

РАСТВОРЫ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ

*

ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА
И МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

КОНТРОЛЬ
ИЗМЕНЛОР

МИНИСТЕРСТВО
ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР
УКРАИНСКИЙ ЗАОЧНЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

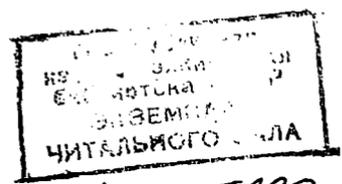
РАСТВОРЫ
ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА
И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Под редакцией канд. хим. наук В. А. Кремера



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕ ДРА»
Москва 1973

24
11627



УДК 622.765.06(061)

Растворы флотационных реагентов. Физико-химические свойства и методы исследования. Под ред. канд. хим. наук В. А. Кремера. «Недра», 1973, 248 с. (Укр. заоч. политехнічний ін-т). Авт.: В. А. Кремер, Л. А. Затучная, А. М. Боровских и др.

В монографии обобщены работы кафедры физической и коллоидной химии Украинского заочного политехнического института по исследованию физико-химических свойств флотационных реагентов и разработке методов их исследования.

Исследованы флотационные реагенты, содержащие серу, жирные кислоты и амины, их сочетания и сочетания этих реагентов с поверхностно-активными добавками различной природы.

Рассмотрен вопрос об оценке состояния флотационных реагентов кислотно-основного характера в солевых растворах.

Монография рассчитана на работников научно-исследовательских учреждений, занимающихся вопросами технологии и контроля процессов обогащения, а также на технологов и работников контрольно-аналитических лабораторий обогатительных фабрик.

Таблиц 97, иллюстраций 103, список литературы — 91 назв.

Украинский заочный политехнический институт

Растворы флотационных реагентов. Физико-химические свойства и методы исследования.

Редактор издательства *Т. А. Миронова*. Технический редактор *Л. Д. Агафонова*.
Корректор *С. В. Зимица*.

Сдано в набор 7/IX-1972 г. Подписано в печать 13/VIII-1973 г. Т 11942. Формат 60×90 1/16. Бумага № 3. Печ. л. 15,5. Уч.-изд. л. 16,5. Тираж 1000. Заказ 1534/11435-11. Цена 1 р. 76 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.

Харьковская городская типография № 16 Областного управления по делам издательства, полиграфии и книжной торговли, Харьков, Университетская, 16.

Р 0375 — 550
043(01) — 73

© Украинский Заочный политехнический институт (УЗПИ), 1973

Введение

Монография обобщает работы кафедры физической и коллоидной химии Украинского заочного политехнического института в области изучения физико-химических свойств (равновесных и кинетических) растворов соединений, используемых для флотационного обогащения руд цветных металлов и калийных солей, а также разработки методов исследования растворов флотационных реагентов. Одним из таких методов может быть лабораторный флотационный опыт.

Основные методы исследования, использованные для изучения свойств растворов флотационных реагентов, — потенциометрический в различных модификациях (рН- и рА-метрия), спектрофотометрия и кинетический метод. Для исследования равновесных свойств нестойких флотационных реагентов применен струевой метод в потенциометрическом и спектрофотометрическом вариантах.

Специфичными являются концентрированные растворы флотационных реагентов, физико-химические свойства которых существенно отличаются от свойств растворов, применяемых во флотации металлических и других нерастворимых руд. В монографии приведен материал как обзорного характера, так и основанный на полученных экспериментальных данных по этому вопросу.

Важной для дальнейшего развития флотационного обогащения руд, в частности калийных, является проблема сочетания различных реагентов. Накопленный экспериментальный материал недостаточен для обобщений. В монографии данный вопрос рассмотрен с точки зрения химической и физико-химической классификации систем. Приведены некоторые данные, полученные в лаборатории кафедры.

