

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. И. ШЕПЕЛЕВ, М. Н. ЛЯШЕНКО и И. Г. ДРУЖИНИН

**О КРИСТАЛЛООПТИЧЕСКИХ КОНСТАНТАХ  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 22 IX 1950)

В предыдущей статье<sup>(4)</sup> нами отмечалось, что хлористый кальций с водою в зависимости от температуры образует следующие гидратные соединения:  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (от  $-55$  до  $30,1^\circ$ ),  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (от  $14$  до  $45^\circ$ ),  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (от  $39$  до  $175^\circ$ ),  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (от  $175$  до  $238^\circ$ ).

Кристаллооптические исследования безводной соли хлористого кальция и его гидратов сопряжено со значительными трудностями ввиду большой гигроскопичности и склонности кристаллов расплываться на воздухе. Частично этими причинами объясняется тот факт, что до сего времени в литературе описаны кристаллические формы и свойства только  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а о других гидратах имеются лишь предположительные сведения<sup>(1)</sup>.

Наиболее интересна из всех гидратных форм хлористого кальция  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Эта соль кристаллизуется из пересыщенных растворов  $\text{CaCl}_2$  в интервале температур от  $14$  до  $50^\circ$ , с которыми приходится встречаться в производственной практике. По разнообразию кристаллических форм соль сложнее, чем остальные гидраты, так как из метастабильных растворов могут выделяться три совершенно различные модификации  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ .

Модификация  $\alpha$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  впервые была выделена из водных растворов Гаммерлом в 1875 г. Кристаллизуется  $\alpha$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в виде хорошо ограненных изометричных кристаллов. Бассет<sup>(2)</sup> указывает, что  $\alpha$ -форма относится к триклинной сингонии, имеет угол оптических осей  $2V = -30^\circ$  и выделяется из водных растворов при  $20-45^\circ$ .

Второй давно известной модификацией  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  является  $\gamma$ -форма, открытая в 1870 г. Лефебери<sup>(3)</sup>, которая до исследования Бассета (1933 г.) называлась „ $\beta$ -фазой“. Кристаллы  $\gamma$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  выделяются в виде удлинённых тонких пластинок. Эта соль может самопроизвольно кристаллизоваться из пересыщенных растворов (55%  $\text{CaCl}_2$ ) при  $25^\circ$ .

Модификация  $\beta$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  впервые была выделена Бассетом<sup>(2)</sup> при „затравках“ пересыщенного раствора  $\text{CaCl}_2$  солью хлористой ртути. Кристаллизуется  $\beta$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в форме удлинённых кристаллов.

Растворимость  $\beta$ -формы меньше, чем  $\gamma$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , но больше, чем  $\alpha$ -модификации.

На химической диаграмме поле выделения  $\beta$ -формы занимает среднее положение между полями  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций (см. рис. 2 в нашей работе<sup>(4)</sup>).

Бассет для всех трех модификаций указывает один и тот же нижний температурный предел  $20^\circ$ , без достаточных на то оснований<sup>(2)</sup>. В действительности это неверно: как нам удалось показать в преды-

дущей статье, нижние температуры выделения  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -солей заметно разнятся, подобно верхним; так например,  $\alpha$ -форма имеет верхний температурный предел  $45,3^\circ$ , а нижний  $14^\circ$ ;  $\beta$ -форма  $41$  и  $15,9^\circ$ ;  $\gamma$ -форма  $39$  и  $19,7^\circ$ .

Практика выделения солей из хлоркальциевых рассолов в заводских условиях требует знания природы и отличительных признаков солей  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому мы провели микрофотографирование твердых фаз и изучение некоторых кристаллооптических констант.

С этой целью из водных пересыщенных растворов нами при температурах  $14$ ,  $16$ ,  $19,7$ ,  $25$ ,  $32,5$  и  $37^\circ$  были выделены твердые фазы  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , которые отделялись от раствора на центрифуге и затем исследовались иммерсионным методом под микроскопом.

Исследованию было подвергнуто 6 образцов  $\alpha$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 8 образцов  $\beta$ - и 7 образцов  $\gamma$ -модификации, причем определялись показатели преломления и угол оптических осей.

