Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 4

ХИМИЯ

Я. А. ФИАЛКОВ и В. Б. ЧЕРНОГОРЕНКО

О ГИДРАТЕ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 12 I 1955)

Для целей физико-химического анализа растворов ряда солевых систем был применен метод, который мы называем термографией замерзших растворов. Этот метод состоит в том, что исследуемый раствор замораживается и затем при нагревании на регистрирующем пирометре Н. С. Курнакова производится запись простой и дифференциальной кривых. Методика дифференциально-термического анализа малых навесок органических веществ при низких температурах была разработана в ИОНХ АН СССР Г. Б. Равичем, Г. Г. Цуриновым и В. А. Вольновой; этот метод подробно описан также в монографии Г. Г. Цуринова ([1]), где имеется указание о применении В. А. Вольновой этого метода для термографии соляных растворов.

Наши опыты, так же как и работа А. Ф. Капустинского и С. И. Дракина ([2]), показали, что вследствие склонности многих растворов к переохлаждению лучше снимать кривые наргевания, чем кривые охлаждения.

В работе мы применяли платино-платинородиевые термопары и гальванометры с чувствительностью 10^{-10} а/мм/м. Для получения четких термограмм достаточно одной капли раствора $\sim$ 0,03—0,05 мл. Охлаждение блока, в котором находятся пробирочки, содержащие эталон и каплю исследуемого раствора, производилось погружением его в охладительную смесь метилового спирта с твердой углекислотой. Скорость охлаждения регулировалась степенью окунания блока в охладительную смесь, а также температурой самой смеси. Нагревание блока производилось электрическим нагревателем, вставленным в дно блока. Для измерений до —11° скорость нагревания была 0,5° в минуту. В качестве эталона брали смесь прокаленных окиси магния и хлористого калия (теплоемкость и теплопроводность этого эталона и растворов многих неорганических солей средних концентраций близки по своей величине). Температура водно-ледяной смеси (0°) служила для нанесения на термограмме нулевой линии. Точность измерений зависит от интервала измеряемых температур. В интервале до —11° точность $\pm$0,01°.

Такой метод термического анализа имеет ряд преимуществ перед методом Рауля — Бекмана: 1) для исследования необходимо минимальное количество раствора; 2) отпадает необходимость анализировать равновесный со льдом раствор; 3) более широкий диапазон температур измерений, сочитающийся с быстротой и легкостью работы; 4) отпадают ошибки из-за переохлаждения, вымерзания растворителя, а также ошибки субъективного характера; 5) возможность устанавливать малые тепловые эффекты, которые нельзя уловить термометром Бекмана.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования подробно описанной в литературе системы $KCl — H_2O$ ([3]). В работе применялся дважды перекристаллизованный химически чистый хлористый калий, из которого приготовляли растворы различных концентраций, от разбавленных до пересыщенных, и выдерживали их при комнатной температуре. Аналитические определения производились по хлору.

По литературным данным диаграмма состояния системы KCl — H_2O состоит из двух ветвей: выделения льда и выделения безводного хлористого калия. На кривых нагревания замерзших растворов мы всегда обнаруживали эффекты, соответствующие плавлению эвтектики и плавлению последнего кристаллика льда. По этим последним эффектам можно построить кривую выделения льда.

Таблица 1

№№ опытов	г KCl / 100 г воды	Т-ра замерзания в °С	Эвтектич. температуры		№№ опытов	г KCl / 100 г воды	Т-ра замерзания в °С	Эвтектич. температуры	
1	0,47	—0,21	—10,76		12*	15,28	— 6,68	—10,76;	—9,80
2	0,86	—0,39	—10,76		13	15,28	— 6,68	—10,76	
3	1,79	—0,81	—10,76		14	18,0	— 7,85	—10,76	
4	3,62	—1,60	—10,76		15*	18,0	— 7,85	—10,76;	—9,80
5	7,40	—3,30	—10,76		16	20,52	— 8,88	—10,76	
6*	7,40	—3,30	—10,76;	—9,80	17*	20,52	— 9,20	—10,76;	—9,80
7	7,68	—3,40	—10,76	—	18	22,40	— 9,77	—10,76	
8*	7,68	—3,40	—	—9,80	19*	22,40	— 9,80	—10,76;	—10,20
9	12,50	—5,50	—10,76	—	20	23,37	—10,17	—10,76	
10*	12,50	—5,50	—10,76;	—9,80	21*	23,37	— 9,80	—	—9,80
11*	12,50	—5,50	—10,76;	—10,0	22*	25	— 9,80	—10,76;	—9,80

* Опыт проведен с раствором, который был заморожен при медленном охлаждении.

