

## ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И. — Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
2. Джанбарянц А. В., Асланян В. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1971, № 1, с. 43.
3. Петросян В. П. — Изв. АН АрмССР, Физика, 1983, т. 18, № 2 с. 102.
4. Vogel H. — Phys. Zs., 1921, Bd. 22, S. 645.
5. Fulcher G. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1925, № 8, p. 339.
6. Tamman G. A. — Der Glaszustand, Leipzig, 1933, S. 123.
7. Бартнев Г. М., Лялина Н. М. — ВМС, 1967, Б18, № 5, с. 350.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 570—574 (1986 г.)

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.273—325 : 542.61

### ВЫСАЛИВАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛОМ ИЗ ВОДНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

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

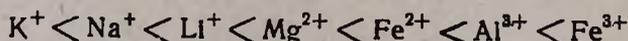
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, Москва

Поступило 4 VI 1986

Определены значения коэффициента распределения борной кислоты при экстракции из водных растворов, содержащих сульфаты различных металлов. Показано, что высаливающее действие катионов возрастает при увеличении заряда катиона.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 2.

При сернокислотной переработке различных боратовых руд получают растворы борной кислоты, содержащие значительное количество сернокислых солей щелочных и щелочноземельных металлов, а также железа и алюминия. В связи с этим были определены значения коэффициента распределения борной кислоты при ее экстракции из водных растворов  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . В качестве экстрагента был использован 2-этилгексанол (ТУ 6-05-961-73) без дополнительной очистки. Все остальные использованные вещества были марки «х. ч.». Методика эксперимента описана в [1]. Исходная концентрация борной кислоты в водной фазе во всех опытах составляла 0,16 моль/л. Полученные экспериментальные результаты представлены в таблице. На рис. 1 приводится график зависимости коэффициента распределения от концентрации высаливателя. Как видим, присутствие  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  практически не сказывается на экстракции борной кислоты, в остальных случаях она сильно возрастает с увеличением концентрации высаливателя. При наличии в растворе только анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  катионы по своему высаливающему действию располагаются в ряд:



Для обсуждения вопроса о высаливающем действии различных катионов на экстракцию борной кислоты удобно воспользоваться соотношением [2]:

$$D = Ae^{\Delta E_{\text{вмс}}/RT}, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент распределения,  $\Delta E_{\text{вмс}}$  — уменьшение энергии активации ( $E_{\text{всх}}$ ) в присутствии высаливателя,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура,  $A$  — предэкспоненциальный множитель.

В свою очередь

$$\Delta E_{\text{вмс}} \approx \frac{2n\mu ze}{\varepsilon \cdot \bar{S}_1^3} \cdot \Delta r, \quad (2)$$

где  $n$  — коэффициент ( $n > 1$ ),  $\mu$  — дипольный момент молекулы воды,  $z$  — зарядность катиона высаливателя,  $e$  — заряд электрона,  $\varepsilon$  — значение диэлектрической проницаемости,  $\bar{S}_1$  — эффективное расстояние между катионом — высаливателем и ближайшей к высаливаемому иону молекулой воды,  $\Delta r$  — разность между абсциссами, когда молекула воды из ближайшего к иону положения равновесия смещается до вершины потенциального барьера.

Таблица

Концентрация высаливателя, моль/л	Коэффициенты распределения ( $D_{\text{B}_2\text{O}_3}$ ) при следующих высаливателях						
	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4$	$\text{FeSO}_4$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
0,20	0,340	0,320	0,320	0,340	0,340	0,450	0,430
0,40	0,345	0,300	0,295	0,360	0,360	0,570	0,490
0,60	0,350	0,290	0,270	0,370	0,370	0,700	0,600
0,75	0,360	0,280	—	0,380	0,380	0,870	0,800
0,97	0,370	0,270	—	0,400	0,400	1,140	1,110
1,30	0,390	0,255	—	0,440	0,440	—	—
1,50	0,410	0,250	—	0,450	0,450	—	—
1,90	0,450	0,280	—	0,520	0,590	—	—
2,00	0,460	0,270	—	0,540	—	—	—
2,20	0,490	0,290	—	0,590	—	—	—
2,68	0,555	—	—	0,727	—	—	—

