

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8 : 541.11/12

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМАХ  
 $K_2C_4H_2O_4 - H_2C_4H_2O_4 - H_2O$  И  $CaC_4H_2O_4 - H_2C_4H_2O_4 - H_2O$  ПРИ 25°C

Г. О. ГРИГОРЯН, М. С. МОВСЕСЯН и Д. И. АЛУМЯН

Институт общей и неорганической химии  
 АН Армянской ССР, Ереван.

Поступило 9 XII 1980

Исследована растворимость в системах  $K_2C_4H_2O_4 - H_2C_4H_2O_4 - H_2O$  и  $CaC_4H_2O_4 - H_2C_4H_2O_4 - H_2O$  при 25°C.

Установлено, что в системе  $K_2C_4H_2O_4 - H_2C_4H_2O_4 - H_2O$  кристаллизуются  $K_2C_4H_2O_4 \cdot 3H_2O$ ;  $KHC_4H_2O_4 \cdot H_2C_4H_2O_4$ ;  $H_2C_4H_2O_4$ , а в системе  $CaC_4H_2O_4 - H_2C_4H_2O_4 - H_2O$  —  $CaC_4H_2O_4$ ;  $Ca(HC_4H_2O_4)_2$ ;  $H_2C_4H_2O_4$ .

Рис. 4, табл. 4, библиограф. ссылок 4.

В работе [1] было установлено, что при автоклавном гидротермальном способе получения высокопрочного гипса  $\alpha$ -модификации сульфата кальция из дигидрата растворимые соли малеиновой кислоты (малеинат калия или кальция и др.) являются регуляторами процесса кристаллизации.

В данной работе приводятся результаты по растворимости в системах  $K_2C_4H_2O_4 - H_2C_4H_2O_4 - H_2O$ ;  $CaC_4H_2O_4 - H_2C_4H_2O_4 - H_2O$ , которые отсутствуют в литературе [2].

Экспериментальная часть

Опыты проводились в гидротермальных бомбах из фторопласта емкостью 130 мл, укрепленных на специально вращающемся устройстве (7 об/мин) и помещенных в воздушный термостат, снабженный контактным термометром. Температура  $25 \pm 0,5^\circ$  поддерживалась нагреванием, а при необходимости — охлаждением водой через змеевик.

Растворы, насыщенные солями малеината кальция и калия, термостатировались при наличии в них избытка твердой фазы и непрерывно перемешивались. В качестве исходных материалов были использованы соли малеиновой кислоты (калия, кальция), синтезированные нами из малеиновой кислоты марки «ч.д.а.» и гидроокиси соответствующего эле-

мента марки «х. ч.». После достижения равновесия содержимое бомб фильтровали через фильтровальную бумагу (синяя лента). Отбор проб проводили с помощью пипетки, предварительно термостатированной при 25°. Растворимость в системах исследовали методом добавления одного компонента к насыщенному раствору другого. Состав твердых фаз определяли методом «остатков».

В отобранных пробах определяли CaO, K<sub>2</sub>O и малеиновую кислоту. CaO определяли объемным методом [3], K<sub>2</sub>O—пламенной фотометрией [4], малеиновая кислота—титрованием NaOH в присутствии фенолфталеина.

*Растворимость в системе K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O.* Для определения равновесия в данной системе при 25° была изучена растворимость малеината калия в зависимости от времени, а также степень его осаждения из пересыщенных растворов (табл. 1).

Как видно из табл. 1, равновесная растворимость K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при 25° достигается выдержкой в течение 7 сут.

Таблица 1

Зависимость растворимости малеината калия от времени при 25°

Время выдержки, сут	При осаждении из пересыщенных растворов		При растворении малеината калия	
	концентрация малеината калия, г/л	удельный вес, г/см <sup>3</sup>	концентрация малеината калия, г/л	удельный вес, г/см <sup>3</sup>
0,25	480,0	1,201	—	—
0,41	446,2	1,188	—	—
2,0	—	—	211,7	1,149
3,0	339,5	1,162	—	—
5,0	—	—	211,8	—
7,0	—	—	227,9	—
25,0	227,9	1,156	227,9	1,157
28,0	—	—	227,9	1,157
35,0	—	—	227,9	1,157

