

2. *Полимерные соли трехвалентных металлов и триметафосфимовой кислоты / В. М. Гуляев, А. Н. Афанасьева, В. М. Бондаренко, А. Ф. Николаев.*— В кн.: Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Л.: Химия, 1977, с. 29—33.
3. *Kajiwara M., Saito H.* Phosphonitric chloride. 33. Cyclomatrix phosphazene polymers formed from hexachlorocyclotriphosphazene and metal acetates.— *Polimer*, 1976, 17, N 4, p. 319—320.
4. *Триметафосфиматы некоторых двухвалентных d-элементов / И. А. Розанов, Л. Я. Медведева, Э. Н. Береснев и др.*— *Журн. неорган. химии*, 1981, 26, № 3, с. 668—676.
5. *Розанов И. А., Медведева Л. Я., Береснев Э. Н.* О триметафосфиматах хрома.— *Координац. химия*, 1976, 2, № 11, с. 1471—1476.
6. *Триметафосфиматы меди / И. А. Розанов, Л. Я. Медведева, Э. Н. Береснев, В. И. Сокол.*— Там же, 1978, 4, № 5, с. 684—687.
7. *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия.— М.: Мир, 1972.—Т. 2. 870 с.
8. *Vesely V., Pekarek V.* A study of sorption on zirconyl phosphate at elevated temperatures.— *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1964, 26, N 10, p. 1759—1761.
9. *Бортун А. И., Беляков В. Н., Стрелко В. В.* Изменение структурно-сорбционных свойств солевых форм аморфного фосфата циркония в результате термообработки.— *Адсорбция и адсорбенты*, 1979, № 7, с. 75—78.
10. *Черноруков Н. Г., Егоров Н. П., Куцелин В. Ф.* О кристаллическом фосфате ниобия состава $NbOPO_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 5H_2O$ и продуктах его термораспада.— *Журн. неорган. химии*, 1979, 24, № 7, с. 1782—1785.
11. *Корбридж Д.* Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии.— М.: Мир, 1982.— 680 с.
12. *Horowitz H., Melzger G.* A new analysis of thermogravimetric traces.— *Analyt. Chem.*, 1963, 35, N 10, p. 1464—1468.
13. *Мещерякова Т. В., Топор Н. Д.* Определение термической устойчивости твердых неорганических соединений и минералов термогравиметрическим методом.— *Вестн. МГУ*, 1967, № 3, с. 73—78.
14. *Ерохина О. И., Прозоровская З. Н., Спицын В. И.* Изучение кинетики и термодинамики процессов дегидратации гидратов оксинитратов циркония и гафния.— *Журн. неорган. химии*, 1979, 24, № 4, с. 903—907.
15. *Комаров В. Д., Тикавый В. Ф.* Физико-химические свойства фосфата циркония.— *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 1971, 14, № 5, с. 651—655.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила
25.01.83

УДК 546.89

РАСТВОРИМОСТЬ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ В ГИДРОКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

А. И. Самчук, Е. Н. Дорофей, А. М. Калиниченко

Известно, что при выветривании горных пород некоторая часть циркония выносится из породообразующих минералов и поступает в природные растворы. Содержание циркония в континентальных и морских водах составляет $3 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ г/т соответственно [1—3]. Для выяснения условий миграции и форм переноса циркония необходимы данные по константам образования и растворимости различных его соединений. В литературе имеются сведения о комплексообразовании циркония с фторид-, нитрат-, сульфат-ионами и органическими кислотами [4]. Важную роль в миграции циркония играют карбонатные комплексы. Однако, как и для других высоковалентных элементов, почти отсутствуют данные о прочности соединений, то есть о количественных характеристиках равновесий комплексообразования циркония с карбонат- и бикарбонат-ионами.

В данной статье изложены результаты исследования растворимости гидроксида циркония с бикарбонат-ионами в широком интервале концентраций. Изучено также комплексообразование циркония методом растворимости. В эксперименте использовали хлорид цирконила, гидроксид циркония, гидроксид аммония, перхлорат натрия марки «х. ч.». Все растворы готовили на бидистиллированной воде, предварительно освобожденной от CO_2 кипячением. Измерения проводили на ФЭК-60, РЯ-23-01, рН-121 и электрофоретической установке.

