

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.9

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ НИТРАТ ИЛИ ХЛОРИД  
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНОГО МЕТАЛЛА–ФОРМИАТ НАТРИЯ–ВОДА

© 2022 г. А. М. Елохов<sup>a, b, \*</sup>, О. С. Кудряшова<sup>b, c</sup>, Л. М. Лукманова<sup>a</sup>, А. А. Овсянникова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия

<sup>b</sup>Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета,  
ул. Генкеля, 4, Пермь, 614990 Россия

<sup>c</sup>Пермский государственный аграрно-технологический университет им. академика Д.Н. Прянишникова,  
ул. Петропавловская, 23, Пермь, 614990 Россия

\*e-mail: oskudr55@gmail.com

Поступила в редакцию 22.03.2022 г.

После доработки 20.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Исследованы фазовые равновесия в системах  $MAp_2-NaHCOO-H_2O$  при 25°C, где  $M = Mg, Sr, Ba$ ;

$Ap = Cl^-$  или  $NO_3^-$ , и показана принципиальная возможность конверсионного получения формиатов щелочноземельных металлов из хлоридов или нитратов щелочноземельных металлов и формиата натрия. Во всех системах помимо областей кристаллизации исходных солей присутствует область кристаллизации формиата щелочноземельного металла, это свидетельствует о том, что системы  $MAp_2-NaHCOO-H_2O$  являются нестабильными диагоналями четверных взаимных систем  $Na^+, M^{2+}||HCOO^-, Ap^- - H_2O$ . Установлено, что формиаты магния и стронция, хлорид бария кристаллизуются в виде дигидратов, формиаты бария и натрия, нитраты стронция и бария – в виде безводных солей. Хлориды магния и стронция, нитрат магния присутствуют в равновесной твердой фазе в виде гексагидратов.

**Ключевые слова:** формиаты щелочноземельных металлов и натрия, поликомпонентные водно-солевые системы, конверсия солей

**DOI:** 10.31857/S0044457X2210035X

ВВЕДЕНИЕ

Формиаты металлов широко используются в различных отраслях промышленности. Формиаты натрия и калия являются компонентами антигололедных реагентов и хладоносителей на основе органических солей [1–4]. Формиат кальция широко применяется в строительстве (противоморозные и ингибирующие добавки в бетонных и железобетонных изделиях [5–8], производство отделочных материалов [9, 10], изготовление мелкозернистого бетона [11]); кожевенной промышленности в преддубильных операциях [12]; текстильном производстве при окрашивании тканей, в целлюлозно-бумажном производстве при печати обоев [13]; при производстве сверхпроводников [14]. Он используется в пищевой промышленности в качестве консерванта [15] и заменитель соли [13], в косметологии для предотвращения порчи косметических средств [16], как антикоррозийная добавка к дезинфицирующим средствам для воды [17]. В ветеринарии формиат

кальция входит в состав композиций для профилактики и лечения дефицита кальция, для эффективного связывания фосфора и предотвращения его всасывания в кишечнике [18]. В сельском хозяйстве соль применяется как удобрение [19], активный компонент композиции для профилактики и лечения бактериального ожога плодовых растений и древесины [20], в качестве пропитывающего агента для защиты древесины от грибов и насекомых [21].

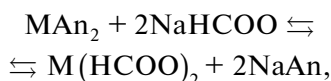
Формиаты бария и стронция используются как исходные компоненты в производстве высокотемпературных сверхпроводников, конденсаторных материалов, специальной керамики [22]. Формиаты переходных и редкоземельных металлов применяются в технологии высокотемпературных сверхпроводников, высокодисперсных и наноразмерных оксидов, катализаторов гидрирования и окисления органических веществ [23, 24].

Традиционным способом получения формиатов металлов является взаимодействие муравьи-

ной кислоты или ее эфиров с оксидами, гидроксидами или карбонатами металлов. Подобные методы прямого синтеза имеют ряд недостатков. Так, они требуют использования высоких температур и давления, наблюдается высокая скорость коррозии оборудования вследствие применения кислот, низкий выход продукта или его недостаточная чистота, а также в большинстве случаев упаривание раствора с целью получения кристаллического продукта [25, 26].

Конверсионные методы получения формиатов являются приемлемой альтернативой методам прямого синтеза и характеризуются рядом преимуществ, а именно: практически полным отсутствием отходов производства, возможностью осуществления процесса при невысоких температурах и атмосферном давлении и максимальным использованием сырья [27, 28]. Конверсионным методом могут перерабатываться не только кристаллические соли, но и их растворы, образующиеся в различных технологических процессах, например формиат натрия, который является побочным продуктом производства пентаэритрита и хлороформа.

