

П. В. ГЕЛЬД, А. И. ПАШИЛОВ и С. К. ЧУЧМАРЕВ

О ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ОКИСИ И КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 10 VI 1953)

Изучению системы $\text{CaO} - \text{CO}_2 - \text{CaCO}_3$ посвящены многочисленные работы, в которых рассматриваются как термодинамические и кинетические ее характеристики, так и фазовые. В отношении последних высказывались разные предположения. Согласно Д. Завриеву ⁽¹⁾, например, в этой системе возможно образование оксикарбоната $\text{CaO} \cdot \text{CaCO}_3$. Однако позднее в известном исследовании А. А. Байкова и А. С. Тумарева ⁽²⁾ была показана необоснованность подобного предположения. Выяснилось далее ⁽³⁾, что система $\text{CaO} - \text{CaCO}_3$ — простейшая эвтектическая. По мнению Байкова и Тумарева, основанном на кинетических наблюдениях, твердые компоненты этой системы обладают незначительной взаимной растворимостью (до 2,4% CaO в CaCO_3 и до 4% CaCO_3 в CaO при 900°). Приведенные данные, как отмечают их авторы, являются ориентировочными и нуждаются в уточнении.

В настоящем исследовании эта задача решается для температуры $\sim 17^\circ$. Для получения достаточно надежных данных использовался рентгеноструктурный метод (прецизионное измерение параметров решетки чистых компонентов и продуктов частичного распада карбоната).

В качестве исходных веществ использовались синтетический CaCO_3 , полученный осаждением содой из водных растворов CaCl_2 , а также оптически прозрачные кристаллы исландского шпата.

Препараты с различным содержанием CaO готовились частичным термическим разложением CaCO_3 при 850° в вакуумной установке, позволяющей удалять из навески карбоната дозируемые количества CO_2 .

При изучении растворимости CaCO_3 в CaO проводились съемки по Заксу (при $15-17^\circ$) в железном излучении. Для снижения вуали непосредственно на пленку накладывался фильтр из алюминиевой фольги. Кроме того, использовался марганцевый фильтр, срезающий коротковолновую часть сплошного спектра и K_β -излучение.

Съемки велись * с фиксированием линии (224), соответствующей межплоскостному расстоянию $d = 0,9795 \text{ \AA}$ и обеспечивающей работу на больших вольф-брегговских углах ($\lambda_{K\alpha} = 1,932 \text{ \AA}$; $\vartheta \cong 81^\circ$).

Погрешность определения межплоскостных расстояний при этом составляла

$$\Delta d = d \operatorname{ctg} \vartheta \cdot \Delta \vartheta = 0,9795 \cdot 0,158 \cdot \frac{0,01}{7,329} = 0,0002 \text{ \AA},$$

где 0,01 см — точность измерения смещения линии, а 7,329 см — расстояние образца от пленки (определенное по Pt).

* В одной и той же камере и постоянном расстоянии от образца до пленки.

Учитывая молекулярные объемы CaO ($27,6 \text{ \AA}^3$) и CaCO_3 ($61,0 \text{ \AA}^3$), можно приблизительно оценить деформацию решетки CaO при растворении в ней 1 вес. % CaCO_3 величиной $0,011 \text{ \AA}$, что вызовет изменение межплоскостного расстояния на $0,002 \div 0,003 \text{ \AA}$. Отсюда следует, что чувствительность использованного метода близка к $0,1\%$.

Исследованию подвергались образцы (полученные из синтетического карбоната) со следующим содержанием CaO :

| № образца | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| CaO , вес. % | 0,00 | 36,90 | 10,01 | 96,21 | 69,99 | 90,20 | 100 |

Из рис. 1, на котором представлены рентгенограммы проб №№ 4, 5, 6 и 7, видно, что расстояния между симметричными линиями для всех образцов одинаковы (с точностью до $0,02 \text{ см}$). Это служит достаточно надежным указанием на незначительность растворимости CaCO_3 в CaO при комнатной температуре — она, повидимому, не превышает (или меньше) $0,1\%$. Это является следствием значительного различия параметров и сингонии решеток CaO и CaCO_3 . В этих условиях образование твердых растворов весьма затруднено.

Представляет известный интерес отсутствие на рентгенограммах линий, соответствующих CaCO_3 , несмотря на то, что, например, в образце № 5 содержание достигало 30% .

Для выяснения причин этого были выполнены исследования проб №№ 1, 2 и 3. При этом, несмотря на длительные экспозиции ($> 40 \text{ час.}$, $10\text{—}12 \text{ ма}$, $25\text{—}30 \text{ кв}$) при изучении чистого CaCO_3 (№ 1) интерференционных линий обнаружить не удалось, что, как показали последующие исследования, было вызвано его высокой дисперсностью. Напротив, рентгенограмма образца № 3 характеризовалась наличием слабых линий CaO , а также интерференций, соответствующих CaCO_3 . В пробе № 2, однако, последние отсутствуют, а линии CaO стали четкими.