вестны три его вида (α , β , γ), отличающихся между собой составом четырехчленного цикла. Атомы циркония в свежеприготовленном гидроксиде соединены гидроксильными мостиками, которые в результате старения, ускоряемого нагреванием, переходят в кислородные β -, γ -формы [4, 5]. В зависимости от состава и способа приготовления гидроксиды имеют различную реакционную способность. В связи с изложенным интересно было исследовать состав и растворимость различных форм гидроксида циркония в гидрокарбонате натрия.

Гидроксиды циркония получали из раствора хлорида цирконила осаждением натриевой щелочью [5]. Осадки тщательно промывали водой до удаления ионов хлора и сушили в вакуумном шкафу при 25, 120 и 220°. Сухие образцы гидроксидов подвергали химическому анализу. Для этого навеску препарата прокаливали при

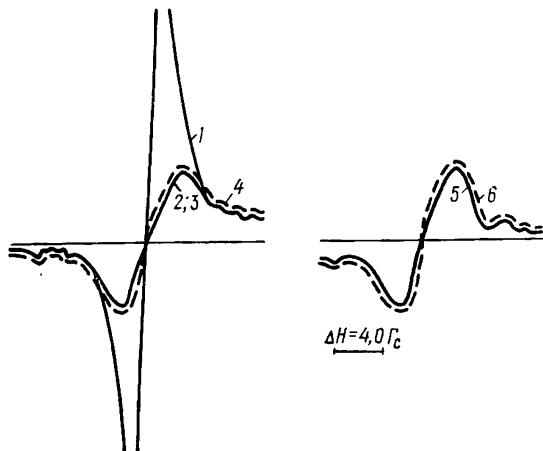


Рис. 1. Спектры протонного резонанса гидроксида циркония: 1 — α -форма; 2, 3 — γ -форма при 120 и 200° соответственно; 4 — γ -форма после обработки гидрокарбонатом натрия; 5, 6 — исходная фаза и после обработки гидрокарбонатом соответственно.

1200° до диоксида и, таким образом, рассчитывали количество металла и содержание воды в образцах. Количество OH-групп определяли по методике [5].

Нами проведено также изучение выделенных гидроксидов циркония методом протонного магнитного резонанса (ПМР) (широких линий). Спектры ПМР гидроксидов циркония снимали на радиоспектрометре РЯ-23-01 для одних и тех же образцов в течение года через различные промежутки времени. Результаты химического анализа и спектры ПМР свидетельствуют, что свежесаженный гидроксид циркония, высушенный при 25° в вакуум-эксикаторе, соответствует составу $Zr(OH)_4 \cdot 8H_2O$. При нагревании гидроксида циркония содержание гидроксид-ионов и воды быстро уменьшается. Из спектров ПМР видно, что с повышением температуры нагревания гидроксида высота линии с $\Delta H = 4,1$ Гс, которая принадлежит OH-группам, уменьшается (рис. 1). Число OH-групп установлено химическим анализом и интегрированием сигналов протонов. Так, в образцах гидроксидов циркония, высушенных при 120°, молярное отношение $Zr : OH : H_2O$ равно 1 : 2 : 1, в результате чего осадки имеют состав $ZrO(OH)_2 \cdot H_2O$.

Таким образом, при длительном высушивании или нагревании гидроксида циркония в нем протекают реакции окисления и дегидратации. В спектрах гидроксидов, которые нагревали до 120 и 200°, существенных различий не наблюдается. Это объясняется тем, что при нагревании гидроксида циркония при 120° α -форма перешла в γ -форму, которая до 300° остается устойчивой и продолжительное время может сохраняться без изменений. Поэтому для получения термодинамических характеристик использовали в качестве исходного вещества γ -форму гидроксида циркония. Однако, чтобы получить относительные условные величины для определения растворимости гидроксида циркония различных форм, нами изучалась растворимость и α -формы.