Конверсионное получение формиатов щелочноземельных металлов возможно по реакции:



где M = Mg, Ca, Sr, Ba; An = Cl<sup>-</sup> или NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ранее на основании фазовых диаграмм четырехкомпонентных взаимных систем Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>||Cl<sup>-</sup>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), HCOO<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O разработан способ получения формиата кальция [29–31], поэтому представляет интерес возможность конверсионного получения формиатов других щелочноземельных металлов из формиата натрия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие соли: технический формиат натрия, который предварительно очищали двукратной перекристаллизацией с последующим высушиванием при 105°C до постоянной массы; хлориды и нитраты щелочноземельных металлов квалификации “ч. д. а.”: гексагидраты хлорида магния, стронция, нитрата магния; дигидрат хлорида бария; тетрагидрат нитрата стронция; безводный нитрат бария.

Для получения сопоставимого экспериментального материала растворимость в водно-солевых системах изучали изотермическим методом сечений [32]. Его сутью заключается в определении при заданной температуре какого-либо легко измеримого физического свойства жидкой фазы смесей-навесок, приготовленных из компонентов системы. Эти смеси должны находиться в

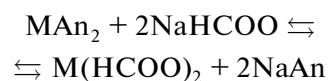
некотором сечении треугольника состава. В качестве физического свойства жидкой фазы использовали показатель преломления, измерение которого является простым и позволяет получать результаты с высокой точностью. После проведения измерений строится график функциональной зависимости, связывающий между собой показатель преломления и содержание одного из компонентов системы. Каждому виду равновесия на графике соответствует определенная функциональная линия. Точки пересечения линий указывают на состав системы, отвечающий границе полей с разным фазовым состоянием.

Эксперимент проводили следующим образом. Герметично закрытые пробирки со смесями-навесками (по 5.0000 г при точности взвешивания на аналитических весах ±0.0002 г) термостатировали при 25 ± 0.2°C до установления равновесия, которое подтверждалось постоянством показателя преломления жидкой фазы во времени. Отсчет значений показателя преломления с точностью ±0.0005 производили для двух-трех проб одного раствора, а принятое значение было средним арифметическим результатов всех проведенных измерений.

Состав кристаллизующихся твердых фаз подтвержден термогравиметрическим анализом, выполненным на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 (Netzsch).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Теоретически возможность протекания реакции



в сторону образования формиата щелочноземельного металла можно установить путем расчета произведения растворимости взаимных пар солей [27]. Если при заданной температуре произведение растворимости одной из пар солей больше, чем другой, то эти пары будут находиться в состоянии неустойчивого равновесия по отношению друг к другу. Одна пара солей при этом переходит из осадка в раствор, превращаясь во вторую пару солей.

Для расчета произведений растворимости при 0, 25, 50 и 75°C использовали справочные данные [33, 34]. Из табл. 1 видно, что в целом произведение растворимости пар солей с формиатом натрия больше, чем пар с формиатами щелочноземельных металлов при всех температурах. Исключением является система с нитратом бария, в которой, исходя из теоретического расчета, конверсионное получение формиата бария из нитрата бария и формиата натрия невозможно. Однако расчет произведения растворимости солей не

