

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 543.344

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ K^+ , $Na^+//HCO_3^-$, $HCOO^- - H_2O$
И K^+ , $Na^+//CO_3^{2-}$, $HCOO^- - H_2O$ ПРИ 25°C

© 2020 г. О. С. Кудряшова^{a, b}, А. М. Елохов^{a, c, *}, Е. Э. Гарбуз^a, Ю. А. Распопова^a

^aЕстественнаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета,
ул. Генкеля, 4, Пермь, 614990 Россия

^bПермский государственный аграрно-технологический университет им. Д.Н. Прянишникова,
ул. Петропавловская, 23, Пермь, 614099 Россия

^cПермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия

*e-mail: elhalax@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 13.07.2020 г.

Принята к публикации 21.07.2020 г.

В работе впервые исследованы фазовые равновесия в четырехкомпонентных взаимных водно-солевых системах K^+ , $Na^+//HCO_3^-$, $HCOO^- - H_2O$ и K^+ , $Na^+//CO_3^{2-}$, $HCOO^- - H_2O$ при 25°C. На основании теоретического расчета установлено, что в системах стабильными парами солей являются формиат калия и карбонат или гидрокарбонат натрия. Анализ полученных фазовых диаграмм показал, что максимальными по величине являются поля кристаллизации карбоната или гидрокарбоната натрия, минимальным – поле кристаллизации формиата калия. Теоретически обоснован процесс получения насыщенных растворов формиата калия из формиата натрия и карбоната или гидрокарбоната калия.

Ключевые слова: фазовые равновесия, конверсия солей, формиаты натрия и калия

DOI: 10.31857/S0044457X20120107

ВВЕДЕНИЕ

Формиат калия вследствие крайне низких температур кристаллизации его водных растворов находит широкое применение в качестве компонента противогололедных материалов [1, 2], хладоносителей [3], буровых растворов [4], противоморозных добавок в бетоны, строительные смеси [5] и реагентов, предотвращающих смерзание угля [6]. Преимуществом его использования является низкая коррозионная активность в отношении различных конструкционных материалов и высокая растворимость в воде. В сельском хозяйстве формиат калия может использоваться в качестве удобрения или кормовой добавки [7, 8].

Показана возможность использования формиата калия как сырья для производства водорода на палладиевом катализаторе [9] и каталитического гидрирования фенола до циклогексанона [10], а также промотора медного катализатора для синтеза метанола из синтез-газа [11].

Традиционным способом получения формиата калия является прямой синтез с использованием в качестве сырья муравьиной кислоты, ее эфиров, формальдегида или монооксида углерода, а

также гидроксида, карбоната или гидрокарбоната калия [9, 12]. Указанные методы имеют ряд недостатков, в том числе использование высоких температур и давления, высокая скорость коррозии оборудования вследствие применения кислот, низкий выход продукта или его недостаточная чистота. Предложены методы каталитического гидрирования гидрокарбонатов [13] и дегидрирования метанола в щелочной среде [14]. Конверсионное получение растворов формиата калия возможно при взаимодействии растворов сульфата, карбоната калия или их смеси с формиатом кальция [15], а также формиата натрия и сульфата калия [16].

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых равновесий в четырехкомпонентных взаимных системах K^+ , $Na^+//HCO_3^-$, $HCOO^- - H_2O$ и K^+ , $Na^+//CO_3^{2-}$, $HCOO^- - H_2O$ и обоснованию процесса конверсионного получения формиата калия из формиата натрия и карбоната или гидрокарбоната калия.

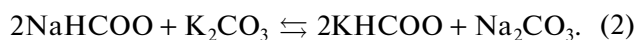
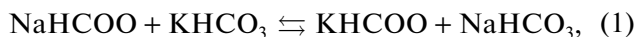
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали формиаты натрия и калия, безводные карбонаты натрия и калия, гидрокарбонаты натрия и калия квалификации “ч. д. а.”, дистиллированную воду ($n_D^{25} = 1.3325$).