Для определения растворимости гидроксида циркония α - и β -формы его в количестве 0,5 г помещали в тефлоновые сосуды с герметически закрывающимися крышками, заливали приготовленными растворами

гидрокарбоната натрия (100 мл) с заданной концентрацией. В растворах поддерживали постоянную ионную силу ($\mu=0,10$) с помощью перхлората натрия. Сосуды с содержимым взбалтывали на электромеханической мешалке в течение 40 ч. После взбалтывания растворы с осадком выдерживали, как правило, один месяц. Затем осадки отделяли центрифугированием. Равновесную концентрацию циркония в растворе устанавливали фотометрически по изменению оптической плотности окраски комплекса циркония с арсеназо III. Кислотность раствора контролировали на рН-метре. Химический анализ и спектры ПМР показывают, что твердая фаза в процессе опыта не изменяется. При изучении растворимости гидроксида циркония в растворе гидрокарбоната

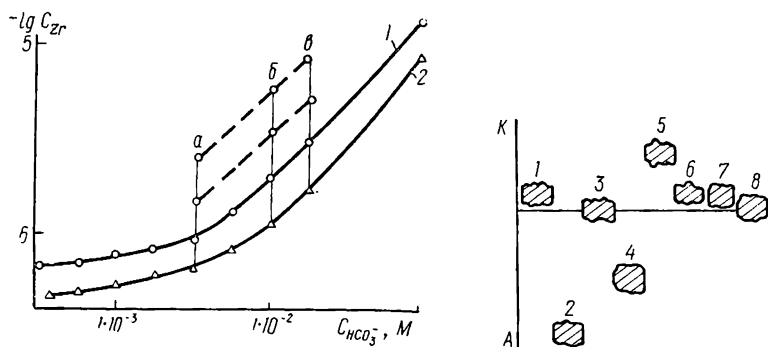


Рис. 2. Зависимость растворимости гидроксида циркония α -(1) и γ -формы (2) от концентрации бикарбонат-ионов при рН 7,4—6,2: а— $5 \cdot 10^{-3}$; б— $1 \cdot 10^{-2}$; в— $2,5 \cdot 10^{-2}$ М. $\mu=0,1$; $t=25 \pm 1^\circ$.

Рис. 3. Электрофореграммы растворов циркония в присутствии бикарбонат-ионов (1—4) и в их отсутствие (5—8): 1, 2—раствор циркония при $C_{HCO_3^-}/C_{Zr} \leq 1$ и $C_{HCO_3^-}/C_{Zr} \geq 2$ соответственно; 3, 4—те же растворы после нагревания; 5, 6—раствор циркония в 0,1 М растворе HCl и водный соответственно; 7, 8—те же растворы после нагревания.

натрия обнаружены существенные особенности данной системы. Из полученных результатов следует, что α -форма более растворима, чем γ -форма (табл. 1). В интервале концентрации HCO_3^- -ионов $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ М растворимость гидроксида увеличивается незначительно (рис. 2). При концентрации выше $5 \cdot 10^{-3}$ М растворимость осадка увеличивается.

Нами также выделены из гидрокарбонатных растворов соединения циркония, которые образуются при различном концентрационном соотношении компонентов. Анализ выделенных комплексов показывает, что в отсутствие избытка гидрокарбонат-ионов образуется соединение $Zr(OH)_3HCO_3$, а при избытке — $Zr(OH)_3(HCO_3)_2$.

Комплексы циркония изучены методом зонного электрофореза, который является наиболее универсальным для определения заряда и подвижности комплексных соединений. Под электрофоретической подвижностью понимают расстояние, на которое мигрирует вещество за единицу времени под действием единицы градиента потенциала $U=l/Et$, где l —расстояние, на которое смещается вещество, см; t — время, ч; E —градиент потенциала, В.

Исследования по электрофорезу проводились на установке «Felszerbsek dauro Budapest» с вертикальной камерой. Исследуемый раствор, содержащий комплексы циркония, наносили с помощью капилляра на пропитанный фоновым электролитом носитель (бумагу типа FN-1) и подвергали электрофорезу при начальном напряжении 300 В и силе тока 20 мА. В конце опыта напряжение составляло 400 В, а сила тока — 30 мА. После электрофореза фореграммы высушивали и проявляли 0,1 % -ным спиртовым раствором морина, под действием которого зоны, содержащие цирконий, давали яркую зеленую люминесцентную окраску в ультрафиолетовом свете. Зоны очерчивали и измеряли расстояние, на которое мигрирует вещество (рис. 3). Из полученных ре-

зультатов следует, что в гидрокарбонатных растворах (pH 6—8) образуются электронейтральные соединения циркония при соотношении $C_{HCO_3^-}/C_{Zr} \leq 1$, а в растворах при избытке гидрокарбонат-ионов ($C_{HCO_3^-}/C_{Zr} \geq 2$) — отрицательно заряженные комплексы, которые мигрируют к аноду. О степени подвижности комплексных соединений можно судить по их скорости электромиграции при электрофорезе. Из рис. 3 (зона 2) следует, что наиболее подвижным комплексом циркония является $Zr(OH)_3(HCO_3)_2^-$, после нагревания растворов скорость миграции уменьшается (зона 4).