**Таблица 1.** Произведения растворимости взаимных пар солей, моль/1000 г воды

Соли	Температура, °С			
	0	25	50	75
$[\text{NaHCOO}]^4 \cdot [\text{MgCl}_2]^3$	$2.94 \times 10^5$	$9.96 \times 10^6$	$1.93 \times 10^7$	$4.61 \times 10^7$
$[\text{Mg}(\text{HCOO})_2]^3 \cdot [\text{NaCl}]^2$	<b>70.3*</b>	<b>81.9</b>	<b><math>1.28 \times 10^2</math></b>	<b><math>2.26 \times 10^2</math></b>
$[\text{NaHCOO}]^4 \cdot [\text{SrCl}_2]^3$	$3.53 \times 10^4$	$2.02 \times 10^6$	$7.62 \times 10^6$	$2.44 \times 10^7$
$[\text{Sr}(\text{HCOO})_2]^3 \cdot [\text{NaCl}]^2$	<b>4.97</b>	<b>23.6</b>	<b>66.2</b>	<b><math>2.23 \times 10^2</math></b>
$[\text{NaHCOO}]^4 \cdot [\text{BaCl}_2]^3$	$6.04 \times 10^3$	$2.63 \times 10^5$	$7.47 \times 10^5$	$2.13 \times 10^6$
$[\text{Ba}(\text{HCOO})_2]^3 \cdot [\text{NaCl}]^2$	<b>96.7</b>	<b>96.7</b>	<b><math>1.63 \times 10^2</math></b>	<b><math>2.83 \times 10^2</math></b>
$[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]^3 \cdot [\text{NaHCOO}]^4$	$1.31 \times 10^5$	$5.55 \times 10^6$	$1.50 \times 10^7$	$4.54 \times 10^7$
$[\text{Mg}(\text{HCOO})_2]^3 \cdot [\text{NaNO}_3]^4$	<b><math>1.03 \times 10^4</math></b>	<b><math>2.89 \times 10^4</math></b>	<b><math>1.03 \times 10^5</math></b>	<b><math>4.09 \times 10^5</math></b>
$[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]^3 \cdot [\text{NaHCOO}]^4$	$1.10 \times 10^4$	$2.47 \times 10^6$	$6.66 \times 10^6$	$1.35 \times 10^7$
$[\text{Sr}(\text{HCOO})_2]^3 \cdot [\text{NaNO}_3]^4$	<b><math>7.28 \times 10^2</math></b>	<b><math>6.53 \times 10^3</math></b>	<b><math>5.30 \times 10^4</math></b>	<b><math>4.05 \times 10^5</math></b>
$[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]^3 \cdot [\text{NaHCOO}]^4$	<b><math>1.18 \times 10^1</math></b>	<b><math>2.81 \times 10^3</math></b>	<b><math>2.27 \times 10^4</math></b>	<b><math>1.31 \times 10^5</math></b>
$[\text{Ba}(\text{HCOO})_2]^3 \cdot [\text{NaNO}_3]^4$	$8.57 \times 10^3$	$3.41 \times 10^4$	$1.30 \times 10^5$	$5.14 \times 10^5$

\* Выделено произведение растворимости стабильной пары солей.

всегда дает окончательный ответ о возможности протекания процесса конверсии в нужном направлении. Его следует подтвердить или опровергнуть на основании фазовой диаграммы тройной системы. Выбор для исследования температуры 25°C обусловлен минимальными затратами энергии при дальнейшем осуществлении процесса синтеза формиатов в промышленных условиях.

Фазовые равновесия в системе  $\text{MgCl}_2\text{--NaHCOO--H}_2\text{O}$  изучены по восьми сечениям. Пять сечений характеризуются переменным содержанием гексагидрата хлорида магния и постоянным соотношением формиат натрия : вода 5.0 : 95.0, 10.0 : 90.0, 20.0 : 80.0, 30.0 : 70.0, 45.0 : 55.0 (мас. %), три – переменным содержанием формиата натрия и постоянным соотношением гексагидрат хлорида магния : вода 5.0 : 95.0, 15.0 : 85.0, 25.0 : 75.0, 50.0 : 50.0. Система  $\text{SrCl}_2\text{--NaHCOO--H}_2\text{O}$  изучена по девяти сечениям: пять сечений характеризуются переменным содержанием гексагидрата хлорида стронция и постоянным соотношением формиат натрия : вода 10.0 : 90.0, 20.0 : 80.0, 30.0 : 70.0, 45.0 : 55.0 (мас. %), четыре сечения – переменным содержанием формиата натрия и постоянным соотношением гексагидрат хлорида стронция : вода 2.0 : 98.0, 10.0 : 90.0, 20.0 : 80.0, 40.0 : 60.0. В системе  $\text{BaCl}_2\text{--NaHCOO--H}_2\text{O}$  изучено восемь сечений, семь из которых характеризуются переменным содержанием дигидрата хлорида бария и постоянным соотношением формиат натрия : вода 5.0 : 95.0, 10.0 : 90.0, 15.0 : 85.0, 20.0 : 80.0, 25.0 : 75.0, 35.0 : 65.0, 45.0 : 55.0

(мас. %), восьмое – переменным содержанием формиата натрия и постоянным соотношением дигидрат хлорида бария : вода 2.0 : 98.0.

Исследования показали, что изотермы растворимости систем  $\text{MCl}_2\text{--NaHCOO--H}_2\text{O}$  состоят из трех ветвей кристаллизации, среди которых присутствует линия кристаллизации формиата щелочноземельного металла (рис. 1–3, табл. 2). Изотермы показателя преломления насыщенных растворов систем (рис. S1–S3) также подтверждают кристаллизацию трех твердых фаз. Установлено, что формиаты магния и стронция, хлорид бария кристаллизуются в виде дигидратов, формиаты бария и натрия – в виде безводных солей. Хлориды магния и стронция присутствуют в равновесной твердой фазе в виде гексагидратов.

