

ВЕРОЯТНАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
 ДВУОСНОВНОГО ГИПОХЛОРИТА КАЛЬЦИЯ

М. М. АЛЕКСАНДРОВА, **Г. А. ДМИТРИЕВ** и Р. Л. АВОЯН

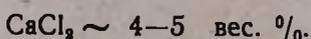
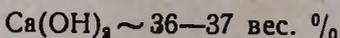
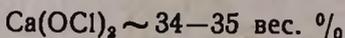
Геометрическим анализом выведена вероятная модель кристаллической структуры двуосновного гипохлорита кальция.

Двуосновной гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ как промежуточный продукт при получении высокопроцентного кристаллического нейтрального гипохлорита кальция, имеет большое практическое значение. Он образуется при хлорировании водных известковых суспензий или при осаждении из растворов нейтрального гипохлорита гидратом окиси кальция. Кристаллики $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ — шестигранной формы с диаметром, как правило, 20—50 микронов при толщине 2—5 микронов. Можно получить более крупные кристаллы размером до 300 микронов при соблюдении ряда условий в процессе хлорирования. Установлено, что для получения крупнокристаллического двуосновного гипохлорита кальция исходная суспензия должна содержать 35—40% $\text{Ca}(\text{OH})_2$; температуру процесса хлорирования следует поддерживать строго постоянной, порядка 40°C; процесс хлорирования необходимо вести медленно, в течение 48—50 часов хлором, разбавленным азотом или воздухом.

Для получения крупных кристаллов двуосновного гипохлорита кальция следует применять свежеприготовленную крупнокристаллическую гидроокись кальция с высокой хлорируемостью.

Для улучшения процесса кристаллообразования можно вводить в хлорирующуюся суспензию при содержании в ней 5—6 вес. % $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ затравку в виде хорошо сформированных кристаллов $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Образцы кристаллов двуосновного гипохлорита кальция для рентгенографического исследования были получены указанным путем с введением кристаллической затравки. Кристаллы $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ имели состав:



Маточник, содержащий хлористый кальций и гипохлорит кальция, не отмывался во избежание разрушения кристаллов гипохлорита.

Рентгенографическое исследование двуосновного гипохлорита кальция было предпринято с целью определения его кристаллической структуры. Подвергшийся эксперименту кристаллик имел размеры $\sim 0,1 \times 0,1 \times 0,03$ мм. Были получены рентгенограммы качания (камера типа РК ОП, λ Cu-K) и развертки нулевой $0h1$ и первой $1h1$ слоевых линий на камере фотографирования обратной решетки. Кристаллы $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ принадлежат к гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 6,31 \pm 0,2 \text{ \AA}$ и $c = 6,49 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $Z = 1$. Эти данные идентичны с литературными [1].

Плохое качество полученных кристаллов, к сожалению, не позволило получить надежного экспериментального материала для применения обычных методов структурного анализа. Рентгенограммы разверток слоевых линий были настолько бедны и низкого качества, что не дали возможности однозначно установить пространственную группу. Следовательно, для определения кристаллической структуры остался путь геометрического анализа, основанный на принципе плотной упаковки ионов.

Основываясь на утверждении о том, что при выводе структуры кристалла $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ решетка кристалла $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может служить отправной точкой [1], в поисках вероятной модели структуры двуосновного гипохлорита кальция в основу была положена структура $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Поэтому целесообразно сперва геометрическим анализом воспроизвести кристаллическую структуру $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Как известно [2], гидроксид кальция кристаллизуется в гексагональной сингонии, параметры элементарной ячейки $a = 3,58 \text{ \AA}$ и $c = 4,90 \text{ \AA}$. Ионы Ca^{2+} образуют гексагональные слои, заключенные между двумя слоями ионов OH^- . Ось c перпендикулярна этим слоям. Следовательно, ионы OH^- образуют октаэдры двух типов, в один из которых заключены ионы Ca^{2+} . Ребро октаэдров в слоях (кратчайшее расстояние ионов OH^- или Ca^{2+}), перпендикулярных оси c (которое легко вычисляется $a = R\sqrt{2} = 3,45 \text{ \AA}$, где $R = R_{\text{Ca}^{2+}} + R_{\text{OH}^-} = 1,04 + 1,40 = 2,44 \text{ \AA}$ равно сумме радиусов соответствующих ионов), и есть период идентичности a . Период c определяется как сумма высот двух вышеуказанных октаэдров вдоль оси c : $c = H_1 + H_2 = 2,82 + 1,97 = 4,79 \text{ \AA}$.