Фазовые равновесия и состав равновесных твердых фаз исследовали изотермическим методом сечений Р.В. Мерцлина [17] и прогностическим методом [18]. В качестве физического свойства выбран показатель преломления жидкой фазы, который измеряли на рефрактометре ИРФ-454Б. Растворимость солей и их смесей в воде определена с точностью 0.5 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соли, образующие исследуемые четырехкомпонентные взаимные системы в водных растворах, связаны следующими химическими реакциями:



По результатам расчета произведений растворимости солей [19], равновесие при 25°C смещено в сторону образования формиата калия и карбоната или гидрокарбоната натрия.

Фазовые равновесия в пяти оконтуривающих системах изучены ранее [20–22]. Трехкомпонентные системы $\text{NaHCOO}-\text{KHCOO}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{KHCOO}-\text{H}_2\text{O}$ [20] и $\text{NaHCO}_3-\text{KHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ [21] являются системами простого эвтонического типа. Формиаты натрия и калия, а также гидрокарбонаты натрия и калия кристаллизуются в виде безводных солей, карбонат калия – в виде сесквигидрата. В системе $\text{NaHCOO}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ [22] обнаружены области кристаллизации безводного формиата натрия, декагидрата и безводного карбоната натрия, в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ [21] – декагидрата карбоната натрия, сесквигидрата карбоната калия и твердых растворов карбонатов натрия и калия $(\text{Na}, \text{K})\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Фазовые равновесия в системах $\text{NaHCOO}-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHCOO}-\text{KHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHCOO}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KHCOO}-\text{NaHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$, являющихся диагональными разрезами исследуемых систем, изучены впервые.

В диагональном разрезе $\text{NaHCOO}-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ кроме областей кристаллизации безводного формиата натрия и сесквигидрата карбоната калия присутствует область кристаллизации безводного карбоната натрия (рис. 1а), а в разрезе $\text{NaHCOO}-\text{KHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ помимо областей кристаллизации формиата натрия и гидрокарбоната калия наблюдается область кристаллизации гидрокарбоната натрия (рис. 1б). Наличие областей кристаллиза-

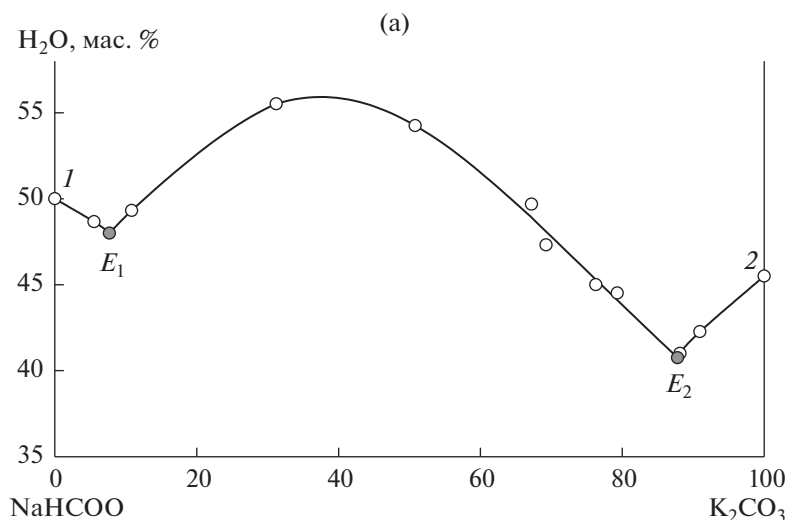
ции карбоната и гидрокарбоната калия, являющихся продуктами обменных реакций (1) и (2), свидетельствует о возможности получения формиата калия из формиата натрия и карбоната или гидрокарбоната калия.

Большую часть фазовой диаграммы разреза $\text{KHCOO}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ занимает область кристаллизации безводного карбоната натрия, области кристаллизации формиата калия и декагидрата карбоната натрия незначительны (рис. 2а). Диагональный разрез $\text{KHCOO}-\text{NaHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ является системой простого эвтонического типа. Область кристаллизации формиата калия значительно меньше, чем гидрокарбоната натрия, что указывает на высаливающий эффект формиата калия в отношении гидрокарбоната натрия (рис. 2б).

