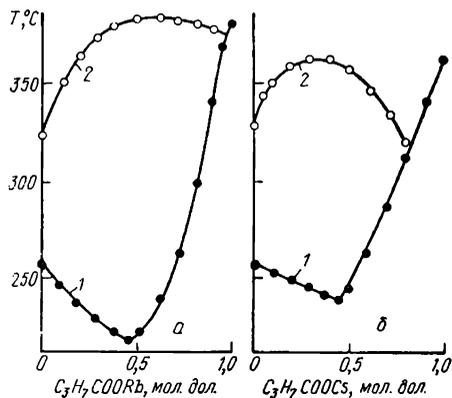


скольку в смешанных молекулярных жидких кристаллах добавление к мезоморфному компоненту немезоморфного всегда приводит к снижению $T_{пр}$ [4], то в данном случае аномальный ход $T_{пр}$ связан, по-видимому, с изменением природы межионных взаимодействий при образовании бинарного мезоморфного расплава. Образование смешанного ионного расплава с общим анионом по модели, описанной в [5], сопровождается нарушением симметрии силового поля катионов, в результате чего усиливается связь катиона с большей плотностью заряда



(Na^+) с анионом. Упрочение связи катиона Na^+ с бутират-анионом повышает термическую стабильность мезофазы. Последующее уменьшение ΔT мезофазы вплоть до полного ее исчезновения происходит вследствие значительного разбавления мезоморфного компонента не-

Температура равновесий кристалл — мезофаза (1) и мезофаза — изотропный расплав (2) в системах: а — $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa} - \text{C}_3\text{H}_7\text{COORb}$; б — $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa} - \text{C}_3\text{H}_7\text{COOCs}$.

мезоморфным, причем в случае системы (2) мезофаза исчезает при меньших концентрациях немезоморфного компонента, чем в случае системы (1), то есть разрушающее мезофазу действие катиона тем сильнее, чем меньше плотность его заряда и больше размер.

Таким образом, в бинарных расплавах с общим карбоксилат-анионом возможно изменение температурных границ мезофазы за счет изменения характера межионных взаимодействий.

1. Ubbelohde A. R. Organic ionic melts a novel class of liquids.— Rev. int. Htes Temp. et Réfract., 1976, 13, p. 5—10.
2. Investigation of the thermal behaviour of fatty acid sodium salts / J. Roth, T. Meisel, K. Seybold, Z. Halmos.— J. Therm. Anal., 1976, 10, N 12, p. 223—232.
3. Duruz J. J., Michels H. J., Ubbelohde A. R. Molten fatty acid salts as model ionic liquids. 1. Thermodynamic and transport parameters of some organic sodium salts.— Proc. Roy. Soc. Lond. Ser., A, 1971, vol. 322, p. 281—299.
4. Gray G. W. Molecular structure and properties of liquid crystals.— New York: Acad. Press, 1962.—314 p.
5. Forland T. An investigation of the activity of calcium carbonate in mixtures of fused salts.— J. Phys. Chem., 1955, 59, N 2, p. 152—156.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
8 июля 1982 г.

УДК 542.61:546.05'832

ОТДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ОТ ГАФНИЯ ЭКСТРАКЦИЕЙ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Т. Т. Митюрева, Б. И. Данильцев, И. А. Шека, П. В. Дюнов, А. В. Кошель

В промышленном способе разделения циркония и гафния из нитратно-хлоридных растворов экстракцией трибутилфосфатом гафний остается в водной фазе вместе с титаном, кремнием, железом, алюминием, кальцием, магнием и другими примесями. В процессе извлечения гафния из водной фазы существующими методами и последующего концент-

рирования раствора в нем наряду с гафнием накапливается много примесей. Мы полагаем, что для извлечения гафния из таких растворов рационально применить метод экстракции ТБФ при более высокой кислотности (7,5—8 н.). В азотно-кислых и соляно-азотно-кислых растворах титан перераспределяется между органической и водной фазами [1]. В среде 7,5—8,0 н. HCl коэффициент его распределения невелик, в то время как гафний экстрагируется ТБФ практически полностью, поэтому получены хорошие результаты по их разделению.

Большие количества кремния создают значительные помехи в проведении экстракции, так как кремниевая кислота образует гели, межфазные пленки и стойкие эмульсии с ТБФ. При высоком содержании кремния в растворах азотной кислоты гидратированный золь загустевает. Напротив, в солянокислых растворах студенистая масса не образуется и можно сравнительно легко удалить кремниевую кислоту [2, 3]. Остальные примеси — хром (III), алюминий, кальций, магний и другие — остаются в водной фазе, и только железо (III) хорошо экстрагируется ТБФ вместе с гафнием из хлоридных растворов [4].