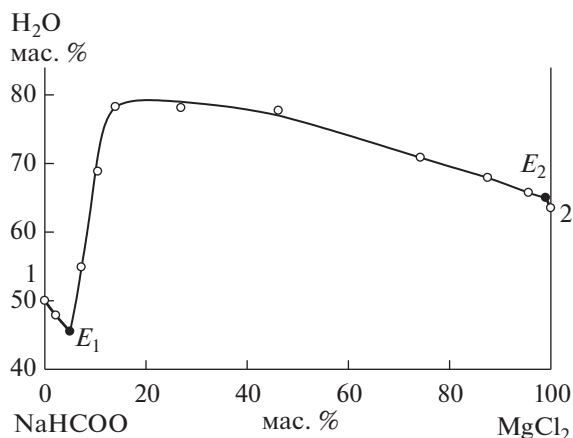
Система  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--NaHCOO--H}_2\text{O}$  исследована при помощи восьми сечений: четыре сечения исходят из вершины  $\text{NaHCOO}$  на сторону  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  с содержанием нитрата магния 5.0, 35.0, 50.0 и 65.0 мас. %, четыре сечения исходят из вершины  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  на сторону  $\text{NaHCOO--H}_2\text{O}$  в точки с концентрацией формиата натрия 5.0, 15.0, 30.0 и 45.0 мас. %. В системе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{--NaHCOO--H}_2\text{O}$  изучены четыре сечения, исходящие из вершины  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  на сторону  $\text{NaHCOO--H}_2\text{O}$ , с содержанием формиата натрия 5.0, 15.0, 25.0 и 45.0 мас. % и три сечения, исходящие из вершины  $\text{NaHCOO}$  на сторону  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  в точки с концентрацией нитрата стронция 2.5, 25.0 и 40.0 мас. %. Фазовые равновесия в системе

Таблица 2. Состав насыщенных растворов систем  $MCl_2-NaHCOO-H_2O$  при 25°C

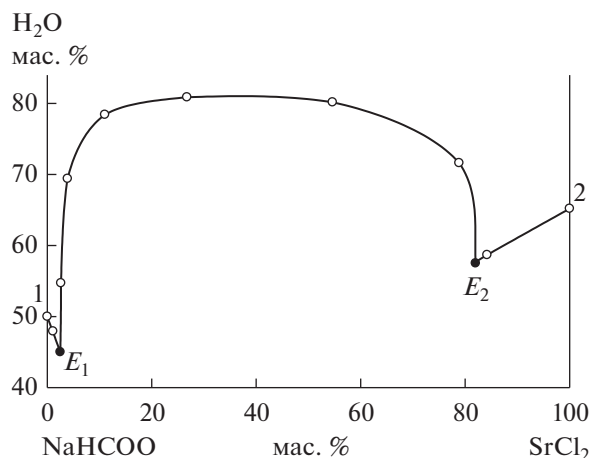
Состав раствора, мас. %			Солевой состав, мас. %		$n_D^{25}$	Равновесная твердая фаза
MgCl <sub>2</sub>	NaHCOO	H <sub>2</sub> O	MgCl <sub>2</sub>	NaHCOO		
0.0	50.0	50.0	0.0	100.0	1.3940	NaHCOO
1.1	51.0	47.9	2.2	97.8	1.3980	NaHCOO
2.7	51.8	45.5	5.0	95.0	1.4050	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O + NaHCOO
3.3	41.9	54.9	7.3	92.7	1.3920	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
3.3	27.9	68.8	10.5	89.5	1.3750	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
3.0	18.7	78.3	14.0	86.0	1.3595	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
5.9	16.0	78.1	26.9	73.1	1.3660	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
10.3	12.0	77.7	46.2	53.8	1.3750	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
21.6	7.5	70.9	74.3	25.7	1.3985	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
28.1	4.0	67.9	87.5	12.5	1.4080	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
32.8	1.5	65.7	95.6	4.4	1.4090	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
34.7	0.4	65.0	99.0	1.0	1.4350	Mg(HCOO) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O + MgCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
36.5	0.0	63.5	100.0	0.0	1.4320	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
SrCl <sub>2</sub>	NaHCOO	H <sub>2</sub> O	SrCl <sub>2</sub>	NaHCOO		
0.0	50.0	50.0	0.0	100.0	1.3940	NaHCOO
0.6	51.5	47.9	1.1	98.9	1.3960	NaHCOO
1.4	53.6	45.0	2.5	97.5	1.4000	NaHCOO + Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
1.2	44.1	54.7	2.6	97.4	1.3910	Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
1.2	29.4	69.4	3.9	96.1	1.3725	Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
2.4	19.2	78.4	11.0	89.0	1.3610	Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
5.1	14.0	80.9	26.8	73.2	1.3610	Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
10.8	9.0	80.2	54.6	45.4	1.3620	Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
22.4	6.0	71.6	78.9	21.1	1.3865	Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
34.9	7.7	57.5	82.0	18.0	1.4175	Sr(HCOO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O + SrCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
34.8	6.5	58.7	84.2	15.8	1.4160	SrCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
34.8	0.0	65.2	100.0	0.0	1.4050	SrCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
BaCl <sub>2</sub>	NaHCOO	H <sub>2</sub> O	BaCl <sub>2</sub>	NaHCOO		
28.6	0.0	71.4	100.0	0.0	1.3800	BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
27.1	3.5	69.4	88.7	11.3	1.3840	BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
26.8	6.9	66.4	79.6	20.4	1.3890	BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
27.0	8.5	64.5	76.0	24.0	1.3960	BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O + Ba(HCOO) <sub>2</sub>
21.3	11.3	67.4	65.5	34.5	1.3890	Ba(HCOO) <sub>2</sub>
10.2	17.6	72.2	36.8	63.2	1.3700	Ba(HCOO) <sub>2</sub>
5.1	23.7	71.2	17.7	82.3	1.3690	Ba(HCOO) <sub>2</sub>
2.1	34.1	63.7	5.9	94.1	1.3775	Ba(HCOO) <sub>2</sub>
1.7	44.1	54.2	3.7	96.3	1.3880	Ba(HCOO) <sub>2</sub>
1.6	50.4	48.0	3.0	97.0	1.3980	Ba(HCOO) <sub>2</sub> + NaHCOO
0.8	50.5	48.7	1.6	98.4	1.3960	NaHCOO
0.0	50.0	50.0	0.0	100.0	1.3940	NaHCOO