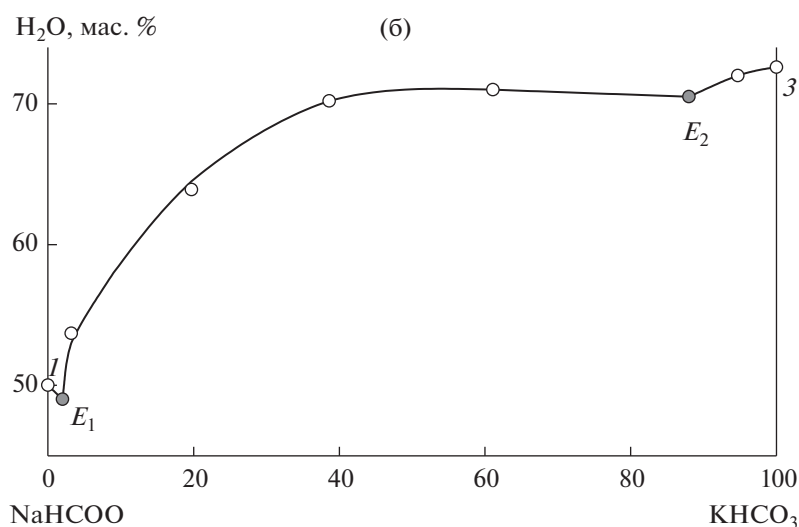
Изучение оконтуривающих систем, диагональных разрезов и разрезов, проходящих через вершины пирамиды состава, отвечающие солям и воде, и точки на сторонах солевого квадрата, позволило построить перспективные проекции фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{CO}_3^{2-}$, $\text{HCOO}^--\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{HCO}_3^-$, $\text{HCOO}^--\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, табл. 1, 2).

Большую часть солевого квадрата системы $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{CO}_3^{2-}$, $\text{HCOO}^--\text{H}_2\text{O}$ занимает область кристаллизации безводного карбоната натрия. Области кристаллизации декагидрата карбоната натрия, твердых растворов $(\text{Na}, \text{K})\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сесквигидрата карбоната калия и безводного формиата натрия значительно меньше (рис. 3а). В системе $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{HCO}_3^-$, $\text{HCOO}^--\text{H}_2\text{O}$ максимальная область кристаллизации у безводного гидрокарбоната натрия. Гидрокарбонат калия и формиат натрия также кристаллизуются в безводном состоянии (рис. 3б). Термогравиметрическими исследованиями доказано, что в указанных тройных и четверных взаимных системах формиат натрия кристаллизуется в виде безводной соли, а не кристаллогидрата состава $\text{NaHCOO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Область кристаллизации формиата калия в обеих системах незначительна вследствие его максимальной растворимости из всех солей, образующих системы. Растворы, состав которых отвечает точкам E_1-E_4 , являются конгруэнтно насыщенными. Фазовые диаграммы изученных четырехкомпонентных взаимных систем подобны. Формиат натрия обладает высаливающим и дегидратирующим действием в отношении карбоната и гидрокарбоната натрия. Поскольку гидрокарбонат натрия менее растворим, высаливающая способность формиата натрия в отношении его выше.

Полученные экспериментальные данные позволили теоретически обосновать процесс получения формиата калия из формиата натрия и карбоната или гидрокарбоната калия. В качестве крите-



Линии кристаллизации: $I-E_1 - NaHCOO$; $E_1-E_2 - Na_2CO_3$, $2-E_2 - K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$



Линии кристаллизации: $I - E_1 - NaHCOO$; $E_1-E_2 - NaHCO_3$; $3 - E_2 - KHCO_3$

