



00348658 1

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

Замятин  
Игорь Валерьевич

УДК 544.344.3:546.02

**РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР – ТВЁРДАЯ ФАЗА В ТРОЙНЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДЫ d-ЭЛЕМЕНТОВ**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

- 3 ДЕК 2009

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ – 2009

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете.

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Бурков Ким Александрович**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Чарыков Николай Александрович**  
доктор химических наук, профессор  
**Макашев Юрий Андреевич**

**Ведущая организация:** Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Защита состоится "24" декабря 2009 года в 15 часов на заседании совета Д 212.232.4 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетский наб., д. 7/9, Лекторий Менделеевского Центра.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета (Санкт-Петербург, Университетский наб., д. 7/9).

Автореферат разослан "18" ноября 2009 года.

Учёный секретарь  
диссертационного совета \_\_\_\_\_ / М. Д. Бальмаков /

## Общая характеристика работы.

Актуальность. Данная работа посвящена проблеме влияния химических взаимодействий в многокомпонентных водно-солевых системах на равновесие раствор – твёрдая фаза. До настоящего времени не существует универсальной физико-химической теории растворимости, которая могла бы *a priori* количественно описывать поверхность ликвидуса в многокомпонентных водно-солевых системах. Как правило, расчёт фазовых диаграмм в таких системах осуществляется путём привлечения эмпирических параметров, не связанных непосредственно с характеристиками протекающих в системе химических процессов. Практика показывает, что такой подход не даёт возможности прогнозировать диаграммы растворимости в случае, когда в растворе доминируют сильные ассоциативные взаимодействия, такие, как комплексообразование или гидролиз. Кроме того, существующие методы в принципе не позволяют предсказывать образование в системе сложных соединений (двойных или комплексных солей) того или иного типа. Указанные обстоятельства делают актуальным поиск альтернативных путей прогнозирования формы диаграмм фазовых равновесий, основанных на учёте количественных характеристик протекающих в растворе химических процессов. Такой подход позволил бы *a priori* прогнозировать ход линий монвариантного равновесия в многокомпонентных системах различного рода, а также возможность кристаллизации и строение образующихся в них сложных соединений.

Цель настоящей работы – установить влияние химических взаимодействий в растворе на форму изотермо-изобарических диаграмм равновесия раствор – твёрдая фаза и тип кристаллизующихся сложных соединений в тройных водно-солевых системах с конкурирующим ацидокомплексообразованием (содержащих два катиона-комплексообразователя и общий анион-ацидолиганд).

В качестве основных объектов исследования выбраны системы  $MCl_2 - M^*Cl_2 - H_2O$ , где  $M^{2+}$ ,  $M^{*2+}$  – катионы d-элементов ( $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ).

В работе поставлены следующие задачи:

1) Получить диаграммы равновесия раствор – твёрдая фаза в исследуемых тройных системах при  $25^{\circ}C$ , определить состав и структуру кристаллизующихся соединений;

2) Разработать способ количественного учёта влияния процессов ацидокомплексообразования и гидратации на растворимость солевых компонентов в изучаемых системах;

3) Установить зависимость числа кристаллизующихся в системе сложных соединений, их состава и строения от устойчивости ацидокомплексов в растворе.

Научная новизна работы. Впервые получены диаграммы растворимости систем  $ZnCl_2 - CdCl_2 - H_2O$ ,  $ZnCl_2 - HgCl_2 - H_2O$  и  $CdCl_2 - HgCl_2 - H_2O$  при

25<sup>0</sup>С. Определена структура соединений  $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CdCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Разработана и успешно апробирована на ряде систем  $\text{MCl}_2 - \text{M}'\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ) методика расчёта изотерм растворимости в системах с конкурирующим ацидокомплексобразованием, основанная на учёте количественных характеристик протекающих в растворе взаимодействий. Выявлено влияние процессов комплексообразования в растворе на число кристаллизующихся в системе сложных соединений, их состав и строение.

**Практическая ценность работы.** Полученные в ходе работы новые экспериментальные данные представляют интерес в качестве справочного материала. Разработанная методика расчёта растворимости в многокомпонентных системах может способствовать созданию новых методов разделения и концентрирования цветных металлов. Установленная зависимость состава и строения комплексных солей от устойчивости ацидокомплексов в растворе позволяет прогнозировать образование новых соединений и определять оптимальные условия их кристаллизации.

**На защиту выносятся:**

1) Результаты экспериментального исследования равновесия раствор – твёрдая фаза в системах  $\text{MCl}_2 - \text{M}'\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ) и структуры соединений  $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CdCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

2) Методика учёта влияния процессов ацидокомплексобразования и гидратации на ход ветвей кристаллизации солей в системах с конкурирующим ацидокомплексобразованием  $\text{MCl}_2 - \text{M}'\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

3) Зависимость числа сложных соединений, кристаллизующихся в системах  $\text{MCl}_2 - \text{M}'\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ), их состава и строения от устойчивости хлорокомплексов в растворе.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на 7 научных конференциях, в том числе на XVII Международной конференции по химической термодинамике (Казань, 2009), XXII и XXIV Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Кишинёв, Молдова, 2005; Санкт-Петербург, 2009), 12 Международном симпозиуме по проблемам растворимости (Фрайберг, Германия, 2006). Работа выполнялась при поддержке РФФИ, Министерства образования и науки Российской Федерации (программа «Развитие кадрового потенциала высшей школы»), Конкурсного центра фундаментального естествознания.

**Публикации.** Основные материалы диссертации изложены в 13 публикациях, включающих 5 статей и 8 тезисов докладов.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, экспериментальной части, содержащей описание объектов и методов исследования, обсуждения результатов, разделённого на две главы – «Растворимость в тройных водно-солевых системах с конкурирующим ацидокомплексом»

образованием» и «Образование сложных соединений в тройных водно-солевых системах с конкурирующим ацидокомплексобразованием», выводов, списка использованной литературы и приложения. Общий объём работы (не считая приложения) составляет 168 страниц, включая 12 таблиц и 38 рисунков.

