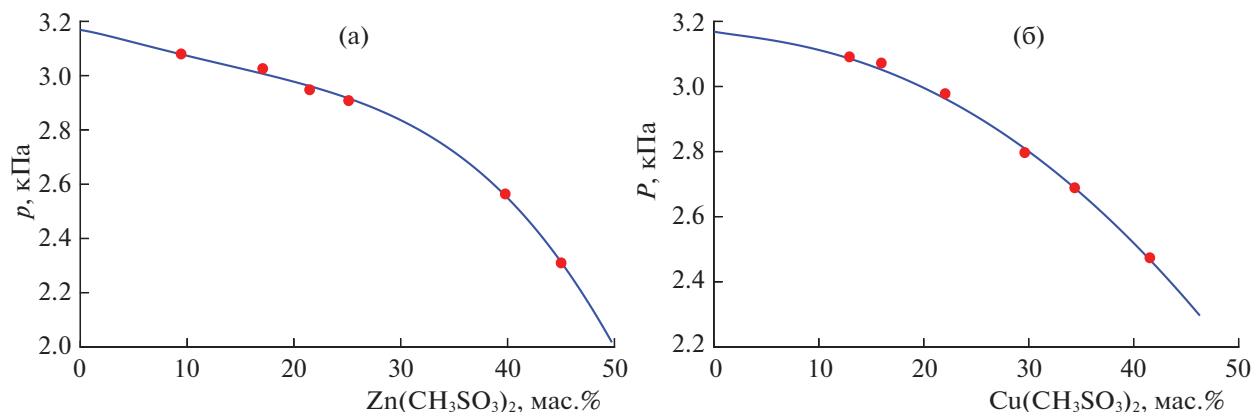
Как видно из рис. 1а, активности растворителя в системах  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  и  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  близки по значению при одинаковых моляльностях растворов. Известно, что в растворах  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  преимущественно образуются ионы  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $\text{NO}_3^-$ , в отличие от  $\text{ZnCl}_2$ , в растворах которого некоторая часть анионов связывается в комплексы или образуют сетчатые структуры. Исходя из строения  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующегося при температуре ниже комнатной [8], и большинства кристаллогидратов  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , также содержащих структурные фрагменты  $\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6\}$ , можно предположить, что в растворах  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  преобладают ионы  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и несвязанные в комплекс анионы —  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ . Зависимость активности от состава растворов также свидетельствует в пользу этой гипотезы.

В отличие от солей цинка, для растворов систем  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  наблюдаются более явно выраженные отличия в значениях активности растворителя при одинаковых моляльностях смесей (рис. 1б). При этом можно видеть, что активность растворителя в хлоридной системе при прочих равных условиях выше, чем в растворах нитрата и метансульфоната меди, что, по всей видимости, также связано с преобладанием аквакатионов в растворах этих систем и наличием хлоридных комплексов — в растворах хлорида меди.

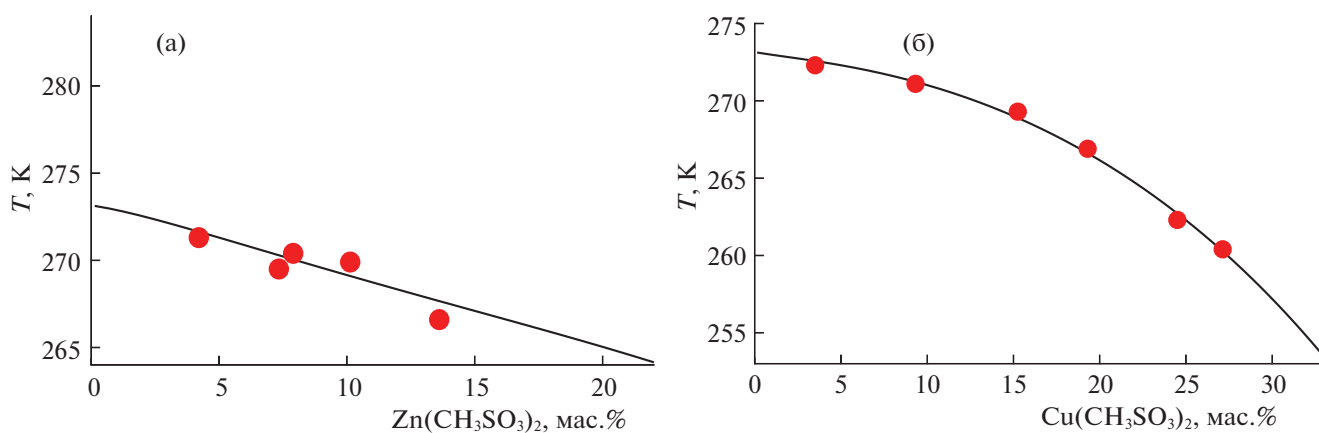
Активности воды, рассчитанные по модели Питцера–Симонсона–Клегга с параметрами, указанными в табл. 4, хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 2). Как видно из рис. 3, эти параметры позволяют также получить адекватное описание линии кристаллизации льда.