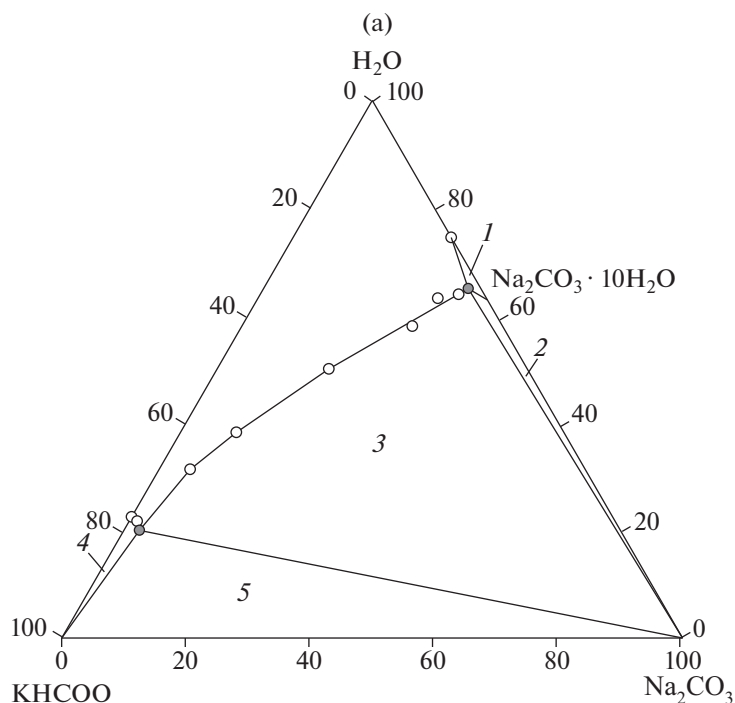
Рис. 1. Изотермы растворимости систем $K_2CO_3-NaHCOO-H_2O$ (а, линии кристаллизации: $I - E_1 - NaHCOO$; $E_1-E_2 - Na_2CO_3$, $2 - E_2 - K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$) и $KHCO_3-NaHCOO-H_2O$ (б, линии кристаллизации: $I - E_1 - NaHCOO$; $E_1-E_2 - NaHCO_3$; $3 - E_2 - KHCO_3$).

рия оптимизации параметров процесса принята концентрация формиата калия в образующемся растворе.

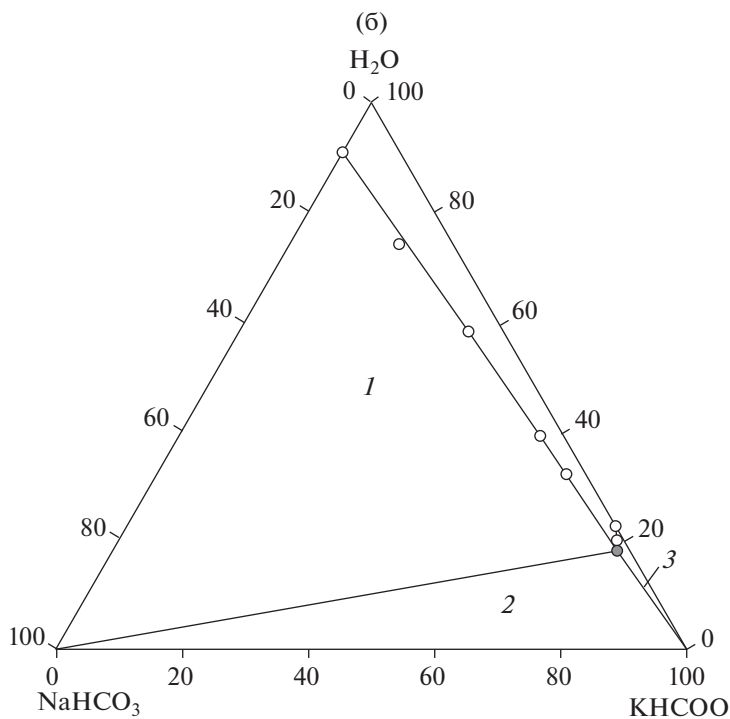
Анализ фазовых диаграмм показал, что выход солей будет максимальный в том случае, если состав маточного раствора будет соответствовать составу эвтонического раствора E_1 или E_2 . Практически это условие будет соблюдено, если после протекания процесса конверсии состав образующейся смеси будет соответствовать точке на ста-

бильной диагонали системы. Используя уравнения реакций (1) и (2), можно рассчитать, что из смесей с соотношением формиата натрия и карбоната или гидрокарбоната калия, отвечающим точкам I , образуются смеси с соотношением формиата калия и карбоната или гидрокарбоната натрия, соответствующие точкам I' , которые располагаются на стабильных диагоналях систем (рис. 3).