Таблица 3. Состав насыщенных растворов систем  $M(\text{NO}_3)_2\text{--NaHCOO--H}_2\text{O}$  при 25°C

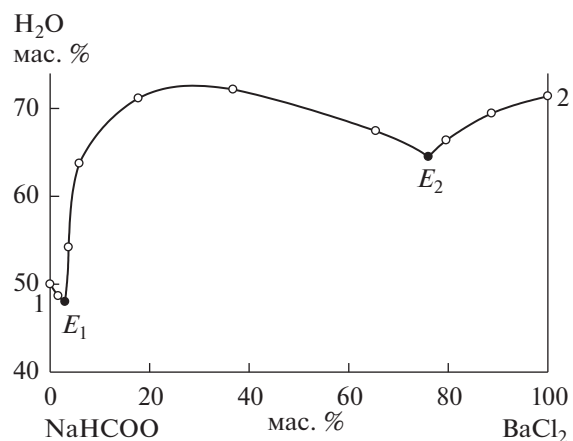
Состав раствора, мас. %			Солевой состав, мас. %		$n_D^{25}$	Равновесная твердая фаза
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaHCOO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaHCOO}$		
42.0	0.0	58.0	100.0	0.0	1.4290	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
40.5	3.5	56.0	92.0	8.0	1.4310	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
38.0	10	52.0	79.2	20.8	1.4350	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
30.0	10	60.0	75.0	25.0	1.4120	$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
22.8	11.5	65.7	66.5	33.5	1.3965	$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
15.7	12.5	71.8	55.6	44.4	1.3805	$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7.7	25.5	66.8	23.2	76.8	1.3780	$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3.0	42.5	54.5	6.6	93.4	1.3910	$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2.0	50	48.0	3.8	96.2	1.3970	$\text{NaHCOO} + \text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1.5	50	48.5	3.0	97.0	1.3965	$\text{NaHCOO}$
0.0	50	50.0	0.0	100.0	1.3945	$\text{NaHCOO}$
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaHCOO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaHCOO}$		
48.0	0.0	52.0	100.0	0.0	1.4060	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
47.5	3.0	49.5	94.1	5.9	1.4110	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
46.5	8.5	45.0	84.5	15.5	1.4200	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
46.0	10.0	44.0	82.1	17.9	1.4225	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
35.5	10.5	54.0	77.2	22.8	1.3950	$\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
21.5	15.0	63.5	58.9	41.1	1.3820	$\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6.0	28.0	66.0	17.6	82.4	1.3690	$\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3.5	43.0	53.5	7.5	92.5	1.3905	$\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4.0	52.0	44.0	7.1	92.9	1.4035	$\text{NaHCOO} + \text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1.5	51.0	47.5	2.9	97.1	1.3980	$\text{NaHCOO}$
0.0	50.0	50.0	0.0	100.0	1.3945	$\text{NaHCOO}$
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaHCOO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaHCOO}$		
9.5	0.0	90.5	100.0	0.0	1.3380	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
10.5	3.5	86	75.0	25.0	1.3490	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
14.5	12.8	72.7	53.1	46.9	1.3665	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
18.0	20.5	61.5	46.8	53.2	1.3825	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
19.0	22.0	59.0	46.3	53.7	1.3915	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ba}(\text{HCOO})_2$
14.5	24.8	60.7	36.9	63.1	1.3855	$\text{Ba}(\text{HCOO})_2$
9.5	28.5	62.0	25.0	75.0	1.3790	$\text{Ba}(\text{HCOO})_2$
5.2	35.0	59.8	12.9	87.1	1.3780	$\text{Ba}(\text{HCOO})_2$
2.0	44.1	53.9	4.3	95.7	1.3885	$\text{Ba}(\text{HCOO})_2$
1.5	49.5	49.0	2.9	97.1	1.3945	$\text{NaHCOO} + \text{Ba}(\text{HCOO})_2$
0.5	50.0	49.5	1.0	99.0	1.3945	$\text{NaHCOO}$
0.0	50.0	50.0	0.0	100.0	1.3945	$\text{NaHCOO}$



