



Как видно из табл. 4, положительные значения энтальпии и энтропии позволяют предположить внутрисферный характер комплексообразования. В пользу этого говорит и величина $pK_2 = 5.39$ фталевой кислоты. Согласно [4], чем слабее кислота, тем больше вероятность образования внутрисферных комплексов. Авторам работы [5] спектроскопическое исследование фталата Eu также позволило сделать вывод о том, что в образующихся комплексах две молекулы воды аквакомплексообразователя замещаются на фталат-ион, т.е. комплексы внутрисферные, а сам фталат-ион является бидентатным лигандом. В нашем случае о бидентатном характере фталат-иона свидетельствуют высокие значения ΔS .

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.2+544.344.015.33]

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ФОРМИАТ КАЛИЯ – ВОДА

М.П. Смотров, Д.Г. Черкасов

Институт химии Саратовского государственного университета
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Разработана методика лабораторного синтеза формиата калия. Визуально-политермическим методом исследованы фазовые равновесия в смесях компонентов двойной системы формиат калия – вода в интервале от -70 до $+170^\circ\text{C}$. Впервые построена фазовая диаграмма указанной системы и определены координаты эвтектической точки. Установлено образование в этой системе инконгруэнтно плавящегося при -9.2°C кристаллогидрата состава $\text{KHC}\text{O}\text{O}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Состав выделенного кристаллогидрата установлен методом сухого остатка.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, политермическое исследование, двойная система, вода, формиат калия, растворимость, кристаллогидрат, эвтектика, перитектика.

Phase Diagram of the Binary System Potassium Formate – Water

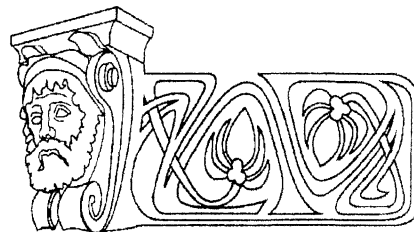
M.P. Smotrov, D.G. Cherkasov

A technique of laboratory synthesis of potassium formate has been developed. Phase equilibria in mixtures of the components of the binary system potassium formate – water in the range from -70 to $+170^\circ\text{C}$ were investigated by the visual-polythermal method. For the first time the phase diagram of the specified system has been constructed and the coordinates of an eutectic point has been established. The formation of a crystalline hydrate $\text{KHC}\text{O}\text{O}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ incongruous melting at -9.2°C was found in this system. The composition of this crystalline hydrate was estimated by dry residue.

Key words: phase diagram, polythermal research, binary system, water, potassium formate, solubility, crystallohydrate, eutectic, peritectic.

Библиографический список

1. Макушова Г.Н., Воронщикова Е.Е. Комплексообразование РЗЭ с о-фталевой кислотой в водных растворах // Изв. Сарат. ун-та. Новая сер. 2008. Сер. Химия. Биология. Экология. Т.8; вып.1. С.16–19.
2. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.; Л., 1964. 178 с.
3. Chaberek S., Martell A.E. Stability of Metal Chelates chmindiactic and chmindi propionic acids // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol.74, №20. P.5052–5056.
4. Choppin G.R. Thermodynamics of lanthanideorganic ligand complexes // J. Less-Common metals. 1985. №9. P.193–205.
5. Wang Z.M., Burgt L.J., Choppin G.R. Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with carboxylic acids // Inorg. Chim. Acta. 1999. Vol.293, iss.2. P.167.



Водные растворы формиата калия находят применение как восстановители в органическом синтезе [1], хладоносители, экологически чистые противогололедные реагенты [2]. Для их эффективного использования необходимо иметь достоверную информацию о фазовых равновесиях в двойной системе формиат калия – вода. Проведенный нами обзор литературы [1–3] по физико-химическим свойствам формиата калия показал, что его растворимость исследована в узком температурном интервале, координаты эвтектической точки не были установлены. Настоящая работа посвящена политермическому изучению фазовых равновесий в смесях компонентов двойной системы формиат калия – вода в интервале $-70\dots+170^\circ\text{C}$ с целью построения ее фазовой диаграммы.

