

ЭКСТРАКЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛОМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА (III)

П. С. ШАМИРЯН, И. Н. ЛЕПЕШКОВ и Е. Е. ВИНОГРАДОВ

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР, Москва

Поступило 9 IV 1986

Показано, что экстракция борной кислоты в основном определяется концентрацией сульфата железа (III) в водной фазе.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 6.

Быстрое развитие новой техники привело к резкому возрастанию потребности в борных соединениях, что, в свою очередь, обусловило поиск новых источников минерального сырья.

Одним из таких источников могут являться магнезиально-железистые бораты серии людвигита-вонсенита, наиболее распространенные в скарновых породах и образующие самостоятельные месторождения. В результате переработки такого сырья на железо представляется возможным извлекать бор из технологических отходов путем жидкостной экстракции.

Для проведения исследования с целью разработки технологического метода комплексного использования людвигитовых руд необходимо изучить процессы высаливания борной кислоты из железосодержащих водных растворов. В связи с этим изучение четырехкомпонентной экстракционной системы $H_3BO_3-Fe_2(SO_4)_3-H_2O-2$ -этилгексанол представляет не только практический, но и теоретический интерес.

Полученные результаты должны пролить свет на воздействие катионов трехзарядного железа на процесс высаливания борной кислоты из водных растворов.

Исходные вещества и методика эксперимента. Были использованы борная кислота марки «х. ч.», девятиводный сульфат железа (III) марки «х. ч.», 2-этилгексанол с температурой кипения $181-185^\circ$ и плотностью $0,830-0,834 \text{ г/см}^3$ (ТУ-6—05—961—73).

Для изучения экстракции в данной системе были приготовлены водные растворы $Fe_2(SO_4)_3$ необходимой концентрации. При определенных концентрациях $Fe_2(SO_4)_3$ было приготовлено несколько образцов с различным содержанием борной кислоты, вплоть до насыщения. Приготовленные водные растворы (100 мл) помещали в сосуд для изучения растворимости и добавляли 100 мл 2-этилгексанола. Сосуды термостатировали при $25 \pm 0,1^\circ$. Скорость оборотов мешалки подбирали таким образом, чтобы обеспечить полное перемешивание фаз. При наличии только жидких фаз экстракционное равновесие достигалось с учетом температурного режима за 30 мин. При наличии твердой фазы установ-

ление экстракционного равновесия определялось равновесием твердой и жидкой фаз (до 2 сут.). После чего установление равновесия проведено химическим анализом проб растворов. Анализ органической и водной фаз на содержание борной кислоты проводился титрованием щелочью в присутствии маннита [1]. Концентрацию $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ определяли по содержанию ионов Fe^{3+} объемным трилонометрическим методом [2]. Ввиду того, что наличие железа является мешающим фактором при определении бора, для их разделения был использован метод катионирования с применением катионита КУ-2.

Отношение равновесной концентрации вещества в органической фазе к равновесной концентрации в водной фазе дает соответствующий коэффициент распределения (D).

Результаты эксперимента

Полученные нами экспериментальные данные по изучению четырехкомпонентной экстракционной системы $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O—2-этилгексанол}$ при 25° представлены в таблице. На основании этих результатов была построена диаграмма четырехкомпонентной экстракционной системы по методу, предложенному в работе [3].

Таблица

Распределение борной кислоты в четырехкомпонентной экстракционной системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O—2-этилгексанол}$ при 25°C .

Равновесные концентрации, моль/л			Коэффициент распределения $D_{\text{B}_2\text{O}_3}$
водная фаза		органическая фаза	
B_2O_3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	B_2O_3	
0,112	0,193	0,049	0,44
0,222	0,193	0,101	0,45
0,336	0,193	0,148	0,44
0,079	0,515	0,049	0,62
0,180	0,515	0,110	0,61
0,286	0,515	0,165	0,57
0,328	0,515	0,175	0,52
0,351	1,169	0,045	1,30
0,101	1,169	0,141	1,40
0,185	1,169	0,219	1,18
0,203	1,169	0,219	1,08
0,057	1,522	0,019	3,36
0,121	1,553	0,356	2,94
0,027	1,581	0,097	3,52
0,012	1,621	0,045	3,58

На этой диаграмме (рис. 1) около точек состава водной фазы нанесены цифровые значения коэффициента распределения борной кисло-

ты. Сплошные линии, ограничивающие всю совокупность исследованных точек, являются линиями насыщения по одному из компонентов. Значения коэффициентов распределения по сульфату железа не приводятся в связи с тем, что переход железа в органическую фазу не наблюдается в пределах чувствительности трилометрического определения железа.

На основании полученных результатов можно сказать, что экстракция борной кислоты, в основном, определяется концентрацией $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в водной фазе, однако в области концентраций $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,5—1,6 моль/л в водной фазе по мере повышения концентрации H_3BO_3 наблюдается заметное подавление экстракции.

