

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Косова Дарья Александровна

**Термодинамические свойства индивидуальных веществ
и фазовые равновесия в системах на основе серосодержащих
солей аммония**

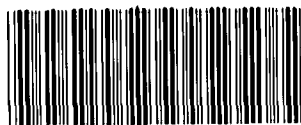
02.00.04 Физическая химия

7 НОЯ 2017

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук



008711713

Москва – 2017

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, профессор
- Официальные оппоненты** – Чурагулов Булат Рахметович,
доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник кафедры
неорганической химии МГУ
имени М.В.Ломоносова
- Трахтенберг Леонид Израйлевич,
доктор физико-математических наук,
профессор, зав. лаб. функциональных
напокомпозитов ИХФ РАН
- Родин Алексей Олегович,
кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры физической химии
НИТУ МИСиС

Защита диссертации состоится «30» ноября 2017 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.02 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: mnn@phys.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/81367397/>.

Автореферат разослан «30» октября 2017 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.02.02,
кандидат химических наук



Н.Н. Матушкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время агрохимическая промышленность является одной из наиболее динамично развивающихся отраслей отечественного производства. Помимо выпуска традиционных азотных удобрений, таких как нитрат аммония и мочевины, разрабатываются новые комплексные композиции, содержащие как макро- (N, P, K), так и мезо-элементы (Mg, Ca, S), необходимые для нормального роста и развития растений. Основой большинства азотно-серных удобрений является сульфат аммония. Его используют в индивидуальном виде, в составе смешанных солей с нитратом аммония и в качестве добавки к жидким карбамидно-аммиачным смесям. Однако расширение спектра функциональных свойств новых композиций не всегда приводит к улучшению их физико-химических характеристик. Так, при добавлении сульфата аммония к жидким комплексным удобрениям резко снижается диапазон устойчивости последних вследствие низкой растворимости соли; при охлаждении смесей начинает образовываться осадок. В этой связи актуальным является поиск производных сульфата аммония – потенциальных компонентов гранулированных и жидких удобрений, расширяющих диапазон их термической и концентрационной устойчивости.

Теоретической основой разработки новых видов солевых композиций для аграрного сектора являются диаграммы состояний индивидуальных веществ и систем на их основе; с их помощью можно прогнозировать оптимальные условия получения и хранения гранулированных удобрений, а также условия устойчивости жидких смесей. Основными экспериментальными методами построения диаграмм состояний являются термический, фазовый и химический анализ. Сочетание экспериментальных исследований с термодинамическим моделированием позволяет сократить временные и материальные затраты при решении поставленных задач.

Объектами исследования настоящей работы являются сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; двойные соли на основе сульфата аммония и сульфата магния – гексагидрат сульфата аммония-магния $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и безводный аммония-магния сульфат $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$; органические производные сульфата аммония $[\text{NH}_4]^+[\text{XSO}_3]^-$ – сульфамат аммония ($\text{X} = \text{NH}_2$) и метансульфонат аммония ($\text{X} = \text{CH}_3$); тройные системы на основе органических производных сульфата аммония – «вода – мочевины – сульфамат аммония», «вода – мочевины – метансульфонат аммония» и образующие их бинарные подсистемы. Все перечисленные объекты представляют собой системы на основе аммонийных солей, содержащих азот и серу в степенях окисления, легко усвояемых растениями.

Цель работы – экспериментальное определение термодинамических свойств, выяснение условий устойчивости фаз и построение термодинамических моделей индивидуальных веществ, бинарных и тройных растворов в системах на основе серосодержащих солей аммония. Работа является частью комплексных исследований, проводимых в лаборатории химической термодинамики химфака МГУ по разработке новых типов комплексных азотных удобрений.

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

- 1) получить однофазные кристаллические образцы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ степени чистоты, достаточной для проведения термодинамических исследований;

- 2) измерить температурную зависимость теплоемкости индивидуальных соединений методом адиабатической калориметрии;
- 3) экспериментально определить тепловые эффекты растворения солей методом калориметрии растворения;
- 4) на основе полученных экспериментальных данных рассчитать термодинамические функции изученных соединений – изобарную теплоемкость, энтропию, приращение энтальпии, энтальпии и энергии Гиббса образования;
- 5) определить и уточнить параметры фазовых переходов (температуры и энтальпии) индивидуальных веществ методами дифференциальной сканирующей (ДСК) и адиабатической калориметрии;
- 6) экспериментально исследовать равновесия конденсированных фаз в бинарных подсистемах систем $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$;
- 7) определить давление насыщенных паров над водными растворами системы $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$;
- 8) измерить плотность водно-солевых растворов в широком диапазоне концентраций систем $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$;
- 9) на основании экспериментально полученных и литературных данных построить термодинамическую модель системы $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$.

Научная новизна. В результате проведенных исследований впервые:

- 1) методом адиабатической калориметрии в интервале температур 8 – 320 К измерена теплоемкость кристаллических фаз $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$;
- 2) методом калориметрии растворения определены энтальпии растворения $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ при 298.15 К;
- 3) на основании полученных экспериментальных данных определены температурные зависимости термодинамических функций кристаллических фаз $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, рассчитаны стандартные функции образования солей при 298.15 К;
- 4) экспериментально зафиксирован высокотемпературный фазовый переход у $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фазовые превращения у $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$;
- 5) определена температура плавления $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при внешнем давлении 10^5 Па;
- 6) измерены давления насыщенных паров и определены активности растворителя в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ при 298.15 К;
- 7) получены данные о плотности растворов систем $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ (при температурах 288.15, 298.15, 303.15 К), $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ (при температурах 288.15, 298.15, 303.15 К), $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ (при температуре 298.15 К) в широком диапазоне концентраций;
- 8) проведено термодинамическое моделирование жидкой фазы системы $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и ее бинарных подсистем.

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

- 1) координатах солидуса и ликвидуса в системах $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$; $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$, $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$;

- 2) параметрах низкотемпературного фазового перехода $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- 3) параметрах плавления $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$.
- 4) методике оценки координат эвтектики по результатам ДСК измерений.

Научная и практическая значимость. Научная значимость работы заключается в том, что полученные наборы взаимосогласованных термодинамических функций и фазовые диаграммы относятся к фундаментальным физико-химическим данным, которые могут быть использованы при расчетно-теоретических и экспериментальных исследованиях любых процессов с участием изученных веществ. С точки зрения практического использования эти сведения необходимы для оптимизации условий получения, хранения и транспортировки новых видов серосодержащих азотных удобрений.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 16-33-00958-мол «Структура, физико-химические свойства фаз и фазовые равновесия в системах на основе солей метансульфоновой кислоты с одно- и двухзарядными катионами» и договоров о НИР с ОАО УКХ «УРАЛХИМ».

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах, и следующие основные результаты работы:

- результаты измерений методом адиабатической калориметрии изобарной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ в широком диапазоне температур;
- результаты измерений энтальпии растворения $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ в воде при 298.15 К;
- результаты расчета стандартных термодинамических функций $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$;
- результаты измерений параметров фазовых переходов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$;
- результаты экспериментального определения координат ликвидуса и солидуса в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$, $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$;
- результаты измерения давления насыщенных паров в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$;
- результаты измерений плотности растворов $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$, $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$;
- результат построения термодинамической модели (аналитических зависимостей энергии Гиббса и объема) фаз системы $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и составляющих бинарных подсистем.

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 профессиональному сообществу.

Рентгенофазовый анализ соединений проведен н.с. лаборатории химической термодинамики Быковым М.А. Расчеты фазовых равновесий и объемных свойств системы вода – мочевины – сульфат аммония проведены совместно со с.н.с. лаборатории химической термодинамики Восковым А.Л. Измерения теплотности сульфата аммония, метансульфоната аммония и гексагидрата сульфата аммония-магния выполнены методом адиабатической калориметрии совместно со с.н.с. Дружининой А.И. (лаборатория термодинамики). Измерения методом калориметрии растворения проведены доц. Тифловой Л.А. (лаборатория термодинамики).

