

ЭКСТРАКЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМЕ $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-ЭТИЛГЕКСАНОЛ ПРИ } 25^\circ$

П. С. ШАМИРЯН и Е. Е. ВИНОГРАДОВ

Институт общей и неорганической химии Российской АН, Москва
Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 VII 1991

С целью выяснения необычного действия хлористого лития на растворимость борной кислоты, а также для понимания процессов высаливания в высококонцентрированных (по высаливателю) растворах была исследована экстракционная система $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-этилгексанол}$ при 25°C . Показано, что действие хлористого лития объясняется изменением строения его водных растворов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Изучение экстракционной системы $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-этилгексанол}$ представляет интерес для решения вопроса об очистке литиевых солей от примесей бора, а также для понимания процессов высаливания в высококонцентрированных (по высаливателю) растворах (в случае $\text{LiCl} \geq 14$ моль/л).

Методика эксперимента

Для изучения экстракции в четырехкомпонентной экстракционной системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-этилгексанол}$ были приготовлены водные растворы хлористого лития различной концентрации, где содержание борной кислоты в водной фазе увеличивалось вплоть до насыщения. Приготовленные водные растворы переносились в сосуд для определения растворимости (от 50 до 100 мл) и добавлялся в таких же объемах экстрагент—2-этилгексанол (т. кип. $181\text{—}185^\circ$, плотность $0,830\text{—}0,834$ г/см³, ТУ 6-05-961-73).

Скорость оборотов мешалки подбиралась достаточной для полного перемешивания фаз. Предварительно было установлено, что, если в системе присутствуют только жидкие фазы, экстракционное равновесие устанавливается с учетом достижения температурного режима за время менее 30 мин. При наличии твердой фазы равновесие достигается за 2—3 суток. Все опыты проводились при температуре 25° . Точность термостатирования составляла $\pm 0,1^\circ$.

Анализ органической и водной фаз на содержание борной кислоты проводился титрованием щелочью в присутствии маннита [1]. Литий определяли методом пламенной фотометрии [2].

Отношение равновесных объемных концентраций в органической фазе к равновесным объемным концентрациям в водной фазе дает соответствующий коэффициент распределения (D).

Результаты опытов и их обсуждение

Полученные экспериментальные значения коэффициентов распределения борной кислоты и хлористого лития приведены в таб-

лице. Явление необычного действия LiCl на повышение растворимости борной кислоты можно объяснить изменением молекулярного состояния хлористого лития. В работе [5] отмечается, что при небольших концентрациях хлористого лития (до 10 моль/л) в растворе имеет место гидратация ионов лития, в результате которой уменьшается количество «свободных» молекул воды, доступной для растворения борной кислоты. Авторы работы [6] на основании экспериментальных результатов предположили, что в чистой воде и растворах хлористого лития в пределах концентрации до 4,5 моль/л преобладает структура воды. Молекулы борной кислоты в таких растворах располагаются по способу, описанному в [7]. Кроме молекул воды, входящих в ближайшую сферу борной кислоты, в таких растворах имеются и молекулы воды в «свободном виде». При повышении концентрации хлористого лития до 9—10 моль/л в водной фазе начинается образование кристаллоидных связей воды первой гидратной сферы борной кислоты с группой $\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и структура водного раствора начинает переходить в структуру кристаллогидрата. По-видимому, уже в таких концентрированных растворах хлористого лития остающаяся «свободная» вода может гидратировать лишь небольшие количества молекул борной кислоты, в результате чего и происходит уменьшение растворимости борной кислоты в водной фазе.

В растворах, насыщенных по борной кислоте в водной фазе, в области высоких концентраций хлористого лития замена высаливания борной кислоты на обратный процесс—всаливания, видимо, связана с тем, что в области концентрации хлористого лития от 9 до 12 моль/л происходит изменение ближайшего окружения борной кислоты с замещением молекул воды на анионы хлора, вследствие чего ранее существовавшие аквакомплексы борной кислоты постепенно превращаются в ацидокомплексы. По-видимому, при очень высоких концентрациях высаливателя (более 10 моль/л) увеличение концентрации борной кислоты может происходить только по линии замещения молекул воды в гидратной оболочке ионов, и далее по мере уменьшения среднего расстояния между молекулами борной кислоты и ионами высаливателя этот процесс может привести к образованию малоустойчивых комплексов, включающих молекулы борной кислоты и высаливателя. Таким образом, в области очень высоких концентраций высаливателя при малых концентрациях борной кислоты еще может иметь место гидратация молекул борной кислоты молекулами «свободной» воды, и, следовательно, может происходить процесс обезвоживания борной кислоты. При высоких же концентрациях борной кислоты, когда молекулы борной кислоты оказываются среди молекул воды, входящих в гидратную оболочку ионов высаливателя, можно говорить скорее об оводнении молекул борной кислоты и о комплексообразовании. Структурные изменения в водном растворе, происходящие под влиянием увеличения концентрации хлористого лития (вплоть до самых высоких концентраций), подробно изучены рентгенографическим методом в работе [8].