Определенные нами температуры замерзания растворов хлористого калия (см. табл. 1 и рис. 1) хорошо совпадают с литературными данными ([5–9], [12]). В частности, следует отметить весьма хорошее совпадение с данными Ролофа, измерявшего депрессию точки замерзания растворов при помощи термопар. Эвтектическая температура по нашим определениям равна —10,76°±0,01° и эвтектический состав 24,8 г KCl на 100 г воды. Температуры плавления и состав эвтектики по литературным данным приведены в табл. 2.

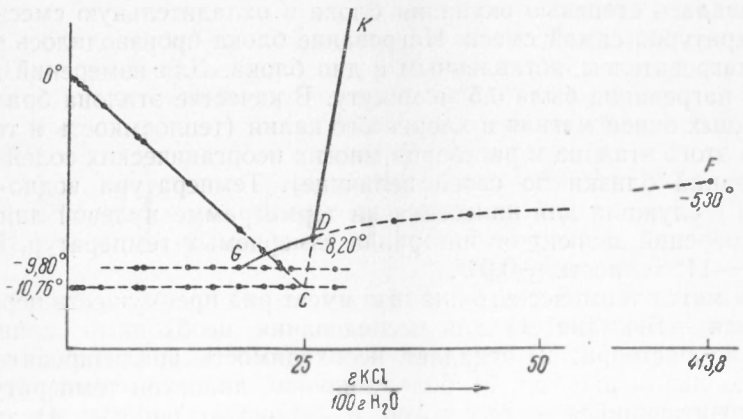


Рис. 1. Диаграмма состояния системы KCl—H_2O. Кривая *CK* проведена по литературным данным

В процессе снятия кривых нагревания было обнаружено, что если исследованию подвергать растворы хлористого калия, предварительно медленно (0,5° в минуту) охлажденные, то на термограммах появляется дополнительный эндотермический эффект, соответствующий температуре —9,80°. В качестве примера приводим одну из таких термограмм (см. рис. 2) для раствора 15,28 г KCl в 100 г воды (табл. 1, опыт № 12). Мы

предположили, что эта температура (—9,80°) является эвтектической температурой гидрата хлористого калия, еще не описанного в литературе.

При появлении на термограммах этого дополнительного эффекта, начиная с концентраций 18,8 г KCl на 100 г воды, температура замерзания одного и того же раствора понижается, что объясняется тем, что часть воды связывается хлористым калием в виде гидрата и тем самым концентрация раствора повышается. Температура замерзания раствора, т. е. температура начала выделения льда в присутствии гидрата хлористого калия, будет ниже, чем температура выделения льда из раствора безводного хлористого калия той же аналитической концентрации (см. табл. 1, опыты №№ 17, 19, 21, 22).

Таблица 2

Т. пл. эвтектики в °С	Состав эвтектики г KCl / 100 г воды	Лит. источник
—10,8	24,9	(4)
—10,75	24,62	(5)
—11,1	24,6	(10)
—10,86	24,38	(11)
—10,66	24,6	(12)
—10,7	24,3	(13)

Как известно, калиевые соли неорганических кислот отличаются сравнительно слабой способностью образовывать гидраты; для обнаружения таковых в ряде случаев приходится применять тонкие методы исследования. Так, М. П. Шульгина, О. С. Харчук и О. К. Янатьева (14) методом растворимости обнаружили и выделили моногидрат сернокислого калия.

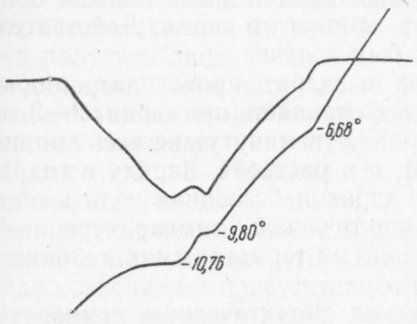


Рис. 2

Исследование твердой фазы. Для определения состава гидрата хлористого калия он был выделен в твердом состоянии и анализирован. В фильтровальную воронку с пористой пластиной № 4 наливали насыщенный раствор хлористого калия (25%) и выдерживали в течение 7 час. в криостате при —9°. Со временем выпадают кристаллы гидрата хлористого калия. Выпавшие кристаллы отсасывали при помощи насоса в том же криостате, затем брали пробы, взвешивали и высушивали при 120°. Потеря в весе показывает, что кристаллы представляют собой моногидрат $KCl \cdot H_2O$.

Найдено %: H_2O 19,41; 19,31
Вычислено %: H_2O 19,45

Наблюденные под микроскопом кристаллы гидрата хлористого калия обладают перламутровым блеском и по своему внешнему виду отличаются от кристаллов безводной соли.