Публикации и апробация работы. По материалам диссертационной работы опубликовано 18 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах Web of Science, Scopus и 14 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Основной материал диссертации представлен на следующих конференциях: XIX, XXI и XXII международной конференции по химической термодинамике в России (RCCT-2013, RCCT-2015, RCCT-2017); XIV и XV международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013 и RTAC-2016); XXI и XXIII всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик-2014 и Яльчик-2016); летней школе по калориметрии в г.Лион, Франция (Summer school and workshop on Calorimetry 2016); VII всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013»; XIV конференции молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов".

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 152 страницах машинописного текста (включая приложения), содержит 72 рисунка и 52 таблицы. Список цитируемой литературы состоит из 164 наименований. Работа включает в себя следующие главы: «Введение», «Обзор Литературы», «Экспериментальная часть», «Расчетная часть», «Обсуждение результатов работы», «Основные результаты», «Выводы», «Список литературы» и «Приложения».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ВВЕДЕНИЕ

В этой главе диссертации обоснована актуальность изучения термодинамических свойств серосодержащих солей аммония, а также систем, содержащих эти соли, мочевины и воду; сформулированы цели и задачи диссертационной работы; отмечена научная новизна полученных результатов, перечислены положения, выносимые на защиту.

II. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Глава «Обзор литературы» состоит из четырех разделов, первый раздел посвящен физико-химическим свойствам $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; второй – физико-химическим свойствам двойных солей на основе сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (бузингалит) и $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ (сфремовит); третий – физико-химическим свойствам органических производных на основе сульфата аммония Y ($\text{Y} = \text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$) и систем $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{Y}$. В третьем разделе материал представлен в порядке возрастания размерности изученных систем:

сначала рассматриваются физико-химические свойства индивидуальных соединений, затем свойства фаз и фазовые равновесия в бинарных подсистемах, далее – трехкомпонентные системы. Основные свойства индивидуальных веществ, проанализированные в обзоре литературы, это *термическая стабильность*, условия протекания и параметры *фазовых превращений*, стандартные *термодинамические функции*. Для бинарных и трехкомпонентных систем рассмотрены результаты экспериментального и расчетно-теоретического исследования *фазовых равновесий и объемных свойств* растворов. **Четвертый раздел** посвящен обзору термодинамических моделей индивидуальных соединений и фаз переменного состава. В конце каждого раздела сформулированы выводы, обосновывающие постановку задач настоящей работы.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава «Экспериментальная часть» состоит из двух разделов.

Первый раздел посвящен описанию методик синтеза, очистки и идентификации исследованных в работе веществ. Особое внимание в диссертации уделено степени чистоты получаемых препаратов в соответствии с требованиями к проведению калориметрических экспериментов. Однофазность образцов подтверждена методом РФА, степень чистоты определена физико-химическими методами анализа, такими как титриметрия, гравиметрия, термогравиметрия (ТГА), ДСК, элементный анализ.

Во **втором разделе** главы представлена общая характеристика использованных методов анализа и методики измерений термодинамических свойств. **Рентгенофазовый анализ** проводили на автодифрактометре Rigaku MiniFlex 600 в Московском Государственном Университете нефти и газа им. И.М. Губкина (нижний предел обнаружения примесной фазы 2-3 масс.%). **Элементный анализ** осуществляли на CHN-анализаторе CE1106 в ИНЭОС РАН (погрешность метода $\pm 0.3\%$). **Кривые ДСК** регистрировали с помощью калориметра NETZSCH ДСК 204 F1 (систематическая ошибка калибровки 0.1 K по температуре и 5% по теплоте). **Кривые ТГА** фиксировали с помощью термовесов NETZSCH TG 209 F1 (систематическая ошибка измерения массы 0.1%). Измерения теплоемкости проводили методом **адиабатической калориметрии** на автоматизированной установке на кафедре физической химии МГУ в лаборатории термохимии (погрешность метода 1.5% в диапазоне температур 8–80 K и 0.3% выше 80 K). Измерения **энтальпии растворения** веществ в воде при 298.15 K проводили в герметичном качающемся калориметре с изотермической рубашкой на кафедре физической химии МГУ в лаборатории термохимии (погрешность метода 0.2%). Парожидкостные равновесия изучены **статическим методом давления насыщенного пара** при 298.15 K (погрешность метода 0.5%). **Определение плотностей** проводили на вибрационном плотнометре «ВИП-2МР» (абсолютная ошибка определения плотности 0.3 кг·м⁻³). Измерения температурной зависимости **диэлектрической проницаемости** выполнялись на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости МГУ.

IV. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Термодинамические свойства индивидуальных соединений

Аппроксимацию результатов измерений теплоемкости $C_{p,m}(T)$ кристаллических фаз и расчет основных термодинамических функций $S_m^0(T)$ и $(H_m^0(T) - H_m^0(0))$ проводили с использованием линейной комбинации функций Планка-Эйнштейна с помощью программы «Cpfit», разработанной в лаборатории химической термодинамики МГУ (доступна по ссылке <http://td.chem.msu.ru/develop/cpfit/>):

$$C_{p,m}(T) = 3R \sum_i a_i \frac{\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1\right)^2}, \quad (1)$$

$$(H_m^0(T) - H_m^0(0)) = 3RT \sum_i a_i \frac{\left(\frac{\theta_i}{T}\right)}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1}, \quad (2)$$

$$S_m^0(T) = 3R \sum_i a_i \left(\left(\frac{\theta_i}{T}\right) - \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}\right) \right). \quad (3)$$

Коэффициенты a_i и θ_i в уравнениях 1-3 являются варьируемыми параметрами и не имеют, в общем случае, строго физического смысла.

Термодинамические свойства растворов

Моделирование температурно-концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса растворов. Для описания мольной энергии Гиббса смешения жидкой фазы ($\Delta_{\text{mix}}G_m$) тройной системы H_2O (1) – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (2) – $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ (3) и ее бинарных подсистем использована модель Питцера-Симонсона-Клэгга [1]. Выражение для $\Delta_{\text{mix}}G_m$ включает три члена: конфигурационный член $\Delta_{\text{mix}}G_m^{\text{ID}}$ и два слагаемых избыточной энергии Гиббса, отвечающие за короткодействующие (G_m^S) и далекодействующие (G_m^{DH}) взаимодействия частиц раствора (закон Дебая-Хюккеля):

$$\Delta_{\text{mix}}G_m(x_2, x_3, T) = \Delta_{\text{mix}}G_m^{\text{ID}}(x_2, x_3, T) + G_m^S(x_2, x_3, T) + G_m^{\text{DH}}(x_2, x_3, T). \quad (4)$$

В формуле (4) все вклады в энергию Гиббса смешения выражены как функции мольных долей компонентов, а не моля частиц раствора (ионов и молекул). В качестве уровня отсчета свойств раствора выбраны чистые жидкие компоненты. В расчете предполагалось, что $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ полностью диссоциирует в воде на две частицы (NH_4^+ и SO_3NH_2^-), так как соль представляет собой сильный электролит. С учетом этого конфигурационный член имеет следующий вид:

$$\frac{\Delta_{\text{mix}}G_m^{\text{ID}}}{RT} = \sum_i n_i \ln \frac{y_i}{y_i^0} = (1 + x_3) \sum_i y_i \ln y_i - 2x_3 \ln 0.5 =$$

$$= [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + 2x_3 \ln 2x_3 - (1 + x_3) \ln(1 + x_3)], \quad (5)$$

где x_i – мольная доля компонента ($i = 1, 2, 3$ для H_2O , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ соответственно); y_i и n_i – концентрация и количество частиц (молекул или ионов) в растворе соответственно, y_i^0 равно 0.5 для ионов и 1 для молекул; $y_{\text{NH}_4^+} = y_{\text{SO}_3\text{NH}_2^-} = y_{\pm} = \frac{x_3}{1+x_3}$ и $y_i = \frac{x_i}{1+x_3}$ в случае $i = \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, x_i – мольная доля компонента.

