

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{CaO—As}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$

В. З. ГРИГОРЯН

Армянский научно-исследовательский и проектный институт цветной металлургии, Ереван

Поступило 26 VII 1974

Методами физико-химического анализа изучены растворимость и взаимодействие в системе $\text{CaO—As}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$. Выделены два арсенита: $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. В интервале $25\text{—}120^\circ$ устойчивы кристаллогидраты $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сняты рентгенограммы, термограммы, а также изучены кристаллооптические свойства этих солей.

При $550\text{—}800^\circ$ в системе $\text{CaO—As}_2\text{O}_3$ происходят две химические реакции: 1) диспропорционирование трехвалентного мышьяка с получением элементарного мышьяка и арсената кальция, 2) окисление арсенита в арсенат.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 4.

Литературные данные по исследованию системы $\text{CaO—As}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ весьма противоречивы. Авторы [1, 2] доказывают, что в системе образуются $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. Другие исследователи утверждают, что ими получены и изучены арсениты состава: $3\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ [3], $3\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$.

Взаимодействие в системе $\text{CaO—As}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ широко используется в процессах очистки промышленных растворов и сточных вод, а также при производстве ядохимикатов.

Экспериментальная часть

Система $\text{CaO—As}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ нами изучалась методом кажущихся объемов при 25° и термобариметрически в интервале температур $25\text{—}1000^\circ$.

Учитывая метастабильность системы $\text{As}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$, мы избежали наличия в ней твердого As_2O_3 и его растворов, близких к насыщению. Исходными веществами являлись свежепрокаленная окись кальция марки «х.ч.» и мышьяковистый ангидрит марки «ч.». Последний подвергался тщательной доочистке дистилляцией в соляной кислоте, нейтрализацией аммиаком, удалением NH_4Cl , возгонкой, промывкой водой до полного удаления NH_4Cl , окислением, растворением с помощью H_2O_2 , фильтрацией раствора, восстановлением SO_2 , промывкой и сушкой кристаллического As_2O_3 .

Изотерма системы при 25°. Готовились растворы 1,334 г/л CaO и 23,520 г/л As₂O₃. Во все ячейки наливали по 20 мл раствора As₂O₃, добавляли разные количества раствора CaO (от 10 до 400 мл) и разбавляли водой до объема 420 мл в каждой ячейке. Исходная концентрация As₂O₃ во всех ячейках составляла 1,120 г/л. Систему термостатировали в течение 3 месяцев. В первых двух ячейках осадка не выпало, в следующих двух образовалось мало осадка. Параллельно были поставлены запасные ячейки с исходной концентрацией 10 г/л As₂O₃ и с расчетным количеством окиси кальция (табл. 1).

После установления равновесия в течение 3 месяцев отмечали кажущийся объем осадка и раствор отделяли от него. Осадок отжимали на фильтровальной бумаге. Химическому анализу подвергали осадок и фильтрат. Определяли также pH, электропроводность, вязкость и удельный вес фильтратов. Как и следовало ожидать, изменения вязкости и удельного веса фильтратов находились в пределах точности определений (очень разбавленные растворы). Твердые фазы системы изучали кристаллооптическим, рентгенографическим и термографическим методами.

Как видно из табл. 1, изменения свойств раствора хорошо удовлетворяют принципу соответствия.

В интервале $n = 0,1 + 4,0$ выделяются два арсенита кальция: CaO·As₂O₃ и 2CaO·As₂O₃. При наиболее низких n системы и pH фильтрата образуется CaO·As₂O₃ (в области $\text{pH} \leq 8,3$). При $n \geq 1$ и $\text{pH} \geq 9,7$ в системе выделяется осадок состава 2CaO·As₂O₃. В промежутке между этими двумя областями выделяется осадок, представляющий смесь двух арсенитов.

Термогравиметрическое исследование системы. Исследовали смеси двух окислов с мольными отношениями окиси кальция и трехоксида мышьяка 1; 1,5; 2,5; 3; 4, приведенные в равновесие в присутствии воды при комнатной температуре в атмосфере азота. Для этого расчетные навески окислов тщательно перемешивали в ступке в присутствии избытка воды, помещали в эксикатор с хлористым кальцием. В течение первых 2 месяцев раз в неделю смеси перемешивали. Они высохли через 6 месяцев. Для получения точного состава возможных гидратов системы выдерживали еще 20 дней в присутствии насыщенного раствора NaCl.