Авторами отдельных глав и параграфов монографии являются: гл. I — В. А. Кремер; гл. II, § 1 — В. А. Кремер, Л. А. Затучная и В. С. Сахно, гл. II, § 2 — Г. Ф. Цвиндина, В. А. Кремер, гл. II, § 3 — В. А. Кремер и М. А. Зареченский, гл. II, § 4 — В. А. Кремер и А. Я. Мирошник; гл. III, § 1 — В. А. Кремер, А. М. Боровских, гл. III, § 2 — А. М. Боровских, В. А. Кремер, Н. А. Бенедис и Е. И. Соловьев, гл. III, § 3 — М. С. Марахова, В. А. Кремер, Л. П. Скитикова, И. Б. Махлянкин, гл. III, § 4 — Б. П. Сахаров и А. Г. Чернышева.

Глава I

О КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ СОСТОЯНИЯ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ХАРАКТЕРА В СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Флотационная система состоит из твердой (многофазной) минеральной составляющей и равновесной с ней жидкой фазы. Качественный состав твердой фазы задан. Переменным является соотношение минеральных составляющих, подлежащих разделению. Состав насыщенного (равновесного) раствора не зависит от вариаций количественного состава руды и также известен при заданной температуре. Переменными величинами являются состав и концентрация флотационных реагентов в растворе, выбираемые так, чтобы обеспечить оптимальные показатели флотационного обогащения. Задача управления реагентным режимом флотации, точнее сорбцией флотационных реагентов-собирателей, обратна задаче других разделительных многофазных процессов, где первичными являются растворенные реагенты, а варьируются природа и состояние фаз (жидкой или твердой) для обеспечения оптимального разделения растворенных веществ.

В данном сообщении будет идти речь об оценке состояния флотационных реагентов-собирателей, растворенных в жидкой фазе флотационной пульпы. Предполагается молекулярная степень дисперсности молекул и ионов реагента. Жидкой фазой являются концентрированные солевые растворы.

§ 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Условием равновесия реагент (минерал) \rightleftharpoons реагент (раствор) является равенство химических потенциалов частиц (молекул и ионов) реагента в равновесных твердой и жидкой фазах. В последней реагент находится в состоянии истинного раствора. Состояние реагента, закрепленного на поверхности минерала, зависит от ряда свойств реагента, минерала и жидкой среды. Можно с достаточной уверенностью предположить, что для данной системы

минерал — собиратель имеет определенную плотность слоя собирателя, при которой частица становится флотационно активной.

С точки зрения термодинамики состояние реагента на минеральной поверхности, независимо от ее модели, определяется общим соотношением

$$\mu^{тв} = \mu^{р-р} \quad (1.1)$$

или

$$\mu^0, тв + RT \ln a^{тв} = \mu^0, р-р + RT \ln a^{р-р}, \quad (1.2)$$

где $\mu^0, тв$ и $\mu^0, р-р$ — стандартные химические потенциалы реагента в твердой и жидкой фазах; $a^{тв}$ и $a^{р-р}$ соответственно — активности реагента в равновесных фазах.

Полагая, что $a^{тв} = m^{тв} \gamma^{тв}$ и $a^{р-р} = m^{р-р} \gamma^{р-р}$, можно записать

$$\ln m^{тв} = \frac{\mu^0, р-р - \mu^0, тв}{RT} + \ln m^{р-р} + \ln \frac{\gamma^{р-р}}{\gamma^{тв}}. \quad (1.3)$$

Таким образом, концентрация вещества в поверхностном слое твердой фазы определяется природой равновесных фаз, концентрацией реагента в растворе и отношением его коэффициентов активности в двух фазах.

Для флотационных систем, содержащих труднорастворимые минералы, последнее слагаемое обращается в $-\ln \gamma^{тв}$ и, следовательно, переменной величиной является только концентрация и природа реагента.

Для концентрированных солевых растворов роль $\ln \gamma^{р-р}$ существенна.

Следует условиться о стандартном состоянии, к которому отнесен коэффициент активности.

Для растворов электролитов обычно в качестве стандартного состояния выбирают гипотетический раствор с концентрацией основного компонента, равной единице, со свойствами предельно разбавленного раствора. Такой раствор идеален по отношению к растворителю. Коэффициент активности растворенного вещества стремится к единице при бесконечном разбавлении раствора.

Другое стандартное состояние, применяемое чаще всего для неэлектролитов и рекомендованное в ряде последних работ и для концентрированных растворов электролитов [1, 2], — чистое вещество (при тех же температуре и давлении). В этом случае стандартный раствор идеален.