Член, отвечающий за короткодействующие взаимодействия в растворе (G_m^S), имеет следующий вид:

$$\frac{G_m^S}{RT} = (1 + x_3)(y_1 y_2 (W_{12} + U_{12}(y_1 - y_2) + V_{12}(y_1^2 + y_2^2)) + 2y_{\pm} \sum_{i=1}^2 y_i (W_{i3} +$$

$$+ \frac{2}{3}(1 - y_i + y_+)U_{i3} + 2y_+y_+Z) \quad (6)$$

где W_{ij} , U_{ij} , V_{ij} и Z – зависящие от температуры безразмерные параметры. Их численные значения находили при аппроксимации имеющихся экспериментальных данных с использованием метода наименьших квадратов (МНК). Аналитическая форма (термодинамическая модель) $\Delta_{\text{mix}}G_m(x, T)$ проверялась на отсутствие области расслаивания жидкой фазы методом выпуклых оболочек. Оптимизация термодинамической модели проходила в три этапа. Сначала вычислялись параметры, описывающие взаимодействия частиц в бинарных подсистемах (параметры двойных взаимодействий $W_{ij}^{(k)}$, $U_{ij}^{(k)}$, $V_{ij}^{(k)}$). На втором этапе проверялась возможность описания свойств тройной системы только с помощью полученных параметров. В случае, если бинарных параметров было недостаточно для адекватного воспроизведения свойств тройных растворов, на завершающем этапе вычислялись параметры тройных взаимодействий ($Z^{(k)}$). Все расчеты проводились в программном комплексе MATLAB Optimization Toolbox. Для нахождения параметров термодинамической модели использовался модифицированный МНК (функция «lsqnonlin»).

Объемные свойства растворов. При определении температурно-концентрационной зависимости плотности растворов учитывались отклонения от идеальности за счет наличия электростатических межмолекулярных взаимодействий. Мольный объем смеси V_m выражается через производную энергии Гиббса по давлению; его можно представить в виде суммы:

$$V_m = V^{\text{ex}} + \sum \frac{M_i x_i}{d_i}, \quad (7)$$

где V^{ex} – избыточный объем, который описывает отклонение системы от идеального поведения, второе слагаемое – сумма мольных объемов компонентов, M_i – молярная масса, x_i – мольная доля, а d_i – плотность i -го индивидуального компонента. В настоящей работе при описании объемных свойств растворов использовался объемный вариант модели Питтцера-Симопсона-Клетга:

$$V_m(x, T, p) = \sum_i x_i V_{m,i}(T, p) + V_m^{\text{ex},S}(x, T, p) + V_m^{\text{ex},DH}(x, T) \quad (8)$$

где x_i – мольная доля компонентов раствора; $V_{m,i}$ – мольные объемы компонентов; $V_m^{\text{ex},S}$ и $V_m^{\text{ex},DH}$ – составляющие избыточного объема, описывающие короткодействующие силы и вклад Дсбая-Хьюккеля. Оптимизацию объемных свойств проводили в три этапа аналогично моделированию температурно-концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса растворов.

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Физико-химические свойства сульфата аммония

Низкотемпературный фазовый переход. Соединение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ претерпевает сегнетоэлектрический фазовый переход около 223 К. В работе [2] рассматриваемое превращение отнесено к фазовому переходу первого рода на основании данных о скачкообразном изменении параметров кристаллической решетки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при температуре перехода. При этом литературные данные по энтальпии фазового перехода различаются почти в два раза (таблица 1).

Возможной причиной различия значений $\Delta_r H(T_r)$ является разный выбор пределов интегрирования пика на кривой $C_p(T)$ в области аномалии. В методе ДСК

нижний предел интегрирования можно определить как температуру начала заметного отклонения дифференциальной кривой от 0 (способ 1) и как температуру начала заметного роста теплоемкости (способ 2). Рассчитанные обоими способами значения $\Delta_{tr}H(T_{tr})$ приведены в таблице 1. Погрешность определения энтальпии низкотемпературного фазового перехода $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с помощью динамических методов анализа составляет не менее 30%.

Таблица 1. Параметры низкотемпературного фазового перехода $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Надстрочные индексы ⁽¹⁾ и ⁽²⁾ соответствуют способу выбора пределов интегрирования аномалии на кривой ДСК

T_{tr}/K	$\Delta_{tr}H(T_{tr})/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	Метод	Источник
222.5 ± 0.2	$2.3 \pm 0.1^{(1)}$	ДСК	Наст. раб.
	$3.4 \pm 0.7^{(2)}$		Наст. раб.
225.2	2.09	ДСК	[3]
223.2	3.9	АК	[2]
222.9 ± 0.3	2.9 ± 0.8	Рекомендуемые значения	

Термическая стабильность и высокотемпературный фазовый переход. При скорости сканирования $10 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$ навеска $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в потоке сухого азота начинает разлагаться с заметной скоростью при температуре около 520 К. Для подавления этого процесса термоаналитические измерения проводили при внешнем давлении 10^4 кПа. По результатам контрольного взвешивания образца до и после эксперимента сделан вывод о том, что термическое разложение соли при таких условиях сжиги не происходит: тигель с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ не изменил свою массу при нагревании до 670 К, при этом на кривой нагревания (рисунок 1а) при 10^4 кПа удалось зафиксировать эндотермический эффект. По-видимому, он обусловлен превращением фазы I сульфата аммония в высокотемпературную гексагональную фазу III (пространственная группа $R\bar{6}_3mm - D_{6h}^4$), существование которой предсказал Sawada et al. [4]. Подтверждением того, что наблюдаемая аномалия действительно связана с фазовым переходом, служат результаты термоциклирования образца $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рисунок 1б): на кривой охлаждения присутствует сопоставимый по величине экзотермический эффект. Данные ДСК не позволяют однозначно отнести фазовый переход к первому или второму роду, поэтому полученные экспериментальные данные обрабатывали и в том, и в другом приближении (таблица 2).

Таблица 2. Параметры фазового перехода $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при внешнем давлении 10^4 кПа (расчет в предположении разного типа фазового превращения).

Тип (род) перехода	T_{tr}/K	$\Delta_{tr}H(T_{tr})/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
I	640.1 ± 0.7	2.8 ± 0.1
II	644.0 ± 0.5	—

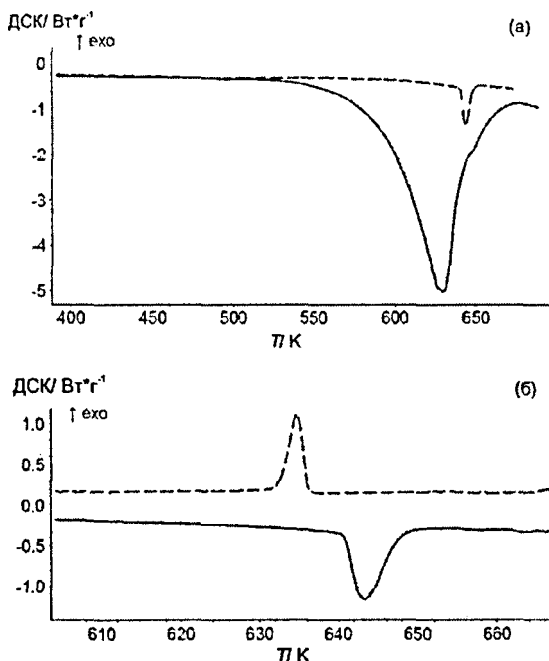


Рисунок 1. Кривые ДСК $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (а) при атмосферном давлении (сплошная линия) и при 10^4 кПа (штриховая линия); (б) внешнем давлении 10^4 кПа. Сплошная линия – нагревание; штриховая линия – охлаждение. HR, CR = $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Физико-химические свойства двойных солей на основе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и MgSO_4

Фазовые переходы, термическая стабильность и термодинамические свойства гексагидрата сульфата аммония-магния. Температура начала заметного разложения $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составляет $\sim 340 \text{ K}$; при этом на кривой ДСК присутствует еще один эндотермический пик в области $340 - 470 \text{ K}$ (рисунок 2а), который также связан с термическим распадом вещества. Для определения температуры плавления кристаллогидрата $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были проведены дополнительные ДСК эксперименты при внешнем давлении 10^7 Па (рисунок 2б), согласно полученным результатам $T_m = 405 \pm 1 \text{ K}$.

