

ТЕРМОДИНАМИКА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 544.3

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
МЕТАНСУЛЬФОНАТОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ

© 2020 г. Д. А. Косова^а, *, Д. И. Провоторов^а, С. В. Кузовчиков^а, И. А. Успенская^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: dakosova@gmail.com

Поступила в редакцию 15.11.2019 г.

После доработки 04.12.2019 г.

Принята к публикации 24.12.2019 г.

Синтезированы и идентифицированы безводные метансульфонаты магния ($\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$) и кальция ($\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$), а также гидраты $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Методом термогравиметрического анализа изучено термическое разложение солей на воздухе. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлены параметры фазовых превращений $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые наблюдаются при -62.7 и -119°C соответственно. Определена температура плавления $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (45.4°C), синтез которого был проведен непосредственно в приборе ДСК, так как соединение неустойчиво на воздухе. Показано, что $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ плавится инконгруэнтно.

Ключевые слова: фазовый переход, плавление, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия

DOI: 10.31857/S0044457X20050128

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день объемы производства метансульфоновой кислоты составляют 50000 т в год, и прогнозируется их дальнейший рост, так как недавно был предложен экологически безопасный и в то же время экономически выгодный способ синтеза метансульфоновой кислоты в одну стадию с выходом $>99\%$ [1]. В этой связи изучение свойств солей метансульфоновой кислоты и систем на их основе представляет интерес и для фундаментальной науки, и для практики. Соответствующая информация в литературе представлена фрагментарно [2–5], несмотря на то, что метансульфоновая кислота и ее неорганические производные находят применение в различных областях [6–15]. Так, исследование свойств метансульфонатов магния, кальция и их гидратов интересно для решения задач геохимии и атмосферной химии [16–22]. Метансульфоновая кислота является продуктом окисления диметилсульфида кислородом воздуха, который, в свою очередь, представляет собой продукт жизнедеятельности фитопланктона [23]. Аэрозоли солей метансульфоновой кислоты участвуют в формировании облаков [18, 19]. Попадая с осадками на поверхность Земли, метансульфонаты разлагаются в почве под воздействием различных микроорганизмов [20]. Не так давно исследователи обнаружили [23] метансульфонаты и их гидраты в кер-

нах льда Антарктики, где в заметном количестве представлены метансульфонаты натрия, калия, кальция и магния. В этой связи актуальным является исследование фазовых равновесий в соответствующих водно-солевых системах, так как знание свойств ледяных кернов может быть применено при воссоздании климатических изменений и состава мирового океана в процессе формирования различных пород, т.е. для решения задач геотермобарометрии [24]. Первым этапом изучения фазовых равновесий является оценка диапазонов устойчивости индивидуальных кристаллических фаз, образующихся в системах, и определение температур и энтальпий фазовых переходов веществ.

Объектами настоящего исследования стали гидрат метансульфоната магния и безводные метансульфонаты магния и кальция. Цель работы – изучение термодинамических свойств указанных соединений. Для этого предстояло решить следующие задачи: синтезировать объекты исследования; идентифицировать полученные вещества; изучить термическую стабильность безводных и гидратированных соединений и определить параметры фазовых превращений. Основные методы исследования – термогравиметрия (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

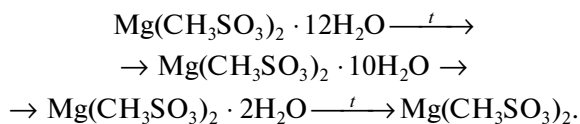
Из литературы известно, что метансульфонат кальция не образует гидратов [25], а метан-