Термогравиметрическое исследование проводили при помощи дериватографа. Нагрев проводили со скоростью 10°/мин.

Изучение системы CaO—As₂O₃—H₂O показало, что при 25° существуют два арсенита кальция. Термогравиметрический анализ дал возможность определить гидратные формы этих арсенитов и доказать отсутствие других соединений между CaO и As₂O₃ при температурах выше 25°. Фазовые превращения не наблюдались. Изменения крутизны кривых ТГ (вес—температура), ТА (время—температура) и производных от них ДТГ и ДТА хорошо совпали; наблюдаемые иногда отклонения не превышали 10—20° (рис. 1). Расчеты по этим кривым показали, что:

Таблица 1

Система $\text{CaO}-\text{As}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 25°

n	Фильтрат				Осадок			Состав твердых фаз**
	CaO	As ₂ O ₃	$\times 10^{-4}$	pH	кажущ. объем, мл	CaO, %	As ₂ O ₃ , %	
	мг/л	мг/л	$\text{ОМ}^{-1} \cdot \text{СМ}^{-1}$					
0,10	31,7	1120,0	3,934	8,25	—	—	—	
0,10*	280,0	10000,0	—	7,70	—	—	—	
0,25	79,2	1120,0	4,587	8,55	—	—	—	
0,25*	314,0	7240,0	—	8,10	—	18,64	66,48	$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
0,50	145,1	1080,3	5,094	8,60	следы	22,29	63,48	$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,50*	340,0	6120,0	—	8,10	—	16,82	59,38	$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
0,75	174,1	1056,0	5,645	8,70	1,0	24,75	65,91	$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0,75*	185,0	4080,0	—	8,30	—	18,34	56,09	$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
1,00	258,8	1017,3	6,863	9,70	2,0	32,05	56,01	$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1,25	215,2	850,0	5,318	9,75	7,0	32,00	57,00	То же
1,50	217,7	659,5	4,645	9,80	11,0	30,74	54,89	"
1,75	185,8	459,4	3,852	9,90	14,0	30,94	55,23	"
2,00	154,1	259,1	2,560	9,90	18,2	31,77	56,85	"
2,25	144,1	113,6	2,606	10,45	23,5	32,31	56,99	"
2,50	161,1	22,2	2,584	10,70	23,2	31,18	55,82	"
2,75	228,7	9,9	4,550	11,10	23,0	32,55	56,05	"
3,00	317,8	3,5	8,637	11,60	24,0	31,89	56,35	"
3,25	387,8	3,5	15,563	11,75	24,0	31,55	54,77	"
3,50	467,1	3,5	18,420	11,85	23,1	31,99	55,54	"
3,75	539,4	3,5	25,200	11,90	24,2	32,98	56,43	"
4,00	607,8	3,5	30,200	12,00	23,1	33,25	55,95	"

* Приведены опыты, поставленные с твердой окисью кальция и раствором 10 г/л мышьяковистого ангидрида.

** Формулы кристаллогидратов установлены термогравиметрическим анализом.

1) гидратными формами двух обнаруженных арсенитов кальция при 25° являются $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые обезвоживаются при 120°;

2) обезвоживание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из смеси $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ начинается при 520° и завершается в зависимости от содержания при 550—580°;

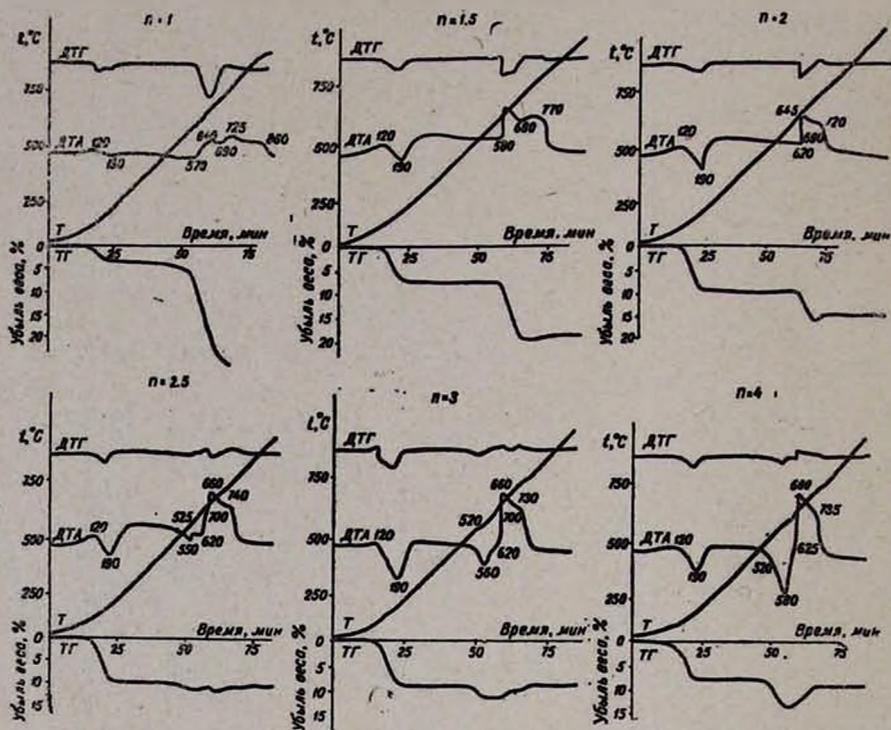
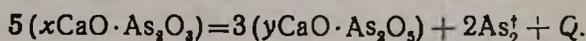