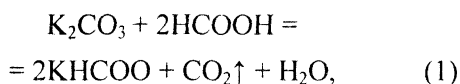
Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Воду получали на бидистилляторе DEM-20 «MERA-POLNA». Муравьиную кислоту квалификации «ч.» и безводный кар-



бонат калия квалификации «х.ч.» использовали без предварительной очистки.

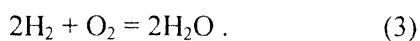
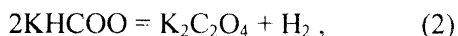
На основе существующей методики лабораторного синтеза формиата натрия [4] нами был разработан способ синтеза формиата калия. Муравьиную кислоту разбавляли 1 : 1 водой, затем небольшими порциями добавляли карбонат калия, взятый в эквимольном соотношении. После прохождения реакции, описываемой уравнением



полученный раствор разбавляли бидистиллированной водой несколько раз и упаривали для удаления следов кислоты. Затем раствор упаривали до образования пленки кристаллов и охлаждали. Соль досушивали до постоянной массы в вакуумном шкафу при 115°C над оксидом фосфора (V).

Полученный препарат соли идентифицировали методами термического и рентгенофазового анализов. Термогравиметрическую кривую снимали на дериватографе Paulik-Paulik-Erdey OD-102 со скоростью нагрева 10 град/мин с постоянным сопротивлением цепи ДТА – 1/5 и ДТГ – 1/10 в кварцевом тигле. Навеска образца составляла 200 мг, цена деления весовой шкалы 2 мг, эталон – оксид алюминия. Абсолютная погрешность определения температуры составляла ±5°C. Полученная термогравиметрическая кривая представлена на рис. 1.

На кривой ДТА зафиксированы два эндотермических эффекта, не связанные с потерей массы, и один экзотермический, сопровождающийся изменением массы образца. Первый эндотермический эффект осуществляется при 170°C, что хорошо согласуется со справочными данными по температуре плавления соли (167,5°C [1]). По литературным данным [5] в интервале от 250 до 360°C формиат калия разлагается с образованием оксалата калия, выделяется и сгорает водород:



В интервале 440–470°C [5] происходит разложение оксалата калия, наблюдается

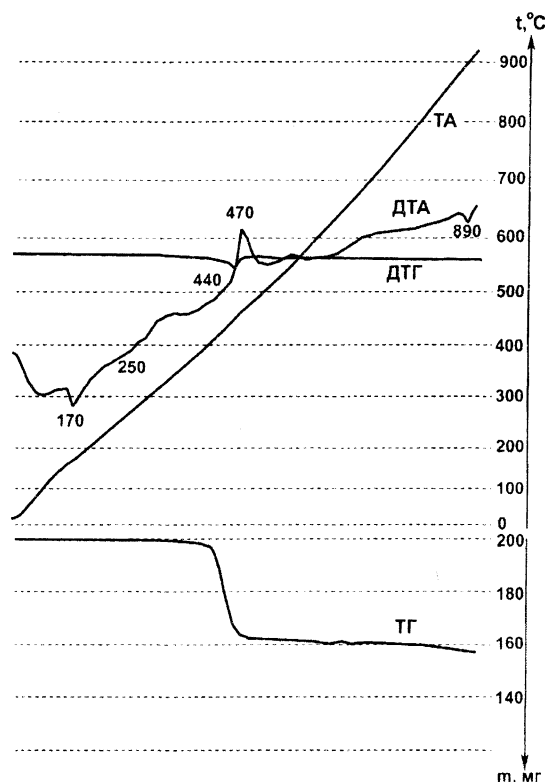
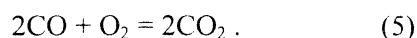
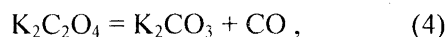


Рис. 1. Термогравиметрическая кривая формиата калия

уменьшение массы образца и сгорание образующегося оксида углерода (II):



Последний эндотермический эффект при 890°C связан с плавлением карбоната калия (891°C [1]).