Результаты экспериментальных данных по растворимости в системе K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Как видно из рис. 1, при 25° изотерма делит диаграмму на 3 области, соответствующие кристаллизации K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (MNE<sub>1</sub>), KHC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (E<sub>1</sub>LE<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (E<sub>2</sub>HK), а в эвтонических точках (E<sub>1</sub>) осаждаются совместно K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O и KHC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и (E<sub>2</sub>)—KHC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Микроскопические исследования показали, что кристаллы KHC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—удлиненно-призматические, тетрагональной сингонии (рис. 2). Удлинение кристалла положительное (e = +) N<sub>g</sub> || C. Спайность совершенная. Показатели преломления N<sub>g</sub> = 1,701, N<sub>p</sub> = 1,457, N<sub>g</sub> — N<sub>p</sub> = 0,244.

Растворимость в системе  $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$ . Для определения времени, при котором система достигает равновесия, изучалась растворимость малеината кальция в воде при  $25^\circ$  и определялся удельный вес фильтрата (табл. 3).

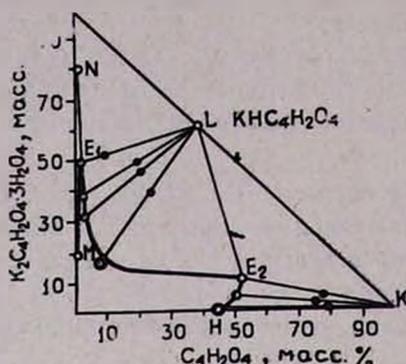


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$ .

Таблица 2  
Данные растворимости в системе  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Жидкая фаза, масс. %			Остаток, масс. %			Твердая фаза
$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	
19,7	—	80,3	—	—	—	$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
49,43	0,755	—	50,3	9,78	39,88	$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \text{KHC}_4\text{H}_2\text{O}_4$
38,09	1,23	60,68	49,50	19,00	31,5	.
31,8	1,96	66,24	47,5	19,7	32,8	.
17,1	8,31	74,59	43,64	27,42	28,94	.
17,0	8,54	74,46	41,00	22,82	36,18	.
10,9	51,8	37,3	5,78	74,01	20,21	.
5,1	53,4	41,5	3,3	72,1	24,6	$\text{KHC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
0,28	44,6	55,12	2,23	79,33	18,41	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
—	45,0	55	—	—	—	.

Равновесная растворимость малеината кальция при  $25^\circ$  устанавливается через 28 сут. и составляет 22,14 г/л, уд. вес равновесного раствора—1,023 г/см<sup>3</sup>.

Результаты экспериментальных данных по растворимости в системе  $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$  приведены в табл. 4 и изображены на треугольной диаграмме (рис. 3),

Из рис. 3 видно, что изотерма системы делит диаграмму на 3 области, соответствующие кристаллизации малеиновой кислоты ( $MNE_1$ ),  $\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$  ( $E_1PE_2$ ) и  $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$  ( $QE_2K$ ), а в точках  $E_1$ ,  $E_2$  кристаллизуются совместно  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$  ( $E_1$ ) и  $\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2 + \text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$  ( $E_2$ ).

Таблица 3

Растворимость маленната кальция в воде и удельный вес полученных растворов

Продолжительность, сут	1	2	20	23	28	31	35
Маленнат кальция, г/л	18,29	18,29	21,17	21,66	22,14	22,14	22,14
Удельный вес фильтрата, г/см <sup>3</sup>	—	—	—	1,012	1,0129	1,023	1,023