Оптимальное содержание воды в реакционных смесях установлено на основании фазовых диа-



Области кристаллизации: 1 – Na₂CO₃ · 10H₂O; 2 – Na₂CO₃ + Na₂CO₃ · 10H₂O; 3 – Na₂CO₃;
4 – KHCOO; 5 – KHCOO + Na₂CO₃



Поля кристаллизации: 1 – NaHCO₃; 2 – NaHCO₃ + KHCOO; 3 – KHCOO

Рис. 2. Фазовые диаграммы систем Na₂CO₃–KHCOO–H₂O (а, области кристаллизации: 1 – Na₂CO₃ · 10H₂O; 2 – Na₂CO₃ + Na₂CO₃ · 10H₂O; 3 – Na₂CO₃; 4 – KHCOO; 5 – KHCOO + Na₂CO₃) и NaHCO₃–KHCOO–H₂O (б, поля кристаллизации: 1 – NaHCO₃; 2 – NaHCO₃ + KHCOO; 3 – KHCOO).

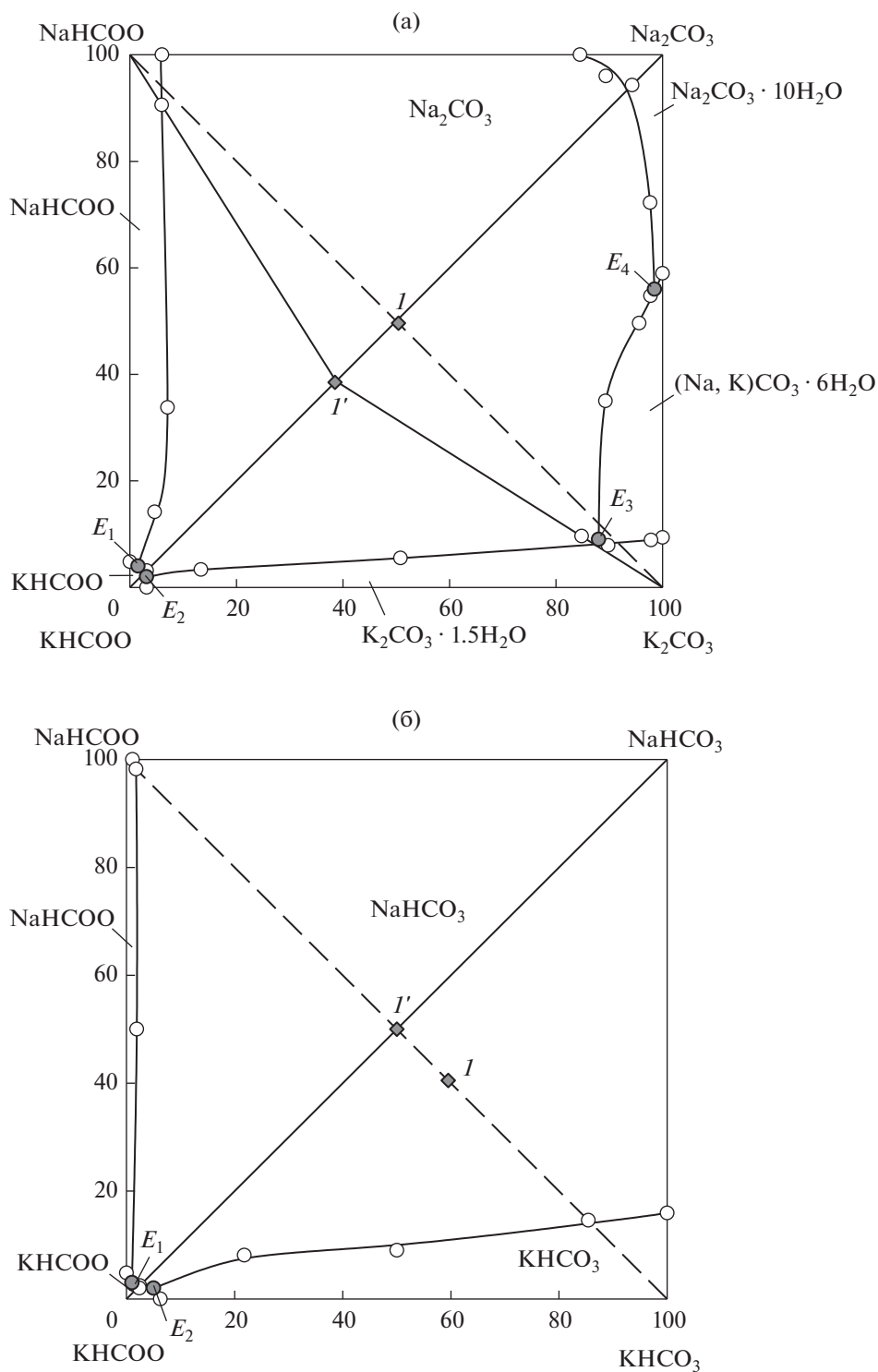


Рис. 3. Перспективные проекции фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем Na^+ , $K^+//CO_3^{2-}$, $HCOO^- - H_2O$ (а) и Na^+ , $K^+//CO_3^{2-}$, $HCOO^- - H_2O$ (б).