Оптимизированные параметры жидкой фазы использовали далее для оценки термодинамических свойств кристаллогидратов  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  на основе данных о растворимости этих фаз [8]. Для трех указанных соединений удалось получить статистически значимые оценки параметров стабильности (нижняя часть табл. 4). О качестве описания кривой кристаллизации  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  можно судить по рис. 4; отклонение расчетных и измеренных величин связано с заметным разбросом имеющихся экспериментальных данных. В случае гидрата  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  удалось оценить только один параметр “ $a$ ” в уравнении (6), так как данные по растворимости этого соединения отсутствуют, в работе [8] методом ДСК получены температура перитектического распада и координаты эвтектики со стороны льда.

В целом, судя по рис. 5 и 6, результаты расчета фазовых диаграмм систем  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  и



**Рис. 2.** Давление пара  $H_2O$  при  $25^\circ C/298.15 K$  в зависимости от состава бинарных систем  $H_2O-Zn(CH_3SO_3)_2$  (а) и  $Cu(CH_3SO_3)_2$  (б) (w); точками показаны экспериментальные данные (наст. работа; размер символов сопоставим с экспериментальной погрешностью), линией – расчет (наст. работа).

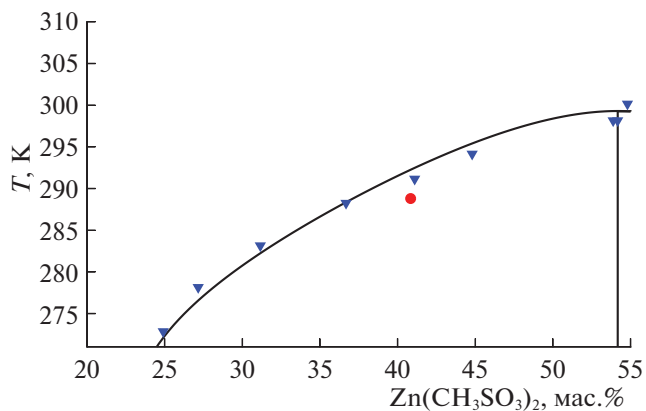


**Рис. 3.** Линия ликвидуса льда при  $P = 1$  бар в бинарных системах  $H_2O-Zn(CH_3SO_3)_2$  (а) и  $Cu(CH_3SO_3)_2$  (б); точками показаны экспериментальные данные [8] (● – из кривых ДСК, размер символа сопоставим с экспериментальной погрешностью); линией – расчет (наст. работа).

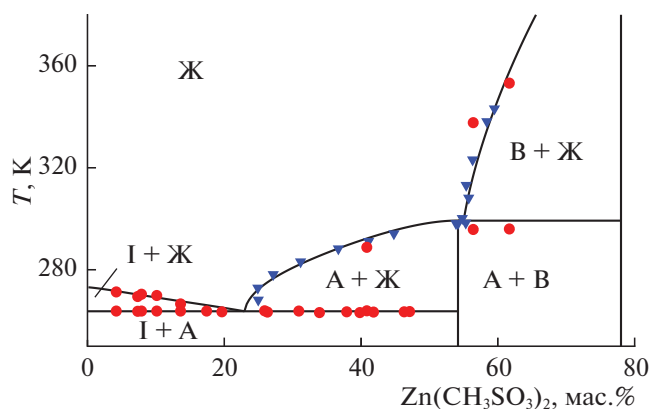
$Cu(CH_3SO_3)_2-H_2O$  удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, представленными в работе [8].

Таким образом, в результате проделанной работы получены новые экспериментальные данные о парожидкостных равновесиях в системах вода–метансульфонат цинка и вода–метансульфонат меди; построены термодинамические модели твердых фаз и растворов, с помощью которых рассчитаны фазовые диаграммы бинарных систем. Анализ имеющихся данных позволяет сделать следующие выводы.