Рис. 1. Дериватограммы шихты с молекулярными соотношениями $\text{CaO}/\text{As}_2\text{O}_3 = n$, приведенных в равновесие в присутствии воды.

3) при значениях n от 1 до 4 в системе происходит реакция диспропорционирования с большим положительным тепловым эффектом по уравнению



Диспропорционирование в арсените $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ начинается при 570°, в $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ и его смесях с CaO — при 620°. В первом случае процесс ведет к получению $\text{Ca}(\text{AsO}_3)_2$, в остальных — возможно, более основных арсенатов.

В атмосфере воздуха арсениты кальция окисляются только при высоких температурах. Окисление $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ начинается при 620° и продолжается параллельно с реакцией диспропорционирования. С повышением в смеси содержания CaO снижается температура окисления трехвалентного мышьяка. Начало окисления $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ определено при 610°, т. е. на 10° ниже начала реакции диспропорционирования. Для всех

образцов имеется широкий температурный интервал, в пределах которого обе реакции протекают совместно. Если для образцов, содержащих $\text{CaO}-\text{As}_2\text{O}_3$, сначала идет процесс диспропорционирования, то для образцов $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ и его смеси с известью первоначальным процессом является окисление кислородом воздуха. В этом отношении среднее место принадлежит смеси с $n \approx 2,0$.

Рентгенографический анализ твердых фаз. В справочнике [4] приведены спектры $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$. Данные же по спектрам арсенидов кальция в литературе отсутствуют. Учитывая это, дополнительно анализировали уравновешенные смеси, термограммы которых приводятся в статье. Дифрактограммы сняты на УРС-50 ИМ. Рентгенографический анализ (рис. 2) подтвердил образование в системе только мета- ($n=1$) и пиро- ($n=2$) арсенидов кальция, рентгенограммы которых приведены в табл. 2.

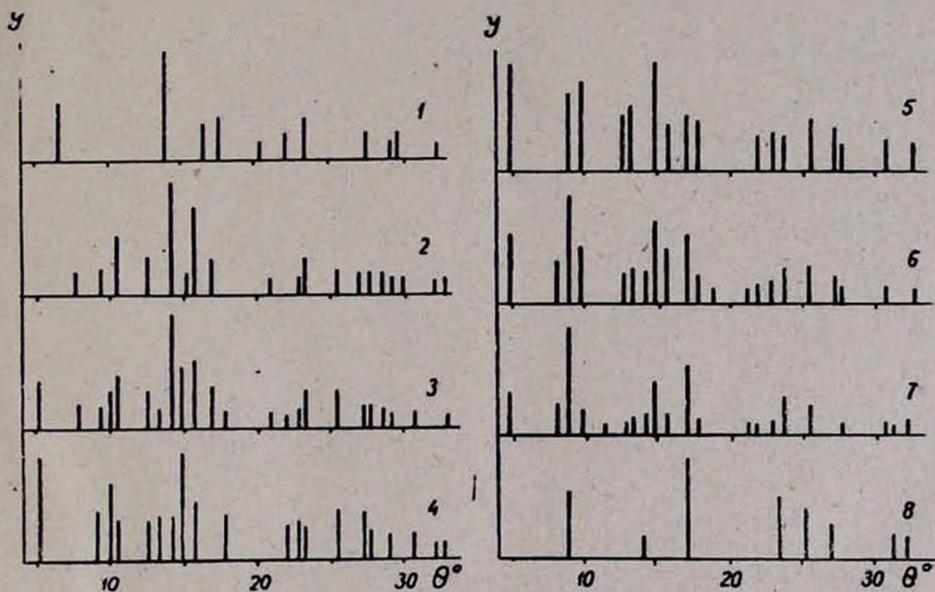


Рис. 2. Рентгенограммы As_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и их смесей с мольными соотношениями $\text{CaO}/\text{As}_2\text{O}_3=1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4$, приведенных в равновесие в присутствии воды.