грамм стабильных диагоналей $KHCOO - Na_2CO_3 - H_2O$ и $KHCOO - NaHCO_3 - H_2O$ (рис. 2). Максимальной концентрации формиата калия в маточ-

ном растворе после отделения карбоната или гидрокарбоната калия соответствует точка I' , лежащая на пересечении луча кристаллизации $H_2O - I'$

Таблица 1. Состав насыщенных растворов четырехкомпонентной взаимной системы K^+ , Na^+ / CO_3^{2-} , $HCOO^-$ - H_2O

	Состав насыщенного раствора, мас. %					Солевой состав раствора, мас. %					n_D^{25}	Твердая фаза
	Состав насыщенного раствора, мас. %					Солевой состав раствора, мас. %						
	NaHCOO	KHCOO	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	H ₂ O	NaHCOO	KHCOO	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃		
46.1	0.0	0.0	0.0	2.9	51.0	94.0	0.0	0.0	6.0	1.3990	NaHCOO + Na ₂ CO ₃	
44.0	4.9	0.0	0.0	3.1	48.0	84.6	9.4	0.0	6.0	1.3980	NaHCOO + Na ₂ CO ₃	
15.9	39.4	0.0	0.0	4.3	40.5	26.6	66.2	0.0	7.1	1.4005	NaHCOO + Na ₂ CO ₃	
7.2	64.8	0.0	0.0	3.5	24.5	9.5	85.8	0.0	4.6	1.4190	NaHCOO + Na ₂ CO ₃	
3.8	78.9	0.0	0.0	1.3	16.0	4.5	94.0	0.0	1.5	1.4300	KHCOO + NaHCOO + Na ₂ CO ₃	
4.0	79.0	0.0	0.0	0.0	17.0	4.8	95.2	0.0	0.0	1.4230	KHCOO + NaHCOO	
0.0	77.5	0.0	0.0	2.5	20.0	0.0	96.9	0.0	3.1	1.4230	KHCOO + Na ₂ CO ₃	
0.0	77.0	1.6	0.0	2.4	19.0	0.0	95.0	2.0	3.0	1.4220	KHCOO + K ₂ CO ₃ · 1.5H ₂ O + Na ₂ CO ₃	
0.0	77.5	2.5	0.0	0.0	20.0	0.0	96.9	3.1	0.0	1.4215	K ₂ CO ₃ · 1.5H ₂ O + KHCOO	
0.0	65.3	7.3	2.5	2.5	25.0	0.0	87.0	9.7	3.3	1.4165	Na ₂ CO ₃ + K ₂ CO ₃ · 1.5H ₂ O	
0.0	33.0	28.4	3.6	3.6	35.0	0.0	50.8	43.8	5.5	1.4150	K ₂ CO ₃ · 1.5H ₂ O + Na ₂ CO ₃	
0.0	9.0	44.6	5.7	5.7	40.8	0.0	15.2	75.2	9.6	1.4230	K ₂ CO ₃ · 1.5H ₂ O + Na ₂ CO ₃	
0.0	6.6	42.9	5.5	5.5	45.0	0.0	12.0	78.0	10.0	1.4250	K ₂ CO ₃ · 1.5H ₂ O + Na ₂ CO ₃ + KNaCO ₃ · 6H ₂ O	
0.0	5.7	45.9	4.4	4.4	44.0	0.0	10.2	82.0	7.9	1.4200	KNaCO ₃ · 6H ₂ O + K ₂ CO ₃ · 1.5H ₂ O	
0.0	1.2	52.8	5.0	5.0	41.0	0.0	2.0	89.5	8.4	1.4270	KNaCO ₃ · 6H ₂ O + K ₂ CO ₃ · 1.5H ₂ O	
0.0	0.0	48.4	5.0	5.0	46.6	0.0	0.0	90.6	9.4	1.4290	KNaCO ₃ · 6H ₂ O + K ₂ CO ₃ · 1.5H ₂ O	
0.0	5.0	24.9	16.2	16.2	54.0	0.0	10.9	54.0	35.1	1.4090	Na ₂ CO ₃ + KNaCO ₃ · 6H ₂ O	
0.0	1.7	17.5	18.8	18.8	62.0	0.0	4.4	46.0	49.6	1.3975	Na ₂ CO ₃ + KNaCO ₃ · 6H ₂ O	
0.0	0.8	15.8	20.1	20.1	63.3	0.0	2.3	43.0	54.7	1.3980	Na ₂ CO ₃ + KNaCO ₃ · 6H ₂ O	
0.0	0.5	14.5	19.0	19.0	66.0	0.0	1.5	42.5	56.0	1.3990	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O + Na ₂ CO ₃ + KNaCO ₃ · 6H ₂ O	
0.0	0.0	15.8	22.7	22.7	61.5	0.0	0.0	41.0	59.0	1.3980	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O + Na ₂ CO ₃	
0.0	0.8	8.5	24.2	24.2	66.5	0.0	2.3	25.4	72.2	1.3950	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O + Na ₂ CO ₃	
0.0	2.0	0.0	33.0	33.0	65.0	0.0	5.7	0.0	94.3	1.4020	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O + Na ₂ CO ₃	
1.8	1.6	0.0	28.6	28.6	68.0	5.7	5.0	0.0	89.4	1.3850	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O + Na ₂ CO ₃	
4.3	0.0	0.0	23.2	23.2	72.5	15.5	0.0	0.0	84.5	1.3825	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O + Na ₂ CO ₃	