Рентгенограмму снимали на дифрактометре ДРОН-2, CuK α -излучение. Образец в сухой атмосфере бокса помещали в кварцевую кювету и защищали от влаги воздуха тонкой полиэтиленовой пленкой. При обработке рентгенограммы учитывали фоновый спектр пленки. Определение значений межплоскостных расстояний проводили по данным международной картотеки ASTM. Полученные результаты свидетельствовали о том, что образец соли представлял собой индивидуальный формиат калия.

Подготовленный к работе препарат соли хранили над прокаленным CaCl₂ в эксикаторе, защищенном от прямого воздействия световых лучей.



Политермическое исследование фазовых равновесий в двойной системе *формиат калия – вода* проводили визуально-политермическим методом [6]. Методика эксперимента заключалась в следующем. Смеси двух компонентов, взвешивая на аналитических весах, готовили в ампулах из термостойкого стекла объемом 6 мл. Ампулы со смесями запаивали и поочередно помещали в термостатируемый химический стакан объемом 800 мл. В качестве теплоносителя в интервале температур 5–90°C применяли бидистиллированную воду, в интервале 90–170°C – глицерин. При температурах от 5 до –70°C определение температур фазовых переходов проводили в жидкостном низкотемпературном термостате «Крио-вист-Т-05», снабженном прозрачным окошком для визуальных наблюдений. Вблизи значения температуры фазового перехода нагревание и охлаждение теплоносителя осуществляли с малой скоростью. Температуры фазовых переходов определяли при последовательном нагревании каждой смеси и периодическом встряхивании ампулы, отмечая визуально исчезновение последнего кристалла твердой фазы. Каждое значение температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений и характеризовалось погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Признаком установления равновесия в гетерогенной смеси была воспроизводимость результатов измерений температуры фазового перехода. Температуру измеряли с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ калиброванными десятичными ртутными термометрами с диапазонами $-30\dots+20$, $0\dots+50$, $50\dots100$, $100\dots150$ и $150\dots200^\circ\text{C}$ и электронным термометром термостата «Крио-вист-Т-05» в интервале от -75 до -30°C . Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была ± 0.5 – 1.0% .

Состав кристаллогидрата определяли по сухому остатку. После установления равновесия твердую фазу отделяли от жидкой фазы на охлаждаемом фильтре Шотта №4 при умеренном вакуумировании. Содержание безводной соли определяли в образце гравиметрически после прокаливания при 130°C и рассчитывали состав кристаллогидрата.

Фазовые равновесия были исследованы в 26 смесях компонентов двойной системы *формиат калия – вода*. Между водой и солью обнаружено образование инконгруэнтно плавящегося при -9.2°C кристаллогидрата состава $\text{KHC00}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Этот кристаллогидрат в литературе не описан и его состав впервые установлен нами.

Была построена фазовая диаграмма двойной системы *формиат калия–вода* (рис. 2).

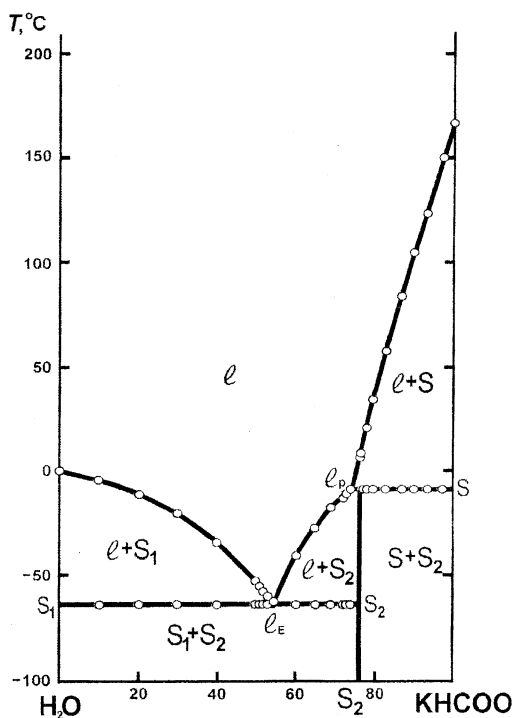


Рис. 2. Фазовая диаграмма двойной системы формиат калия – вода (S_2 – $\text{KHC00}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$)

