

ХИМИЯ

И. Г. ДРУЖИНИН и А. И. ШЕПЕЛЕВ

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ ХЛОРНОГО КАЛЬЦИЯ И ИХ  
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕДЕЛЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 4 IV 1950)

Бинарная система  $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  изучалась и описывалась многими исследователями (1-4). Изучение этой системы не только теоретически интересно, но необходимо для практических целей. При переработке хлорокальциевых природных рассолов, буровых вод, при получении солей гипохлоритов, хлорноватистых солей и т. д. зачастую приходится иметь дело с концентрированными растворами хлористого кальция, склонными к большому пересыщению и внезапной кристаллизации гидратов хлористого кальция.

В производственных процессах эти особенности хлористого кальция во многих случаях являются серьезной помехой при выделении желаемых солей.

В теоретическом отношении бинарная система  $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  характеризуется рядом особенностей. Хлористый кальций гигроскопичен, очень хорошо растворяется в воде. Из насыщенных растворов в интервале температур от 0 до 175° кристаллизуются несколько гидратных форм, а именно: шестиводная, четырехводная, двухводная и одноводная соли. Особенно интересен четырехводный гидрат, для которого найдены три модификации:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Одной из характерных особенностей системы  $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  является большая склонность к образованию пересыщенных метастабильных растворов.

По литературным данным, о метастабильных растворах хлористого кальция имеются два разноречивых суждения.

Розебум (1) и его последователи считают, что, согласно диаграмме растворимости  $\text{CaCl}_2$ , можно установить только два метастабильных раствора: 1) растворы с концентрацией от 50 до 55%  $\text{CaCl}_2$  выделяют при 20—39°  $\beta'$ -фазу  $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ; 2) растворы с концентрацией 49—53%  $\text{CaCl}_2$  кристаллизуют при 29—30°  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (3).

Бассет с сотр. (2) доказывает, что между  $\alpha$ - и  $\beta'$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  имеется еще дополнительная ветвь, отвечающая кристаллизации новой, третьей соли, которую он назвал  $\beta$ . Ранее известную розебумовскую  $\beta$ -фазу ( $\beta'$ ) он предложил называть  $\gamma$ -модификацией  $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

В справочной, научной и учебной литературе до сего времени принято пользоваться результатами растворимости  $\text{CaCl}_2$  по Розебуму, несмотря на неточности диаграммы. В частности, в советской литературе диаграмма Розебума приводится в работах (3-5) и др.

Для выяснения спорных вопросов о существовании трех модификаций  $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , мы повторили изучение системы  $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  в интервале температур от 0 до 50° в термостате. Полученные нами экспериментальные данные сведены в табл. 1 и представлены на физико-химической диаграмме (см. рис. 1).

Таблица 1

№№ наблюдений	Т-ра в °C	Состав жидкой фазы в %		Состав сухого остатка в %		Твердые фазы
		CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
1	0	37,30	62,70	50,30	49,70	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
7	30,1	49,72	50,28	59,09	40,91	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O + + $\alpha$ -CaCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
21	45	55,92	44,08	67,50	32,50	$\alpha$ -CaCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O + + CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
30	14	45,99	54,01	59,97	40,03	$\alpha$ -CaCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
20	41	55,81	44,19	66,31	33,69	$\beta$ -CaCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O + + CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
29	15,9	48,95	51,05	59,83	40,17	$\beta$ -CaCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
19	39	55,82	44,18	67,50	32,50	$\gamma$ -CaCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O + + CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
26	19,7	50,82	49,18	60,01	39,99	$\gamma$ -CaCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
22	50	56,46	43,54	74,92	25,08	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O

Общий вид полученной нами физико-химической диаграммы системы CaCl<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O подтверждает данные Бассета о существовании трех модификаций:  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, но расходится с данными Бассета в части установления метастабильных растворов и определения их температурных пределов существования. На основании полученных нами данных впервые удалось показать, что метастабильные растворы хлористого кальция существуют не только выше 20°, как указывалось раньше (1,2), но и ниже, до температуры 14°.

По данным физико-химической диаграммы (см. рис. 2) можно отметить следующие ветви метастабильных растворов, отвечающих выделению разных гидратных солей CaCl<sub>2</sub>:

- 1) Ветвь, идущая от точки 7 до точки 9, отвечает метастабильному раствору, который может выделять CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.
- 2) Ветвь, идущая от точки 19 к 26, отвечает метастабильному раствору, кристаллизующему

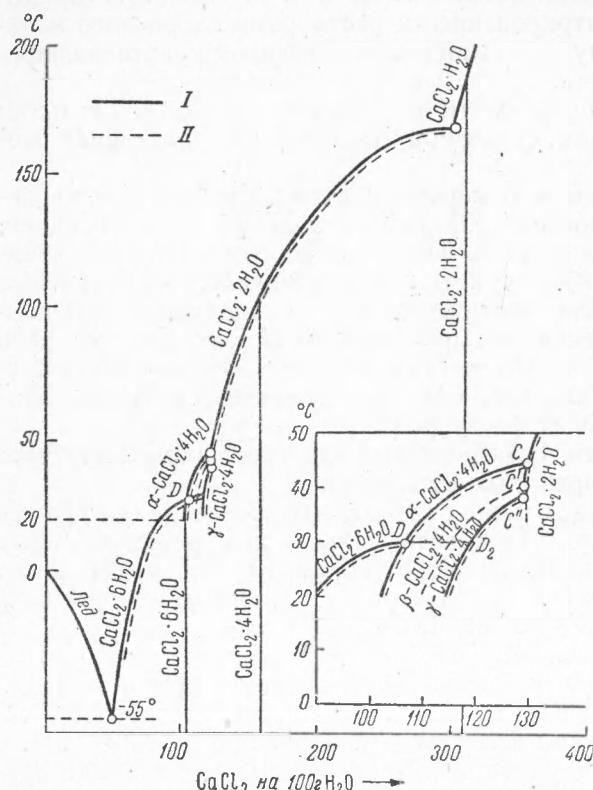


Рис. 1. I — по данным Розебума, II — по данным Бассета и др.