Таблица 2. Состав насыщенных растворов четырехкомпонентной взаимной системы K^+ , $Na^+//HCO_3^-$, $HCOO^- - H_2O$

Состав насыщенного раствора, мас. %						Солевой состав раствора, мас. %				n_D^{25}	Твердая фаза
NaHCOO	KHCOO	KHCO ₃	NaHCO ₃	H ₂ O		NaHCOO	KHCOO	KHCO ₃	NaHCO ₃		
49.7	0.0	0.0	0.6	49.7		98.9	0.0	0.0	1.1	1.3900	NaHCO ₃ + NaHCOO
49.3	0.9	0.0	0.9	49.0		96.5	1.8	0.0	1.8	1.3915	NaHCO ₃ + NaHCOO
25.3	26.2	0.0	1.0	47.5		48.2	49.9	0.0	1.9	1.3945	NaHCOO + NaHCO ₃
1.5	74.7	0.0	0.8	23.0		2.0	97.0	0.0	1.0	1.4240	NaHCOO + NaHCO ₃ + KHCOO
4.0	79.0	0.0	0.0	17.0		4.8	95.2	0.0	0.0	1.4230	KHCOO + NaHCOO
2.1	74.9	0.0	1.0	22.0		2.7	96.0	0.0	1.3	1.4250	KHCOO + NaHCO ₃
0.0	80.0	0.0	2.0	18.0		0.0	97.6	0.0	2.4	1.4290	NaHCO ₃ + KHCOO
0.0	77.9	0.2	1.9	20.0		0.0	97.4	0.3	2.4	1.4250	KHCOO + KHCO ₃
0.0	75.0	5.0	0.0	20.0		0.0	93.8	6.3	0.0	1.4190	KHCOO + KHCO ₃
0.0	78.9	2.5	1.7	17.0		0.0	95.0	3.0	2.0	1.4330	KHCOO + NaHCO ₃ + KHCO ₃
0.0	30.9	5.4	3.2	60.5		0.0	78.2	13.7	8.1	1.3750	NaHCO ₃ + KHCO ₃
2.6	15.2	0.0	15.2	67.0		7.9	46.1	0.0	46.1	1.3700	KHCO ₃ + NaHCO ₃
0.0	4.3	20.9	4.3	70.5		0.0	14.6	70.8	14.6	1.3655	KHCO ₃ + NaHCO ₃
0.0	0.0	24.5	4.6	70.9		0.0	0.0	84.1	15.9	—	KHCO ₃ + NaHCO ₃

и предельной ноды области кристаллизации карбоната или гидрокарбоната калия. Маточный раствор после отделения соли натрия при условии количественного протекания обменной реакции содержит 77.0–80.0 мас. % формиата калия и 2.0–2.5 мас. % примесей карбоната или гидрокарбоната натрия и может быть использован без дальнейшей переработки. Упаривание не позволяет отделить примесь солей натрия, так как полученный раствор является эвтоническим и при его выпаривании кристаллизуется смесь формиата калия и карбоната или гидрокарбоната натрия.