## Основное содержание работы

### *Растворимость в тройных водно-солевых системах с конкурирующим ацидокомплексобразованием*

Как показал анализ литературы, к настоящему времени сложились два основных подхода к изучению проблемы растворимости. Приверженцы одного из них ставят целью разработку математических моделей, позволяющих на основании минимального числа экспериментальных данных адекватно описывать диаграммы равновесия раствор – твёрдая фаза в системах с различным числом компонентов. К таким моделям относятся метод Питцера, теория БЭТ и т. д. Их общим недостатком является ограниченность по числу объектов, а также отсутствие чёткой связи между используемыми параметрами и характеристиками протекающих в растворе химических взаимодействий. Последователи альтернативного направления, напротив, основываются на модельных представлениях о протекающих в растворе процессах и их влиянии на растворимость. Такой подход позволяет на качественном уровне описывать изменение растворимости в многокомпонентных системах при варьировании природы солевых компонентов. Однако вопрос количественного описания указанного влияния не решён до сих пор. Попытка восполнить этот пробел (на примере систем с конкурирующим ацидокомплексобразованием) предпринята в настоящей работе.

Для равновесия твёрдая соль  $MCl_2 \cdot nH_2O$  – насыщенный раствор

$$MCl_2 \cdot nH_2O \rightleftharpoons MCl_2(H_2O)_h + (n-h) H_2O$$

должно соблюдаться равенство

$$a(MCl_2(H_2O)_h) \cdot a_w^{n-h} = K_{sol} \quad (1)$$

( $K_{sol}$  – постоянная при данной температуре величина;  $a_w$  – активность воды).

Как следует из уравнения (1), для того, чтобы рассчитать изотерму растворимости соли  $MCl_2 \cdot nH_2O$ , нужно установить зависимость активности электро-нейтрального ацидокомплекса и воды от концентрации солевых компонентов.

Для решения данной задачи молекулы воды, присутствующие в системе, целесообразно разделить на два типа: входящие в гидратные оболочки тех или иных частиц и «свободные», не являющиеся жёстко связанными с какой-либо частицей. С учётом ступенчатого ацидокомплексобразования обоих катионов доля «свободной» воды  $f$  может быть вычислена согласно уравнению (2):

$$f = 1 - 0.018 \left( \sum_{i=0}^k m(MCl_4(H_2O)_{h_i}^{2-i}) \cdot h_i + \sum_{j=0}^{k'} m(M'Cl_j(H_2O)_{h_j}^{2-j}) \cdot h_j + m(Cl(H_2O)_{h_a}^-) \cdot h_a \right) \quad (2)$$

Суммирование производится по всем частицам, связывающим воду.

Учёт гидратации можно произвести путём введения величины «исправленной» моляльности ( $m^*$ ) – количества вещества, приходящегося на 1000 г «свободной» воды. Эта величина связана с «обычной» (формальной) моляльностью  $m$  следующим образом:

$$m_j^* = m_j \cdot f^{-1} \quad (3)$$

Тогда уравнение (1) принимает следующий вид:

$$m^*(MCl_2(H_2O)_h) \cdot \gamma^*(MCl_2(H_2O)_h) \cdot a_w^{n-h} = K_{sol},$$

где  $\gamma^*(MCl_2(H_2O)_h)$  – коэффициент активности комплекса  $MCl_2(H_2O)_h$ <sup>(0)</sup> (в дальнейшем –  $MCl_{2aq}$ ) в шкале «исправленной» моляльности. Приняв его равным единице, получаем:

$$m^*(MCl_{2aq}) \cdot a_w^{n-h} = K_{sol} \quad (4)$$

Физический смысл приравнивания величины  $\gamma^*(MCl_{2aq})$  единице легче всего понять, рассматривая случай равенства количества молекул воды в электро-нейтральном ацидокомплексе и соответствующем твёрдом кристаллогидрате ( $h = n$ ). Тогда, согласно уравнению (4), насыщение раствора относительно соли  $MCl_2 \cdot nH_2O$  будет происходить при достижении определённого значения «исправленной» моляльности комплекса  $MCl_{2aq}$ , то есть при некотором пороговом соотношении количества частиц электронейтрального комплекса и «свободных» молекул воды. Этот результат, указывающий на зависимость растворимости соли от количества именно «свободной» воды, хорошо согласуется с существующими модельными представлениями о значительном понижении растворяющей способности воды при связывании её молекул в аквакомплексы.

Если равенство  $h = n$  не соблюдается, то, в соответствии с уравнением (4), на растворимость соли  $MCl_2 \cdot nH_2O$  будет оказывать влияние величина  $a_w$ . Экспериментальное определение активности воды, хотя и не доставляет серьёзных трудностей, сделало бы невозможным прогнозирование растворимости в системе *a priori*. Поскольку правило Здановского для систем с комплексообразованием не соблюдается, точно предсказать значение величины  $a_w$  на основании данных для бинарных подсистем затруднительно. В этом случае значение активности воды можно приближённо рассчитать по следующему уравнению:

$$a_w = \exp[-0,018(m^*_1 + m^*_2 + m^*(Cl^-))] \quad (5)$$

Здесь  $m^*_1$  и  $m^*_2$  – «исправленные» моляльности солей  $MCl_2$  и  $M^*Cl_2$ , соответственно. Данное уравнение выведено на основании соотношения Гиббса-Дюгема, исходя из предположения, что диссоциация электролитов влияет на величину активности воды, главным образом, через уменьшение мольной доли воды в растворе. Объединив уравнения (3), (4) и (5), получаем:

$$m(MCl_{2aq}) \cdot f^{-1} \cdot \exp[0,018 \cdot (h-n) \cdot (m_1 + m_2 + m_{Cl^-}) \cdot f^{-1}] = K_{sol} \quad (6)$$

Расчёт концентраций комплексов проводился на основании уравнений материального баланса и концентрационных констант устойчивости  $K_1$  и  $K^*$ :

$$m_{M^{2+}} \cdot \left( 1 + \sum_{j=1}^k (m_{Cl^-}^j \prod_{i=1}^j K_i) \right) = m(MCl_2); \quad m_{M^{2+}} \cdot \left( 1 + \sum_{j=1}^k (m_{Cl^-}^j \prod_{i=1}^j K'_i) \right) = m(M'Cl_2) \quad (7)$$

$$m(MCl_2) \cdot \left[ \frac{\sum_{j=1}^k (j m_{Cl^-}^j \prod_{i=1}^j K_i)}{1 + \sum_{j=1}^k (m_{Cl^-}^j \prod_{i=1}^j K_i)} - 2 \right] + m(MCl_2) \cdot \left[ \frac{\sum_{j=1}^k (j m_{Cl^-}^j \prod_{i=1}^j K'_i)}{1 + \sum_{j=1}^k (m_{Cl^-}^j \prod_{i=1}^j K'_i)} - 2 \right] + m_{Cl^-} = 0 \quad (8)$$