Повидимому, это связано с тем, что проба № 3 подвергалась прокалке (при 850° в течение 45 мин.), обеспечившей известную рекристаллизацию CaCO_3 *. Исчезновение же линий CaCO_3 в образце № 2, конечно, вызвано не только некоторым уменьшением его содержания; здесь, вероятно, более велика роль измельчения зерен CaCO_3 и их быстрой взаимной изоляции окисью кальция (образующейся при диссоциации карбоната), предупреждающей рекристаллизацию и сохраняющей исходные размеры зерен CaCO_3 .

Изучение растворимости CaO в CaCO_3 осуществлялось попрежнему съемками по Заксу на железном излучении с фиксированием линий (633), соответствующих межплоскостному расстоянию $d = 1,006 \text{ \AA}$ и вульф-брегговскому углу $\vartheta = 73^\circ 30'$.

Полагая ошибку фиксирования линии на снимке равной $0,01 \text{ см}$ и удаление образца от пленки $\sim 7 \text{ см}$, точность определения межплоскостных расстояний составит $\Delta d = 1,006 \cdot 0,3 \cdot \frac{0,01}{7} \cong 0,0005 \text{ \AA}$.

Если далее учесть, что растворение 1% CaO в CaCO_3 вызывает изменение параметра последнего на $0,02 \text{ \AA}$, то чувствительность использованного метода окажется около $0,06\%$.

В связи с высокой дисперсностью синтетического CaCO_3 объектом исследований в описываемой серии опытов был кристалл исландского шпата, подвергнутый предварительному измельчению, а также частичному разложению.

Съемкам подвергались три образца: чистый исходный карбонат (снимок № 39), а также два препарата, содержащие $7,4\%$ (снимок № 43) и $40,9\%$ CaO (снимок № 48). Оказалось, что заксограммы №№ 39 и 43

* Возможность чего отмечалась ранее, например, Байковым и Тумаревым, а также и другими исследователями.

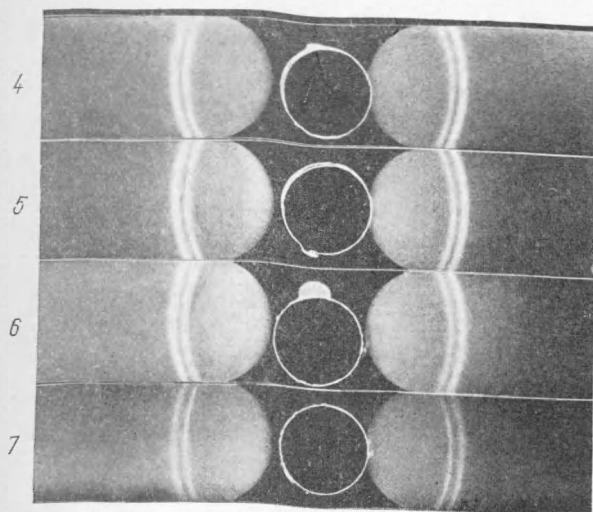


Рис. 1. Заксограммы проб №№ 4, 5, 6 и 7

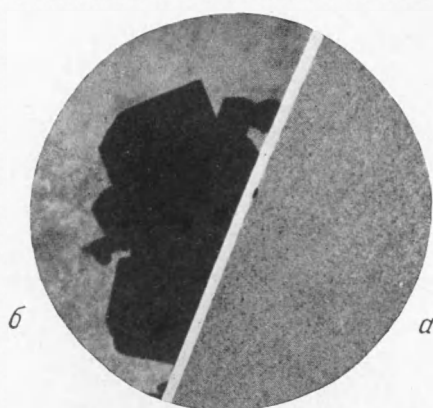


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии порошка карбоната кальция до (а) и после (б) прогрева

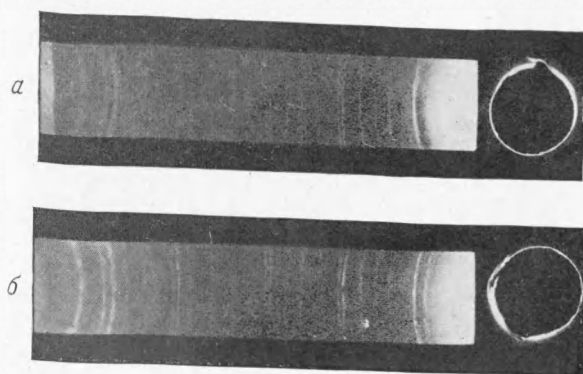


Рис. 2. Дебайегранны карбоната кальция до (а) и после (б) термической обработки

К статье С. С. Воюцкого, К. А. Кальяновой, Р. М. Панич и Н. М. Фодиман, стр. 1155