Связь между коэффициентами активности, отвечающими различным стандартным состояниям, дается выражением

$$\gamma_i = \gamma_i^0 \gamma_i^*, \quad (1.4)$$

где γ_i — абсолютный коэффициент активности, отнесенный к чистому веществу и отражающий влияние среды и концентрации; γ_i^* — концентрационный коэффициент активности; γ_i^0 — то же, нулевой.

Последний не зависит от концентрации вещества, а зависит от природы его и растворителя [3]. Для изучения термодинамических свойств веществ в пределах данного растворителя пользуются γ_i^* . Величину γ_i^0 применяют для определения работы переноса вещества из одного растворителя в другой [3].

Современная теория растворов позволяет с достаточной для практических целей точностью рассчитывать γ_i^* [4, 5]. Относительная величина γ_i^0 для различных систем, принимая для воды $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1$, была определена различными методами Н. А. Измайловым [3]. Сложнее обстоит дело с абсолютными значениями γ_i^0 . Как показано недавно А. М. Розеном и М. В. Иониным [6], абсолютные нулевые коэффициенты активности электролитов могут быть определены по растворимости солей и по упругости пара летучих электролитов, а также из их термодинамических констант диссоциации.

В случае растворов флотационных реагентов, обычно слабых электролитов или неэлектролитов, в концентрированных солевых растворах мы имеем особый случай: концентрация электролитного фона постоянна и значительно превышает концентрацию первого компонента, которая может изменяться в широких пределах в зависимости от количества введенного реагента, природы и величины поверхности твердых фаз и т. д. Величины «флотационных» концентраций имеют порядок 10^{-5} — 10^{-3} моль/л при концентрации солевых растворов 4—6 моль/л.

При таком соотношении концентраций все имеющиеся уравнения для расчета коэффициентов активности электролитов в смешанных растворах приводят к практической независимости коэффициентов активности первого компонента от его концентрации при постоянной концентрации солевого фона (второго компонента).

Так, согласно Гуггенгейму для I—I-валентных электролитов $\text{MX}(\text{A})$ и $\text{NY}(\text{B})$ уравнение примет вид

$$\lg \gamma_{\text{A}} = -\frac{\alpha\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + [2xb_{\text{M}+\text{x}} + (b_{\text{N}+\text{x}} + b_{\text{M}+\text{y}})(1-x)]m, \quad (1.5)$$

где xm и $(1-x)m$ — моляльность MX и NY ; b_i — коэффициент специфического взаимодействия ионов; I — ионная сила раствора.

Если $x \ll 1$, $1-x \approx 1$ и $2xb_{\text{M}+\text{x}} \ll b_{\text{N}+\text{x}} + b_{\text{M}+\text{y}}$, получим

$$\lg \gamma_{\text{A}} = -\frac{\alpha\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + bm. \quad (1.6)$$

В уравнение входят концентрация фона и специфические характеристики обоих электролитов, но не концентрация первого из них (A), так как величина I зависит только от m . При изменении концентрации A $\lg \gamma_{\text{A}}$ должен остаться постоянным в пределах принятых допущений.

К аналогичному выводу приводит и правило Харнеда

$$\lg \gamma_A = \lg \gamma_{A(0)} - \alpha_A m_B, \quad (1.7)$$

где $\gamma_{A(0)}$ — коэффициент активности А в отсутствии В. При постоянных α_A и m_B $\lg \gamma_A = \text{const}$ независимо от концентрации А.

Согласно Бренстеду [7] коэффициенты активности ионов электролита А в присутствии большого избытка второго электролита определяются только концентрацией и природой последнего, но не концентрацией А.

Таким образом, в отличие от раствора индивидуальных электролитов, где абсолютный коэффициент активности [уравнение (1.4)] зависит как от природы электролита и растворителя γ^0 , так и от концентрации γ^* , для смешанных растворов с преобладанием солевого фона можно записать

$$\gamma_A = \gamma_A^0 \gamma_A^* = \gamma_A^{0,1}, \quad (1.8)$$

так как $\gamma_A^* = \text{const}$.