Изобарная теплоемкость $C_{p,m}^{\text{exp}}(T)$ $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ измерена от 8 до 320 K с помощью метода низкотемпературной вакуумной адиабатической калориметрии (рисунок 3). Исследования проводились как на кристаллических агрегатах, полученных при синтезе $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, так и на мелкокристаллическом порошке, образующемся при измельчении кристаллических агрегатов. С помощью трех независимых методов (ДСК, адиабатической калориметрии и измерений диэлектрической проницаемости) зафиксировано особое поведение свойств кристаллических агрегатов $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На температурных зависимостях сигналов ДСК (рисунок 4а), теплоемкости (рисунок 3) и диэлектрической проницаемости (рисунок 4б) наблюдались аномалии при температуре $T_a = 270.6 \pm 0.4 \text{ K}$, которые воспроизводились при термоциклировании образцов. Аномалии отсутствова-

ли на аналогичных кривых, полученных для мелкокристаллического порошка. Это довольно редкое и необычное явление, но его наблюдали и для других веществ [5, 6]. Для определения природы фазового перехода кристаллических агрегатов $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ необходимы дополнительные исследования. Теплоемкость агрегатов и мелкокристаллического образца в исследуемом диапазоне температур близка (рисунок 3); различие в значениях теплоемкости в среднем составляет 1.2 % (без учета скачка теплоемкости при 270.6 ± 0.4 К).

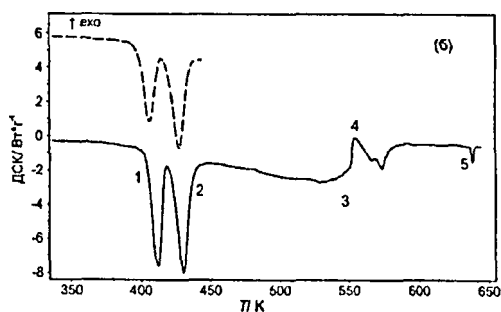
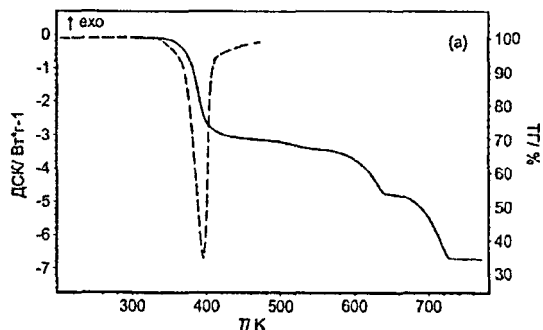


Рисунок 2. (а) ТГА (сплошная линия) и ДСК (пунктирная линия) кривые $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (б) ДСК кривые $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученные при $p = 10^7$ Па. Пунктирная линия соответствует первичному нагреванию образца; сплошная линия – второй нагрев. (1) и (2) – инконгруэнтное плавление гидрата; (3) – испарение воды; (4) – образование $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_3$; (5) – фазовый переход сульфата аммония. $\text{HR} = 10^\circ\text{K} \cdot \text{мин}^{-1}$.

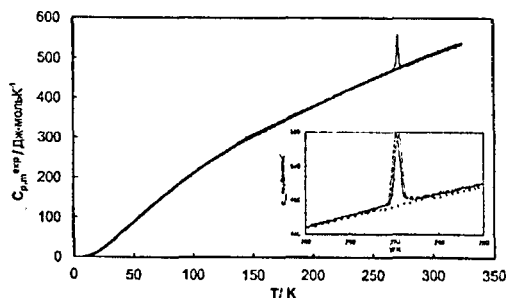


Рисунок 3. Температурная зависимость мольной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

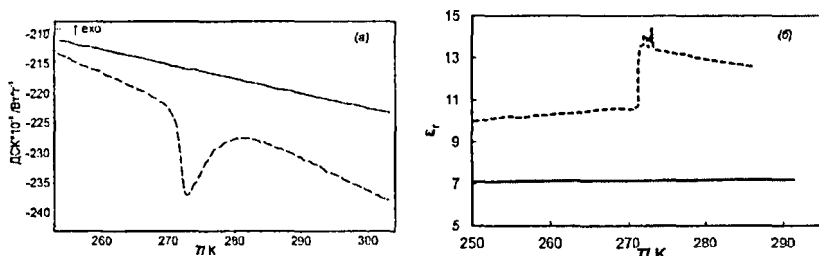


Рисунок 4. (а) Фрагмент ДСК кривых двух образцов гидрата $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (б) Результаты измерений диэлектрической проницаемости двух образцов гидрата $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Пунктирная линия – кристаллические агрегаты, полученные в ходе синтеза; сплошная линия – мелкокристаллический порошок. $\text{HR}=10^\circ\text{K}\cdot\text{мин}^{-1}$. Частота 1000 Гц.

Термодинамические функции $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ рассчитаны с помощью линейной комбинации функций Эйнштейна по экспериментальным значениям теплосмкости мелкокристаллического образца, более равновесного по сравнению с агрегатами кристаллитов (таблица 3). Значение стандартной энтальпии образования $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(с)}$ рассчитывали по результатам измерений тепловых эффектов растворения соли при 298.15 К с использованием закона Гесса. Значение $\Delta_f H_m^0$, оцененное ранее авторами [7], отличается от полученного в настоящей работе на 0.8%.

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(с)}$ при $T = 298.15$ К.

$C_{p,m}^0$	S_m^0	$\Delta_f S_m^0$	$\Delta_f H_m^0$	$\Delta_f G_m^0$
Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			кДж·моль ⁻¹	
507.7±2	519.9±4	-2511.4±5	-4305.8±1	-3557.0±6

Фазовые переходы и термическая стабильность аммония магния сульфата. Согласно данным ТГА, при скорости нагревания $10 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ начинает заметно терять массу при температуре около 643 К. На кривой ДСК $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ аномалий не обнаружено, эта соль не претерпевает фазовых превращений при атмосферном давлении в области температур 143 – 643 К. Результаты проведенных исследований опровергли данные работы [8], в которой наблюдали эффект при 223 К, по-видимому, вызванный фазовым переходом примесного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Возможность практического использования результатов исследований свойств сульфата аммония и двойных солей на основе сульфатов аммония и магния. Сульфат аммония находит применение в различных областях химической промышленности: соль используется в агротехнике в качестве индивидуального азотно-серного удобрения и в виде добавки в составе жидких и твердых комплексных удобрений. Информация о параметрах фазовых превращений сульфата аммония и двойных солей на его основе может быть полезна для моделирования техно-

логических процессов, например, выборе оптимального температурного режима гранулирования твердых удобрений.

Соединения $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ также могут найти применение в агротехнике, так как содержат макро- и мезо-элементы (N, S, Mg), необходимые для нормального роста и питания растений. Калийсодержащий аналог сфремовита $(\text{K})_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ уже применяется в качестве комплексного удобрения [9]. В металлургической промышленности с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ вскрывают руды, содержащие водонерастворимые породы магнезия, железа, вольфрама и т.п., а соединения $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ являются основными промежуточными продуктами при вскрытии магнезиеносодержащих серпентинитовых руд $(\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ при невысоких температурах отжига (520 – 670 К). Знание термодинамических свойств двойных солей необходимо для оптимизации условий (T , p , соотношение количеств реагентов) процесса извлечения магнезии с наибольшим выходом целевого продукта и наименьшими затратами энергии, а также решения задач геотермобарометрии.