Если для сравнения высаливающего действия двух катионов 1 и 2 взять отношение значений коэффициента распределения  $\frac{D_1}{D_2}$  при данной концентрации высаливателей 1 и 2, то при логарифмировании получим:

$$\ln \frac{D_1}{D_2} = \ln \frac{A_1}{A_2} + \frac{2n\mu e}{\varepsilon RT} \left( \frac{z_1}{S_1^3} - \frac{z_2}{S_2^3} \right) \quad (3)$$

$$\ln \frac{D_1}{D_2} = B + F \left( \frac{z_1}{S_1^3} - \frac{z_2}{S_2^3} \right) \quad (4)$$

В формуле (4) от концентрации высаливателя не зависят  $F$ ,  $z_1$  и  $z_2$ . Если изменение экстракционных свойств под действием высаливателя свести к изменению  $\Delta E_{\text{вмс}}$ , то значение  $A_1$  и  $A_2$  будет определяться величиной  $D_0$  — коэффициентом распределения в отсутствие высаливателя. Поэтому в случае использования одного и того же экстрагента при сравнении действия двух высаливателей величина  $B = \ln \frac{A_1}{A_2}$  близка или равна нулю. Основной величиной, зависящей от концентрации высаливателя, является  $\bar{S}_1$  — среднее (эффективное) расстояние от катиона высаливателя до молекулы воды, ближайшей к высаливаемой частице (в нашем случае —  $\text{H}_2\text{BO}_3$ ).

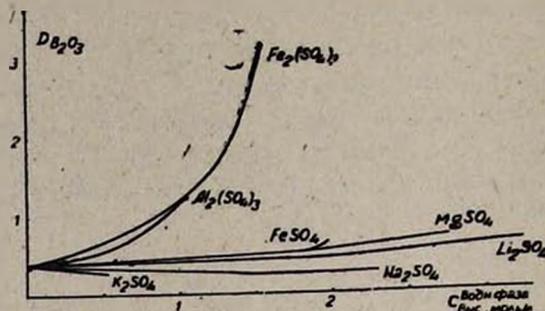


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения ( $D$ ) борной кислоты от равновесной концентрации высаливателя ( $C_{\text{вмс}}$ ) в водной фазе (моль/л).

На рис. 2 представлена зависимость  $\ln \frac{D_1}{D_2}$  от концентрации высаливателя. Высаливатель 1 — различные сульфаты, высаливатель 2 — сульфат лития. Сульфат лития выбран за стандарт, т. к. его растворимость позволяет получить растворы в широком диапазоне концентраций.

Из рис. 2 видно, что зависимость  $\ln \frac{D_1}{D_2} = f(c)$  имеет прямолинейный характер. Если соотнести уравнение (4) с уравнением прямой  $\ln \frac{D_1}{D_2} = a + bc$ , то  $c = \frac{z_1}{S_1} - \frac{z_2}{S_2}$ , коэффициент  $b = F = \frac{2n\mu e}{eRT}$  определяет величину наклона кривых на рис. 2. Коэффициент  $B = 0$  в пределах точности эксперимента, т. к. на рис. 2 в диапазоне концентраций до 1,5 моль/л график представлен прямыми линиями, сходящимися в начале координат.

Согласно [2], величина  $\bar{S}_1$  складывается из зазора между перифериями высаливаемой частицы и иона высаливателя (за вычетом «радиуса» одной молекулы воды) и величины радиуса иона высаливателя. При малых концентрациях высаливателя  $\bar{S}_1$  определяется в основном средним расстоянием между высаливаемой частицей и высаливателем (оно практически одинаково с  $\bar{S}$ ) и средним расстоянием между высаливаемой частицей и ближайшими молекулами воды ( $\bar{s}$ ),

$$\bar{S}_1 = \bar{S} - \bar{s}$$

$\bar{s}$  — зависит от заряда катиона высаливателя. Чем больше высаливающее действие, тем больше  $\bar{s}$  (и меньше  $S_1$ ) и соответственно больше  $\frac{1}{S_1}$ . Поэтому для катионов с большим, чем у  $Li^+$ , высаливающим действием, кривые  $\ln \frac{D_1}{D_2} = f(c)$  лежат выше оси абсцисс, для катионов с меньшим высаливающим действием — ниже оси абсцисс. Интересно, что до концентрации 1,5 моль/л величина  $F\left(\frac{z_1}{S_1} - \frac{z_2}{S_2}\right)$