Вследствие большого количества твердой фазы, образующейся в результате процесса конверсии, и сложности удаления маточного раствора с кристаллов карбоната или гидрокарбоната натрия без промывки в лабораторных условиях необходимо увеличить концентрацию воды в исходной смеси относительно расчетного значения, что приведет к снижению содержания формиата калия в маточном растворе и увеличению степени его загрязнения солью натрия. Концентрационные параметры процесса следует выбирать исходя из используемого технологического оборудования и области дальнейшего использования полученного формиата калия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали принципиальную возможность получения растворов формиата калия из формиата натрия и карбоната или гидрокарбоната калия конверсионным способом. Теоретический анализ показал, что использование карбоната или гидрокарбоната калия в качестве одной из исходных солей практически не влияет на концентрацию формиата калия в полученных насыщенных растворах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А20-120081990070-9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Николаев В.В. и др. // Химическая технология. 2014. Т. 15. № 8. С. 449.
2. Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 3. С. 134.
3. Гаравин В.Ю. // Холодильный бизнес. 2007. № 4. С. 12.
4. Нацепинская А.М., Фефелов Ю.В., Карасев Д.В. и др. // Нефть и газ. 2004. № 5. С. 55.
5. Семенов В.С. // Строительные материалы. 2011. № 5. С. 16.
6. Гуцин А.А., Мирошников А.М., Ермаков А.Ю. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журн.). 2016. № 3. С. 256.
7. Htoo J. K., Molaes J. // J. Animal Sci. 2012. V. 90. № 4. P. 346.
8. Roach T., Bame G. Environmentally-friendly high potassium-content liquid fertilizer and uses for the fertilizer. Pat. 9771306 USA. 2017.
9. Onsager O.T., Brownrigg M.S.A., Lødeng R. // Int. J. Hydrogen Energy. 1996. V. 21. № 10. P. 883.
10. Patil R.D., Sasson Y. // Appl. Catalysis A: General. 2015. V. 499. P. 227.
11. Zhao T.S., Yoneyama Y., Fujimoto K. et al. // Chem. Lett. 2007. V. 36. № 6. P. 734.
12. Gurkaynak M.A., Uzun I. Production of potassium format. Pat. 6849764 USA. 2005.
13. Wiener H., Blum J., Feilchenfeld H. et al. // J. Catalysis. 1988. V. 110. № 1. P. 184.
14. Liu Q., Wu L., Güllak S. et al. // Angewandte Chemie International Edition. 2014. V. 53. № 27. P. 7085.
15. Meyers R.A. Production of potassium format from potassium sulfate. Pat. 4327070 USA. 1982.
16. Кудряшова О.С., Матвеева К.Р., Бабченко Н.А., Глушанкова И.С. // Башкирский химический журн. 2012. Т. 19. № 3. С. 29.
17. Журавлев Е.Ф., Шевелева А.Д. // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. № 11. С. 2630.
18. Мазунин С.А. // Вестник Пермского университета. Сер. Химия. 2012. № 2. С. 73.
19. Кудряшова О.С., Матвеева К.Р., Бабченко Н.А. // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 5. С. 336.
20. Кудряшова О.С., Елохов А.М., Горденчук А.Д., Лукманова Л.М. // Вестник Пермского университета. Сер. Химия. 2018. Т. 8. № 2. С. 112.
21. Коган В.Б., Фридман В.Г., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. М.—Л., 1969. Т. 3. Кн. 2. С. 644.
22. Кудряшова О.С., Елохов А.М., Горденчук А.Д., Лукманова Л.М. // Вестник Тверского университета. Сер. Химия. 2018. № 4. С. 42.