Полученные экспериментальные данные по распределению хлористого лития между 2-этилгексаналом и водой показали, что при

Распределение борной кислоты и хлористого лития в системе
 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O} - 2\text{-этилгексанол}$ при 25°

Равновесные концентрации, моля/л				Коэффициент распределения	
водная фаза		органическая фаза		$D_{\text{H}_3\text{BO}_3}$	D_{LiCl}
LiCl	B_2O_3	LiCl	B_2O_3		
1	2	3	4	5	6
1,39	0,076	0,0012	0,040	0,54	0,0008
2,50	0,068	0,0028	0,051	0,75	0,0010
3,82	0,053	0,0046	0,062	1,16	0,0012
5,54	0,035	0,0086	0,085	2,30	0,0015
6,77	0,022	0,0100	0,095	4,18	0,0014
8,21	0,014	0,0440	0,103	7,47	0,0053
10,08	0,007	0,1600	0,106	14,40	0,0158
10,23	0,022	0,2200	0,451	20,21	0,0215
11,25	0,014	0,3000	0,404	28,00	0,0267
12,39	0,012	0,4000	0,425	35,41	0,0322
2,88	0,239	0,0005	0,168	0,70	0,0001
7,56	0,106	0,0020	0,394	3,72	0,0002
10,88	0,040	0,0620	0,551	13,72	0,0057
11,88	0,032	0,0910	0,637	19,72	0,0076
12,68	0,085	0,2060	0,579	6,76	0,0162
2,64	0,308	0,0005	0,212	0,69	0,0082
6,91	0,181	0,0050	0,525	2,89	0,0007
10,23	0,051	0,0428	0,589	11,41	0,0041
11,45	0,082	0,0115	0,902	10,94	0,0010
13,18	0,035	0,0691	0,839	23,92	0,0052
13,98	0,013	0,3890	0,611	46,98	0,0278
7,42	0,198	0,0047	0,577	2,91	0,0006
9,22	0,223	0,0025	0,976	4,38	0,0002
10,37	0,257	0,0028	0,976	3,79	0,00027
12,17	0,357	0,0014	0,103	3,08	0,08011
12,40	0,467	0,0011	1,100	2,35	0,00009
9,00	0,177	0,0069	0,732	4,14	0,00076
9,65	0,080	0,0200	0,704	8,75	0,00210
9,65	0,127	0,0080	0,831	6,51	0,00086
10,52	0,133	0,0110	0,846	7,12	0,00110
11,45	0,186	0,0020	1,026	5,50	0,08018
12,40	0,253	0,0010	1,080	4,26	0,00011
12,89	0,338	0,0097	1,114	3,29	0,00005
13,98	0,179	0,0008	1,089	6,09	0,00006
8,57	0,138	0,0100	0,666	4,82	0,00110
10,44	0,169	0,0320	0,985	5,82	0,00019
11,53	0,268	0,0007	1,052	3,91	0,00006
12,24	0,166	0,8043	1,018	6,11	0,03170
13,38	0,167	0,0007	1,081	6,48	0,00005

2	2	3	4	5	6
13,84	0,350	не обн.	1,083	3,03	—
13,99	0,007	0,8200	1,088	26,13	0,05860
8,07	0,116	0,0114	0,568	5,09	0,00147
9,08	0,206	0,0023	0,930	4,49	0,00025
9,80	0,241	0,0008	0,032	4,27	0,00008
10,52	0,265	0,0007	1,069	4,03	0,00036
13,97	0,020	0,1300	0,836	41,00	0,00930
12,25	0,447	0,0024	1,096	2,44	0,00002
13,70	0,706	0,00108	1,076	1,52	0,000006
4,68	0,009	0,0043	0,024	2,46	0,00009
9,51	0,005	0,2225	0,048	9,67	0,0128
12,97	0,006	0,7205	0,167	25,09	0,0555
4,68	0,049	0,0036	0,086	1,74	0,0007
9,51	0,018	0,0900	0,181	10,19	0,0093
12,97	0,011	0,4409	0,400	35,66	0,0340
4,68	0,089	0,0035	0,152	1,69	0,0007
9,51	0,039	0,0380	0,350	8,85	0,0040
12,97	0,018	0,3218	0,680	36,56	0,0248
4,68	0,152	0,0033	0,237	1,56	0,0007
9,51	0,084	0,0176	0,577	6,83	0,0018
12,96	0,125	0,0115	1,056	8,42	0,0008
4,63	0,204	0,0032	0,297	1,45	0,0007
9,62	0,132	0,0109	0,692	5,22	0,0011
13,69	0,340	0,0003	0,101	3,23	0,00002
4,68	0,218	0,0031	0,333	1,53	0,0006
9,62	0,171	0,017	0,780	4,54	0,0012
13,69	0,396	0,0004	1,089	2,75	0,00003
13,80	—	0,1000	—	—	0,2870
2,16	—	0,0007	—	—	0,0003
4,75	—	0,0032	—	—	0,0006
9,51	—	0,1350	—	—	0,0142
—	0,498	—	0,156	0,33	—