Концентрационные константы устойчивости также определялись расчётным способом. Для оценки коэффициентов активности гидратированных ионов была использована теория Дебая-Хюккеля. С учётом уравнений (3) и (5) зависимость констант устойчивости от концентрации приобретает следующий вид:

$$K_i = K_i^0 \frac{1}{f} \exp \left( \frac{2.303 \Delta z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} + 0.018 (h_{i-1} - h_i + h_a) \frac{m_1 + m_2 + m_{Cl^-}}{f} \right) \quad (9)$$

Здесь  $K_i^0$  – термодинамические константы устойчивости,  $A$ ,  $B$  – постоянные теории Дебая-Хюккеля;  $\Delta z^2$  – разность квадратов зарядов образующейся комплексной и исходных частиц;  $I$  – «истинная» ионная сила раствора (рассчитываемая через моляльности реально существующих в растворе ионов),  $h_j$  – гидратные числа частиц; величина  $a$  отражает усреднённое значение «ионного диаметра» (в работе принята равной 1,2 Å).

Вследствие взаимной зависимости величин  $K_i$  и  $f$  распределение форм хлорокомплексов вычислялось методом последовательных приближений. Для этого вначале при заданных концентрациях электролитов  $m_1$ ,  $m_2$  производился расчёт форм хлорокомплексов в соответствии с уравнениями (7) – (8), исходя из значений  $K^0$ . Полученные значения использовались для расчёта величин  $f$  (согласно уравнению (2)) и  $I$ , после чего константы устойчивости пересчитывались согласно формуле (9) и использовались для нового расчёта форм комплексов (уравнения (7) – (8)). Итерационный процесс завершался, когда определяемые величины практически переставали меняться в ходе итераций.

Подобный расчёт производился вначале для насыщенного бинарного раствора соли  $MCl_2 \cdot nH_2O$ , после чего согласно уравнению (6) определялась величина  $K_{sol}$ . Далее такая же операция проводилась для тройных систем; та совокупность значений  $m_1$  и  $m_2$ , при которой рассчитанная величина  $K_{sol}$  совпадала с найденной для бинарного раствора, и отвечала точке насыщения раствора по соли  $MCl_2 \cdot nH_2O$ .

Для соединения  $pMCl_2 \cdot qM'Cl_2 \cdot rH_2O$  уравнение, аналогичное (6), может быть записано следующим образом:

$$m(MCl_{2aq})^p \cdot m(M'Cl_{2aq})^q \cdot f^{-(p+q)} \cdot \exp \left[ (ph_1 + qh_2 - r) 0.018 (m_1 + m_2 + m_{Cl^-}) f^{-1} \right] = K_{sol} \quad (10),$$

где  $h_1$  и  $h_2$  – гидратные числа комплексов  $MCl_{2aq}$  и  $M'Cl_{2aq}$ , соответственно. Ветви кристаллизации сложных соединений можно рассчитать, исходя из экс-

периментально определённого значения их растворимости при некоторой концентрации одного из компонентов.

Указанным способом была рассчитана растворимость в системах  $MCl_2 - M'Cl_2 - H_2O$  ( $M = Co, Zn, Cu, Cd, Hg$ ). Наиболее вероятные значения констант устойчивости хлорокомплексов и гидратных чисел частиц были выбраны на основании критического анализа литературных данных. Как оказалось, гидратные числа исследуемых катионов достаточно близки, а устойчивость хлорокомплексов возрастает в ряду  $Ni^{2+} < Co^{2+} < Mn^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+} < Hg^{2+}$ . В случае наиболее сильных комплексообразователей ( $Cd^{2+}, Hg^{2+}$ ) было учтено также образование биядерных ацидокомплексов. Расчёты для систем, содержащих хлориды никеля и марганца, провести не удалось вследствие отсутствия надёжных данных по константам устойчивости хлорокомплексов данных элементов.

На рис. 1 приведены расчётные (а) и определённые экспериментально (б) ветви кристаллизации гидрата  $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$  в системах  $MCl_2 - CdCl_2 - H_2O$ .

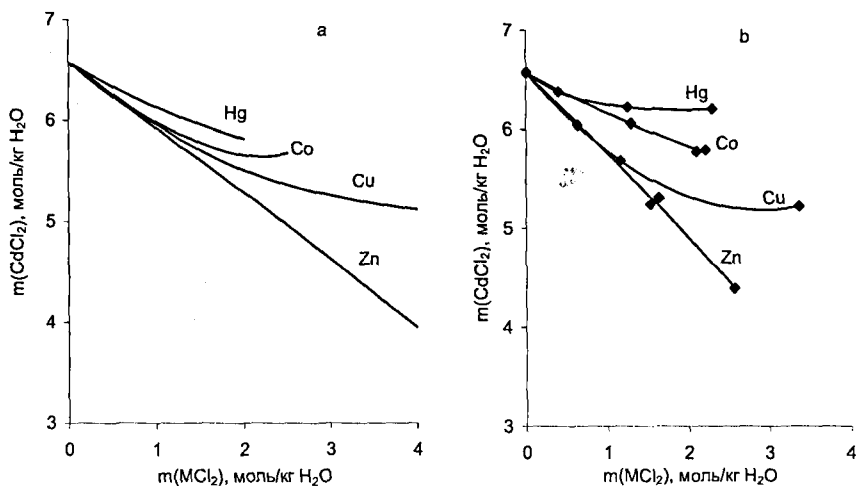


Рисунок 1. Расчётные (а) и определённые экспериментально (б) ветви кристаллизации гидрата  $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$  в системах  $MCl_2 - CdCl_2 - H_2O$  при  $25^{\circ}C$ .

Как видно из рис. 1, рассчитанный ход линий моновариантного равновесия раствор – твёрдая фаза близок к установленному экспериментально. При этом расчёт адекватно отражает изменение хода ветвей кристаллизации  $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$  при варьировании второго катиона: высаливание хлорида кадмия растёт в ряду  $Hg^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$ . Данный вывод соответствует результату, полученному при рассмотрении модельных систем с варьируемыми значениями констант устойчивости: *если кристаллизующаяся соль содержит в своём составе сильный комплексообразователь ( $pK_1^0 \leq -2$ ), то максимальное высаливание этой со-*



ли в тройной системе достигается в случае равенства значений констант устойчивости ацидокомплексов, образуемых обоими катионами.