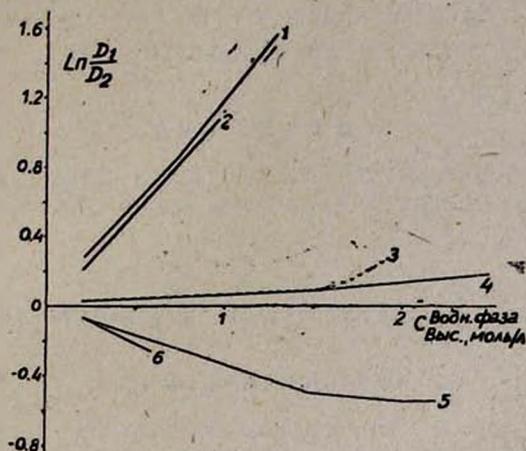


Рис. 2. Зависимость  $\ln \frac{D_1}{D_2}$  от равновесной концентрации высаливателя ( $C_{\text{выс}}$ ) в водной фазе. Сравниваются пары солей: 1 —  $Fe_2(SO_4)_3/Li_2SO_4$ , 2 —  $Al_2(SO_4)_3/Li_2SO_4$ , 3 —  $FeSO_4/Li_2SO_4$ , 4 —  $MgSO_4/Li_2SO_4$ , 5 —  $Na_2SO_4/Li_2SO_4$ , 6 —  $K_2SO_4/Li_2SO_4$ .

меняется по линейному закону относительно концентрации высаливателя. Видимо, до этих концентраций разность величин  $\frac{1}{S_1}$  определяется тем, что изменение расстояний  $\bar{s}$  происходит по закономерности, определяемой зарядами катионов. При  $c \approx 1,5$  моль/л наблюдается излом на кривых  $\ln \frac{D_1}{D_2} = f(c)$ , что, вероятно, связано с тем, что области „свободной воды“ исчезают, и выход молекул воды из ближайшего окружения молекул борной кислоты далее связан с их непосредственным размещением в гидратной оболочке ионов.

ԿԱՏՈՆՆԵՐԻ ԱՂԱՐԿՈՂ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՅԻՆ ՍՈՒԼՖԱՏԱՅԻՆ  
 ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ԲՈՐԱԹՔՎԻ 2-ԷԹԻԼԷՔՍԱՆՈՒՈՎ ԿՈՐԶՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Պ. Ս. ՇԱՄՐԵԱՆ, Ի. Ե. ԼԵՊԵՇԿՈՎ Է Ե. Ե. ՎԻՆՈՐԱՂՈՎ

Որոշված են տարբեր մետաղների սուլֆատների պարունակող ջրային լուծույթներից բորաթթվի կորզման ժամանակ վերջինիս բաշխման գործակիցների արժեքները:

Ցույց է տրված, որ կատիոնների աղարկող ազդեցությունն աճում է կատիոնների լիցքի մեծացման հետ միասին:

## THE EJECTION ACTION OF CATIONS ON EXTRACTION OF BORIC ACID WITH 2-ETHYLHEXANOL FROM AQUEOUS SULPHATE SOLUTIONS

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

The distribution coefficient values of boric acid have been determined on extraction from aqueous solution containing sulphates of different metals. It has been shown that the ejection action of the cations increases with an increase in the cation charge.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Шамирян П. С., Тарасова Г. Н., Виноградов Е. Е. — ЖНХ, 1986, т. 31, № 2, с. 515.
2. Самойлов О. Я., Тихомиров В. И. — Радиохимия, 1960, № 2, с. 183.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 574—580 (1986 г.)*

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.38+547.539

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### СХХХIII. О РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ.

А. П. ХРИМЯН, Г. М. МАКАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 XII 1985

Дегидратация 2-фенил-6-метил-6-гептен-4-ин-2-ола оксихлоридом фосфора приводит преимущественно к тризамещенному алкену, в то время как хлористый тионил образует в основном гофмановский продукт отщепления. Последнее направление независимо от используемого дегидратирующего агента преобладает в случае 2-фенил-6-метил-5-гептен-2-ола, метилового эфира *n*-(1-гидрокси-1,5-диметил-4-гексоенил)-бензойной кислоты и 2-фенилпропан-2-ола. Осуществлено разделение компонентов смеси метилового эфира *n*-(1-метил-6-метил-4-гексоенил)-бензойной кислоты и метилового эфира *n*-(1,5-диметил-1,4-гексаденил)-бензойной кислоты, обладающей ювенильно-горькой активностью.

Табл. 1, библиограф. ссылок 14.

Ранее нами был разработан метод синтеза ароматических аналогов ювабиона региоселективной гидратацией сопряженных диенинов [1, 2]. Исходные диенины были получены дегидратацией соответствующих ениновых спиртов, приводящей к смеси сопряженных и несопряженных диенинов. Ввиду различного поведения изомерных диенинов при гид-