Физико-химические свойства фаз и фазовые равновесия в системе вода – мочевина – сульфат аммония

Сульфат аммония. Согласно полученным данным, параметры плавления $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ имеют следующие значения $T_m = 406.1 \pm 0.1$ К и $\Delta_m H(T_m) = 16.7 \pm 0.5$ кДж·моль⁻¹. Температура плавления $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, определенная в настоящей работе, хорошо согласуется с данными [10] (406.1 ± 0.2 К), но несколько отличается от результатов публикаций [3, 11] (408 К). Результаты последних работ представляются не вполне надежными, тогда как экспериментальная методика [10] полностью соответствует современным стандартам качества. Энтальпия плавления $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ ранее была оценена только одним коллективом авторов: 15.2 [2], 16.8 кДж·моль⁻¹ [11]; последняя величина согласуется с результатом настоящей работы. Теплоемкость $C_{p,m}^{\text{exp}}(T)$ $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ в диапазоне температур от 8 до 330 К измерена методом низкотемпературной вакуумной адиабатической калориметрии (рисунок 5). В области температур 248 – 258 К на кривой $C_p(T)$ (рисунок 5) наблюдался воспроизводимый при термоциклировании скачок теплоемкости с максимумом при $T = 254.9 \pm 0.2$ К, который вызван фазовым превращением соединения $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$. Термодинамические свойства $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ (таблица 4) аппроксимированы с помощью линейной комбинации функций Эйнштейна единым набором параметров за исключением области фазового перехода $T = 248 - 258$ К, в этом интервале проводили численное интегрирование методом трапеций. Значение стандартной энтальпии образования $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_{2(s)}$ рассчитывали по результатам измерений тепловых эффектов растворения соли при 298.15 К с использованием закона Гесса.

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_{2(s)}$ при $T = 298.15$ К.

$C_{p,m}^0$	S_m^0	$\Delta_f S_m^0$	$\Delta_f H_m^0$	$\Delta_f G_m^0$
Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			кДж·моль ⁻¹	
151.49±0.5	173.0±1	-750.4±1	-1243.3±6	-1019.6±6

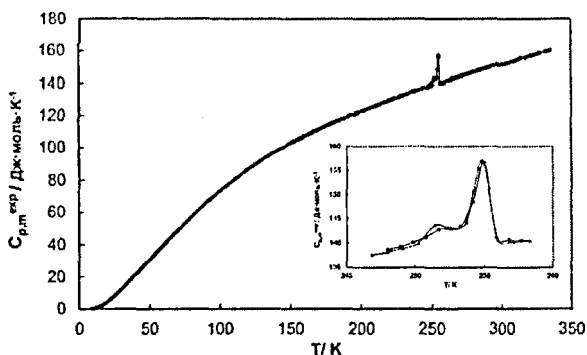


Рисунок 5. Температурная зависимость мольной теплоемкости $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$.

Бинарная система мочевины–сульфат аммония. Фазовые равновесия «твердое – жидкость» для широкого диапазона составов изучены методом ДСК впервые (рисунок 6а). В работе показано, что для достаточно широкого диапазона составов пик ликвидуса вблизи эвтектики не определяется, поэтому количественная оценка температур фазовых переходов в этой области затруднена. Для решения этой проблемы в работе разработана специальная процедура оценки состава точки невариантного равновесия, основанная на зависимости энтальпии солидуса от состава системы. Аналогичный метод предложен в работе [13], однако он основан на чисто эмпирических зависимостях. В настоящей работе приведено обсуждение правомерности такого подхода с точки зрения термодинамики процессов, происходящих при нагревании составов бинарной системы эвтектического типа. При эвтектическом процессе площадь пика пропорциональна энтальпии этого процесса (ΔH_E), которая, в свою очередь, равна сумме энтальпий плавления компонентов ($\Delta_m H_{\text{Ur}}$ и $\Delta_m H_{\text{ASM}}$) и их энтальпии смешения ($\Delta_{\text{mix}} H_{\text{Ur-ASM}}$):

$$\Delta H_E(w_{\text{ASM}} < w_E) = m(w_l - w_{\text{ASM}})\Delta_m H_{\text{Ur}} + m \cdot w_{\text{ASM}} \cdot \Delta_m H_{\text{ASM}} + m \cdot w_l \cdot \Delta_{\text{mix}} H_{\text{Ur-ASM}}, \quad (9)$$

$$\Delta H_E(w_{\text{ASM}} > w_E) = m(1 - w_{\text{ASM}})\Delta_m H_{\text{Ur}} + m\{w_l - (1 - w_{\text{ASM}})\}\Delta_m H_{\text{ASM}} + m w_l \Delta_{\text{mix}} H_{\text{Ur-ASM}}, \quad (10)$$

где m – масса образца; w_{ASM} – массовая доля $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$; w_l – массовая доля жидкой фазы; w_E – массовая доля $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ в точке эвтектики. Если принять во внимание соотношения между массовой долей жидкой фазы и количеством $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ до и после эвтектики

$$w_l(w_{\text{ASM}} < w_E) = \frac{w_{\text{ASM}}}{w_E}; \quad w_l(w_{\text{ASM}} > w_E) = \frac{1 - w_{\text{ASM}}}{1 - w_E}, \quad (11)$$

то уравнения 10 и 11 примут следующий вид:

$$\Delta H_E(w_{\text{ASM}} < w_E) = m w_{\text{ASM}} \left\{ (1 - w_E) \Delta_m H_{\text{Ur}} / w_E + \Delta_m H_{\text{ASM}} + \Delta_{\text{mix}} H_{\text{Ur-ASM}} / w_E \right\} \quad (12)$$

$$\Delta H_E(w_{\text{ASM}} > w_E) = m(1 - w_{\text{ASM}}) \left\{ \Delta_m H_{\text{Ur}} + \frac{w_E \Delta_m H_{\text{ASM}}}{1 - w_E} + \frac{(1 - w_{\text{ASM}}) \Delta_{\text{mix}} H_{\text{Ur-ASM}}}{1 - w_E} \right\} \quad (13)$$

При достижении температуры солидуса каждая смесь бинарной системы плавится частично, образуя в жидкой фазе состав, соответствующий эвтектическому. В этой

связи, энтальпия смешения ($\Delta_{\text{mix}}H_{\text{UT-ASM}}$) в уравнениях 12-13 примет одно и то же значение для каждого состава системы (w_{ASM}), состав смеси в эвтектической точке можно определить по пересечению прямых $\Delta H_E = f(w_{\text{ASM}})$, полученных линейной аппроксимацией экспериментальных данных (рисунок 6б).

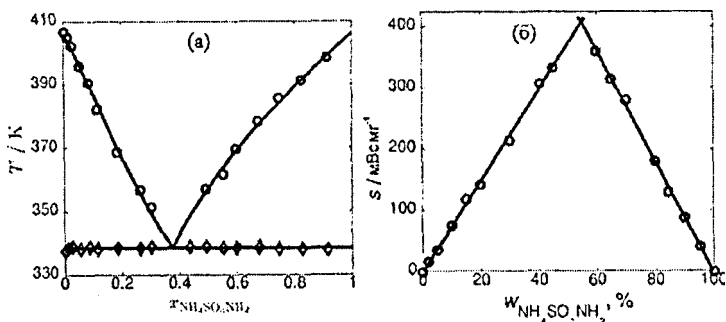


Рисунок 6. (а) Фазовая диаграмма $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$. Сплошные линии – результат расчета, символы – экспериментальные данные; (б) иллюстрация метода определения состава в точке эвтектики $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$. s – площадь пика на ДСК кривой, соответствующего солидусу системы, w – массовая доля $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$.

С учетом данных о температуре солидуса и ликвидуса построена термодинамическая модель системы. В результате оптимизации определены следующие значения параметров уравнений 5-7 (2 – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 3 – $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$):

$$W_{23} = (1.54 \pm 1) - (5.836 \pm 3) \cdot 10^{-3}T, U_{23} = (7.7055 \pm 0.8) \cdot 10^{-1}$$

Бинарная система вода–сульфат аммония. Растворимость соли $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ в достаточно широком диапазоне температур была изучена ранее. В настоящей работе методом ДСК получены недостающие данные по ликвидусу системы в области разбавленных растворов (кристаллизация льда), а также оценена температура солидуса (рисунок 7а). Для оценки состава точки невариантного равновесия использованы соотношения 12-13.