Таблица 1. Чистота и происхождение реактивов, использованных в работе

Формула	Происхождение	Чистота, мас. %	Метод анализа
HSO_3CH_3	Alfa Aesar	98.0	Установлено поставщиком
$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Компонент-реактив	>99	Установлено поставщиком
CaCO_3	Компонент-реактив	>99	Установлено поставщиком
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Синтезирован в настоящей работе	—	ДСК
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Синтезирован в настоящей работе	99.9	Термогравиметрия, элементный анализ, комплексометрическое титрование
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	Синтезирован в настоящей работе	99.9	Термогравиметрия, комплексометрическое титрование
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	Синтезирован в настоящей работе	99.9	Термогравиметрия, элементный анализ, комплексометрическое титрование

сульфонат магния при комнатной температуре кристаллизуется из водных растворов в виде $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [26], а при температурах 80–90°C – в форме $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [25]. Достоверно установлена только структура $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [26, 27] и $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ [28]. $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{3}$ и имеет тригональную кристаллическую ячейку с параметрами $a = 9.27$, $b = 9.27$, $c = 21.13 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$; данные получены при температуре 110 К [26, 27]. Соединение $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ имеет пр. гр. $Pbca$, орторомбическую кристаллическую ячейку с параметрами $a = 17.235 \pm 0.016$, $b = 10.08 \pm 0.01$, $c = 9.17 \pm 0.01 \text{ \AA}$ [28].

В работе [25] изучено термическое поведение безводных метансульфонатов магния и кальция в динамической воздушной атмосфере (20 мл/мин) методом ТГА при скорости нагревания 20 град/мин. Температуры начала термического разложения составляют 476 и 474°C, массовая доля сухого остатка – 21.85 и 41.87 мас. % для магниевой и кальциевой солей соответственно. Сухой остаток после разложения солей был исследован методом рентгенофазового анализа. Показано, что он состоит из смеси оксида и сульфата соответствующего металла. В работе [26] представлена кривая ТГА для $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, полученная при скорости нагревания 5 град/мин. Дегидратация проходит в три этапа, ступени плохо разделены, однако авторы высказали предположение о том, что $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ разлагается по следующей схеме:



Информация о плавлении и других фазовых превращениях метансульфонатов кальция, магния и его гидратов в литературе отсутствует.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Для синтеза метансульфонатов магния и кальция использовали метансульфовую кислоту HSO_3CH_3 , смешанный оксид-карбонат магния $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и карбонат кальция CaCO_3 . Чистота и происхождение реактивов указаны в табл. 1. Вещества получали по следующей методике. К исходным твердым веществам добавляли небольшое количество дистиллированной воды, а затем при активном перемешивании медленно приливали метансульфовую кислоту в минимальном избытке; pH среды контролировали индикаторной бумагой. В ходе реакции активно выделялся углекислый газ, смесь разогревалась, поэтому во избежание ее вскипания реакционный сосуд помещали в ледяную баню. По окончании реакции смесь упаривали при температуре 60°C, затем оставляли при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы дважды перекристаллизовывали из воды и отфильтровывали на пористом фильтре под вакуумом, промывали спиртом и тщательно перетирали. Соли хранили в плотно закрытых тарах, предназначенных для химических реактивов.

Идентификацию полученных препаратов проводили методами элементного и термогравиметрического анализа, а также с помощью комплексометрического титрования с ЭДТА. Результаты исследований представлены в табл. 2–5.

Элементный анализ проводили на автоматическом СНН-анализаторе СЕ1106 (навеска образца 0.8–1.0 мг, температура сжигания 1050°C) в ИНЭОС РАН. В момент вспышки в кислороде пробы, которая находилась в оловянной капсуле, температура достигла 1800°C. Процесс сгорания происходил в потоке гелия как транспортного газа, его расход составлял 120 мл/мин. Время полного цикла анализа 10 мин. Разделение продуктов деструкции (азота, углекислоты и воды) происходило газохроматографически на ГХ-колонке при-

Таблица 2. Результаты элементного анализа метансульфонатов магния и кальция, мас. %

Расчет	Mg(CH ₃ SO ₃) ₂ · 2H ₂ O		Ca(CH ₃ SO ₃) ₂	
	ω(C)	ω(H)	ω(C)	ω(H)
Теория	9.59	4.00	10.43	2.61
Эксперимент	9.65	4.06	10.38	2.66