Постоянство γ_A позволяет решать ряд проблем смешанных растворов проще, чем для растворов индивидуальных электролитов, особенно в неводных растворителях. Так, оказываются возможными простые расчеты концентрационных констант равновесия слабых электролитов с использованием не активностей, а концентраций ионов и молекул, в частности ионов водорода, определяемых, например, потенциометрически.

Для количественной характеристики флотационных систем необходимо произвести:

1) расчеты равновесий в данном солевом растворе, для чего требуется знать концентрационные константы равновесия в данной среде;

2) определение коэффициентов активности молекул и ионов флотационных реагентов, что в сочетании с расчетами концентраций позволит рассчитывать адсорбционное равновесие, а также получить энергетическую характеристику частиц в данной среде;

3) количественную оценку изменения состояния флотационных реагентов при изменении состава или концентрации солевого фона.

Ниже рассмотрены некоторые приемы, которые используются или могут быть использованы для решения перечисленных выше задач.

§ 2. Расчеты концентрационных констант кислотно-основного равновесия

Данная задача является обычной для расчета равновесий с участием комплексных ионов, где, как правило, применяется концентрированный солевой «фон», чаще всего это растворы перхлоратов, не вступающих в реакции комплексообразования. Концентрации частиц определяются различными методами [8, 9].

В случае кислотно-основных равновесий для расчета концентрационных констант требуется экспериментальное определение равновесной концентрации ионов водорода и гидроксила. Экспериментальная техника позволяет определять активность этих частиц в растворах, но не концентрации, в связи с чем данная проблема лишена смысла для обычных бинарных растворов. В случае же тройных систем с преобладанием солевого фона и постоянством коэффициентов активности частиц первого (кислотно-основного) компонента оказывается возможным определение концентрации ионов H^+ и OH^- в растворах слабых электролитов, используя в качестве стандарта растворы сильных кислот и оснований в данной среде и применяя потенциометрическую или индикаторную методику определения кислотности среды.

Этот прием был предложен для концентрированных солевых растворов Розенталем и Двайером [10—15]. Ими были измерены потенциалы водородного и стеклянного электродов (против насыщенного каломельного электрода) в концентрированных солевых растворах — хлоридах лития, кальция, перхлорате и нитрате натрия и других, содержащих сильную (HCl) или слабые кислоты (муравьиная, уксусная) и основания (анилин, нитроанилины и другие). В опытах варьировали концентрацию соляной кислоты (MH) (до $10^{-3}M$) и соотношение ионной и молекулярной форм слабого электролита (титрование). Из измеренных э. д. с. цепей с переносом были рассчитаны pH_n (с H -электродом) и pH (со стеклянным электродом), используя водные стандарты pH для калибровки электродной системы. При этом, естественно, диффузионный потенциал не учитывался.

Аналогичные измерения были проведены с индикаторами кислотности Гаммета (o - и p -нитроанилины). Используя pK_{BH^+} индикаторов в воде и определяя спектрофотометрически концентрации основной $[B]$ и кислотной $[BH^+]$ форм индикаторов, авторы находили функцию кислотности по обычному соотношению

$$H_0 = pK_{BH^+} - \lg \frac{[BH^+]}{[B]}. \quad (I.9)$$

Из полученных H_0 и известных pMH рассчитывались величины $pMH - H_0$.

В табл. I.1 приведены данные для растворов соляной кислоты в 4 M растворе хлорида лития при $25^\circ C$ [11].

Приведенные в работах [10—12] данные подтверждают предположение о постоянстве коэффициентов активности первого компонента (в данном случае соляная кислота) в солевом растворе.

Полагая, что хлористый водород в данной среде полностью диссоциирован, получаем

$$pMH = - \lg [H^+] \quad (I.10)$$

$$pH = - \lg a_{H^+} + \delta \quad (I.11)$$

Таблица 1.1

Расчет $pMn-H_0$ и $pMn-pH$ растворов хлористого водорода в 4M растворе хлорида лития

Концентрация HCl, моль/л	H_0	pH	pH_n	$pMn-H_0$	$pMn-pH$
$4,98 \cdot 10^{-3}$	1,237	1,36	1,35	1,006	0,94
$7,97 \cdot 10^{-3}$	1,044	1,13	1,14	1,055	0,96
$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,970	1,06	1,07	1,030	0,94
$2,99 \cdot 10^{-2}$	0,497	0,55	—	1,027	0,97
$7,97 \cdot 10^{-2}$	0,007	0,15	—	1,092	0,94
Среднее . . .				1,054	0,95

Откуда

$$pMn - pH = \lg f_{H^+} - \delta, \quad (1.12)$$

где δ — неизвестное (постоянное для данной солевой системы) слагаемое — функция диффузионного потенциала на границе раствор — насыщенный раствор хлорида калия.