Для определения характера образования комплексов важно установить, связано ли растворение гидроксида циркония только с присоединением гидрокарбонат-ионов или при этом OH-группы вытесняются

Таблица 1

Растворимость гидроксида циркония в растворах гидрокарбоната натрия

| $C_{HCO_3^-}$ | C_{Zr} | $-\lg C_{Zr}$ | pH | pOH | $K_p \cdot 10^{10}$ |
|---------------------|---------------------|---------------|------|-------|---------------------|
| α -Форма | | | | | |
| $6,0 \cdot 10^{-4}$ | $6,0 \cdot 10^{-7}$ | 6,22 | 7,19 | 6,81 | — |
| $8,0 \cdot 10^{-4}$ | $7,0 \cdot 10^{-7}$ | 6,15 | 7,20 | 6,80 | — |
| $1,0 \cdot 10^{-3}$ | $8,0 \cdot 10^{-7}$ | 6,10 | 7,25 | 6,75 | — |
| $3,5 \cdot 10^{-3}$ | $9,0 \cdot 10^{-7}$ | 6,05 | 7,40 | 6,60 | — |
| $5,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,0 \cdot 10^{-6}$ | 6,00 | 7,50 | 6,50 | — |
| $7,5 \cdot 10^{-3}$ | $1,2 \cdot 10^{-6}$ | 5,92 | 7,65 | 6,35 | — |
| $1,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,9 \cdot 10^{-6}$ | 5,70 | 7,70 | 6,30 | — |
| $3,0 \cdot 10^{-2}$ | $3,0 \cdot 10^{-6}$ | 5,53 | 7,80 | 6,20 | — |
| $1,0 \cdot 10^{-1}$ | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | 4,89 | — | — | — |
| λ -Форма | | | | | |
| $6,1 \cdot 10^{-4}$ | $4,0 \cdot 10^{-7}$ | 6,40 | 7,17 | 6,83 | 0,98 |
| $8,0 \cdot 10^{-4}$ | $5,0 \cdot 10^{-7}$ | 6,31 | 7,18 | 6,82 | 0,92 |
| $1,0 \cdot 10^{-3}$ | $5,5 \cdot 10^{-7}$ | 6,26 | 7,23 | 6,77 | 0,93 |
| $3,5 \cdot 10^{-3}$ | $6,0 \cdot 10^{-7}$ | 6,23 | 7,36 | 6,64 | 0,35 |
| $5,0 \cdot 10^{-3}$ | $7,1 \cdot 10^{-7}$ | 6,15 | 7,46 | 6,54 | 0,38 |
| $7,5 \cdot 10^{-3}$ | $9,0 \cdot 10^{-7}$ | 6,05 | 7,56 | 6,48 | 0,40 |
| $1,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \cdot 10^{-6}$ | 5,96 | 7,66 | 6,34 | 0,40 |
| $3,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,6 \cdot 10^{-6}$ | 5,80 | 7,76 | 6,24 | 0,31 |
| $1,0 \cdot 10^{-1}$ | $0,9 \cdot 10^{-5}$ | 5,05 | 7,87 | 6,13 | 0,70 |

Примечание. K_p — константа равновесия реакции растворения γ -формы гидроксида циркония ($K_{ср} = 0,59 \cdot 10^{-10}$); C_{Zr} — концентрация циркония в равновесном растворе над осадком, г-ион/л; $C_{HCO_3^-}$ — концентрация гидрокарбоната натрия, г-ион/л.

из координационной сферы циркония. Из рис. 2 следует, что образованию растворимых комплексов способствуют два фактора: увеличение концентрации HCO_3^- и водородных ионов. Разрезы *a*, *b* и *в* на рис. 2 отвечают растворимости гидроксида циркония при постоянных значениях концентрации гидрокарбонатных ионов соответственно $10^{-2,5}$ М, $10^{-2,0}$ М, $10^{-1,75}$ М в зависимости от pH раствора. Из этих данных следует, что с увеличением pH от 7,4 до 5,8 (при $C_{HCO_3^-} = \text{const}$) растворимость увеличивается. Таким образом, процесс растворения гидроксида циркония в гидрокарбонате идет с участием OH-ионов.