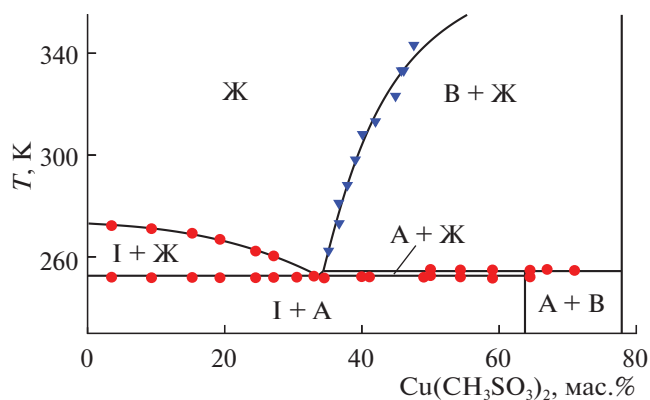
1. Значения активности растворителя в системах метансульфонат цинка–вода и нитрат цинка–вода близки при одинаковых концентрациях солей, что, по-видимому, связано с присутствием в растворе гексааквакатионов и сравнимыми вкладами короткодействующих взаимодействий



**Рис. 4.** Кривая растворимости  $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ ; символы – экспериментальные данные [8] (▼ – по растворимости, ● – из кривых ДСК), линия – результат расчета с использованием параметров из табл. 4.



**Рис. 5.** Фазовая диаграмма системы  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ : A =  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , B =  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , I = лед, символы – экспериментальные данные [8] ( $\blacktriangledown$  – по растворимости,  $\bullet$  – из кривых ДСК), линии – результаты расчета (наст. работа).



**Рис. 6.** Фазовая диаграмма системы  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ , A =  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , B =  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , I = лед, символы – экспериментальные данные [8] ( $\blacktriangledown$  – по растворимости,  $\bullet$  – из кривых ДСК), линии – результаты расчета (наст. работа).

вплоть до концентраций 4–5 моль/кг (насыщенных растворов).

2. Значения активности растворителя в системах метансульфонат меди–вода и нитрат меди–вода различаются при одинаковых концентрациях солей выше 1 моль/кг: по-видимому, в этом концентрационном диапазоне вклад короткодействующих взаимодействий между гексааквакатионом и анионами проявляется в большей степени, чем в случае цинка.

3. Параметры стабильности гидратов  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , полученные в настоящей работе, можно использовать в системах большей компонентности. Параметры стабильности  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  требуют уточнения и могут быть использованы только для предварительного прогноза растворимости в многокомпонентных системах, содержащих метансульфонаты меди.

Работа выполнена в рамках темы “Химическая термодинамика” (АААА-А16-116061750195-2) и частично при финансовой поддержке молодежного проекта Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 16-33-00958). Особую благодарность авторы выражают Воскову Алексею Леонидовичу за предоставленный скрипт, рассчитывающий коэффициенты активности и избыточную часть энергии Гиббса по модели Питцера–Симонсона–Клегга в среде MATLAB.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gernon M.D., Wu M., Buszta T., Janney P. // Green Chemistry. 1999. V. 1. P. 127.
2. Bentley R., Chasteen T.G. // Chemosphere. 2004. V. 55. P. 291.
3. Hasan M., Rohan J.F. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. P. 278.
4. Jiang H. // React. Kinet. Catal. L. 2005. V. 84. P. 223.
5. Wang M., Wang Z.-C., Sun Z.-L., Jiang H. // Transit. Metal Chem. 2005. V. 30. P. 792.
6. Wang M., Gong H., Jiang H., Wang Z. // Synth. Commun. 2006. V. 36. P. 1953.
7. Leung P.K., Ponce-de-Leon C., Low C.T.J. et al. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 5174.
8. Belova E.V., Krasnov V.S., Plyukhin A.B., Uspenskaya I.A. // Thermochim. Acta. 2018. V. 668. P. 46.
9. Kovalenko N.A., Pustovgar E.A., Uspenskaya I.A. // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 58. P. 159.
10. Clegg S.L., Pitzer K.S., Brimblecombe P. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 9470.
11. Goldberg R.N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1981. V. 10. P. 1.
12. Stokes R.H., Levien B.J. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 333.
13. Goldberg R.N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1979. V. 8. P. 1005.
14. Albright J.G., Rizzo P., Rard J.A. // J. Chem. Thermodyn. 1998. V. 30. P. 327.