Давление насыщенного пара над водными растворами $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ изучено впервые. Измерения проведены при 298.15 К в широком диапазоне концентраций (рисунок 7б). При расчете активности воды предполагалось, что пар над жидкой фазой является идеальным и неассоциированным. На основании экспериментальных и литературных данных построена термодинамическая модель системы (1 – H_2O ; 3 – $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$), параметры взаимодействия зависят от температуры:

$$W_{13} = (1.348 \pm 0.4) - (4.441 \pm 2) \cdot 10^{-3}T,$$

$$U_{13} = -(3.062 \pm 0.7) + (9.356 \pm 2) \cdot 10^{-3}T.$$

Измеренные в настоящей работе плотности водных растворов $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ в широком диапазоне концентраций при температурах 288.15, 298.15, 323.15 К, совместно с литературными данными, использованы для построения термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O}(1)\text{-NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2(3)$ с помощью соотношений 7-8. Значения параметров приведены ниже:

$$V_{m,3} = (64 \pm 4) / \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$W_{13}^V = -(5.64 \pm 2) \cdot 10^{-6} - (0.176 \pm 0.08) \cdot 10^{-2} \cdot T^{-1} / \text{кПа}^{-1}$$

$$U_{13}^V = -(0.36673 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} + (17.251 \pm 6) \cdot 10^{-2} \cdot T^{-1} +$$

$$+ (5.42765 \pm 2) \cdot 10^{-4} \ln T / \text{кПа}^{-1}$$

Показано, что вклад избыточного мольного объема системы V_m^{ex} в общий мольный объем не превышает 5 %. Предложенная термодинамическая модель хорошо описывает весь массив имеющихся данных (отклонение не более $0.3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$).

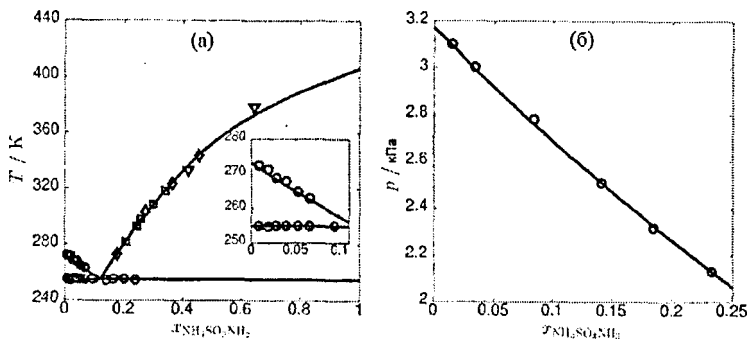


Рисунок 7. (а) Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, (б) зависимость давления насыщенного пара воды от мольной доли соли при 298.15 K . Линии – результат расчета, (о) – измерено в настоящей работе; $\emptyset$, $\square$, ∇ – литературные данные.

Тройная система вода – мочевина – сульфат аммония. В литературе данные о термодинамических свойствах тройной системы отсутствуют. В настоящей работе методом ДСК изучены три состава: определены координаты ликвидуса и солидуса. Получены данные о давлении пара воды при 298.15 K для 9-и смесей с различной концентрацией. Результаты эксперимента использованы для параметризации модели избыточной энергии Гиббса жидкой фазы системы, в результате чего определен параметр тройного взаимодействия:

$$Z = -(8.56 \pm 5) + (3.01 \pm 2) \cdot 10^{-2} T.$$

Объемные свойства системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ изучены впервые. Исследовано десять растворов при $T = 288.15, 298.15$ и 323.15 K . В результате термодинамического моделирования оценен объемный параметр тройного взаимодействия:

$$Z^V = (0.63618 \pm 0.4) \cdot 10^{-2} - (29.288 \pm 19) \cdot 10^{-2} \cdot T^{-1} -$$

$$-(9.4399 \pm 6) \cdot 10^{-4} \ln T / \text{кПа}^{-1}.$$

Введение параметра Z^V улучшило описание свойств тройных растворов, стандартная относительная ошибка уменьшилась с 0.2% до 0.1% .

**Физико-химические свойства фаз и фазовые равновесия в системе
вода – мочевина – метансульфонат аммония**

Метансульфонат аммония. $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ претерпевает два эндотермических превращения в температурном диапазоне 463 – 473 К, которые не связаны с термоллизом вещества (рисунок 8а), $T_d \sim 520$ К. Визуально-термическим и реплетенографическим методами доказано, что первая аномалия на кривой ДСК связана со структурным твердофазным переходом, вторая – с конгруэнтным плавлением. Разделения эффектов удалось добиться при скорости сканирования $2 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ (рисунок 8б), что позволило корректно определить энтальпии и температуры фазовых переходов (таблица 5).

Таблица 5. Энтальпии и температуры фазовых переходов $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$; номер (№) соответствует номеру пика на кривой ДСК (рисунок).

№	$T_{tr} / \text{К}$	$\Delta_{tr}H(T_{tr}) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
1	463.0 ± 0.5	9.7 ± 0.1
2	470.0 ± 0.8	8.5 ± 0.2

Теплоемкость $C_{p,m}^{exp}(T)$ $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ в диапазоне температур от 8 до 330 К измерена методом низкотемпературной вакуумной адиабатической калориметрии. В области температур 250 – 280 К на кривой (рисунок 9) наблюдался воспроизводимый при термоциклировании скачок теплоемкости с максимумом при $T = 272.6 \pm 0.5$ К, который был интерпретирован как фазовое превращение соединения $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$. Термодинамические свойства $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ (таблица 6) аппроксимированы с использованием линейной комбинации функций Эйнштейна единым набором параметров, за исключением области фазового перехода $T = 250 - 280$ К, где понадобилось проведение численного интегрирования методом трапеций.

Значение стандартной энтальпии образования $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3(s)$ рассчитывали по результатам измерений тепловых эффектов растворения соли при 298.15 К с использованием закона Гесса.

Таблица 6. Стандартные термодинамические функции $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{SO}_3(s)$ при $T = 298.15$ К.

$C_{p,m}^0$	S_m^0	$\Delta_f S_m^0$	$\Delta_f H_m^0$	$\Delta_f G_m^0$
$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$			$\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	
156.11 ± 0.5	174.3 ± 1	-724.4 ± 1	-836.5 ± 4	-620.5 ± 4

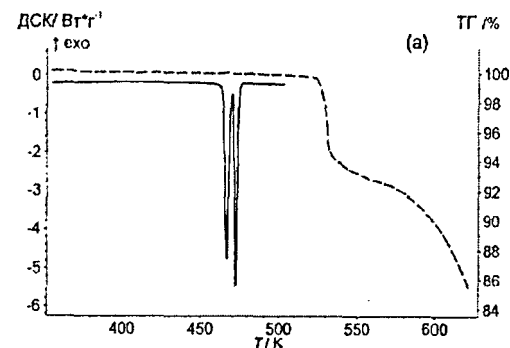
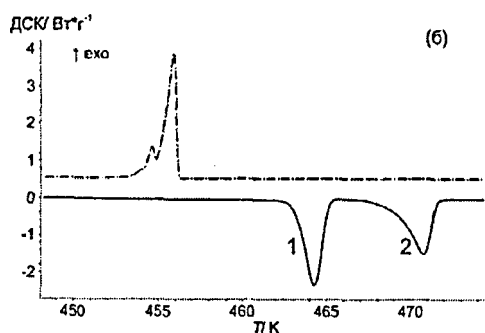


Рисунок 8. (а) ДСК (сплошная линия) и ТГА (штриховая линия) кривые $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$, $\text{HR} = 10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$;



(б) ДСК кривые $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$; этап нагревания (сплошная линия), этап охлаждения (штрихпунктирная), HR и $\text{CR} = 2 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$.