В связи с тем, что прямое определение растворимости соединения $Zr(OH)_3HCO_3$ в воде несколько затруднено вследствие возможного образования коллоидных частиц и взвесей, а также полиионных гидроксокомплексов, мы изучали растворимость выделенного соединения в присутствии комплексообразующих лигандов — гидрокарбонат-ионов. Эффект Тиндаля, свидетельствующий об образовании коллоидных час-

тиц, не наблюдался. Рентгеноструктурный анализ и спектры ПМР показывают, что соединение $Zr(OH)_3HCO_3$ в процессе опыта не претерпевает никаких изменений. Экстраполяция полученных значений на нулевую концентрацию свободного лиганда показывает, что растворимость в отсутствие лиганда HCO_3^- равна $10^{-5,4}$ М (см. рис. 3). Приведенные значения растворимости выражают свойства молекулярной формы соединения $Zr(OH)_3HCO_3$.

Данные табл. 2 и рис. 3 также указывают, что при увеличении концентрации гидрокарбонат-ионов соединение $Zr(OH)_3HCO_3$ растворя-

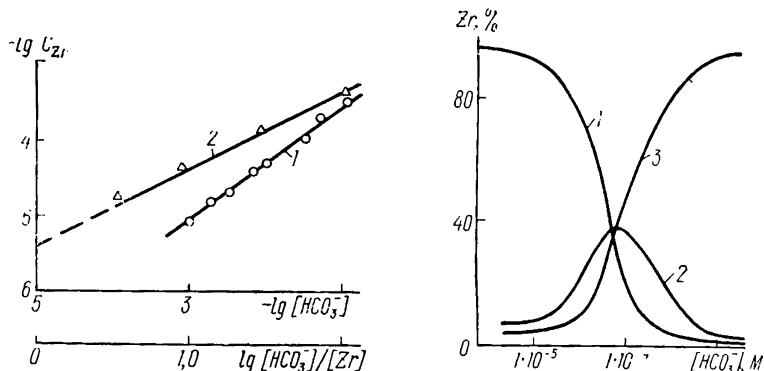


Рис. 4. Зависимость растворимости $Zr(OH)_3HCO_3$ от соотношения $[HCO_3^-] / [Zr^{4+}]$ (1) и от концентрации бикарбонат-ионов (2) при $\mu=0,1$; $t=25\pm 1^\circ$.

Рис. 5. Диаграмма распределения комплексных соединений циркония в зависимости от концентрации бикарбонат-ионов: 1 — $Zr(OH)_4^{4-}$; 2 — $Zr(OH)_3HCO_3$; 3 — $Zr(OH)_3(HCO_3)_2^-$.

ется. Это обусловлено образованием комплексов циркония, в которых $C_{HCO_3^-} / C_{Zr} \geq 1$. Для определения числа присоединяющихся ионов гидрокарбоната при растворении осадка изучали степень влияния равновесной концентрации $[HCO_3^-]$ на образование растворимых комплексов при постоянном значении рН. Для расчета равновесной концентрации гидрокарбонатных ионов применяли уравнение [6]

$$[HCO_3^-] = \frac{C_{HCO_3^-} \cdot K_1 [H^+]}{[H^+] + K_1 [H^+] \cdot K_1 K_2}$$

где $[HCO_3^-]$ — равновесная концентрация гидрокарбонатных ионов; $C_{HCO_3^-}$ — общая концентрация гидрокарбонатных ионов; K_1, K_2 — константы диссоциации угольной кислоты.