Таблица 1

Влияние концентрации HCl на реэкстракцию железа и гафния ($C_{\text{HNO}_3}=18$, $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}=16,5$ г/л)

СНCl, н.	$V_0:V_B$	Стадия реэкстракции	Степень реэкстракции, %	
			железа	гафния
2,0	1:1	1	4,4	96,2
		2	11,5	3,4
2,0	2:1	1	0,9	95,4
		2	8,1	4,1
3,0	1:1	1	0,5	91,8
		2	1,6	7,5
3,0	2:1	1	0,1	90,5
		2	0,8	8,9

Таблица 2

Результаты экстракционной очистки гафниевых растворов из смеси 7,0 н. HCl и 1 моль/л NH_4Cl или 7,5 н. HCl

Примеси	Содержание примеси в HNO_3 , %	
	исходной	очищенной
TiO_2	3,5	0,32
SiO_2	~10,0	<0,1
Fe_2O_3	15,0	0,35
Al_2O_3	7,9	0,22
Cr_2O_3	2,9	<0,1
CaO	0,8	0,11
MgO	0,3	<0,01
ZrO ₂	—	7,8

При выполнении исследований из солянокислых растворов с высоким содержанием титана, кремния, железа, алюминия, кальция и других элементов осаждали основное количество кремния в присутствии полиакриламида. После отделения кремниевой кислоты раствор упаривали до 0,30—0,25 первоначального объема с целью концентрирования гафния, доводили кислотность до 7,5 н. HCl или 7,0 н. HCl+1 моль/л NH_4Cl и проводили одноступенчатую экстракцию 50 %-ным раствором ТБФ в керосине, насыщенным 7,0—7,5 н. HCl, при $V_0:V_B=1:2$. Скорость экстракции гафния в этом случае снижается в 5—10 раз по сравнению с опытами, проводимыми из таких же растворов, но приготовленных при обычной температуре. Это объясняется тем, что при нагревании образуются гидролитические полимеры гафния (циркония), которые находятся в подвижном равновесии с их мономерными формами. При экстракции равновесие смещается в направлении образования экстрагируемых хлоридных комплексов гафния. Степень экстракции гафния из растворов с высоким содержанием примесей выше (95 %), чем из его чистых растворов (90 %), вероятно, потому, что многие из присутствующих хлоридов обладают высаливающим действием.

В процессе экстракции примеси титана, кремния, алюминия, кальция, магния, хрома (III) оставались в водной фазе, скоагулировавшее небольшое количество кремниевой кислоты собиралось на границе раздела фаз, а железо (III) переходило в органическую фазу за исклю-

чением небольшого количества, восстановившегося до двухвалентного.

Отделение железа (III) от гафния осуществляли на стадии реэкстракции, основываясь на большом различии коэффициентов распределения этих элементов. Опыты по реэкстракции железа (III) соляной кислотой (0,5—3,0 н.) после его экстракции из 7,5 н. HCl показали, что при обработке 2,0—2,5 н. HCl степень перехода железа в водную фазу резко уменьшалась. Еще ниже эта величина в присутствии гафния, который почти полностью извлекается 2,0 н. HCl (табл. 1). Гафний определяли комплексонометрически с ксиленоловым оранжевым, железо — колориметрически с сульфосалициловой кислотой.

В промышленных опытах экстракцию осуществляли в условиях, описанных выше, а реэкстракцию — двустадийно 2 н. HCl: в первой стадии $V_0 : V_в = 2$, во второй — 4. Результаты спектрального анализа продуктов, полученных прокаливанием при 900° гидроксидов, осажденных аммиаком из исходного раствора и реэкстрактов, представлены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что разработанный метод экстракции гафния (циркония) трибутилфосфатом из 7,5 н. HCl или смеси 7,0 н. HCl и 1 моль/л NH_4Cl позволяет за одну ступень практически полностью (95 %) извлекать гафний (цирконий) из очень сложных по составу растворов, а примеси остаются в водной фазе за исключением железа (III), от которого очищаются на стадии реэкстракции.

1. *Разделение гафния и титана экстракцией трибутилфосфатом из хлоридных растворов* / Т. Т. Митюрева, Б. И. Данильцев, И. А. Шека, А. А. Ласточкина. — Укр. хим. журн., 1980, 46, № 6, с. 565—568.
2. *Cox R. P., Peterson H. C., Veyer G. H. Separation hafnium from zirconium.* — Ind. Eng. Chem., 1958, 50, N 2, p. 141—143.
3. *Металлургия циркония и гафния* / Н. В. Барышников, В. Э. Герер, Н. Д. Денисова и др. — М.: Металлургия, 1979. — 208 с.
4. *Золотов Ю. А., Иофа Б. З., Чучалин Л. К. Экстракция галогенидных комплексов металлов.* — М.: Наука, 1973. — 380 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
8 июля 1982 г.

УДК 541.183.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ СПОСОБНОСТИ МОНТМОРИЛЛОНИТА

А. А. Панасевич

Обменная способность монтмориллонитов обусловлена изоморфными замещениями в тетра- и октаэдрических слоях кристаллической структуры, ненасыщенностью химических связей по краям этих слоев и обнажением на боковых гранях кристаллов гидроксидов, связанных с ионами Al^{3+} и Mg^{2+} октаэдрического слоя [1]. Однако до настоящего времени не выяснен вопрос о методе определения количественных соотношений между этими ионами.

Цель данной работы — разработать метод определения количества обменных ионов, находящихся на боковых гранях и базальных поверхностях кристаллов монтмориллонитов. Для этого образец пыжевского монтмориллонита вначале освобождался от карбонатов и органических веществ [2] и обогащался по основному минералу [3]. Затем часть образца насыщалась ионами Ba^{2+} , а другая — Li^+ с последующим удалением избыточного электролита [4]. Ва-Форму высушивали при 120° до постоянства веса, а Li-форму прогревали при 250° в течение 5 ч [1, 3, 5, 6] до образования в монтмориллоните устойчивых к регидра-