Таблица 3. Содержание кальция и магния в метансульфонатах по результатам комплексонометрического титрования, ω(M²⁺) – массовая доля катиона магния (кальция)

Вещество	ω(M ²⁺), мас. %	
	эксперимент	рассчитано по брутто-формуле
Mg(CH ₃ SO ₃) ₂	11.35 ± 0.02	11.34
Mg(CH ₃ SO ₃) ₂ · 2H ₂ O	9.79 ± 0.03	9.71
Ca(CH ₃ SO ₃) ₂	17.19 ± 0.07	17.43

бора в потоке гелия; детектор – катарометр. Расчет содержания С и Н производился автоматически с помощью программного обеспечения прибора. При расчете учитывались предварительно установленные по стандартным образцам калибровочные коэффициенты, результаты холостого опыта и величина навески. Ошибка метода составляла 0.5 мас. %. Результаты анализа представлены в табл. 2.

Титрование. Содержание кальция и магния в препаратах определяли методом комплексонометрического титрования 0.005 М раствором ЭДТА с индикатором эриохромовым черным Т по стандартной методике, описанной в [29]. Результаты анализа представлены в табл. 3.

Термогравиметрия. Термогравиметрический анализ выполняли на приборе Netzsch TG 209 F1. Измерения проводили в динамической атмосфере осушенного воздуха, скорость потока газа 40 мл/мин. Скорость нагревания составляла 10 град/мин. Калибровку прибора по температуре осуществляли по температурам плавления стандартных веществ с чистотой не менее 99.999%. В

качестве стандартов использовали серебро, алюминий, висмут, индий и олово. Систематическая погрешность потери массы, определенная по разложению моногидрата оксалата кальция, не превышала 1%. Температурный диапазон измерений 30–600°C. Перед измерениями вещества тщательно перетирали и помещали в тигли из корунда. Масса навесок составляла 10–20 мг. Взвешивание проводили на весах A&D GH-202 с точностью 2 × 10⁻⁵ г. Результаты анализа представлены в табл. 4 и 5.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Для изучения фазовых переходов индивидуальных кристаллических фаз и фазовых равновесий твердое вещество–жидкость использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения проводили на калориметре DSC 204 F1 Phoenix в атмосфере азота марки “ос. ч.” (поток газа через ячейку 40 мл/мин, поток защитного газа 70 мл/мин). Для охлаждения использовали автоматическую систему подачи жидкого азота. Калибровку прибора осуществляли по температуре и чувствительности в соответствии с ASTM E967 и E968. В качестве стандартов использовали циклогексан, ртуть, галлий, бензойную кислоту, воду, галлий, индий, олово, висмут, свинец, хлорид цезия и цинк; чистота стандартов составляла не менее 99.999%. Систематическая ошибка прибора после проведения калибровки составляла 0.1°C по температуре и 5% по теплоте. Исследования проводили в температурном диапазоне 150–60°C.

Вещества помещали в алюминиевый тигель (V = 56 мм³, D = 6 мм) с проколотой крышечкой или герметично закрытой в случае работы с жидким образцом. Масса навесок составляла 3–10 мг, точность определения массы 2 × 10⁻⁵ г. Твердые образцы тщательно перетирали и распределяли тонким ровным слоем по дну тигля. Жидкие образцы готовили в эппендорфах, а затем с помощью шприца переносили в тигель. Гетерогенные образцы готовили непосредственно в тигле при внесении твердого компонента и добавлении дистиллированной воды из шприца.