На рис. 2 приведены ветви кристаллизации гидрата  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в системах  $\text{MCl}_2 - \text{CoCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Как видно, расчёт приводит к идентичному установленному экспериментально порядку изменения величины  $dm(\text{CoCl}_2)_{\text{насыщ}}/dm(\text{MCl}_2)$ :  $\text{Mg}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+} \approx \text{Hg}^{2+}$ . Этот результат соответствует выводу, полученному при рассмотрении модельных систем, а именно: если кристаллизующаяся соль  $\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  содержит в своём составе слабый комплексообразователь ( $pK_1^0 \geq 0$ ), величина  $dm(\text{MCl}_2)_{\text{насыщ}}/dm(\text{M}'\text{Cl}_2)$  увеличивается во всём интервале концентрации с ростом комплексообразующей способности второго катиона  $\text{M}'^{2+}$ . При этом в случае разницы в константах устойчивости комплексов  $\text{MCl}_i^{2-i}$  и  $\text{M}'\text{Cl}_i^{2-i}$  в три порядка и более величина  $dm(\text{MCl}_2)_{\text{насыщ}}/dm(\text{M}'\text{Cl}_2)$  достигает предельного значения, т. е. наблюдается эффект нивелирования влияния природы добавляемого катиона на форму ветви кристаллизации рассматриваемой соли.

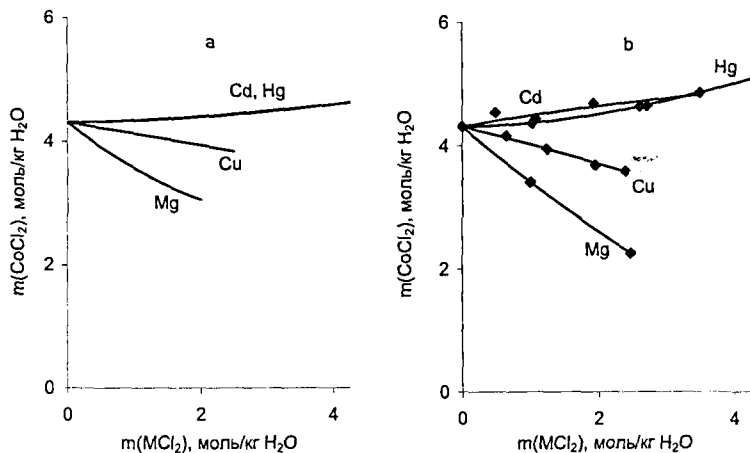


Рисунок 2. Расчётные (а) и определённые экспериментально (б) ветви кристаллизации гидрата  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в системах  $\text{MCl}_2 - \text{CoCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ .

Проведенные расчёты позволили оценить роль учёта процессов комплексообразования, ближней и дальней гидратации в прогнозировании растворимости в тройных системах. На рис. 3 представлена изотерма растворимости системы  $\text{CoCl}_2 - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , рассчитанная с использованием различных допущений. Как следует из представленного рисунка, взаимное высаливание солей в рассматриваемой системе определяется именно процессами гидратации. Учёт лишь первичной гидратации недостаточен для объяснения хода изотермы растворимости, что подтверждает неоднократно отмеченный в литературе вывод о суще-

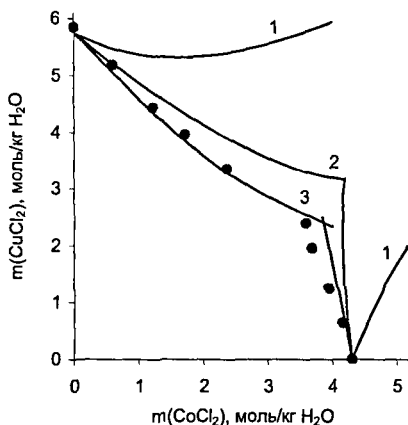


Рисунок 3. Изотерма растворимости системы  $\text{CoCl}_2 - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ , рассчитанная в отсутствие учёта гидратации частиц (кривая 1), при учёте лишь внутрисферной гидратации (кривая 2) и при учёте как внутри-, так и внешнесферной гидратации (кривая 3). Точками показаны экспериментальные данные.

ственном связывании воды во вторую гидратную сферу катионов d-элементов.

Особенностью систем, содержащих хлорид ртути (II), являются отрицательные значения  $d^2m(\text{HgCl}_2)_{\text{насыщ}}/dm^2(\text{MCl}_2)$  вдоль ветви кристаллизации  $\text{HgCl}_2$ ; как показали проведённые в работе экспериментальные исследования, в некоторых случаях даже наблюдается максимум растворимости  $\text{HgCl}_2$ . Такой вид фазовых диаграмм наблюдается редко, а потому требует объяснения.

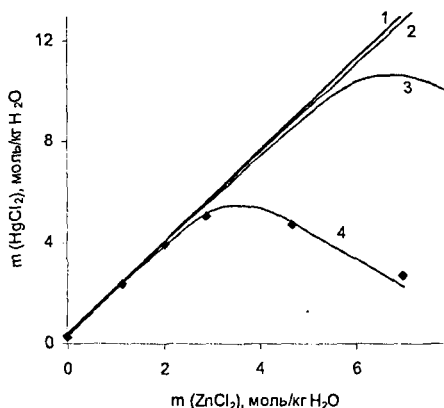


Рисунок 4. Расчёт ветви кристаллизации хлорида ртути в системе  $\text{ZnCl}_2 - \text{HgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  в отсутствие учёта гидратации комплексов цинка (кривая 1), с учётом внутрисферной гидратации без учёта (кривая 2) и с учётом ацидо-комплексобразования ионов цинка (кривая 3); при учёте как внутри-, так и внешнесферной гидратации и комплексобразования ионов цинка (кривая 4). Точками показаны экспериментальные данные.

Как видно из рис. 4, лишь совместный учёт процессов гидратации и комплексобразования иона цинка приводит к появлению максимума растворимости. Данный факт является следствием зависимости констант устойчивости хлорокомплексов от количества «свободной» воды (уравнение (9)). Учёт только внутрисферной гидратации катионов оказывается далеко не достаточным для

объяснения изотермы растворимости, в то время как учёт внешней гидратации приводит к практически количественному совпадению рассчитанных и экспериментальных значений растворимости.