Работы ряда исследователей за последние годы (В. В. Александров, П. Бейтс) показали, что диффузионные (и фазовые) потенциалы могут рассматриваться как определенные константы для данных жидких сред [16]. Ранее считалось, что они не воспроизводимы и, следовательно, не имеют определенного значения. О величине δ можно делать более или менее вероятные предположения.

Аналогично,

$$pMn - H'_0 = \lg f_{H^+} + \lg \frac{f_B}{f_{BH^+}} = \lg Q_{BH^+}, \quad (1.13)$$

где f_B и f_{BH^+} — коэффициенты активности соответствующих форм индикатора в данной среде.

Если постоянство $pMn - pH$ можно считать доказательством постоянства величины $\lg f_{H^+}$, то соотношение $pMn - H'_0 = \text{const}$ свидетельствует о постоянной величине $\frac{f_B}{f_{BH^+}}$ в данной среде.

В табл. 1.2 дана сводка величин $pMn - pH$ для различных солевых растворов по данным [10—15], а также величины

$$\Delta = (pMn - H'_0) - (pMn - pH) = \lg \frac{f_B}{f_{BH^+}} + \delta.$$

Из данных таблицы 1.2 следует, что для хлоридных солевых растворов обе шкалы в общем совпадают, независимо от катиона и концентрации соли ($\Delta \approx 0,1$). Для других электролитов (нитрат и перхлорат натрия) различия велики как по величине, так и по

Таблица 1.2

Величины $\lg f_{\text{H}^+} - \delta$; $\text{pM} - \text{pH}_0 = Q_{\text{BH}^+}$ и $\lg f_{\text{OH}^-} + \delta$ в различных солевых растворах

Солевой раствор	Концентрация, моль/л	$\text{pM} - \text{pH} = \lg f_{\text{H}^+} - \delta$	$\text{pM} - \text{H}_0 = \lg Q_{\text{BH}^+}$	Δ	pK_i	$\text{pK}_i - \text{pK}_i^0 = \lg f_{\text{H}^+} f_{\text{OH}^-}$	$\lg f_{\text{OH}^-} + \delta$
LiCl	1	0,120	0,22	0,10	13,61	-0,39	-0,52
	2	0,360	0,48	0,12	—	—	—
	3	0,639	0,74	0,10	—	—	—
	4	0,934	1,05	0,12	13,61	-0,39	-1,33
	5	1,245	1,30	0,05	—	—	—
	6	1,595	1,64	0,04	13,67	-0,33	-1,94
	7	1,954	1,98	0,03	—	—	—
	8	2,313	2,49	0,18	13,85	-0,15	-2,47
	9	—	2,84	—	—	—	—
NaCl	4	0,73	0,82	0,09	14,18	0,18	-0,56
KCl	4	0,40	0,58	0,18	14,37	0,37	-0,04
CaCl ₂	2, 7	1,11	—	—	—	—	—
	4	1,97	2,03	0,06	13,00	-1,00	-2,97
NaI	4	0,90	—	—	—	—	—
NaNO ₃	6	0,815	1,21	0,39	—	—	—
NaClO ₄	6	1,84	1,49	-0,35	15,00	1,00	-0,84
MgBr ₂	2,67	1,58	—	—	—	—	—

знаку. Не анализируя возможных причин расхождений, следует сделать вывод о необходимости сопоставления потенциметрической и индикаторной шкалы в случае конкретных солевых растворов.