Таблица 2

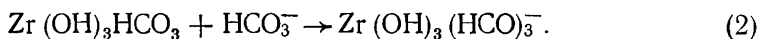
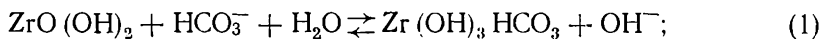
Растворимость гидрособикарбоната циркония в растворах $NaHCO_3$ и расчет константы равновесия реакции растворения

| $C_{HCO_3^-}$ | $-\lg C_{HCO_3^-}$ | C_{Zr} | $-\lg C_{Zr}$ | $\lg K_p$ |
|---------------|--------------------|---------------------|---------------|-----------|
| 0,001 | 3,0 | $7,9 \cdot 10^{-6}$ | 5,1 | 3,3 |
| 0,002 | 2,7 | $1,7 \cdot 10^{-5}$ | 4,8 | 3,3 |
| 0,003 | 2,5 | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | 4,6 | 3,3 |
| 0,006 | 2,2 | $3,1 \cdot 10^{-5}$ | 4,5 | 3,2 |
| 0,01 | 2,0 | $3,9 \cdot 10^{-5}$ | 4,4 | 3,0 |
| 0,03 | 1,5 | $1,2 \cdot 10^{-4}$ | 3,9 | 3,0 |
| 0,05 | 1,3 | $1,9 \cdot 10^{-4}$ | 3,7 | 3,0 |
| 0,1 | 1,0 | $3,9 \cdot 10^{-4}$ | 3,4 | 3,0 |

Примечание. $C_{HCO_3^-}$ — общая концентрация бикарбонат-ионов, г-ион/л; C_{Zr} — концентрация циркония в растворе над осадком, г-ион/л; K_p — константа равновесия растворения $Zr(OH)_3HCO_3$ в гидрокарбонате натрия ($K_{ср\text{ед}} = 10^{+3,15}$).

ставлены в табл. 2 и на рис. 4. Из рисунка видно, что к гидроксобикарбонатному комплексу присоединяется еще один гидрокарбонат-ион, то есть в растворимом комплексе отношение циркония к гидрокарбонат-иону равно 1 : 2.

Таким образом, процесс растворения и комплексообразования гидроксида в гидрокарбонатных растворах можно представить следующими уравнениями:



Полученные значения по растворимости гидроксида циркония и гидроксобикарбоната циркония позволили рассчитать константы равновесия реакций (1) и (2), которые равны $0,59 \cdot 10^{-10}$ и $1,4 \cdot 10^3$:

$$K_{1p} = \frac{[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{HCO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}; \quad (3)$$

$$K_{2p} = \frac{[\text{Zr}(\text{OH})_3(\text{HCO}_3)_2^-]}{[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{HCO}_3][\text{HCO}_3^-]}. \quad (4)$$

Используя полученные константы равновесия реакций (1) и (2), рассчитали константы устойчивости комплексов β_1 и β_2 :

$$\beta_1 = \frac{[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{HCO}_3]}{[\text{Zr}(\text{OH})_3^+][\text{HCO}_3^-]}; \quad (5)$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Zr}(\text{OH})_3(\text{HCO}_3)_2^-]}{[\text{Zr}(\text{OH})_3^+][\text{HCO}_3^-]^2}. \quad (6)$$

При расчете учитывали, что

$$[\text{Zr}(\text{OH})_3^+] = \frac{[\text{Zr}(\text{OH})_4][\text{H}^+]}{K_{4r}}, \quad (7)$$

где K_{4r} — константа гидролиза, равная $0,23$ [4].

После преобразования уравнения получили

$$\beta_1 = \frac{K_{1p} \cdot K_{4r}}{K_B} = K_{1p} \cdot 0,23 \cdot 10^{14},$$

где K_B — ионное произведение воды; K_{1p} — константа равновесия реакции растворения (1).

Исходя из значений β_1 и K_{2p} , находим общую константу устойчивости. Таким образом, константы устойчивости β_1 и β_2 равны $1,3 \cdot 10^3$ и $1,82 \cdot 10^6$ соответственно.

Полученные константы устойчивости комплексов циркония с бикарбонат-ионами мы использовали для составления диаграмм равновесия, описывающих зависимость концентрации отдельных форм комплексов от концентрации бикарбонат-ионов (рис. 5).

Из рис. 5 следует, что при концентрации бикарбонат-ионов 10^{-3} — 10^{-1} М преобладающей формой нахождения циркония является гидроксобикарбонатный комплекс циркония $\text{Zr}(\text{OH})_3(\text{HCO}_3)_2^-$. С уменьшением концентрации бикарбонат-ионов до 10^{-4} М увеличивается доля гидроксокомплексов циркония $\text{Zr}(\text{OH})_n^{4-n}$. Гидроксобикарбонатные комплексы циркония устойчивы в области pH 5—9. Анализ изотермы кривой растворимости (см. рис. 2) показывает, что растворимость гидроксида циркония в присутствии ионов HCO_3^- на несколько порядков выше растворимости, равной 10^{-52} , найденной непосредственно из значений $\text{PP}_{\text{Zr}(\text{OH})_4}$. Следовательно, и в природных растворах активность этих ионов должна существенно влиять на условия равновесия между минералами циркония и его растворимыми формами.