Характерные данные, впервые полученные для этих солей, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Соединения	Показатели преломления			Угол оптических осей $2V$
	$N_g$	$N_m$	$N_p$	
$\alpha$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	1,571	1,560	1,532	— $63^\circ$ Одноосные или псевдоодноосные отрицательные — $68^\circ$
$\beta$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	—	1,530	1,506	
$\gamma$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	1,491	1,477	1,447	

Из табл. 1 видно, что кристаллы  $\alpha$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  двуосные, отрицательные и имеют угол оптических осей  $2V = -63^\circ$ . Типичная форма

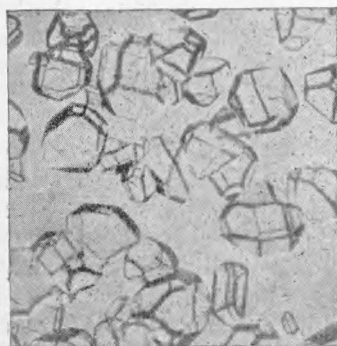


Рис. 1. Микрофотография  $\alpha$ -модификации четырехводного хлористого кальция

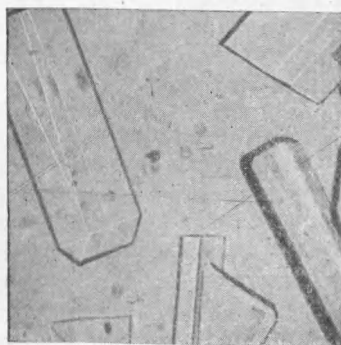


Рис. 2. Микрофотография  $\beta$ -модификации четырехводного хлористого кальция

гранулированных кристаллов представлена на рис. 1. Кристаллы  $\alpha$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  имеют показатели преломления:  $N_g = 1,571$ ,  $N_m = 1,560$ ,  $N_p = 1,532$ .

Форма кристаллов модификации  $\beta$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  представлена на рис. 2. Оптически кристаллы  $\beta$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , одноосные или псевдоодноосные, имеют отрицательный знак и показатели преломления:  $N_m = 1,530$ ,  $N_p = 1,506$ .

$\gamma$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  крайне трудна для кристаллооптических исследований в силу большой склонности ее в сухом состоянии быстро переходить в  $\beta$ -, а затем в стабильную  $\alpha$ -модификацию.

Кристаллы  $\gamma$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  двуосные имеют показатели преломления:  $N_g = 1,491$ ,  $N_m = 1,477$ ,  $N_p = 1,447$ . Угол оптических осей  $2V = -68^\circ$ . Типичные формы кристаллов представлены на рис. 3.

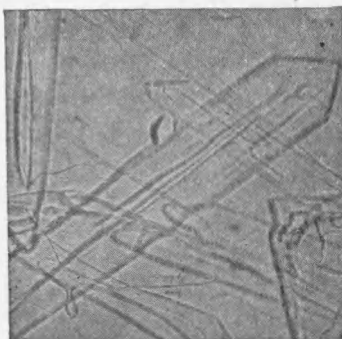


Рис. 3. Микрофотография  $\gamma$ -модификации четырехводного хлористого кальция

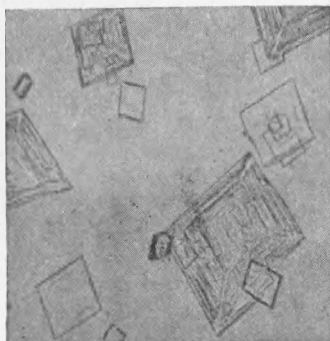


Рис. 4. Микрофотография двухводного хлористого кальция

Для сравнения формы кристаллов  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с двухводным гидратом хлористого кальция нами приведена микрофотография (см. рис. 4). Ввиду того что форма шестиводного гидрата хлористого кальция общеизвестна, микрофотография не приводится (<sup>1</sup>).

Лаборатория перекисных соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
21 VI 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> P. Groth, Chem. Kristallograph., 5, 1919. <sup>2</sup> H. Basset et al., Journ. Chem. Soc., 157 (1933); 971 (1937). <sup>3</sup> Н. С. Курнаков, Введение в физ.-хим. анализ, Изд. АН СССР, изд. 4-е, 1940, стр. 98. <sup>4</sup> И. Дружинин и А. И. Шепелев, ДАН, 72, № 4 (1950).