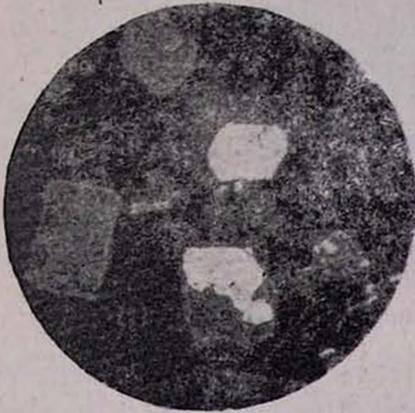
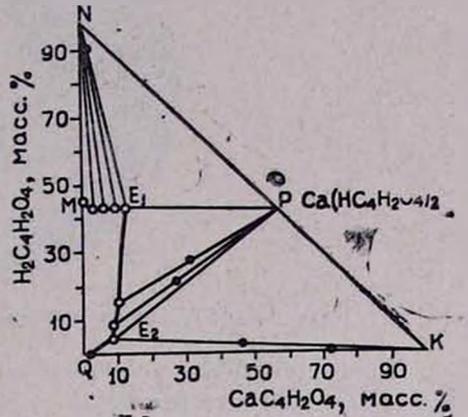
Рис. 2. Микрофотография маленната калия  $\times 212$ .Рис. 3. Диаграмма растворимости в системе  $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ .

Таблица 4

Данные растворимости в системе маленнат кальция—маленная кислота—вода при 25°

Жидкая фаза, масс. %			Твердая фаза, масс. %			Донная фаза
$\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{O}$ по разности	
2,21	—	97,79	72,65	—	27,35	$\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$
8,89	4,47	86,37	45,50	3,60	50,90	$\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$
8,98	6,07	84,87	27,00	20,65	52,35	.
7,77	15,03	77,20	31,31	27,25	41,44	.
12,34	43,01	44,65	0,76	91,39	7,39	$\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
9,14	43,38	47,48	1,08	84,76	14,16	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
6,32	43,70	49,98	0,78	87,39	11,83	.
3,31	43,70	52,99	1,20	88,82	10,00	.
—	45,20	54,80	—	81,85	18,15	.

Кристаллооптические исследования показывают, что  $\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$  кристаллизуется в гексагональной сингонии, коротко-призматической и пластинчатой формы (рис. 4). Удлинение положительное ( $e = +$ ),  $N_z \parallel C$ , спайность отсутствует, наблюдается плеохроизм от бесцветного до слабо-желтого. Поверхность шагреневая, показатели преломления

$N_x = 1,655$ ;  $N_p = 3,591$ ;  $N_x - N_p = 0,064$ . Кристаллы  $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$  имеют тонкоиглочатую форму, спайность совершенная. Удлинение положительное ( $e = +$ ),  $N_x \parallel C$ , показатели преломления  $N_x = 1,630$ ;  $N_p = 1,534$ ;  $N_m = 1,534$ ;  $N_x - N_p = 0,096$ .



Рис. 4. Микрофотография малеината кальция  $\times 212$ .

Таким образом, установлено, что при  $25^\circ$  в системе  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$  кристаллизуются  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KHC}_4\text{H}_2\text{O}_4$  и  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , а в системе  $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ .

$\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$  եւ  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$   
 ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ ԼՈՒՄԵԼԻՒՄԻՔՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՅՑՈՒՆԸ  $25^\circ\text{C}$ -ՈՒՄ

Գ. Ղ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ Ե Զ. Ի. ԱԼՈՒՄԻԱՆ

Իզոթերմիկ լուծելիության մեթոդով  $23^\circ\text{C}$ -ում ուսումնասիրված են համակարգերը:

Հաստատված է, որ  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$  համակարգում բյուրեղանում են  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KHC}_4\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , իսկ  $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$  համակարգում՝  $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$  և  $\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$  աղերը:

Ուսումնասիրված համակարգերում կրկնակի աղեր չեն առաջանում:

#### SOLUBILITY STUDIES IN THE SYSTEMS

$\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$

G. O. GRIGORIAN, M. S. MOVSISSIAN and J. I. ALUMIAN

The title systems have been studied by an isothermic solubility method at  $25^\circ\text{C}$ . It has been established that in the system  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$  the salts  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KHC}_4\text{H}_2\text{O}_4$  and  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$  are crystallized, while in that of  $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$  the salts  $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$  and  $\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$ . No double salts are formed in the systems under investigation.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, К. А. Асланян, Авт. свид. СССР № 695983, Бюлл. изобр. № 41, 1979.
2. Handbook of Chemistry physics. Chemical Rubber publishing co, Cleveland, Ohio, 1955, p. 568.
3. А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 103.
4. Н. С. Полуэктова, Методы анализа фотометрии пламени, 2-е изд. перераб. и доп., Изд. «Химия», М., 1967, стр. 307.