Для обработки результатов использовали программное обеспечение *Netzsch Proteus Analysis*. Температуры фазовых превращений первого рода

Таблица 4. Сравнение экспериментальных и литературных данных [25] по термическому разложению безводных метансульфонатов магния и кальция на воздухе в диапазоне температур 400–600°C. t_p – температура начала заметного разложения на кривой ТГА, Δm – потеря массы, мас. % в расчете на безводную соль

Вещество	t _p , °C		Δm, мас. %	
	настоящая работа	литературные данные [4]	настоящая работа	литературные данные [23]
Mg(CH ₃ SO ₃) ₂	440	476	24.74	21.85
Ca(CH ₃ SO ₃) ₂	450	474	43.98	41.87

Таблица 5. Результаты термогравиметрического анализа метансульфонатов магния и кальция на содержание воды

	Mg(CH ₃ SO ₃) ₂ · 2H ₂ O	Ca(CH ₃ SO ₃) ₂
	ω(H ₂ O), мас. %	
Рассчитано по брутто-формуле	14.40	0
Эксперимент	14.48	0

определяли как $t_{\text{начала}}$ (точка пересечения базовой линии, экстраполированной в область пика, и касательной, проведенной через точку перегиба на левом плече пика на кривой ДСК) в соответствии с ASTM E 794. Энтальпии фазовых превращений определяли по площадям соответствующих пиков на кривых ДСК (ASTM E 793). Количественной обработке подвергались только кривые ДСК, полученные в режиме нагревания.

В работе использовали две основные температурные программы ДСК:

первая (I) применялась для поиска и изучения фазовых переходов индивидуальных кристаллических веществ и представляла собой простое сканирование на скорости 10 град/мин; вторая (II) состояла из нескольких этапов и применялась при исследовании составов системы вода–метансульфонат магния:

- 1) нагревание со скоростью 5 град/мин до 75°C;
- 2) изотерма при 75°C, 5 мин;
- 3) охлаждение со скоростью 10 град/мин до –150°C;
- 4) нагревание со скоростью 10 град/мин до –15°C;
- 5) нагревание со скоростью 2 град/мин до 75°C.

После ДСК-экспериментов с жидкостями проводили контрольное взвешивание для проверки герметичности тигля.

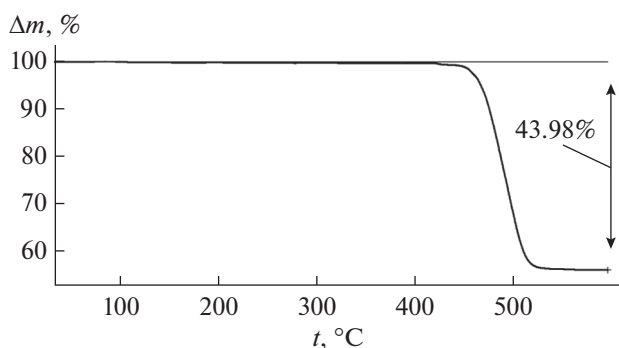


Рис. 1. ТГА метансульфоната кальция Ca(CH₃SO₃)₂.

ДСК-измерения при повышенном внешнем давлении 10⁷ Па проводили на приборе Netzsch DSC 204 HD, скорость нагревания составляла 10 град/мин, температурный диапазон съемки 25–450°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрический анализ солей. На рис. 1 представлена ТГА-кривая образца метансульфоната кальция, полученного по методике, описанной в экспериментальной части. Потеря массы фиксируется только при температурах выше 450°C. Сравнение экспериментальных и литературных данных [25] о термическом разложении метансульфоната кальция на воздухе дано в табл. 4, приведенные величины удовлетворительно согласуются между собой.

Полученные в ходе синтеза кристаллы магниевой соли метансульфоновой кислоты были охарактеризованы методом ТГА без предварительной пробоподготовки. Результаты эксперимента представлены на рис. 2 пунктирной линией. Видно, что процесс дегидратации начался еще до начала съемки на предшествующем ему изотермическом сегменте при 30°C. В связи с неустойчивостью данного соединения на воздухе не представляется возможным напрямую использовать его для анализа. Перетертые кристаллы были оставлены сушиться на несколько дней на воздухе, после чего провели термоаналитические измерения; полученная кривая ТГА представлена на рис. 2 сплошной линией. Содержание воды соответствует двухводному гидрату Mg(CH₃SO₃)₂ · 2H₂O (табл. 5). Характер разложения безводного метансульфоната магния Mg(CH₃SO₃)₂ согласуется с литературными данными (табл. 4). Поскольку безводный метансульфонат магния гигроскопичен на воздухе, все дальнейшие манипуляции проводили с его двухводным гидратом.

