

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 $V_0 : V_B = 2$, 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-

тации пиррофиллитоподобных пакетов с межплоскостным расстоянием $d_{001}=9,5-9,6 \text{ \AA}$. Затем прогретую Li-форму превращали в Ва-форму.

Расчет емкости обмена выполнен на основе постоянства веса матрицы монтмориллонита без учета веса обменных катионов Ва и катионов Li, перешедших в необменные позиции. Интегральную емкость обмена высушенных образцов ($E=115,43\pm 0,05 \text{ мг}\cdot\text{экв}/100 \text{ г}$) и остаточную прогретых, соответствующую емкости обмена боковых граней кристаллов ($E_1=25,05\pm 0,05 \text{ мг}\cdot\text{экв}/100 \text{ г}$), определяли по содержанию обменных ионов Ba^{2+} кондуктометрическим методом [7, 8] при $\text{pH}=\text{consta}$.

Результаты опытов свидетельствуют о том, что в межпакетных пространствах и на внешних базальных поверхностях кристаллов находится $E_2=E-E_1=90,38\pm 0,05 \text{ мг}\cdot\text{экв}/100 \text{ г}$ обменных ионов или 78,3 % от общей обменной емкости, определенной при $\text{pH} 7,2$.

Полезность этой информации заключается в следующем. Предварительно заменив обменный комплекс на катион, отсутствующий в химическом составе образца, и определив значение E_2 , можно более точно рассчитать кристаллохимическую формулу изучаемого монтмориллонита путем определения количества обменных ионов [9], компенсирующих отрицательный заряд окта- и тетраэдрических сеток. Для этого образец, предназначенный для определения химического состава монтмориллонита, необходимо предварительно подготовить по описанной выше методике и определить E_2 . По химическому составу можно рассчитать кристаллохимическую формулу и формульный вес элементарной ячейки [9] Ва-формы ($P=731,04 \text{ г}$), а затем определить количество обменных ионов по [9]: $X=E_2\cdot P\cdot 10^{-5}=0,66 \text{ г}\cdot\text{экв}$. Следовательно, значение избыточного отрицательного заряда слоя для пыжевского монтмориллонита близко к 0,65.

Таким образом, кристаллохимическая формула и значение избыточного отрицательного заряда слоя для монтмориллонитов могут быть уточнены с помощью экспериментальной величины емкости ионного обмена, что значительно упрощает процесс составления этой формулы, а соотношение E_2/E_1 позволяет косвенно оценить дисперсность сопоставляемых образцов. Монтмориллонит, у которого данное соотношение больше, имеет более низкую дисперсность, чем монтмориллонит с меньшим соотношением.

1. Гримм Р. Е. Минералогия глин.— М.: Изд-во иностр. лит., 1959.—452 с.
2. Горбунов Н. И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения.— М.: Изд-во АН СССР, 1963.—228 с.
3. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах.— Киев: Наук. думка, 1975.—325 с.
4. Матерова Е. А. Обмен катионов на глауконите.— Учен. зап. ЛГУ. Сер. хим. наук, 1945, вып. 7, № 79, с. 15—55.
5. Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д., Бунтова М. А. О нестехиометрических замещениях в структурах слоистых силикатов.— Докл. АН СССР, 1973, 213, № 5, с. 1113—1116.
6. Панасевич А. А., Максимова В. П. Оценка энергии гидратации обменных катионов слоистых силикатов.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 10, с. 1106—1108.
7. Дулицкая Р. А., Фельдман Р. И. Практикум по физической и коллоидной химии.— М.: Высш. школа, 1962.—186 с.
8. Худякова Т. А., Крешков А. П. Кондуктометрический метод анализа.— М.: Высш. школа, 1975.—207 с.
9. Van Olphen H. Clay Colloid Chemistry.— New York; London, 1963.—244 p.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
18 декабря 1980 г.
Вторично — 26 ноября 1982 г.