При общесолевой концентрации свыше 9 – 10 моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$  расчётные данные в ряде систем отклоняются от экспериментальных в сторону уменьшения растворимости. Данный факт объясняется координационной дегидратацией частиц, выражающейся в понижении гидратных чисел.

Полученные в ходе работы результаты показывают, что предложенная методика позволяет оценить влияние химических процессов в растворе на величину растворимости и адекватно отражает изменение вида фазовых диаграмм при замене солевых компонентов. Среднеквадратичное относительное отклонение расчётных данных по растворимости от экспериментальных для большинства исследованных систем (при общесолевой концентрации не более 9 – 10 моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ) не превысило 5%, а в ряде случаев оказалось сопоставимым с ошибкой эксперимента. Однако разработанная методика не позволяет предсказывать возможность образования сложных соединений в системе. Данному вопросу посвящена следующая глава.

### ***Образование сложных соединений в тройных водно-солевых системах с конкурирующим ацидокомплексобразованием***

Анализ литературы позволил выделить два основных подхода к объяснению образования сложных соединений в водно-солевых системах. Сторонники одного из них, абстрагируясь от протекающих в растворах процессов, объясняют возможность формирования двойных/комплексных солей, их состав и строение, руководствуясь кристаллохимическими представлениями, при этом локальное окружение катионов предсказывается ими на основании теории жёстких и мягких кислот и оснований. Последователи другого подхода, напротив, рассматривают формирование сложных соединений как конечный результат протекающих в растворе процессов. В случае систем с комплексобразованием именно этот подход представляется предпочтительным. Действительно, нельзя не отметить определённую аналогию между формированием комплексных веществ в растворе и в твёрдой фазе: в обоих случаях его основной причиной является различное сродство катионов металла к ацидолиганду и молекулам растворителя. Поэтому можно ожидать, что между константами устойчивости хлорокомплексов, образуемых обоими катионами в растворе, и количеством кристаллизующихся в системе сложных соединений, их составом и строением должна существовать определённая связь.

Если один из катионов образует малоустойчивые хлорокомплексы ( $\text{p}K_1^0 \geq 0$ ), а другой – гораздо более устойчивые ( $\Delta\text{p}K_i \geq 2$ ), логично предположить, что этот последний катион в твёрдой фазе, как и в жидкой, должен быть окружён преимущественно ацидолигандами, тогда как первый – молекулами воды.

Таким образом, в этом случае можно ожидать образования соединения, содержащего дискретный аквакатион и комплексный анион (*тип I*), что и наблюдается, например, в системах  $MCl_2 - CdCl_2 - H_2O$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ). При этом анион может быть как дискретным, так и полимеризованным. Структура одного из соединений типа I, определённая в настоящей работе, изображена на рис. 5.

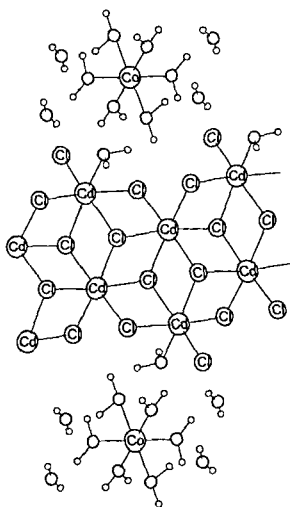


Рисунок 5. Структура соединения  $CoCl_2 \cdot 4CdCl_2 \cdot 10H_2O$ .

Если константы устойчивости хлорокомплексов обоих катионов велики, то вследствие более высокого сродства катионов к ацидолиганду по сравнению с молекулами воды наиболее вероятным представляется образование соединений, содержащих фрагменты  $[-M-Cl-M']$ , т. е. гетероядерных ацидокомплексов, не имеющих в своём составе дискретных катионов или анионов (*тип II*). Логично предположить, что данный тип сложных соединений будет реализован в том случае, если фрагменты  $[-M-Cl-M-]_n$  содержатся уже в гидратах бинарных хлоридов. Среди рассматриваемых объектов такое строение имеют гидраты хлоридов меди, цинка и кадмия. Результаты рентгеноструктурного анализа солей  $CuCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 4H_2O$  и  $ZnCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 2H_2O$  подтвердили это предположение:

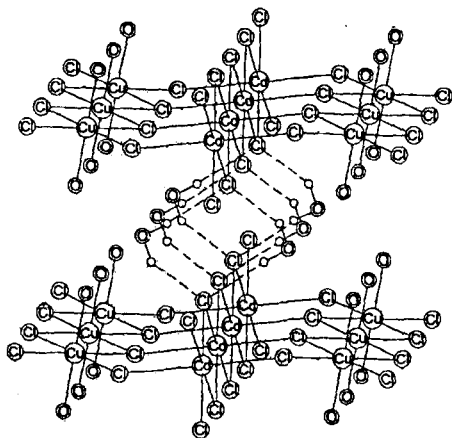


Рисунок 6. Структура соединения  $CuCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 4H_2O$ .

в составе обоих соединений были обнаружены фрагменты  $[-M-Cl-Cd-]$  ( $M = Cu, Zn$ ). При этом окружение катионов коррелирует с константами устойчивости хлорокомплексов ( $Zn^{2+}, Cu^{2+} < Cd^{2+}$ ): в состав ближайшего окружения ионов меди и цинка входят две молекулы воды, тогда как ион кадмия в обоих случаях оказался окружённым исключительно хлорид-ионами. Структура соединения  $CuCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 4H_2O$  приведена на рис. 6.

Изучение структур соединений  $CoCl_2 \cdot HgCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $2ZnCl_2 \cdot HgCl_2 \cdot 4H_2O$  (которые, как ожидалось, должны принадлежать соответственно к типу I и II) привело к неожиданному результату. Как оказалось, данные комплексные соли состоят из фрагментов

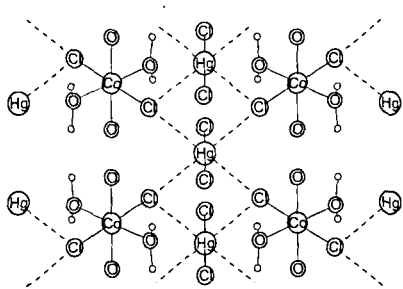


Рисунок 7. Структура соединения  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

осуществляемого за счёт слабых взаимодействий  $\text{Hg} - \text{Cl} - \text{мн III}$  (рис. 7).