Таким образом, теоретический расчет, основанный на принципе плотной упаковки ионов, дает хорошие, согласующиеся с экспериментальными данными, результаты.

Если в кристаллической решетке $\text{Ca}(\text{OH})_2$ одну треть ионов OH^- заменить ионами OCl^- , то можно будет придти к вероятной модели структуры двуосновного гипохлорита кальция. Эту модель можно представить следующим образом (рис. 1а и б):

ионы Ca^{2+} образуют гексагональный слой, перпендикулярный оси c , затем идет слой ионов OH^- , на нем слой ионов OCl^- и OH^- с соотношением 2:1 так, чтобы атомы хлора образовали плотноупакованные правильные шестичленные кольца и, наконец, второй слой ионов Ca^{2+} (на рис. 1а для большей наглядности последний слой не приведен; здесь ионы Ca^{2+} точно попадают на ионы из первого слоя). Связь $\text{O}-\text{Cl}$ параллельна оси c .

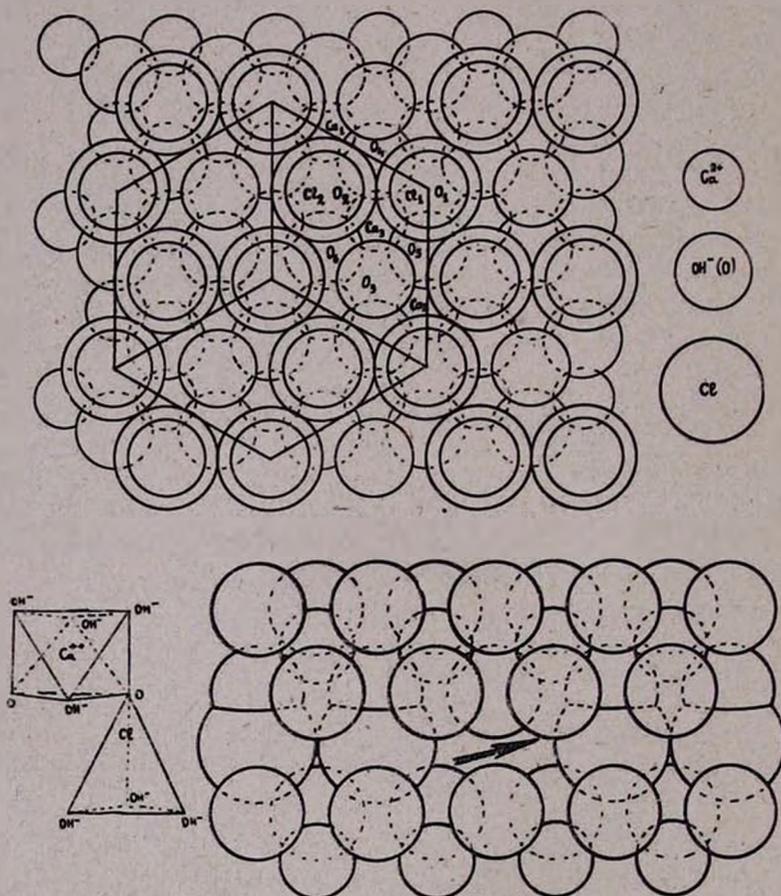


Рис. 1. Структура двусоснового гипохлорита кальция: а) вдоль оси c , б) вдоль оси a (b).

При помощи соответствующих ионных и атомных радиусов нетрудно получить геометрические параметры элементарной ячейки и атомов. Радиусы ионов Ca^{2+} , OH^- и O^{2-} равны соответственно 1,04; 1,40 и 1,36 Å [2]. Связь в ионе OCl^- скорее близка к ковалентной и, следовательно, не будет большой ошибкой, если для хлора брать его межмолекулярный радиус, что принимается равным 1,80 Å [3, 4]. В этом случае в плотноупакованной структуре кратчайшее

расстояние хлор...хлор получится $3,60 \text{ \AA}$, чем и обуславливаются кратчайшие расстояния ионов Ca^{2+} и ионов OH^- в соответствующих слоях. И не случайно, что все сильные отражения на развертках слоевых линий обратной решетки кристалла можно отнести к гексагональной ячейке с периодами $a = 3,64 \text{ \AA}$ ($6,31: \sqrt{3}$) и $c = 6,49 \text{ \AA}$. Длина связи в ионе OCl^- из соответствующих атомных радиусов [5] получается равной $R_{\text{Cl}} + R_{\text{O}} = 1,00 + 0,66 = 1,66 \text{ \AA}$.