Представляло интерес определить область существования гидрата. Для этой цели был собран прибор, состоящий из двух маленьких фильтровальных воронок с плотной пористой пластиной, закрытых пробками, через которые проходят термопары. В одной воронке находился эталон, в другой получался $KCl \cdot H_2O$ из пересыщенного раствора. Прибор был термостатирован при —10°.

Выпавший гидрат хорошо отсасывался. Воздух той же температуры, что и в термостате, поступал через боковой отросток воронки. Затем термостат превращался в нагреватель и снимались кривые нагревания гидрата. При —5,30° моногидрат хлористого калия плавится (рис. 1, точка *F*). В присутствии раствора (переходная точка *D*) гидрат плавится при —8,20°. При наличии меньшего количества воды получаются промежуточные значения. В случае, если аналогичное явление повторится и на других объектах, вопрос об инконгруентном плавлении необходимо будет рассмотреть с учетом влияния жидкой фазы.

Таким образом, можно предположить, что кривая растворимости хлористого калия при низких температурах должна иметь две ветви: стабильную *GD* — для моногидрата хлористого калия и метастабильную *CD* — для безводной соли.

Провести вторую ветвь выделения льда в присутствии гидрата хлористого калия не представляется возможным из-за близости температуры превращения гидрата в безводную соль (—8,20°) и эвтектической температуры системы $KCl \cdot H_2O$ — лед (—9,80°). В случае перехода всего хлористого калия в гидрат в интервале концентраций, при которых должен выделяться лед в присутствии гидрата (начиная с концентрации 18,8 г KCl на 100 г воды), депрессия точки замерзания иногда становится такой значительной, что раствор сразу замерзает в эвтектической точке (—9,80°; табл. 1, опыты №№ 19, 21, 22).

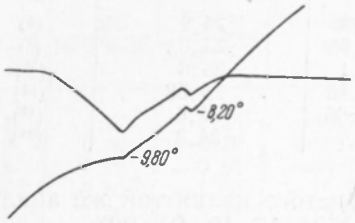


Рис. 3

Если гидрат хлористого калия существует в растворе до его выпадения в твердую фазу, то на термограмме нагревания гомогенного раствора в отсутствие твердой фазы должен обнаружиться эффект обезвоживания гидрата хлористого калия. Действительно, при —8,20° (см. рис. 3) такой эффект был получен.

Процесс перехода безводной соли в гидрат происходит медленно. В случае хлористого калия это время составляет примерно 2—3 часа. При не слишком медленном охлаждении (2° в минуту) не весь хлористый калий успевает превратиться в гидрат, и в растворе, наряду с гидратом, будет находиться и безводная соль. Гидрат и безводная соль выпадают со льдом, каждый при своей эвтектической температуре —9,80° и —10,76°. Этим и объясняется появление на термограммах дополнительного эффекта при температуре —9,80°.

Метод обнаружения соединений по их эвтектическим температурам может применяться и при совместном их присутствии, особенно для соединений малоустойчивых. Необходимо при этом не забывать, что при избытке одного из них и при близости эвтектических температур может понижаться эвтектическая температура одного компонента от влияния другого. Этим объясняется тот факт, что иногда из-за наличия в растворе большого количества хлористого калия эвтектическая температура гидрата хлористого калия понижается до —10,20°.

Использованный в данной работе метод термографии замерзших растворов на пирометре Н. С. Курнакова и аппаратуре, разработанной в ИОНХ АН СССР, представляет собой ценный метод исследования водно-солевых систем. Применение этого метода дало возможность установить существование моногидрата хлористого калия.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук УССР

Поступило
28 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. Б. Равич, В. А. Вольнова, Г. Г. Цуринов, Изв. СФХА, **41**, 25 (1944); Г. Г. Цуринов, Пирометр Н. С. Курнакова, М., 1953. [2] А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин, Изв. СФХА, **19**, 256 (1949). [3] D'Ans, Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen, 1933. [4] G. Bruni, Gazz. Chim. Ital., **27**, 1, 537 (1897). [5] M. Roloff, Zs. phys. Chem., **18**, 572 (1895). [6] В. А. Кистяковский, Zs. phys. Chem., **6**, 97 (1890). [7] A. Ponsot, Ann. chim. et. phys., **10**, 79 (1897). [8] F. M. Raoult, Ann. chim. et phys., **46**, 162 (1899). [9] E. R. Jones, C. R. Bury, Phil. Mag., **3**, 1035 (1927). [10] De Coppet, Zs. phys. Chem., **22**, 233 (1897). [11] A. Ponsot, C. R., **129**, 98 (1899). [12] W. Rodelush, J. Am. Chem. Soc., **40**, 1204 (1918). [13] E. Cornec, H. Kromlach, Ann. chim., **18**, 25 (1932). [14] М. П. Шульгина, О. С. Харчук, О. К. Янатьева, ДАН, **73**, № 3, 507 (1950).