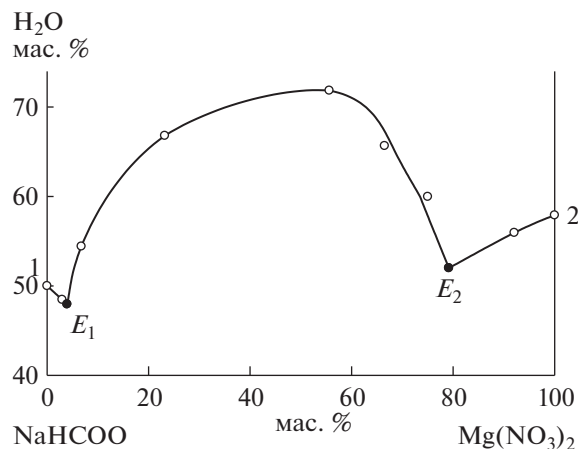
**Рис. 1.** Линии кристаллизации:  $\text{NaHCOO}$  ( $1-E_1$ ),  $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$  ( $E_1-E_2$ ),  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $E_2-2$ ). Изотерма растворимости системы  $\text{MgCl}_2$ - $\text{NaHCOO}$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Линии кристаллизации:  $\text{NaHCOO}$  ( $1-E_1$ ),  $\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $E_1-E_2$ ),  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $E_2-2$ ).



**Рис. 2.** Изотерма растворимости системы  $\text{SrCl}_2$ - $\text{NaHCOO}$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Линии кристаллизации:  $\text{NaHCOO}$  ( $1-E_1$ ),  $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $E_1-E_2$ ),  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $E_2-2$ ).



**Рис. 3.** Изотерма растворимости системы  $\text{BaCl}_2$ - $\text{NaHCOO}$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Линии кристаллизации:  $\text{NaHCOO}$  ( $1-E_1$ ),  $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$  ( $E_1-E_2$ ),  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $E_2-2$ ).



**Рис. 4.** Изотерма растворимости системы  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{NaHCOO}$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Линии кристаллизации:  $\text{NaHCOO}$  ( $1-E_1$ ),  $\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $E_1-E_2$ ),  $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  ( $E_2-2$ ).

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{NaHCOO}$ - $\text{H}_2\text{O}$  исследованы при помощи восьми сечений, четыре из которых исходят из вершины  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  на сторону  $\text{NaHCOO}$ - $\text{H}_2\text{O}$  с содержанием формиата натрия 15.0, 25.0, 30.0 и 40.0 мас. %, два – из вершины  $\text{NaHCOO}$  на сторону  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  в точки с концентрацией нитрата бария 1.0 и 8.0 мас. % и два сечения, исходящих из вершины воды на сторону  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{NaHCOO}$ , с соотношением  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 : \text{NaHCOO} = 25 : 75$  и  $75 : 25$ .

Изотермы растворимости систем  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{NaHCOO}$ - $\text{H}_2\text{O}$  также состоят из трех ветвей кристаллизации, включающих линию кристаллизации формиата щелочноземельного металла (рис. 4–6,

табл. 3). Изотермы показателя преломления насыщенных растворов систем (рис. S4–S6) также подтверждают кристаллизацию трех твердых фаз. Формиаты магния и стронция кристаллизуются в виде дигидратов, формиаты бария и натрия, нитраты стронция и бария – в виде безводных солей. Нитрат магния присутствует в равновесной твердой фазе в виде гексагидрата.

Состав кристаллизующихся формиатов щелочноземельных металлов в хлоридных и нитратных системах подтвержден термогравиметрическим анализом.