Из приведенной модели структуры (рис. 1а и 1б) получается, что период $a = 2 \cdot 3,64 \cdot \cos 30^\circ = 6,30 \text{ \AA}$ (здесь использовано экспериментальное кратчайшее расстояние хлор...хлор), а период c образуется суммой высот октаэдра $H_1 = 2,79 \text{ \AA}$ (где из шести вершин четыре заняты ионами OH^- , а две—атомами кислорода из ионов OCl^-) и тригональной пирамиды $H_2 = 3,78 \text{ \AA}$ (где три вершины заняты ионами OH^- , а четвертая—атомом кислорода; центр атома хлора находится в пирамиде на расстоянии $1,66 \text{ \AA}$ от связанного с ним атома кислорода так, чтобы связь O—Cl была параллельной оси c): $H_1 + H_2 = c = 2,79 + 3,78 = 6,57 \text{ \AA}$. Оба периода неплохо совпадают с экспериментальными значениями ($a = 6,31 \text{ \AA}$, $c = 6,49 \text{ \AA}$). Некоторое их различие, как и в случае $\text{Ca}(\text{OH})_2$, можно объяснить, по-видимому, приближенностью использованных при геометрическом анализе значений ионных и атомных радиусов, пренебрежением влиянием ионов, водородными связями и т. д.

В пользу выведенной структуры говорит еще одно обстоятельство: атомы хлора в слое упакованы плотно, но каждое шестичленное кольцо из атомов хлора содержит в себе „пустоту“ (стрелка на рис. 1б), что приводит к разрыхлению структуры и уменьшению плотности вещества. Так, плотность $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равна $2,24 \text{ г/см}^3$, $\text{Ca}(\text{OCl})_2 = 2,35 \text{ г/см}^3$; казалось бы, что плотность $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ будет чем-то средним между этими двумя значениями, однако она существенно меньше— $2,135 \text{ г/см}^3$ [1].

Сейчас нетрудно получить координаты атомов:

Таблица 1

| Атом | X | Y | Z |
|---------------|-------|-------|-------|
| Ca_1 | 0 | $2/3$ | 0 |
| Ca_2 | $2/3$ | 0 | 0 |
| Ca_3 | $1/3$ | $1/3$ | 0 |
| Cl_1 | 0 | 0 | 0,536 |
| Cl_2 | $1/3$ | $2/3$ | 0,536 |
| O_1 | 0 | 0 | 0,213 |
| O_2 | $1/3$ | $2/3$ | 0,213 |
| O_3 | $2/3$ | $1/3$ | 0,213 |
| O_4 | 0 | $1/3$ | 0,787 |
| O_5 | $1/3$ | 0 | 0,787 |
| O_6 | $2/3$ | $2/3$ | 0,787 |

В таблице 2 приведены экспериментальные межплоскостные расстояния, полученные из дебаеграммы этого соединения (рис. 2).

Таблица 2

| Соединение | $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ | | $3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | |
|------------|---|---------------|--|---------------|
| | №№ дуг | $d, \text{Å}$ | №№ дуг | $d, \text{Å}$ |
| 1 | слаб. | 3,121 | оч. слаб. | 3,232 |
| 2 | " | 2,998 | " | 3,143 |
| 3 | " | 2,885 | ср. | 3,037 |
| 4 | оч. слаб. | 2,796 | " | 2,970 |
| 5 | сильн. | 2,254 | " | 2,867 |
| 6 | " | 1,804 | сильн. | 2,652 |
| 7 | " | 1,784 | ср. | 2,489 |
| 8 | ср. | 1,740 | оч. слаб. | 2,386 |
| 9 | слаб. | 1,580 | слаб. | 2,304 |
| 10 | ср. | 1,523 | " | 2,045 |
| 11 | сильн. | 1,447 | оч. слаб. | 1,942 |
| 12 | ср. | 1,412 | ср. | 1,818 |
| 13 | оч. слаб. | 1,302 | оч. слаб. | 1,774 |
| 14 | слаб. | 1,272 | " | 1,722 |
| 15 | ср. | 1,168 | " | 1,678 |
| 16 | слаб. | 1,133 | " | 1,642 |
| 17 | " | 1,116 | " | 1,600 |
| 18 | " | 1,063 | " | 1,547 |
| 19 | " | 1,044 | " | 1,497 |
| 20 | оч. слаб. | 1,036 | " | 1,423 |
| 21 | слаб. | 0,964 | " | 1,160 |
| 22 | оч. слаб. | 0,866 | " | 1,011 |
| 23 | " | 0,845 | " | 0,941 |