Плавнение Mg(CH₃SO₃)₂ · 12H₂O. Для термического анализа Mg(CH₃SO₃)₂ · 12H₂O его синтезировали непосредственно в приборе ДСК, смешав в тигле соответствующие количества дистиллированной воды и двухводного гидрата Mg(CH₃SO₃)₂ · 2H₂O (теоретическое содержание Mg(CH₃SO₃)₂ 50.2 мас. %). Смесь исследовали по температурной программе II, описанной в экспериментальной части. На кривой ДСК зафиксирован эндотермический эффект при 45.4°C, соответствующий плавлению образовавшегося двенадцативодного гидрата (рис. 3, табл. 6). Для установления типа плавления соединения было исследовано несколько составов системы вода–метансульфонат магния. Особое внимание уделялось области составов вблизи двенадцативодного гидрата. Для разбавленных растворов фиксировали пики ликвидуса и солидуса (–4.5°C, значение

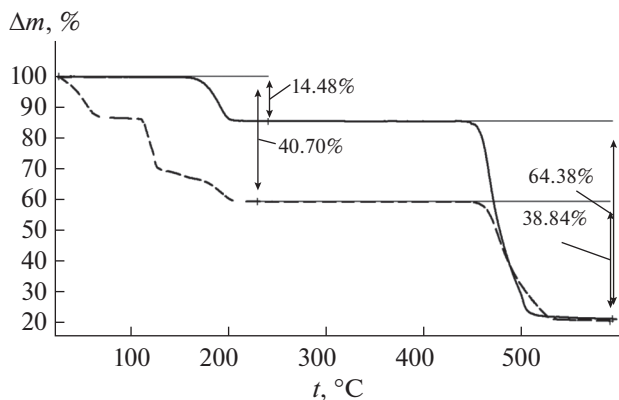


Рис. 2. ТГА гидратов метансульфоната магния $Mg(CH_3SO_3)_2$. Сплошная линия – $Mg(CH_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O$, штриховая – кристаллы, полученные при синтезе.

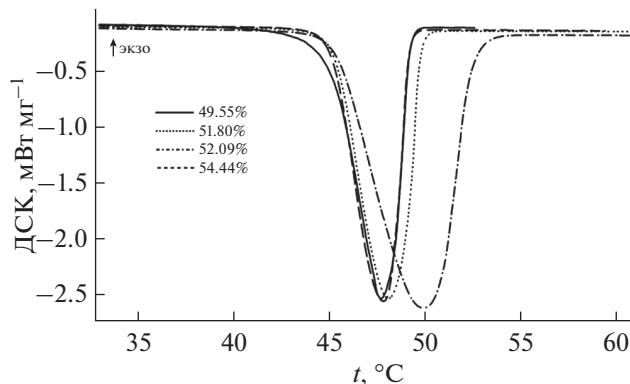


Рис. 3. Кривые ДСК для различных составов системы $H_2O-Mg(CH_3SO_3)_2$ в области плавления $Mg(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$.

находится в соответствии с данными [26] ($-5^\circ C$). Для состава, содержащего 49.55 мас. %, зафиксирован как солидус при $-4.5^\circ C$, так и плавление двенадцативодного гидрата при $45.4^\circ C$ (рис. 4). Для составов с большим содержанием соли фиксировались только пики плавления двенадцативодного гидрата. На основании проведенного анализа сделан вывод об инконгруэнтном характере плавления $Mg(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$. Кривые ДСК для исследованных составов схематично нанесены на фазовую диаграмму (рис. 4), а также изображены на рис. 3.