Анализ образца формиата магния (рис. S7) показал, что соль кристаллизуется в виде дигидрата. В интервале температур 120–200°C наблюдается

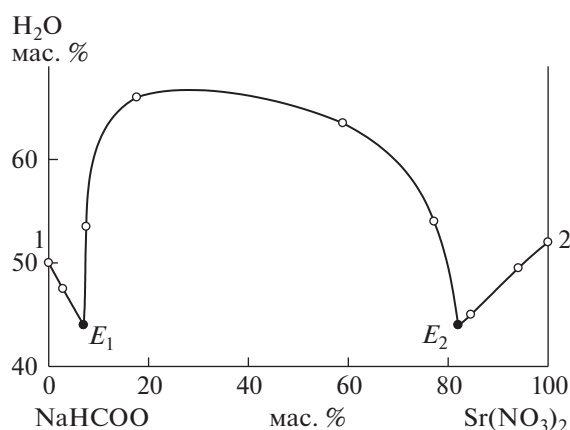


Рис. 5. Изотерма растворимости системы  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{NaHCOO}$ – $\text{H}_2\text{O}$ . Линии кристаллизации:  $\text{NaHCOO}$  (1– $E_1$ ),  $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $E_1$ – $E_2$ ),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ( $E_2$ –2).

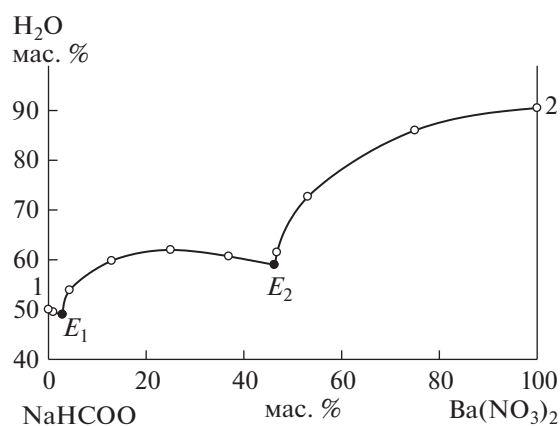


Рис. 6. Изотерма растворимости системы  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{NaHCOO}$ – $\text{H}_2\text{O}$ . Линии кристаллизации:  $\text{NaHCOO}$  (1– $E_1$ ),  $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$  ( $E_1$ – $E_2$ ),  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $E_2$ –2).

обезвоживание (потеря массы – 23.71%, расчетное – 24.00%), в интервале 400–440°C происходит разложение безводного формиата магния до оксида магния [35, 36] (остаточная масса при 1000°C – 26.92%, расчетная – 26.67%).

Анализа образца формиата стронция показал, что эта соль также кристаллизуется в виде дигидрата (рис. S8). В интервале температур 80–100°C наблюдается обезвоживание (потеря массы – 16.37%, расчетная – 16.85%), в интервале 420–500°C происходит разложение безводного формиата стронция до карбоната стронция (потеря массы – 12.52%, расчетная – 14.05%), который, в свою очередь, в интервале 700–1000°C разлагается до оксида стронция [35] (остаточная масса – 48.81%, расчетная – 48.50%).

Анализ образца формиата бария показал кристаллизацию безводной соли (рис. S9). В интервале температур 90–110°C наблюдается удаление адсорбционной воды (потеря массы – 0.77%, в интервале температур 350–420°C наблюдается разложение безводного формиата бария до карбоната бария (остаточная масса – 85.95%, расчетная – 86.8%). Разложение карбоната бария до оксида бария происходит при температуре > 1000°C [35].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретический расчет и изучение растворимости в системах  $\text{MAn}_2$ – $\text{NaHCOO}$ – $\text{H}_2\text{O}$  при 25°C подтвердили принципиальную возможность получения формиатов магния, стронция и бария по обменной реакции между хлоридом или нитратом магния, стронция или бария и формиатом натрия. Наличие области кристаллизации формиата бария в нитратной системе показало, что определение стабильной пары солей путем расчета

произведения их растворимости не всегда соответствует действительности. Экспериментально доказано, что в системе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{NaHCOO}$ – $\text{H}_2\text{O}$  протекает реакция обменного разложения солей с образованием формиата бария. Для определения оптимальных концентрационных параметров синтеза формиатов щелочноземельных металлов из формиата натрия необходимо изучение четверных взаимных систем  $\text{Na}^+$ ,  $\text{M}^{2+}$ || $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{An}^-$ – $\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{An} = \text{Cl}^-$  или  $\text{NO}_3^-$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра “Рациональное недропользование”, 2022 г.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу DOI: 10.31857/S0044457X2210035X

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 3. С. 134.
2. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Орлова В.Т. и др. // Химическая технология. 2012. Т. 13. № 5. С. 257.
3. Ачкеева М.В., Романюк Н.В., Фролова Е.А. и др. // Химическая технология. 2014. Т. 15. № 3. С. 139.
4. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Николаев В.В. и др. // Химическая технология. 2014. Т. 15. № 8. С. 449.
5. Корчунов И.В., Свентская Н.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 7. С. 50.