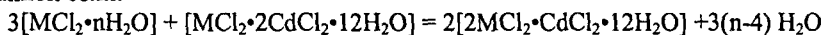
Представляет интерес проследить зависимость количества сложных соединений и их состава от устойчивости хлорокомплексов, образуемых обоими катионами. Для начала можно рассмотреть случай, когда один из катионов ( $\text{M}^{2+}$ ) образует малоустойчивые хлорокомплексы. Если константы устойчивости комплексов, образуемых вторым катионом ( $\text{M}'^{2+}$ ), также невелики, то ни один из катионов в твёрдой фазе не сможет образовать анионный ацидокомплекс. Тем самым формирование сложного соединения (любого из типов) окажется невозможным. Указанная ситуация наблюдается, например, в системах  $\text{CoCl}_2 - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . При этом, если радиусы обоих катионов близки, возможно образование твёрдых растворов на основе бинарных хлоридов ( $\text{CoCl}_2 - \text{NiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 - \text{MnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и т. д.).

При росте устойчивости хлорокомплексов, образуемых катионом  $\text{M}^{2+}$ , появляется возможность кристаллизации соединений типа I, при этом с увеличением величин  $K_{\text{уст}} (\text{M}'\text{Cl}_i^{2-i})$  количество кристаллизующихся соединений будет возрастать – вследствие всё большей вероятности образования различных полиядерных анионов в твёрдой фазе. Так, в системе  $\text{NiCl}_2 - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  кристаллизуются три сложных соединения типа I –  $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{CdCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , содержащие, соответственно, дискретный ион  $\text{CdCl}_6^{4-}$  и полиядерные анионы  $\{\text{Cd}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}\}_n$  и  $\{\text{Cd}_4\text{Cl}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}\}_n$ . Состав данных соединений (а также их структура) определяется, прежде всего, кристаллохимическими факторами, обуславливающими возможность построения прочной трёхмерной кристаллической решётки.

Менее очевидным представляется изменение количества сложных соединений, образуемых катионом – сильным комплекссообразователем, при возрастании устойчивости хлорокомплексов второго катиона. Примером такой ситуации являются системы  $\text{MCl}_2 - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ). Первые три катиона образуют малоустойчивые хлорокомплексы, что обуславливает формирование сложных соединений I типа. В силу близости радиусов

$[\text{HgCl}_2]$ , связанных слабыми взаимодействиями  $\text{Hg}-\text{Cl}$  ( $d = 3,0 - 3,4 \text{ \AA}$ ) с октаэдрами  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$  и цепями  $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , соответственно. Ближайшее окружение ионов кобальта и цинка является аналогичным наблюдаемому в гидратах их бинарных хлоридов ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ ), а ртути – наблюдаемому в хлориде ртути  $\text{HgCl}_2$ . Поэтому такие сложные соединения можно считать продуктами своеобразного сопряжения структурных элементов бинарных хлоридов,

аквакатионов  $M(H_2O)_6^{2+}$  ( $M = Ni, Co, Mn$ ) в системах  $MCl_2 - CdCl_2 - H_2O$  ( $M = Co, Mn$ ) можно ожидать, по аналогии со случаем никеля, кристаллизации одноптипных соединений:  $2MCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 12H_2O$ ,  $MCl_2 \cdot 2CdCl_2 \cdot 12H_2O$  и  $MCl_2 \cdot 4CdCl_2 \cdot 10H_2O$ . Для того, чтобы узнать, как изменится набор кристаллизующихся соединений при варьировании катиона  $M^{2+}$ , следует рассмотреть гипотетическую реакцию образования сложного соединения  $2MCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 12H_2O$  из веществ, поля кристаллизации которых граничат с полем кристаллизации данной соли:



В ходе данной реакции аквахлорокомплекс  $[M(H_2O)_4Cl_2]$ , содержащийся в гидратах  $MCl_2 \cdot nH_2O$ , превращается в аквакомплекс  $M(H_2O)_6^{2+}$ . Логично предположить, что величина  $\Delta_r G^\circ$  рассматриваемой реакции будет меняться симбатно величинам  $K_i^0$  ( $MCl_i^{2-i}$ ). При повышении  $K_i^0$  ( $MCl_i^{2-i}$ ) до некоторых критических значений величина  $\Delta_r G^\circ$  станет положительной, что определит невозможность кристаллизации соединения  $2MCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 12H_2O$ . Руководствуясь аналогичными соображениями, можно сделать вывод, что при дальнейшем повышении  $K_i^0$  ( $MCl_i^{2-i}$ ) станет невозможной кристаллизация соединения  $MCl_2 \cdot 2CdCl_2 \cdot 12H_2O$ , а затем и  $MCl_2 \cdot 4CdCl_2 \cdot 10H_2O$ . Таким образом, можно сформулировать следующую закономерность, касающуюся количества и состава кристаллизующихся сложных соединений: *при повышении устойчивости хлорокомплексов, образуемых катионом  $M^{2+}$ , в системах  $MCl_2 - CdCl_2 - H_2O$  должно происходить исчезновение ветвей кристаллизации сложных соединений типа I в порядке увеличения мольного соотношения  $n(CdCl_2):n(MCl_2)$  в соединении.*

Экспериментальные данные полностью подтверждают полученный вывод: в отличие от системы  $NiCl_2 - CdCl_2 - H_2O$ , в системе  $CoCl_2 - CdCl_2 - H_2O$  при  $25^\circ C$  кристаллизуются лишь соединения  $CoCl_2 \cdot 2CdCl_2 \cdot 12H_2O$  и  $CoCl_2 \cdot 4CdCl_2 \cdot 10H_2O$ , а в системе  $MnCl_2 - CdCl_2 - H_2O$  — только  $MnCl_2 \cdot 4CdCl_2 \cdot 10H_2O$ .

При дальнейшем повышении величин  $K_i^0$  ( $MCl_i^{2-i}$ ) кристаллизуются уже соединения типа II ( $CuCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 4H_2O$ ), к которым указанные рассуждения не могут быть применены: по всей вероятности, возможность их кристаллизации, а также их состав определяется, прежде всего, кристаллохимическими факторами.