Фазовый переход $Mg(CH_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O$. При нагревании и охлаждении со скоростью 10 град/мин обнаружена воспроизводимая аномалия у $Mg(CH_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O$ с максимумом при $-119^\circ C$, которая отсутствует у безводной соли и двенадцативодного гидрата (рис. 5). Температурный гистерезис не наблюдается, пик имеет характерную

лямбда-форму. Для определения природы наблюдаемого процесса требуются дополнительные структурные исследования при пониженных температурах. При нагревании $Mg(CH_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в ячейке ДСК вплоть до температуры разложения ($115^\circ C$) при внешнем давлении 10^7 Па других фазовых превращений не обнаружено.

Фазовый переход $Ca(CH_3SO_3)_2$. У метансульфоната кальция на кривых ДСК обнаружена воспроизводимая при нагревании и охлаждении аномалия (рис. 6), имеющая температурный гистерезис $\sim 5^\circ C$ за счет переохлаждения высокотемпературной фазы при охлаждении. В связи с этим аномалия отнесена к фазовому переходу первого рода, температура и энтальпия которого представлены в табл. 7. При нагревании $Ca(CH_3SO_3)_2$ в ячейке ДСК вплоть до температуры разложения ($450^\circ C$) при внешнем давлении 10^7 Па других фазовых превращений не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термогравиметрии изучено термическое разложение на воздухе следующих соединений: $Mg(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$, $Mg(CH_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Mg(CH_3SO_3)_2$ и $Ca(CH_3SO_3)_2$. Показано, что $Mg(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ неустойчив на воздухе и с течением времени превращается в двухводный гидрат $Mg(CH_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O$, температура начала разложения которого составляет $115^\circ C$. Показано, что $Mg(CH_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Mg(CH_3SO_3)_2$ и $Ca(CH_3SO_3)_2$ разлагаются, не достигая плавления, не только при атмосферном давлении, но и при повышении внешнего давления до 10^7 Па.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружено, что $Mg(CH_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $Ca(CH_3SO_3)_2$ претерпевают фазовые превращения при -119 и $-62.7^\circ C$ соответственно. На кривых ДСК в области фазового превращения

Таблица 6. Температура инконгруэнтного плавления $Mg(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$, определенная по результатам ДСК-экспериментов смесей разных составов системы $H_2O-Mg(CH_3SO_3)_2$

Состав смеси, мас. % $Mg(CH_3SO_3)_2$	№ эксперимента	$t_{пл}, ^\circ C$
49.55	1	45.2
51.80	1	45.6
	2	45.5
	3	45.3
52.09	1	45.6
	2	45.3
	3	45.5
54.44	1	45.4
Среднее значение		45.4 ± 0.1

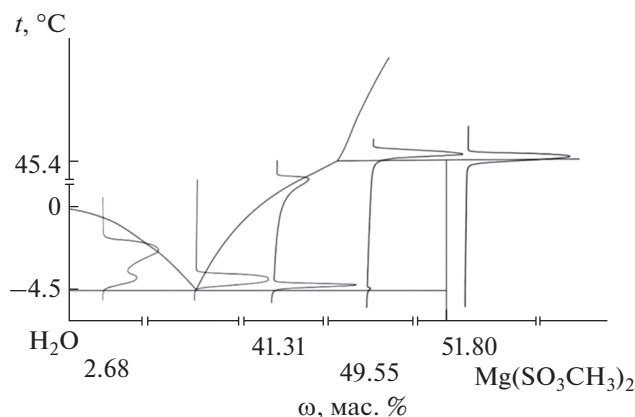


Рис. 4. Схематичное представление фрагмента фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ с наложенными на нее кривыми ДСК для составов, содержащих 2.68, 41.31, 49.55, 51.80 мас. % $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$.