Кристаллооптическое описание арсенидов кальция. Образцы исследовали поляризационным микроскопом МИН-8 в препаратах иммерсионных жидкостей. Показатель преломления жидкостей проверяли на рефрактометре ИРФ-22.

$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ — местами округлые, местами призматические кристаллы. Интерференционная окраска от серой до фиолетовой. Цвет минерала буроватый. Средняя величина частиц составляет 37 мк. Показатель преломления $N=1,780$ (1,400—1,780).

$2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — исследовались все осадки систем из поля его кристаллизации. Крупнозернистые призматические и бесформенные кристаллы. Цвет светлый, желто-зеленый. Удлинение положительное $l = +$; $N_g \parallel C$; $n_g = 1,740$; $n_p = 1,724$; $n_p - n_g = 0,016$.

Таблица 2
Рентгенограммы арсенидов кальция

$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$		$2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
J	d/n	J	d/n
5	5,90	90	8,84
7	4,69	12	4,84
40	4,25	60	4,43
20	3,49	12	4,23
100	3,15	12	3,50
7	2,93	20	3,30
70	2,83	16	3,15
26	2,65	100	2,99
5	2,16	40	2,82
24	1,94	24	2,51
15	1,80	10	2,05
5	1,78	16	1,97
12	1,69	10	1,96
10	1,66	36	1,73
12	1,61	8	1,75
5	1,57	24	1,67
5	1,52	12	1,65
4	1,51	5	1,57
5	1,41	6	1,50
		4	1,44
		6	1,42

$\text{CaO} - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ՍԻՍՏԵՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՔՅՈՒՆԸ

4. 2. ԳՐԻՎՈՐՑԱՆ

Նշված սիստեմն ուսումնասիրվել է լուծելիության, լուծույթների խտության, ջրածնային ցուցչի, տեսակարար հաղորդակցության, նստվածքի թվացող ծավալների չափման մեթոդներով 25° -ում և թերմոգրավիմետրիական մեթոդով $25-1000^\circ$ սահմաններում: Քիմիական, ռենտգենազոոֆիական, թերմոգրավիմետրիական և բյուրեղաօպտիկական եղանակներով ապացուցվել է, որ 25° -ում գոյություն ունեն միայն երկու աղեր՝ $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ և $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Երբ $\text{CaO}/\text{As}_2\text{O}_3 \geq 1$ ($\text{pH} \geq 9,7$) առաջանում է միայն երկրորդ աղը: Այդ բյուրեղահիդրատները ջրազրկվում են 120° -ում: Սիստեմի հետագա տաքացումը չի բերում նոր արսենիտների առաջացման կամ ֆազային փոխարկումների: $550-800^\circ$ -ում սիստեմում տեղի են ունենում քիմիական երկու պրոցեսներ՝ դիսպրոպորցիոնացում ($5\text{As(III)} \longrightarrow 3\text{As(V)} + \text{As}_2$) և օքսիդացում օդի թթվածնի օգնությամբ ($\text{As(III)} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{As(V)}$):

INVESTIGATION OF THE SYSTEM $\text{CaO}-\text{As}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

V. Z. GRIGORIAN

The title system has been investigated by solubility and thermogravimetric methods. The solid phases were identified by chemical, X-ray and thermogravimetric analyses. It has been shown that calcium meta and pyroarsenites are only formed whose crystallohydrates are stable up to 120°C . As (III) was oxidised and disproportionated between the interval of $550-800^\circ\text{C}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *J. Masson*, *Ann. chim.*, vol. 3, 253 (1958).
2. *J. Masson, H. Guerin*, *Bull. Soc. chim. France*, № 3, 400 (1958).
3. *O. B. Klyn*, *Arch. Pharm.*, 69, 273 (1958).
4. *Л. И. Миркин*, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, Госиздат физ.-мат. литературы, М., 1961.