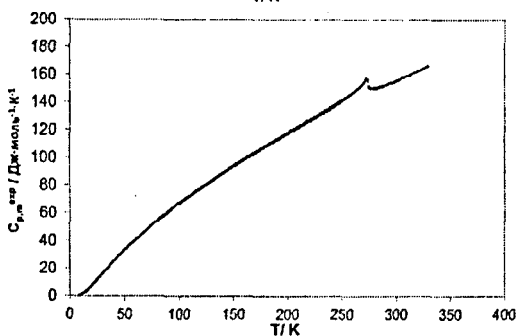


Рисунок 9. Температурная зависимость мольной теплоемкости $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$.

Бинарная система мочевины–метансульфонат аммония. Фазовые равновесия «твердое – жидкость» в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ изучены методом ДСК впервые (рисунок 10а). Получены данные по ликвидусу системы в области составов, богатых мочевиной (т.е., растворимость мочевины), а также оценена температура солидуса. Получить координаты ликвидуса при атмосферном давлении методом ДСК в области составов со стороны $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ не представлялось возможным из-за наложения процессов плавления и термического разложения. Экспериментально установлено, что смеси $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ имеют крайне

низкое значение критической влажности, подобное явление наблюдалось при изучении образцов, содержащих мочевину и нитрат аммония.

Бинарная система вода – метансульфонат аммония. Методом ДСК определен ликвидус системы в области разбавленных растворов (кристаллизация льда), а также оценена температура солидуса. Растворимость $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ в диапазоне температур 251 – 303 К (рисунок 10б) рассчитана с использованием калибровочной зависимости плотности от состава растворов. Для построения калибровок были проведены дополнительные эксперименты по измерению плотности водных растворов $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ в широком диапазоне составов при 298.15 К.

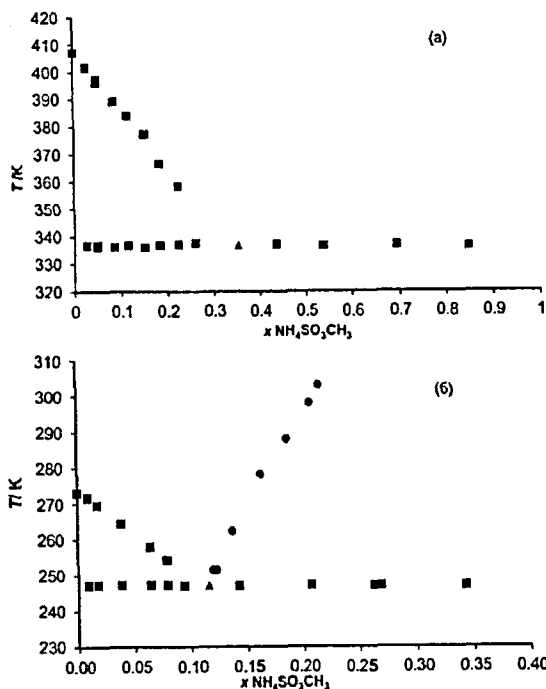


Рисунок 10. (а) Фрагмент фазовой диаграммы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$; (б) Фрагмент фазовой диаграммы $\text{H}_2\text{O--NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$. ■ – ликвидус и солидус, определенный ДСК, ▲ – точка инвариантного равновесия, оцененная с помощью соотношений (12-13); ● – растворимость $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$.

Тройная система вода – мочевина – метансульфонат аммония. В настоящей работе методом ДСК оценена температура солидуса в тройной системе: $T_s = 236.3 \pm 0.4$ К; ликвидус не изучался.

Возможность практического использования результатов исследований систем вода – мочевина – сульфат аммония и вода – мочевина – метансульфонат аммония. Добавление солей, содержащих серу и другие элементы к твердой мочеvine или к ее растворам, позволяет создавать новые комплексные удобрения или антиобледеватели, удовлетворяющие экологическим требованиям. В настоящей работе в качестве потенциальных добавок к мочеvine исследованы сульфат и метансульфонат аммония. Эти вещества содержат азот и серу в ус-

ваемой форме. хорошо растворимы в воде, их водные растворы имеют низкую температуру полной кристаллизации и т.д. Как видно из таблицы 7, все соли заметно понижают температуру полной кристаллизации (солидуса) растворов.

Таблица 7. Сравнительная характеристика водных растворов сульфамата, метансульфоната и сульфата аммония (s – растворимость, ρ – плотность при 298.15 K).

Свойство	Система $H_2O - Y$		
	$NH_4SO_3NH_2$	$NH_4SO_3CH_3$	$(NH_4)_2SO_4$
$s(Y) / \text{г в } 100 \text{ г } H_2O$	223	163	79.6
плотность ρ насыщенного раствора / $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	1391	1242	1250
T_s / K	254.9	247.1	254.6
Эвтект. состав/ молн. % (масс. %) Y	9.4 (39.7)	11.5 (44.9)	8.3 (39.8)

Добавление к водным растворам мочевины третьего компонента (сульфата, сульфамата или метасульфоната аммония) позволяет получить смеси с заданным составом по азоту и сере с более низкими температурами кристаллизации и меньшим содержанием воды. В таблице 8 приведены температуры ликвидуса и солидуса для тройных композиций, содержащих 30 масс. % N и 5 масс.% S; такое соотношение азота и серы является оптимальным для смешанных удобрений. Наименьшую температуру солидуса имеет система, содержащая $NH_4SO_3CH_3$.

Таблица 8. Температуры ликвидуса (T_l) и солидуса (T_s) для тройных композиций $H_2O - CO(NH_2)_2 - Y$, содержащих 30 масс.% N и 5 масс.% S.

Переменная	$Y = NH_4SO_3NH_2$	$Y = NH_4SO_3CH_3$	$Y = (NH_4)_2SO_4$
T_l / K	316	318	320
T_s / K	244.3	236.3	244.1

В связи с гербицидной активностью сульфамата аммония смеси с высоким содержанием этой соли могут быть использованы как реагенты двойного назначения для уменьшения температуры кристаллизации антиобледевателей и удаления растительности в районе взлетно-посадочных полос. Продукт разложения сульфамата аммония в почве сульфат аммония – экологически безопасный компонент.

Для производства гранулированных удобрений на основе мочевины интересны такие показатели как температура солидуса, состав эвтектики; соответствующие показатели для бинарных смесей приведены в таблице 9. Видно, что $NH_4SO_3NH_2$ и $NH_4SO_3CH_3$ почти на 70 K понижают температуру плавления смесей на основе мочевины, в отличие от сульфата аммония ($T_m(NH_2)_2CO = 407 K$).

Таблица 9. Сравнительная характеристика физико-химических свойств бинарных систем на основе мочевины и сульфата, сульфамата, метансульфоната аммония.

Свойство	Система $CO(NH_2)_2 - Y$		
	$NH_4SO_3NH_2$	$NH_4SO_3CH_3$	$(NH_4)_2SO_4$
T_s / K	338.5	336.6	396.4
Состав эвтектики/ молн. % (масс. %) Y	39 (55)	35.3 (50.7)	7.3 (14.8)

VI. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Перечень основных результатов работы отражен в автореферате при описании научной новизны и основных положений, выносимых на защиту (см. раздел «Общая характеристика работы»); в диссертации приведен полный перечень.