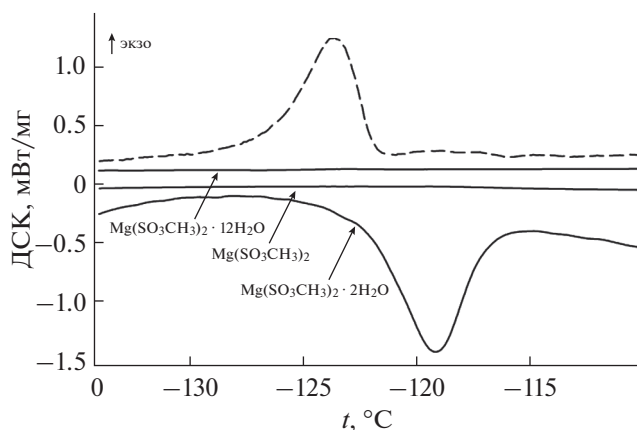


Рис. 5. Кривые ДСК при охлаждении (пунктирная линия) и нагревании (сплошные линии) для $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$.

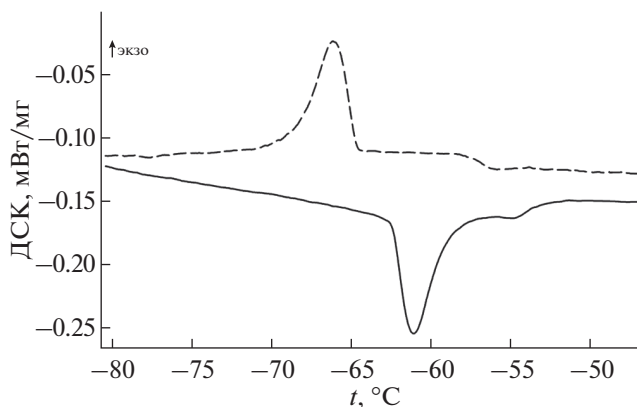


Рис. 6. Кривая ДСК при нагревании (сплошная линия) и охлаждении (пунктирная линия) метансульфоната кальция в области фазового перехода.

Таблица 7. Параметры фазового превращения $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$

$t_{\text{ф.п.}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{ф.п.}}, \text{кДж/моль}$
-62.7 ± 0.2	0.60 ± 0.01

$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ зафиксирован гистерезис при охлаждении и нагревании, в этой связи достоверно установлено, что фазовый переход относится к первому роду, определена его температура и энтальпия.

Разработана методика синтеза $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ непосредственно в приборе ДСК, температура плавления двенадцативодного гидрата $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ составила 45.4°C . Методом ДСК нескольких составов системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ установлено, что $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ плавится инконгруэнтно.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят центр исследований молекулярного состава ИНЭОС РАН за проведение элементного анализа, а также заведующего лабораторией термохимии МГУ им. М.В. Ломоносова д. х. н. А.А. Горюнокова за предоставленную возможность довести этот материал до публикации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на приборах ЦКП МГУ в рамках Программы развития МГУ при финансовой поддержке молодежного гранта РФФИ № 16-33-00958 “Структура, физико-химические свойства фаз и фазовые равновесия в системах на основе солей метансульфоновой кислоты с одно- и двухзарядными катионами” и частично в рамках темы “Химическая термодинамика” (АААА-А16-116061750195-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diaz-Urrutia C., Ott T. // Science. 2019. V. 363. P. 1326. <https://doi.org/10.1126/science.aav0177>
2. Kosova D.A., Navalayeu T.I., Maksimov A.I. et al. // Fluid Phase Equilib. 2017. V. 443. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.04.006>
3. Maxwell R.J., Silbert L.S., Russell J.R. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 9. P. 1515. <https://doi.org/10.1021/jo00429a005>
4. Wei C.H. // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1986. V. 42. № 12. P. 1839. <https://doi.org/10.1107/S0108270186090340>
5. Kokunov Yu.V., Kovalev V.V., Gorbunova Yu.E. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 2. P. 103. [Кокун