6. *Heikal M.* // Cement Concrete Research. 2004. V. 34. № 6. P. 1051. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.11.015>
7. *Коваленко С.В., Валетдинов Р.Ф., Елин О.Л. и др.* Комплексная добавка в бетонные смеси и строительные растворы. Пат. РФ 2389702. 2010.
8. *Вовк А.И., Ковалев А.Ф., Шамсутдинов И.З.* Ингибитор коррозии арматуры. Пат. РФ 2527467. 2014.
9. *Кузьмин П.Г., Тиханов А.П., Трубицын М.А. и др.* Способ изготовления отделочных строительных материалов для выравнивания и закрепления бетонных, оштукатуренных, деревянных и других поверхностей. Пат. РФ 2307112. 2007.
10. *Корнеев В.И., Нуждина Н.И., Петров С.И. и др.* Смесь для приклеивания плит. Пат. РФ 2493121. 2013.
11. *Сватовская Л.Б., Соловьева В.Я., Степанова И.В. и др.* Сырьевая смесь. Пат. РФ 2278840. 2006.
12. *Баяндин М.В., Богомолов В.Г., Кленовский Д.В. и др.* Способ выработки кожи. Пат. РФ 2502807. 2013.
13. *Сарафанова Л.А.* Пищевые добавки: энциклопедия. СПб.: Гиорд, 2004. 808 с.
14. *Вендило А.Г., Факеев А.А.* Способ получения формиата кальция. Пат. RU 2564856. 2015.
15. *Черников Д.Л.* Способ подготовки зерна пшеницы к помолу и обработки зерна консервантом от картофельной болезни и плесени. Пат. РФ 2422205. 2011.
16. *Вендель Ф., Брюггеманн О., Пток А.* Косметические препараты на основе молекулярно печатанных полимеров. Пат. РФ 2499607. 2013.
17. *Гаврилов А.В., Денисенко В.И., Юнаков П.А. и др.* Средство для дезинфекции. Пат. РФ 2466743. 2012.
18. *DeLuca H.F.* Calcium Formate for Use as a Dietary Supplement. Pat. US 2014/0155360. 2014.
19. *Armbrust R., Baur P.* Calcium Formiate Fertiliser. Pat. WO 2008/058936. 2008.
20. *Gariess J., Geraedts G., Siebenlist H. et al.* Composition for the Treatment and/or Prevention of Fire Blight. Pat. US 2013/023760. 2013.
21. Preservation of Wood with Potassium Formate or Calcium Formate. Pat. EP 1404497. 2007.
22. *Факеев А.А., Вендило А.Г.* Способ получения формиата бария. Пат. RU 2564857. 2015. Б.И. № 28.
23. *Gorski A., Kragnicka A.D.* // J. Therm. Analysis. 1987. V. 32. P. 1895.
24. *Полур З., Хике М., Хинце Д.* Получение Cu/Zn/Al-катализаторов формиатным способом. Пат. RU 2372987. 2009. Б.И. № 32.
25. *Xufeng Yu., Jingyu Ch.* Method for preparing calcium formate from carbon monoxide and calcium hydroxide. Pat. CN 101880223. 2010.
26. *Факеев А.А., Вендило А.Г.* Способ получения безводного формиата стронция. Пат. RU 2564858. 2015. Б.И. № 28.
27. *Викторов М.М.* Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1972. 462 с.
28. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Л.: Химия, 1974. 1557 с.
29. *Gordenchuk A.D., Kudryashova O.S.* // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. V. 53. № 4. P. 591. <https://doi.org/>. [*Горденчук А.Д., Кудряшова О.С.* // Химическая технология. 2017. № 7. С. 291.] <https://doi.org/10.1134/S0040579518050147>
30. *Gordenchuk A.D., Kudryashova O.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 8. P. 1099. [*Горденчук А.Д., Кудряшова О.С.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1102.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617080083>
31. *Горденчук А.Д., Елохов А.М., Кудряшова О.С., Поляков А.Ю.* Способ получения формиата кальция. Пат. РФ 2665469. 2018. Б.И. № 25.
32. *Журавлев Е.Ф., Шевелева А.Д.* // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. № 11. С. 2630.
33. *Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В.* Справочник по растворимости. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 1. Кн. 1—2.
34. *Balarew C., Tepavitcharova S., Rabadjieva D. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2001. V. 30. № 1. P. 1.
35. *Canning R., Hughes M.A.* // Thermochim. Acta. 1973. V. 6. № 4. P. 399.
36. *Dollimore D., Gupta J.P., Nowell D.V.* // Thermochim. Acta. 1979. V. 30. P. 339.