

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⁽⁴⁾ 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°), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (от 39 до 175°), $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (от 175 до 238°).

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⁽¹⁾.

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

Эта соль кристаллизуется из пересыщенных растворов CaCl_2 в интервале температур от 14 до 50° , 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 α , β и γ .

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 ограниченных изометрических кристаллов. Бассет⁽²⁾ указывает, что α -форма относится к триклинической сингонии, имеет угол оптических осей $2V = -30^\circ$ и выделяется из водных растворов при 20 — 45° .

Второй давно известной модификацией $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ является γ -форма, открытая в 1870 г. Лефебери⁽³⁾, которая до исследования Бассета (1933 г.) называлась „ β -фазой“. Кристаллы $\gamma\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ выделяются в виде удлиненных тонких пластинок. Эта соль может самопроизвольно кристаллизоваться из пересыщенных растворов (55% CaCl_2) при 25° .

Модификация $\beta\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ впервые была выделена Бассетом⁽²⁾ при „затравках“ пересыщенного раствора CaCl_2 солью хлористой ртути. Кристаллизуется $\beta\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в форме удлиненных кристаллов.

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

На химической диаграмме поле выделения β -формы занимает среднее положение между полями α - и γ -модификаций (см. рис. 2 в нашей работе⁽⁴⁾).

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

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

Практика выделения солей из хлоркальциевых рассолов в заводских условиях требует знания природы и отличительных признаков солей α -, β - и γ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 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° были выделены твердые фазы α -, β - и γ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которые отделялись от раствора на центрифуге и затем исследовались иммерсионным методом под микроскопом.

Исследованию было подвергнуто 6 образцов α - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 8 образцов β - и 7 образцов γ -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	
α - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,571	1,560	1,532	— 63°
β - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	1,530	1,506	Одноосные или псевдоодноосные отрицательные
γ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,491	1,477	1,447	— 68°

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

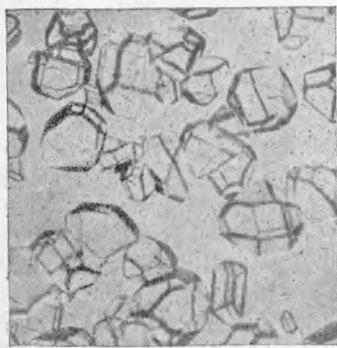


Рис. 1. Микрофотография α -модификации четырехводного хлористого кальция

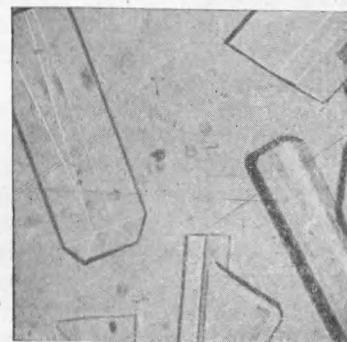


Рис. 2. Микрофотография β -модификации четырехводного хлористого кальция

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

Форма кристаллов модификации β - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представлена на рис. 2. Оптически кристаллы β - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 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 β -, а затем в стабильную α -модификацию.

Кристаллы $\gamma\text{-CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ двусосные 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 γ -модификации четырехводного хлористого кальция

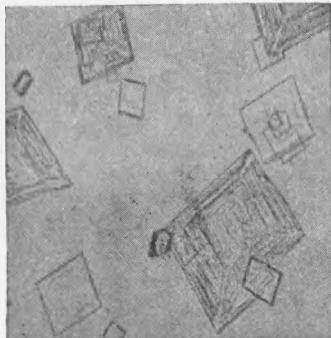


Рис. 4. Микрофотография двуводного хлористого кальция

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

Лаборатория перекисных соединений
Академии наук СССР

Поступило
21 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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