- нов Ю.В., Ковалев В.В., Горбунова Ю.Е. и др. // Ко-орд. химия. 2018. Т. 44. № 1. С. 14.]
<https://doi.org/10.1134/S1070328418020069>
6. *Finšgar M., Milošev I.* // *Corros. Sci.* 2010. V. 52. № 7. P. 2430.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.001>
 7. *Walsh F.C., de León C.P.* // *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 259. P. 676.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.010>
 8. *Tian Y., Meng X., Duan J.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 42. P. 13627.
<https://doi.org/10.1021/ie302015v>
 9. *Luong B.X., Petre A.L., Hoelderich W.F. et al.* // *J. Catal.* 2004. V. 226. № 2. P. 301.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.05.025>
 10. *Liu D., Wei Z., Shen Y. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. № 40. P. 20322.
<https://doi.org/10.1039/C5TA05497D>
 11. *Rackemann D.W., Bartley J.P., Doherty O.S.* // *Ind. Crops Prod.* 2014. V. 52. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.026>
 12. *Friščić T., Halasz I., Beldon P.J. et al.* // *Nat. Chem.* 2013. V. 5. № 1. P. 66.
<https://doi.org/10.1038/nchem.1505>
 13. *Calvin J.J., Asplund M., Akimbekov Z. et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2018. V. 116. P. 341.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.10.002>
 14. *Leung P.K., Ponce-de-León C., Low C.T.J. et al.* // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. № 11. P. 5174.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.095>
 15. *Nikiforidis G., Daoud W.A.* // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 141. P. 255.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.142>
 16. *Bzdek B.R., Ridge D.P., Johnston M.V.* // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2011. V. 116. P. 1.
<https://doi.org/10.1029/2010JD015217>
 17. *Kwong K.C., Chim M.M., Hoffmann E.H. et al.* // *ACS Earth Space Chem.* 2018. V. 2. № 9. P. 895.
<https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00072>
 18. *Saltzman E.S., Savoie D.L., Prospero J.M.* // *J. Atmos. Chem.* 1986. V. 4. № 2. P. 227.
<https://doi.org/10.1007/BF00052002>
 19. *Pszenny A.A.* // *J. Atmos. Chem.* 1992. V. 14. P. 273.
<https://doi.org/10.1007/BF00115239>
 20. *Kelly D.P., Murrell J.C.* // *Arch. Microbiol.* 1999. V. 172. № 6. P. 341.
<https://doi.org/10.1007/s002030050770>
 21. *Welch K.A., Mayewski P.A., Whitlow S.I.* // *Geophys. Res. Lett.* 1993. V. 20. № 6. P. 443.
<https://doi.org/10.1029/93GL00499>
 22. *Sakurai T., Ohno H., Genceli F.E. et al.* // *J. Glaciol.* 2010. V. 56. № 199. P. 837.
<https://doi.org/10.3189/002214310794457335>
 23. *Gernon M.D., Wu M., Buszta T. et al.* // *Green Chem.* 1999. V. 1. № 3. P. 127.
<https://doi.org/10.1039/A900157C>
 24. *Воронин Г.Ф.* Основы термодинамики. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. 192 с.
 25. *Wang M., Song Z.G., Jiang H. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. V. 98. № 3. P. 801.
<https://doi.org/10.1007/s10973-009-0119-z>
 26. *Guner F.E.G., Lutz M., Sakurai T. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2010. V. 10. № 10. P. 4327.
<https://doi.org/10.1021/cg100234e>
 27. *Güner F.E.G., Sakurai T., Hondoh T.* // *Eur. J. Mineral.* 2012. V. 25. № 1. P. 79.
<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2013/0025-2257>
 28. *Charbonnier F., Faure R., Loiseleur H.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1975. V. 8. № 6. P. 694.
<https://doi.org/10.1021/cg100234e>
 29. *Золотов Ю.А.* Основы аналитической химии. М.: Высш. школа, 2001. 432 с.