Диаграмма характеризуется наличием двух трехфазных неинвариантных равновесий. При температуре -9.2°C в системе осуществляется трехфазное равновесие перитектического типа, твердыми фазами которого являются индивидуальная соль S и кристаллогидрат S_2 . При более высоких температурах на диаграмме существует поле насыщенных растворов $l + S$, отделенное плавной линией от поля гомогенных растворов l . Эта линия заканчивается на оси ординат при температуре плавления формиата калия (167.3°C). Содержание соли в жидкой фазе перитектического равновесия равно 74.3 мас.%. При температуре -64.4°C в системе осуществляется второе трехфазное неинвариантное рав-



новесие эвтектического типа, твердыми фазами которого являются лед S_1 и кристаллогидрат формиата калия S_2 . Содержание соли в эвтектической смеси (l_E) составляет 54.1 мас.%. При более высокой температуре диаграмма характеризуется наличием двух полей растворов, насыщенных относительно льда $l + S_1$ и кристаллогидрата $l + S_2$ (см. рис. 2). Составы жидких фаз эвтектики и перитектики определяли экстраполяцией ветвей линии растворимости до взаимного пересечения. Отметим, что кристаллогидрат и соль имеют положительные температурные коэффициенты растворимости. Данные по растворимости компонентов представлены в таблице.

Растворимость компонентов двойной системы формиат калия – вода

$T, ^\circ\text{C}$	КНСОО, мас.%	Состав равновесной твердой фазы
0.0	0.00	Лед
-4.4	10.10	-//-
-10.9	19.99	-//-
-20.4	30.02	-//-
-34.3	40.00	-//-
-52.7	49.68	-//-
-55.7	50.96	-//-
-58.2	52.02	-//-
-58.7	52.34	-//-
-59.9	53.06	-//-
-64.4	54.1	Лед + КНСОО·1.5H ₂ O
-62.7	54.50	КНСОО·1.5H ₂ O
-40.9	60.06	-//-
-27.5	64.86	-//-
-17.3	68.77	-//-
-12.9	71.94	-//-
-10.5	73.14	-//-
-9.7	73.89	-//-
-9.2	74.3	КНСОО·1.5H ₂ O + КНСОО

Окончание таблицы

$T, ^\circ\text{C}$	КНСОО, мас.%	Состав равновесной твердой фазы
6.4	76.01	КНСОО
8.5	76.41	-//-
21.1	77.97	-//-
31.5	79.28	-//-
57.5	82.72	-//-
83.7	86.59	-//-
105.2	89.87	-//-
123.7	93.28	-//-
150.8	97.43	-//-
167.3	100.00	-//-

Анализ полученной диаграммы показывает, что формиат калия и его водные растворы (50–75 мас.% соли) обладают высокими антиобледенительными характеристиками. Даже при достаточно низких температурах (вплоть до -50°C) формиат калия может удалять лед, вызывая его плавление, с различных поверхностей.

Библиографический список

1. Химический энциклопедический словарь / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М., 1983. 792 с.
2. <http://www.antiled.biz>
3. Справочник по растворимости: Бинарные системы / Под ред. В.В. Кафарова. М.: Л., 1961. Т.1, кн.1. 860 с.
4. Соколов Н.М. Взаимодействие натриевых солей карбоновых кислот в расплавах // Журн. общ. химии. 1954. Т.24. №9. С.1581–1593.
5. Shishido Sunsuke, Masuda Yoshio. Термическое разложение формиатов щелочных металлов // J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem. 1976. №1. P.66–70 (цит. по РЖХ. 1976. 15Б910).
6. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М., 1976. 504 с.