Анализ литературных данных показал, что в системах, содержащих хлориды меди и ртути, число образующихся комплексных соединений меньше ожидаемого. Данный факт можно связать с проявлением эффекта (или псевдоэффекта) Яна-Теллера, приводящего к сильному искажению координационных полиэдров вокруг иона меди (или ртути), вследствие чего для образования сложного соединения требуется дополнительная (и невыгодная энергетически) деформация окружения второго катиона. Таким образом, действие чисто кристаллохимических факторов может в некоторых случаях нарушать закономерности формирования сложных соединений, установленные лишь на основе учёта устойчивости хлорокомплексов, образуемых обоими катионами.

Отмеченное выше искажение координационного полиэдра иона ртути и обуславливает необычный тип соединений, кристаллизующихся в системах, содержащих  $\text{HgCl}_2$ . В этих солях наблюдается образование двух «коротких» (около 2,3 Å) и четырёх «длинных» (3,0–3,4 Å) связей  $\text{Hg} - \text{Cl}$ . Последние следует рассматривать как относительно слабые взаимодействия, структурная роль которых в значительной степени аналогична роли водородных связей. По всей видимости, именно в силу слабого влияния иона ртути на такие отдалённые хлоролиганды окружение второго катиона в соединениях типа III не меняется по сравнению с соответствующими гидратами бинарных хлоридов.

Отдельного рассмотрения заслуживает вопрос о порядке кристаллизации сложных соединений в исследуемых тройных системах. Как показало экспериментальное изучение системы  $\text{ZnCl}_2 - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , при движении по изотерме растворимости от  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  к  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется вначале соединение  $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а затем —  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , т. е. кристаллизация соединений происходит в порядке не увеличения (как можно было бы предполагать по аналогии со всеми остальными системами), а уменьшения мольного соотношения  $n(\text{Zn})/n(\text{Cd})$ . Как правило, такой «обращённый» порядок кристаллизации соединений невозможен, поскольку ноды, соединяющие составы этих двух соединений и составы растворов на соответствующих ветвях кристаллизации, будут пересекаться, а это противоречит критерию стабильности гетерогенного комплекса относительно конечных изменений состояния. Однако в системе  $\text{ZnCl}_2 - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  соответствующие ноды уже не пересекаются (рис. 8):

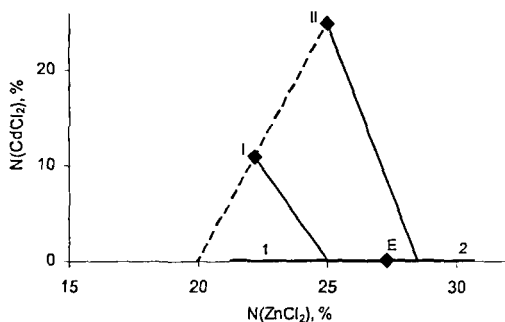


Рисунок 8. Кристаллизация сложных соединений в системе  $\text{ZnCl}_2 - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . I — фигуративная точка соединения  $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; II — фигуративная точка соединения  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 1 — ветвь кристаллизации соединения  $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 2 — ветвь кристаллизации соединения  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . E — эвтоническая точка.

Из построения, отображённого на рис. 8, следует вывод: Нарушение обычного порядка кристаллизации соединений в системе должно происходить в том случае, когда эвтоническая точка, отвечающая сосуществованию двух указанных соединений, и фигуративная точка воды находятся по разные стороны от прямой, соединяющей составы этих двух соединений. Ясно, что данный случай может быть реализован лишь при стечении ряда обстоятельств, а именно, при соответствующем составе двух соединений и при условии достижения довольно высоких концентраций в системе. Среди рассматриваемых систем при 25°С

этим условиям удовлетворяет лишь система  $ZnCl_2 - CdCl_2 - H_2O$ . Однако можно предположить, что при изменении температуры аналогичная ситуация возникнет и в системах  $MCl_2 - CdCl_2 - H_2O$  ( $M = Ni, Co, Mn$ ), где будут наблюдаться два участка ветви кристаллизации соединения  $MCl_2 \cdot 4CdCl_2 \cdot 10H_2O$ , разделённые полем кристаллизации соли  $MCl_2 \cdot 2CdCl_2 \cdot 12H_2O$ .

### *Основные результаты работы и выводы*

1. Изучено равновесие раствор – твёрдая фаза в системах  $ZnCl_2 - CdCl_2 - H_2O$ ,  $ZnCl_2 - HgCl_2 - H_2O$  и  $CdCl_2 - HgCl_2 - H_2O$  при  $25^\circ C$ . Методом рентгеноструктурного анализа определена структура соединений  $CoCl_2 \cdot 4CdCl_2 \cdot 10H_2O$ ,  $CoCl_2 \cdot HgCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CuCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $ZnCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 2H_2O$  и  $2ZnCl_2 \cdot HgCl_2 \cdot 4H_2O$ .

2. Разработан метод количественной оценки влияния ацидокомплексобразования и гидратации на растворимость солевых компонентов. Выявлены условия, способствующие реализации различных форм ветвей кристаллизации солей в тройных водно-солевых системах с конкурирующим ацидокомплексобразованием.

3. Раскрыто влияние конкуренции процессов комплексобразования обоими катионами на форму ветвей кристаллизации солей. Показано, что:

– если катион, входящий в состав кристаллизующейся соли, образует малостойчивые комплексы ( $pK_1^0 \geq 0$ ), то увеличение устойчивости ацидокомплексов, образуемых добавляемым катионом, должно приводить к ослаблению высаливания (усилению всаливания) соли в тройной системе;

– если катион, входящий в состав кристаллизующейся соли, образует устойчивые комплексы ( $pK_1^0 \leq -2$ ), то максимальное высаливание соли должно достигаться при равенстве констант устойчивости ацидокомплексов, образуемых обоими катионами.

4. Показана возможность расчёта диаграмм фазовых равновесий в системах с конкурирующим ацидокомплексобразованием на основании значений термодинамических констант устойчивости комплексов и гидратных чисел частиц. Предложенная методика апробирована более чем на 10 системах.