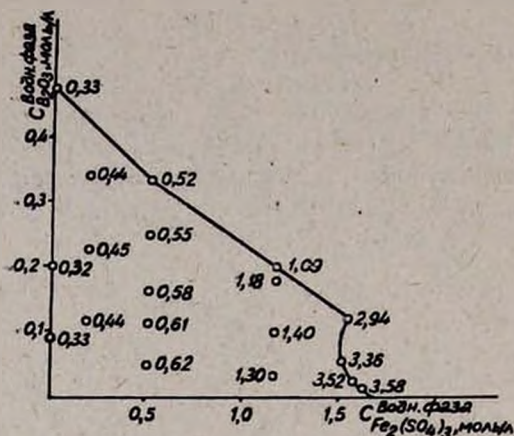


Рис. 1. Система H_3BO_3 — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — H_2O —2-этилгексанол в прямоугольной системе координат

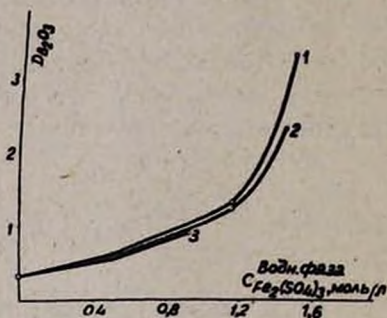


Рис. 2. Разрез системы H_3BO_3 — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — H_2O —2-этилгексанол при постоянных значениях концентрации борной кислоты ($D_{\text{B}_2\text{O}_3}$) в водной фазе: $C_{\text{B}_2\text{O}_3}^{\text{водн.}} = 1 - 0,05$, 2 — 0,15, 3 — 0,25 моль/л.

Следует отметить, что в растворах солей железа (III) присутствуют не только катионы Fe^{3+} , но и гидролизованные формы, такие как $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$; $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ [4]. Естественно, что их высаливающее действие на борную кислоту будет меньше действия Fe^{3+} в связи с уменьшением заряда и увеличением размеров ионов в результате гидролиза. С увеличением концентрации солей железа (III) в водном растворе происходит перераспределение между различными формами железа в сторону накопления полиядерных ионов, например: $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ [5, 6]. Однако, как показывает эксперимент, на разрезах системы H_3BO_3 — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — H_2O —2-этилгексанол при фиксированных значениях концентрации H_3BO_3 в водной фазе (рис. 2) не наблюдается изломов на кривых зависимости $D = f(C_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}^{\text{водн. фазы}})$.

ԲՈՐԱԲՔՎԻ ԿՈՐԶՈՒՄԸ ԵՐԿԱԹԻ (III) ՍՈՒԼՏԱՏԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻՑ
2-ԷԹԻԼՀԵՔՍԱՆՈԼՈՎ

Գ. Ս. ՇԱՄԻՐՅԱՆ Ի. Ն. ԼԵՊԵՇԿՈՎ Է Ե. Ե. ՎԻՆՈՐԱԴՈՎ

Ցույց է տրված, որ բորաթթվի կորզումը հիմնականում որոշվում է շրային ֆազում երկաթի (III) սուլֆատի կոնցենտրացիայով:

EXTRACTION OF BORIC ACID WITH 2-ETHYLHEXANOL FROM
AQUEOUS SOLUTIONS OF FERRIC SULPHATE

P. S. SHAMIRIAN, I. N. LEPESHKOV and Ye. Ye. VINOGRADOV

It has been shown that the extraction of boric acid is determined mainly by the concentration of ferric sulphate in the aqueous phase.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кешан А. Д. — Синтез боратов в водном растворе. Рига, Изд. АН Латв. ССР, 1955, с. 49.
2. Будяк Н. Ф., Зельцер Е. Ю., Шестакова Е. И. — Анализ магнитных сплавов. М., Металлургия, 1971 с. 27.
3. Николаев А. В., Курнакова А. Г., Яковлев Н. И. — ЖНХ, 1960, т. 5, № 6, с. 1832.
4. Якубов Х. М. — Применение оксидметрии к изучению комплексообразования. Душанбе, 1966, с. 35.
5. Perrin D. D. — J. Chem. Soc., 1959, № 4, p. 1710.
6. Schlyter K. — Kgl. tekn. høgskol handl., 1962, № 196. p. 1.

Армянский химический журнал, т. 39, № 8, стр. 489—507 (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.512

ЭФФЕКТ АЛЬТЕРНАЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Л. П. ЗАЛУКАЕВ, С. И. АЛФЕРОВА и З. Н. ПАРНЕС

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Поступило 7 I 1986

Рассмотрены примеры проявления эффекта альтернации в физико-химических константах органических соединений, спектральных характеристиках, реакционной способности и биологических свойствах органических молекул.

І. В в е д е н и е

В органических молекулах типа $X(CH_2)_nY$, где $n=0, 1, 2, 3 \dots$, Y —функциональная группа, а X —атом или группа атомов, в частности углеводородный радикал, проявляется осцилляция какого-либо параметра по абсолютной величине в зависимости от четности или нечетности