

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: α , β и γ . 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 CaCl_2 , можно установить только два метастабильных раствора: 1) растворы с концентрацией от 50 до 55% CaCl_2 выделяют при 20—39° β' -фазу $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 2) растворы с концентрацией 49—53% CaCl_2 кристаллизуют при 29—30° $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (³).

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

В справочной, научной и учебной литературе до сего времени принято пользоваться результатами растворимости 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).

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

Общий вид полученной нами физико-химической диаграммы системы CaCl₂ — H₂O подтверждает данные Бассета о существовании трех модификаций: α-, β- и γ-CaCl₂·4H₂O, 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°.

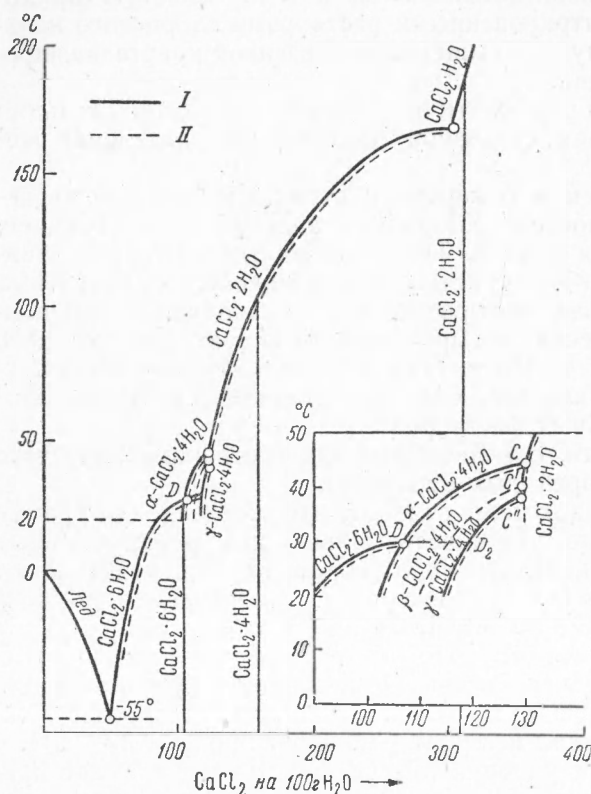


Рис. 1. I — по данным Розебума, II — по данным Бассета и др.

метастабильную твердую фазу γ-CaCl₂·4H₂O.

3) Ветвь от точки 20 до 29 соответствует метастабильному водному раствору и твердой фазе β-CaCl₂·4H₂O.

4) Ветвь, простирающаяся от точки 7 до 30, характеризует состояние метастабильных растворов, выделяющих α-CaCl₂·4H₂O.

5) Пунктирная ветвь, спускающаяся в поле кристаллизации γ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 α -модификации до 14° , β -модификации до $15,9^\circ$, γ -модификации до $19,7^\circ$. Концентрация хлористого кальция в метастабильных растворах с повышением температуры изменяется от 45,99 до 58%.

Растворимость метастабильных модификаций β - и γ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ значительно больше, чем α -модификации. Соли β - и γ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ малоустойчивы на воздухе в сухом состоянии, они со временем мутнеют и превращаются в α -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) α - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выделяющаяся по ветви от точки 7—21 и

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 β - и γ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, диаграмму растворимости этой соли по Розебуму следует исправить:

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

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

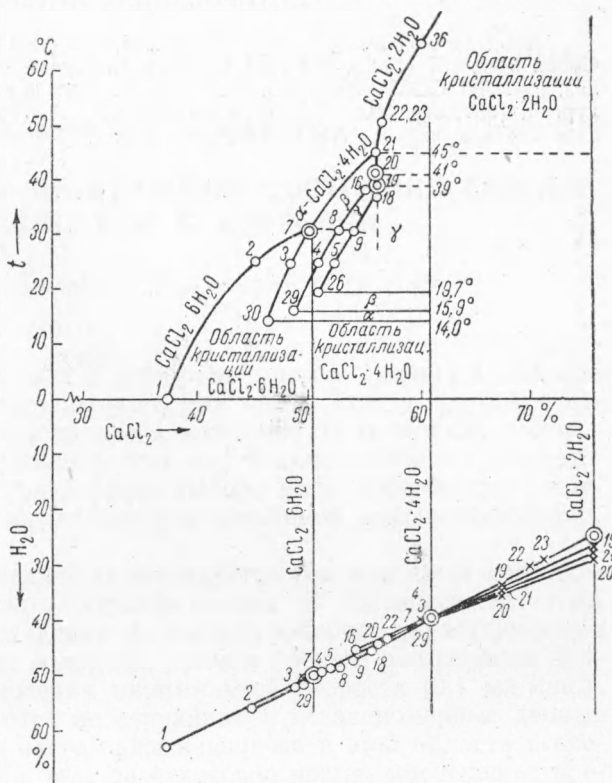


Рис. 2

3. На участке диаграммы $14-50^{\circ}$ имеются не три, а пять ветвей метастабильных растворов, отвечающих кристаллизации следующих солей: $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, α -, β -, γ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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

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