5. Показана роль конкурирующего ацидокомплексобразования в системах  $MCl_2 - M'Cl_2 - H_2O$  в формировании сложных твердофазных соединений:

– при малых значениях констант устойчивости хлорокомплексов, образуемых одним из катионов ( $pK_1^0 > 0$ ), и большой разнице в константах устойчивости комплексов  $M'Cl_i^{2-i}$  и  $MCl_i^{2-i}$  ( $\Delta pK_i \geq 2$ ) кристаллизуются соединения, содержащие дискретный ион  $M(H_2O)_6^{2+}$  (тип I);

– при высоких значениях констант устойчивости комплексов, образуемых обоими катионами ( $pK_1^0 < 0$ ), формируются соединения, представляющие собой гетерополиядерные хлорокомплексы (тип II);



– при малых значениях констант устойчивости комплексов, образуемых обоими катионами, и небольшой разнице между ними сложные соединения не образуются.

6. Предсказана теоретически и подтверждена на основании экспериментальных данных закономерность изменения набора сложных соединений с дискретным катионом в системах  $MCl_2 - CdCl_2 - H_2O$ : при увеличении устойчивости хлорокомплексов, образуемых катионом  $M^{2+}$ , общее количество кристаллизующихся в тройных системах сложных соединений уменьшается, при этом исчезновение ветвей кристаллизации сложных соединений происходит в последовательности возрастания мольного соотношения  $n(CdCl_2)/n(MCl_2)$  в соединении.

7. Показано, что искажение координационных полиэдров катионов  $Cu^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  препятствует образованию сложных соединений в соответствующих тройных системах. Установлено, что сильное искажение полиэдра иона  $Hg^{2+}$  приводит к кристаллизации комплексных солей, построенных по типу сопряжения структурных элементов исходных бинарных хлоридов с сохранением ближайшего окружения катионов (тип III).

8. Установлено, что в системе  $ZnCl_2 - CdCl_2 - H_2O$  наблюдается «обращённый» порядок кристаллизации комплексных солей: при возрастании концентрации хлорида цинка в растворе мольное соотношение  $n(ZnCl_2)/n(CdCl_2)$  в твёрдой фазе уменьшается. Показано, что такой порядок кристаллизации солей реализуется в случае, когда точка невариантного равновесия «соль 1 – соль 2 – раствор» и фигуративная точка воды расположены по разные стороны от прямой, соединяющей составы данных солей в треугольнике составов системы.

#### ***Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:***

*В журналах, рекомендованных ВАК:*

1) Скрипкин М. Ю., Замятин И. В., Черных Л. В. Растворимость в тройной системе вода–бромид кадмия–бромид меди(II). // Журн. прикладной химии. 2001. Т. 74, вып. 7. С. 1054 – 1056.

2) Замятин И. В., Скрипкин М. Ю. Влияние конкурирующего ацидокомплексообразования на растворимость бинарных хлоридов в системах  $MCl_2 - M'Cl_2 - H_2O$ . // Журн. общей химии. 2007. Т. 77. № 2. С. 252 – 259.

3) Замятин И. В., Скрипкин М. Ю. Растворимость в тройных водно-солевых системах, содержащих хлориды d-элементов. I. Влияние процессов гидратации и ацидокомплексообразования на растворимость. // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 2008. Вып. 1. С. 56 – 69.

4) Замятин И. В., Скрипкин М. Ю. Растворимость в тройных водно-солевых системах, содержащих хлориды d-элементов. II. Расчёт растворимости в системах  $MCl_2 - M'Cl_2 - H_2O$  ( $M, M' = Co, Cu, Zn, Cd, Hg$ ). // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 2008. Вып. 2. С. 56 – 71.

*Публикации в других изданиях:*

5) Скрипкин М. Ю., Черных Л. В., Замятин И. В. Некоторые закономерности образования твёрдой фазы в системах с конкурирующим ацидокомплексобразованием. // Международная конференция по физико-химическому анализу жидкофазных материалов. Саратов, 25 июня – 3 июля 2003 г. Тезисы докладов. С. 165.

6) Chernykh L. V., Skripkin M. Yu., Stepakova L. V., Zamjatin I. V. Solutions as the chemical matrix forming the solid phase. // IX International Conference «The problems of solvation and complex formation in solutions». Plyos, June 28 – July 2, 2004. Abstracts. P. 103.

7) Замятин И. В., Скрипкин М. Ю. Строение сложных соединений в системах с конкурирующим ацидокомплексобразованием. // XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Кишинев, 20 – 24 июня 2005 г. Тезисы докладов. С. 365.

8) Мерещенко А. С., Замятин И. В., Скрипкин М. Ю. Трансформация химических форм в процессе перехода раствор – твердая фаза в водно-солевых системах, содержащих комплексные галогениды кадмия и меди (II). // Материалы Всероссийского смотр-конкурса научно-технического творчества студентов высших учебных заведений «Эврика-2005». Новочеркасск, 5 – 6 декабря 2005 г. С. 68 – 71.

9) Zamyatin I. V., Skripkin M. Yu. Solid phase formation in ternary aqueous systems with competing complexation. // 12<sup>th</sup> International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes. TU Bergakademie Freiberg, Germany, July 23<sup>th</sup> – 28<sup>th</sup>, 2006. Abstracts. P. 87.

10) Skripkin M. Yu., Chernykh L. V., Rozmanov D. A., Stepakova L. V., Zamyatin I. V. The factors determining the absence of double salts in aqueous ternary chloride systems. // 12<sup>th</sup> International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes. TU Bergakademie Freiberg, Germany, July 23<sup>th</sup> – 28<sup>th</sup>, 2006. Abstracts. P. 61.

11) Замятин И. В., Скрипкин М. Ю. Растворимость в тройных водно-солевых системах с конкурирующим ацидокомплексобразованием. // II региональная конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения). Иваново, 13-16 ноября 2007 г. Тезисы докладов. С. 62.

12) Замятин И. В., Старова Г. Л., Скрипкин М. Ю. Структура некоторых двойных хлоридов кадмия и ртути. // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и молодёжная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений». СПб., 15 – 19 июня 2009 г. Тезисы докладов. С. 273.

13) Zamyatin I. V., Skripkin M. Yu. Calculation of solution – solid phase equilibria in  $MCl_2 - M'Cl_2 - H_2O$  systems. // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Kazan, June 29 – July 3, 2009. Abstracts. Vol. 2. P. 463.

---

Подписано к печати 05.11.09. Формат 60 × 84  $\frac{1}{8}$ .  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая. Печ. л. 1,00.  
Тираж 100 экз. Заказ 4546.

---

Отпечатано в Отделе оперативной полиграфии химического факультета СПбГУ  
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26  
Тел.: (812) 428-4043, 428-6919