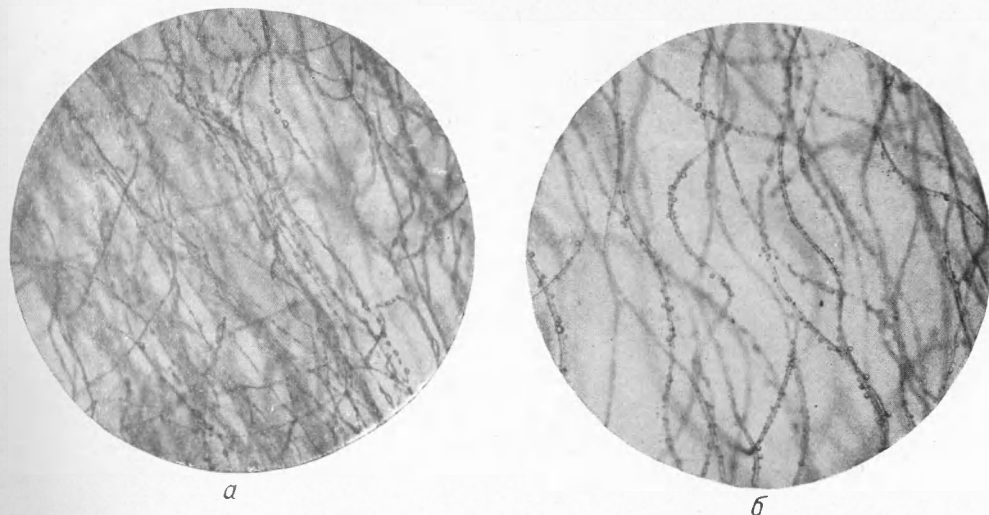


Рис. 1. Микрофото-эмульсии воды в технической смеси углеводородов. а — вид эмульсии, в которую было введено хлопчатобумажное волокно; б — вид эмульсии, в которую было введено шерстяное волокно

идентичны и содержат лишь линии, соответствующие CaCO_3 . Отсутствие заметных смещений линий на обоих снимках указывает на весьма малую растворимость CaO в CaCO_3 , не превышающую долей процента при комнатной температуре. Рентгенограмма № 48 существенно отличалась от предыдущих — на ней отсутствовали линии, отвечающие CaCO_3 , и наблюдались лишь интерференции от кристаллов CaO . Эта особенность аналогична отмеченной выше (закограммы образцов №№ 2 и 5) и, повидимому, вызвана дроблением зерен карбоната, возможно, связанным с выделением CO_2 .

Обнаруженный эффект дробления нуждается в дополнительной и разносторонней проверке. Дело в том, что обычно процесс диссоциации карбонатов рассматривается как центростремительный, не нарушающий целостности ядра кристалла. Повидимому, так обстоит дело в условиях, близких к равновесным. В случае же диссоциации в вакууме, возможно, облегчается разложение в порах и вдоль различных дефектов кристаллов, ведущее к их дроблению. Правдоподобность этого, однако, нуждается в экспериментальном обосновании.

В заключение отметим, что рекристаллизация CaCO_3 при повышенных температурах была подтверждена прямыми экспериментами. Они сводились к рентгеноструктурному, микроскопическому и электронно-микроскопическому исследованию исходного карбоната и продуктов его термической обработки (в течение 2,5 час.) в условиях, предупреждающих разложение CaCO_3 (850° , $P_{\text{CO}_2} = 500$ мм рт. ст.).

При этом выяснилось, что в то время как дебайеграммы исходных образцов характеризуются сплошными линиями, снимки прогретых препаратов характеризуются точечными (см. рис. 2). Это убедительно подтверждает факт рекристаллизации.

О том же говорят микроскопические и электронно-микроскопические наблюдения. При изучении образцов под обычным микроскопом отдельные кристаллики удается обнаружить лишь в пробах, подвергавшихся нагреванию. Основная их масса имела линейные размеры $10^{-3} \div 10^{-4}$ см. Это также подтверждается электронно-микроскопическими снимками — необработанный карбонат отличается высокой дисперсностью, не позволяющей установить четкое очертание отдельных кристалликов, в то время как гретый содержит кристаллики размером до нескольких микронов (рис. 3).

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
8 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Завриев, ЖРФХО, 40, 543, 726 (1908); 41, 34 (1909). ² А. А. Байков, А. С. Тумарев, Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 565 (1937). ³ Т. Smith, L. Adams, J. Am. Chem. Soc., 45, 1172 (1923).