Образование в растворах гидроксобикарбонатных комплексов приводит к значительной растворимости в них эвдиалита, в меньшей мере циркона и других цирконийсодержащих минералов. Нами установлено, что при растворении в течение месяца эвдиалита в растворах с концентрациями HCO_3^- от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ М в раствор переходит 0,14 и 1,2 мг/л циркония соответственно.

Полученные экспериментальные данные и термодинамические свойства комплексов позволяют более строго подойти к оценке форм переноса циркония в природных водах при концентрации от $5 \cdot 10^{-5}$ до 3×10^{-3} г/т, а бикарбонат-ионов приблизительно 174 мг/л. Сопоставление экспериментальных данных и рассчитанных по комплексообразованию показывает, что перенос циркония осуществляется в основном в виде гидроксобикарбонатных комплексов.

1. Виноградов А. А. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры.— *Геохимия*, 1962, № 7, с. 555—563.
2. К геохимии циркония и гафния в мезозойском седиментогенезе таджикской депрессии / Д. Н. Почаджанов, И. П. Адамчук, Н. Д. Мельникова и др.— Там же, 1981, № 1, с. 106—112.
3. Хокс Х. Е., Узб Дж. С. Геохимические методы поисков минеральных месторождений.— М.: Мир, 1964.—486 с.
4. Шека И. А., Карлышева К. Ф. Химия гафния.— Киев: Наук. думка, 1972.—455 с.
5. Зайцев Л. И. О гидроокисях циркония.— *Журн. неорган. химии*, 1966, 11, № 7, с. 1684—1689.
6. Пятницкий И. В. Теоретические основы аналитической химии.— Киев: Вища школа, 1978.—273 с.

Институт геохимии и физики минералов
АН УССР, Киев

Поступила
28.01.83

УДК 666.912.015.42

ГИДРАТАЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ФЕРРИТОВ И АЛЮМОФЕРРИТОВ КАЛЬЦИЯ

Л. Г. Шпынова, М. А. Саницкий

Алюмоферритная фаза цементов представляет собой твердые растворы состава $\text{C}_2\text{A}_x\text{F}_{1-x}$, где x меняется от 0 до 0,7 [1]. Крайним членом серии таких твердых растворов является двухкальциевый феррит $\text{C}_2\text{F} = \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Природный минерал со значением x от 0,66 до 1,38 называется браунмиллеритом, в химии цементов он обычно отождествляется с четырехкальциевым алюмоферритом $\text{C}_4\text{AF} = \text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$. Поэтому целесообразно провести кристаллохимический анализ структур родоначальника серии твердых растворов C_2F и основного алюмоферритного минерала C_4AF с целью определения природы их вяжущих свойств.

Формулу C_2F с учетом структурных позиций можно представить как $\text{Ca}_2[\text{Fe}]^{\text{VI}}(\text{Fe})^{\text{IV}}\text{O}_5$. Отсюда видно, что железо в C_2F выполняет одновременно роль и катиона (в октаэдрах), и аниона (в тетраэдрах). По данным [2] образование алюмоферритных фаз можно представить как результат замещения в кристаллической решетке C_2F атомов Fe на атомы Al сначала в тетраэдрических позициях до $x=0,33$, то есть в анионной части кристаллической структуры, а затем уже равномерно в обоих типах позиций: тетра- и октаэдрических. В результате для алюмоферрита кальция состава C_4AF формулу можно представить в виде $\text{Ca}_2[\text{Fe}_{0,76}\text{Al}_{0,24}]^{\text{VI}}(\text{Fe}_{0,24}\text{Al}_{0,76})^{\text{IV}}\text{O}_5$ [1]. Наличие двух неэквивалентных позиций для атомов Al и Fe в структуре алюмоферритов кальция зна-

* В работе использованы принятые обозначения: CaO—C, Al_2O_3 —A, Fe_2O_3 —F, H_2O —H.