метастабильную твердую фазу  $\gamma$ -CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.

3) Ветвь от точки 20 до 29 соответствует метастабильному водному раствору и твердой фазе  $\beta$ -CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.

4) Ветвь, простирающаяся от точки 7 до 30, характеризует состояние метастабильных растворов, выделяющих  $\alpha$ -CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.

5) Пунктирная ветвь, спускающаяся в поле кристаллизации  $\gamma\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  от точки 19, отвечает выделению из метастабильных растворов  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

В условиях водного термостата при размешивании перенасыщенных растворов хлористого кальция в течение нескольких суток нами впервые было установлено, что метастабильные растворы хорошо сохраняются при кристаллизации  $\alpha$ -модификации до  $14^\circ$ ,  $\beta$ -модификации до  $15,9^\circ$ ,  $\gamma$ -модификации до  $19,7^\circ$ . Концентрация хлористого кальция в метастабильных растворах с повышением температуры изменяется от 45,99 до 58%.

Растворимость метастабильных модификаций  $\beta$ - и  $\gamma\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  значительно больше, чем  $\alpha$ -модификации. Соли  $\beta$ - и  $\gamma\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  малоустойчивы на воздухе в сухом состоянии, они современем мутнеют и превращаются в  $\alpha$ -модификацию.

Верхние кривые на диаграмме (рис. 2) характеризуют стабильные растворы, из которых выделяются следующие стабильные твердые фазы:

1)  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующаяся по ветви между точками 1—7;

2)  $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , выделяющаяся по ветви от точки 7—21

3)  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , образующаяся по ветви выше точки 21.

Чтобы сделать полученные результаты физико-химической диаграммы более убедительными, нами выделены соответствующие твердые фазы из равновесных растворов и сфотографированы; впервые для них изучаются характерные кристаллооптические константы.

На основании проведенных исследований и краткого описания можно сделать следующее заключение.

Поскольку система  $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  имеет практическое значение и приводится в справочной и учебной литературе как показательный и типичный пример развитости метастабильных водных растворов хлористого кальция и твердых фаз  $\beta$ - и  $\gamma\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , диаграмму растворимости этой соли по Розебуму следует исправить:

1. В интервале температур от  $14$  до  $45^\circ$  должна быть отмечена третья ветвь новой метастабильной модификации  $\beta\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

2. Нижним температурным пределом устойчивости и распространения метастабильных растворов следует считать не  $20^\circ$ , а более низкие температуры: для  $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $14^\circ$ , для  $\beta\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $15,9^\circ$ , для  $\gamma\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $19,7^\circ$ .

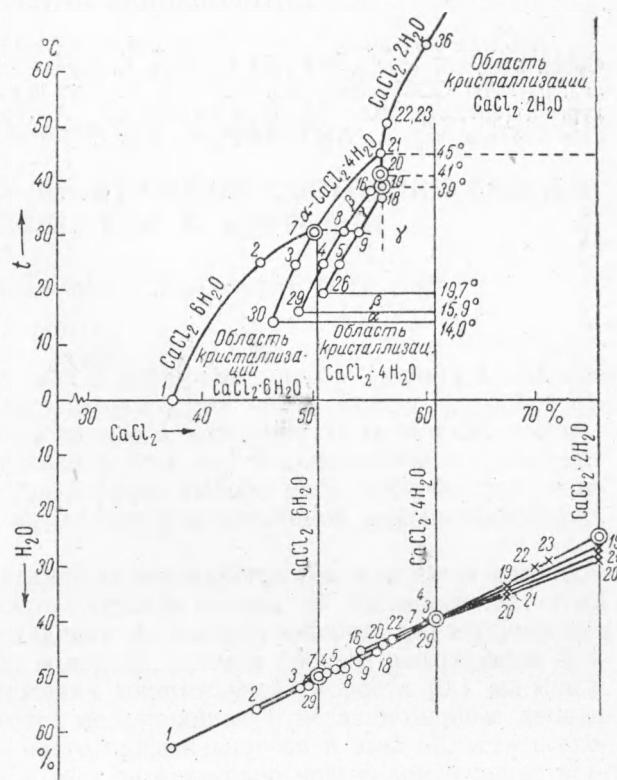


Рис. 2

3. На участке диаграммы 14—50° имеются не три, а пять ветвей метастабильных растворов, отвечающих кристаллизации следующих солей:  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 2).

Лаборатория перекисных соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
14 XII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R o o z e b o o m, Zs. phys. Chem., 4, 42 (1889). <sup>2</sup> H. Bassett et al., Journ. Chem. Soc., 157 (1933); 971 (1937). <sup>3</sup> Н. С. Курнаков, Введение в физ.-хим. анализ, изд. АН СССР, 1940, стр. 98. <sup>4</sup> В. Е. Грушвицкий, Физ.-хим. анализ в гаургии, 1937, стр. 39. <sup>5</sup> В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физ.-хим. анализа, изд. 1, АН СССР, 1947, стр. 487.