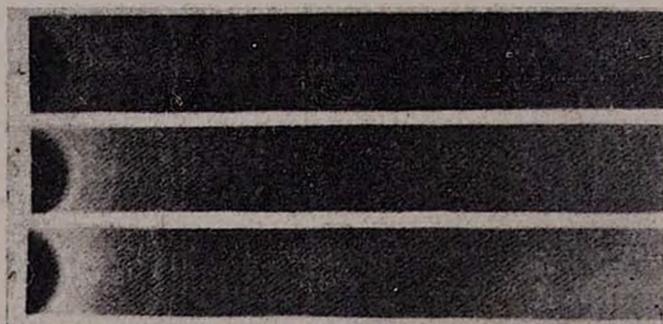
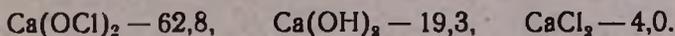


Рис. 2. Дебаеграммы: а) двуосновного гипохлорита кальция, б) $3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и в) его безводного аналога.

После выпадения двуосновного гипохлорита кальция, дальнейшее хлорирование насыщенной солью $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (температура хлорирования $\sim 40^\circ\text{C}$) концентрированной водной известковой суспензии [450—600 г/литр $\text{Ca}(\text{OH})_2$] приводит к образованию мельчайших кристалликов $3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Они несколько бедны содержанием $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, чем следовало бы (теоретически $\sim 70\%$), так как

кристаллы удерживают большое количество маточного раствора. Полученный нами образец имел следующий состав (по весовым процентам):



Поскольку вещество представляет собой кристаллический порошок, то для определения кристаллографических данных нами получена идентичная с литературной [1] дебаеграмма (рис. 2) на камере РКУ-114 на медном излучении (Ni-фильтр). Экспериментальные межплоскостные расстояния приведены в таблице 2. При помощи графического метода Хэлла и Деви [6] найдено, что $3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в гексагональной сингонии,

$C = \frac{c}{a} = 1,44$, а используя соотношение

$$d^2(hkl) = \frac{a^2}{(h^2 + k^2) + \frac{l^2}{C^2}},$$

получаем параметры элементарной ячейки: $a = 6,60 \text{ \AA}$, $c = 9,50 \text{ \AA}$. Измеренная плотность соли $\rho_{\text{изм.}} = 2,38 \text{ г/см}^3$, число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 1$. Приведенные кристаллографические данные без изменения относятся и к безводному аналогу $3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$, поскольку обе соли дают почти идентичные дебаеграммы (только некоторые линии отличаются по интенсивности, рис. 2). Здесь налицо очень интересное явление, когда часть формульной единицы (молекулы воды) уходит, не нарушая кристаллической решетки и оставив „пустыми“ свои „гнезда“. И не случайно, что измеренная плотность ($\rho_{\text{изм.}} = 2,21 \text{ г/см}^3$) вещества несколько меньше плотности соединения $3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Московский автомеханический институт

Кафедра физической химии,

ИТОХ АН АрмССР

Поступило 18 I 1968

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ԵՐԿԿԻՄՆ ՀԻՊՈՔԼՈՐԻՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱՍՔԻ
ՀԱՎԱՆԱԿԱՆ ՄՈԴԵԼԸ

Մ. Մ. ԱԼՔՍԱՆԻՐՈՎԱ, Գ. Ա. ԴՄԻՏՐԻԵՎ և Հ. Լ. ԱՎՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Իոնները կիպ ծրարման սկզբունքի վրա հիմնված երկրաչափական անալիզի միջոցով դուրս է բերված կալցիումի երկհիմն հիպոքլորիտի բյուրեղային կառուցիչ հավանական մոդելը: Կալցիումի երկուերրորդական հիմնային հիպոքլորիտի և նրա անջուր անալոգի համար ստացված են բյուրեղագիտական

տվյալներ: Դեբալեգրամների միջոցով չափված են միջհարթությունային հե-
ռավորությունները երկհիմն և երկուերրորդական հիմնային հիպոթերիաների
բյուրեղներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. W. Bunn, L. M. Clark, J. L. Clifford, Proc. Roy. Soc., A, 151, № 872, 141 (1935).
2. Գ. Բ. Բոկույ, Кристаллохимия. Из-во МГУ, 1960.
3. L. Pauling, Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, 3rd edition, 1960.
4. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ. Гостехиздат, Москва, 1950.
5. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Из-во АН СССР, Москва, 1955.
6. Л. Азаров, М. Бургер, Метод порошка в рентгенографии. Из-во ИЛ. Москва, 1961.