наличии больших концентраций хлористого лития в водной фазе переход LiCl в органическую фазу становится ощутимым. Для таких насыщенных растворов хлористого лития в отсутствие борной кислоты коэффициент распределения достигает значений до 0,28. В присутствии борной кислоты экстракция хлористого лития несколько уменьшается, а при концентрациях хлористого лития, близких к насыщению в водной фазе, экстракция LiCl при наличии борной кислоты резко уменьшается.

При высоких концентрациях хлористого лития и борной кислоты уменьшение D_{LiCl} можно объяснить также процессами оводнения и комплексобразования. Однако в этом случае имеет существенное значение конкурентное распределение хлористого лития и борной кислоты между фазами.

Следует отметить, что вышеприведенные явления, связанные с наличием очень высоких концентраций высаливателя, наиболее ярко выражаются в системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O}$, где концентрация хлористого лития достигает значения 14 моль/л. Эти явления мало характерны для других систем, где концентрация высаливателя не очень большая.

Химическое и ИК спектроскопическое исследования твердых фаз в точках, лежащих на кривой насыщения борной кислоты, показали, что в твердой фазе присутствует только борная кислота.

Формально, учитывая изменение знака высаливающего действия хлористого лития, можно говорить о том, что в очень концентрированных растворах ион лития ведет себя как ион с отрицательной гидратацией.

ՐՈՐԱԹՔՎԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-էթիլհեքսանոլ}$ 25°—ՈՒՄ

Հ. Ս. ՇԱՄԻՐՅԱՆ Լ Ե. Ե. ՎԻՆՈԳՐԱԴՈՎ

$\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-էթիլհեքսանոլ}$ համակարգի ուսումնասիրությունը պայմանավորված է պարզելու լիթիումի քլորիդի յուրօրինակ ազդեցությունը բորաթթվի լուծելիության վրա, ինչպես նաև հետազոտելու բարձր կոնցենտրացիայի աղարկչի լուծույթներում աղարկման պրոցեսները:

Ցույց է տրված, որ լիթիումի քլորիդի յուրօրինակ ազդեցությունը բորաթթվի լուծելիության վրա բացատրվում է լիթիումի քլորիդի ջրային լուծույթների կառուցվածքների փոփոխմամբ:

EXTRACTION OF BORIC ACID IN THE SYSTEM $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-ETHYLHEXANOLE AT } 25^\circ\text{C}$

P. S. SHAMIRIAN and Ye. Ye. VINOGRADOV

For elucidating the unusual action of lithium chloride on the solubility of boric acid as well as understanding the salting out processes of high-concentrated solutions, the extraction system $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—LiCl—H}_2\text{O—2-ethylhexanole}$ has been studied. It has been shown, that the unusual action of lithium chloride on the solubility of boric acid is explained by the change of the structure of its aqueous solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кешан А. Д. — Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Рига, АН ЛатвССР, 1955, с. 180.
2. Алесковский В. Б. — Физико-химические методы анализа. Л., Химия, 1971, с. 424.
3. Николаев А. В., Курнакова А. Г., Яковлев И. И. — ЖНХ, 1960, т. 5, вып. 8, с. 1832.
4. Виноградов Е. Е., Азарова Л. А. — ЖНХ, 1973, т. 18, вып. 6, с. 1631.
5. Года Г. К., Клавиня Л. А. — ЖНХ, 1971, т. 16, вып. 12, с. 3390.
6. Хрипун М. К., Ефимов А. Ю., Лилич Л. С., Шматко А. Г. — ЖСХ, 1985, т. 26, вып. 3, с. 88.
7. Мукажанов М. Б., Кононова Г. Н. — ЖНХ, 1984, т. 29, вып. 12, с. 3181.
8. Narten A. H., Vasilov F., Levy H. A. — J. Chem. Phys., 1973, v. 53, p. 5017.