VII. ВЫВОДЫ

1. Из пяти изученных индивидуальных веществ, два — $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ — плавятся конгруэнтно при атмосферном давлении, остальные соединения — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ — термически неустойчивы и при нагревании разлагаются с выделением газообразных продуктов.
2. Обнаруженные в работе фазовые превращения у соединений $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в состоянии кристаллических агрегатов) требуют дальнейших структурных исследований; описанный в литературе фазовый переход $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ при 223 К не существует, его появление связано с наличием примесей в образце.
3. Для адекватного описания энергии Гиббса смешения растворов и фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ необходимо использовать параметры тройных взаимодействий, в то время как объемные свойства жидкой фазы можно описать с помощью параметров бинарного взаимодействия с относительной стандартной ошибкой менее 0.2%; введение тройного параметра снижает ошибку вдвое.
4. Разработанная методика позволяет оценивать состав эвтектической точки с помощью метода ДСК с ошибкой менее 1.5 мольн. %.
5. Использование метансульфоната и сульфамата аммония в качестве добавок к растворам мочевины позволяет понизить температуру кристаллизации растворов по сравнению с добавками сульфата аммония; при этом наименьшую температуру солидуса имеет система, содержащая метансульфонат аммония.
6. Смеси на основе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ имеют низкое значение критической влажности, вследствие чего их нельзя применять в качестве гранулированных удобрений.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clegg S. L., Pitzer K. S. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes //The Journal of Physical Chemistry. — 1992. — Vol. 96. — No. 8. — P. 3513-3520.
2. Hoshino S. et al. Dielectric and Thermal Study of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ Transitions //Physical Review. — 1958. — Vol. 112. — No. 2. — P. 405.
3. Thege I. K. DSC studies of binary inorganic ammonium compound systems //Journal of thermal analysis. — 1983. — Vol. 27. — No. 2. — P. 275-286.
4. Sawada A., Makita Y., Takagi Y. The origin of mechanical twins in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ //Journal of the Physical Society of Japan. — 1976. — Vol. 41. — No. 1. — P. 174-180.
5. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger, Physics and chemistry of the organic solid state, New York, London, Interscience, 1965, pp. 111 — 116.
6. Fischer J. E. et al. Existence of high-order superlattices in orientationally ordered C 60 //Physical Review B. — 1993. — Vol. 47. — No. 21. — P. 14614.

7. Billon S., Vieillard P. Prediction of enthalpies of formation of hydrous sulfates // *American Mineralogist*. – 2015. – Vol. 100. – No. 2-3. – P. 615-627.
8. Hikita T., Sekiguchi H., Ikeda T. Phase transitions in new langbeinite-type crystals // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1977. – Vol. 43. – No. 4. – P. 1327-1331.
9. EG, Neitzel Ulrich. "Process for the production of anhydrous potassium magnesium sulfate material with low hygroscopicity from hydrated potassium magnesium sulfate material." U.S. Patent No. 3,617,243. 2 Nov. 1971.
10. Thelin J. H., Mculen P. A. The System Ammonium Nitrate—Ammonium Sulfate // *Journal of the American Chemical Society*. – 1948. – Vol. 70. – No. 5. – P. 1796-1798.
11. Thege I. K. DSC investigation of the thermal behaviour of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 and $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{SO}_3$ // *Thermochimica Acta*. – 1983. – Vol. 60. – No. 2. – P. 149-159.
12. Ding M., Xu K., Jow T. Phase Diagram of EC-DMC Binary System and Enthalpic Determination of Its Eutectic Composition // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 2000. – Vol. 62. – No. 1. – P. 177-186.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Kosova D.A., Navalaycu T.I., Maksimov A.I. et al. Experimental investigation of the solid – liquid phase equilibria in the water – ammonium methanesulfonate and in the water – sodium methanesulfonate systems // *Fluid Phase Equilibria*. — 2017. — Vol. 443. — P. 23-31.
2. Kosova D.A., Voskov A.L., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. A water - urea - ammonium sulfamate system: Experimental investigation and thermodynamic modelling // *Fluid Phase Equilibria*. — 2016. — Vol. 425. — P. 312–323.
3. Kosova D. A., Voskov A. L., Uspenskaya I. A. Volumetric properties of binary and ternary solutions in the water - urea - ammonium sulfamate system // *Journal of Solution Chemistry*. — 2016. — Vol. 45, No. 8. — P. 1182–1194.
4. Kosova D. A., Emelina A. L., Bykov M.A. Phase transitions of some sulfur-containing ammonium salts // *Thermochimica Acta*. — 2014. — Vol. 595, No. 10. — P. 61–66.
5. Kosova D. A., Zagribelnyy B. A., Druzhinina A. I. et al. Thermodynamic properties of ammonium methanesulfonate // *Abs.of the XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017, June 26-30, Academgorodok, Novosibirsk)*. — NIIC SB RAS Novosibirsk, 2017. — P. 138.
6. Kosova D. A., Kliueva A. A., Kuzovchikov S. V., Uspenskaya I. A. Phase equilibria in binary systems urea - ammonium methanesulfonate and water - ammonium methanesulfonate // *Summer School and Workshop in Calorimetry 2016*. — Lyon, 2016. — P. 3.
7. Косова Д. А., Кузовчиков С. В., Дружинина А. И. и др. Термодинамические и термохимические свойства гексагидрата сульфата аммония магния $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Конференция по термическому анализу и калориметрии (RTAC-2016). — Санкт-Петербург, 2016. — С. 277–281.
8. Косова Д. А., Ключева А. А., Новолаев Т. И., Успенская И. А. Фазовые равновесия и объемные свойства систем $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{SO}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{NH}_4^+$, Na^+ , K^+) //

Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2016. Сборник тезисов докладов. — ИФХЭ РАН им. А.И. Фрумкина Москва, 2016. — С. 67.

9. Косова Д. А., Ключева А. А., Успенская И. А. Фазовые равновесия в системе вода – метансульфонат аммония // Конференция по термическому анализу и калориметрии (RTAC-2016). — Санкт-Петербург, 2016. — С. 310–312.

10. Kosova D.A., Maximova A.A., Dzuban A.V. et al. Thermodynamic properties of urea – ammonium sulfamate – water system // Book of Abstracts of 20-th International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia RCCT 2015. — Nizhni Novgorod, 2015. — P. 257.

11. Ключева А. А., Косова Д. А. Изучение фазовых равновесий в системе метансульфонат аммония – вода методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Материалы Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2015. — Секция Химия. — МАКС Пресс Москва, 2015.

12. Кузовчиков С.В., Косова Д.А., Дзубан А.В. Синтез и термоаналитические исследования гексагидрата сульфата аммония-магния // XIV Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов", Звенигород, 13 - 15 ноября 2015 г. — МГУ имени М.В.Ломоносова г. Москва, 2015. — С. 126–127.

13. Косова Д.А., Ключева А.А. Синтез и термоаналитические свойства солей метансульфоновой кислоты с однозарядными катионами // XIV Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов", Звенигород, 13 - 15 ноября 2015 г. — МГУ имени М.В.Ломоносова г. Москва, 2015. — С. 111–112.

14. Косова Д.А., Панченко С.П., Коваленко Н.А., Дзубан А.В. Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы сульфат аммония – вода // XXI Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем". Тезисы докладов. — Яльчик, Марий Эл, 2014. — С. 118.

15. Kosova D. A., Kozyulina A. V., Emelina A. L. Thermoanalytical investigation of sulfur-containing ammonium salts // Abstracts XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2013). — Moscow, 2013. — P. 116.

16. Косова Д. А., Емелина А. Л. Фазовые равновесия в граничных бинарных системах мочевины–сульфат аммония–сульфат аммония // Материалы XIX Международного молодежного научного форума "Ломоносов-2013". — МАКС Пресс Москва, 2013.

17. Косова Д. А., Дзубан А. В., Емелина А. Л. Фазовые равновесия в системе мочевины – нитрат аммония – сульфат аммония. Эксперимент и расчёт // XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013) 23 – 28 сентября 2013 года Санкт-Петербург, Россия (Сборник трудов). — Издательский дом Руда и Металлы Санкт-Петербург, Россия, 2013. — С. 158–161.

18. Дзубан А. В., Косова Д. А., Субботина Е. С. Фазовые диаграммы систем $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{HCOOK}$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Эксперимент и расчёт // VII Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам "Менделеев-2013". Тезисы докладов. Секция 5. Физическая химия. — Санкт-Петербург, Россия, 2013. — С. 131–132.

Подписано в печать: 26.10.2017

Заказ № 12189 Тираж - 100 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(977) 518-13-77 (499) 788-78-56

www.autoreferat.ru riso@mail.ru