Обе шкалы использованы [10—15, 17—18] для расчетов концентрационных констант диссоциации различных кислот и оснований. В работе [18] была использована потенциметрическая методика для определения концентрационных $\text{pK}_i = -\lg[\text{H}^+][\text{OH}^-]$. Из концентрационных величин pK_i нами были рассчитаны величины $\lg f_{\text{OH}^-} + \delta$ для солевых растворов с известными $\text{pM} - \text{pH}$ по уравнению

$$\lg f_{\text{OH}^-} + \delta = \text{pK}_i - \text{pK}_i^0 - (\lg f_{\text{H}^+} - \delta) = \text{pK}_i - \text{pK}_i^0 - (\text{pM} - \text{pH}). \quad (1.14)$$

Эти данные, аналогичные величинам $\text{pM} - \text{pH}$, могут быть использованы для непосредственных расчетов концентрации ионов гидроксидов. Следует заметить, что для последних желательно иметь экспериментальные доказательства постоянства величин $\lg f_{\text{OH}^-} + \delta$ в данном солевом растворе при различных концентрациях щелочи, подобно тому, как это было сделано для хлористого водорода.

Величина $\text{pK}_i - \text{pK}_i^0 = \lg f_{\text{H}^+} f_{\text{OH}^-}$, как и следовало ожидать, зависит от состава раствора, хотя и значительно меньше, чем величина $\lg f_{\text{H}^+} - \delta$ и $\lg f_{\text{OH}^-} + \delta$.

Схема расчета $[H^+]$ и аналогично $[OH^-]$ в общем сводится к использованию калибровочного графика, построенного по данным для соляной кислоты $pH=f(pMH)$ в исследуемом солевом растворе. Измерив pH раствора слабого электролита в этой же среде, находят его $pMH = -\lg[H^+]$ ($\lg f_{H^+} = \text{const}$). Зная концентрации кислотной $[BH]$ и основной $[B^-]$ форм, рассчитывают концентрационную константу равновесия, например незаряженной кислоты BH

$$K_{BH} = \frac{[H^+][B^-]}{[BH]}, \quad (I.15)$$

или, используя термодинамическую K_{BH}^0 в воде, находят функцию коэффициентов активности

$$Q_{BH} = \frac{K_{BH}^0}{K_{BH}} = \frac{f_{H^+} f_{B^-}}{f_{BH}}, \quad (I.16)$$

либо ее логарифм

$$\lg Q_{BH} = pMH - pK_{BH}^0 + \lg \frac{[BH]}{[B^-]}. \quad (I.17)$$

При этих расчетах не учитывается активность воды (точнее, она принимается равной 1), хотя ее величина может сильно изменяться. Как показано в работах [10—12], целесообразно солевой раствор рассматривать как самостоятельный растворитель, а активность воды учитывать при выводе соотношений, связывающих pK_{BH} с составом и концентрацией солевых растворов.

Такие исследования были проведены Лукасом [17, 18], измерившим методом Розенталя и Двайера pK_{BH} анилина, *o*- и *p*-нитроанилинов, пиридина, этаноламина и бензойной кислоты в концентрированных растворах перхлоратов, хлоридов и бромидов лития, натрия и магния, а также в некоторых других растворах. Было установлено, что для *o*-нитроанилина pK_{BH} линейно зависит от активности воды для всех исследованных солевых растворов с наклоном 4. Из этой зависимости выпадают pK_{BH} в растворах крупных ионов: C_s^+ и $(C_2H_5)_4N^+$.

Чтобы учесть влияние солевого раствора на коэффициенты активности молекул были измерены $\lg f_B = \lg \frac{S_0}{S}$ и построены зависимости $pK_{BH} - \lg \frac{S_0}{S}$ от активности воды. В этом случае исчезло аномальное поведение солей с крупными ионами, зато аномальными оказались растворы солей лития и натрия.

В работе [18] Лукас попытался вывести аналогичные соотношения для бензойной кислоты в различных солевых растворах. Были получены эмпирические уравнения, связывающие pK_i и pK_{BH} с составом и концентрацией солевых растворов. Трактровка полу-

lg Q_{ВН} кислот различного зарядного типа в растворах хлорида лития

Зарядный тип кислоты	Кислота	Р _{кв} в воде	Концентрация LiCl, моль/л							
			1	2	3	4	5	6	7	8
ВН	Муравьиная (ВН)	3,746	-0,366	-0,336	-0,228	-0,14	-0,05	0,11	0,21	0,31
	Уксусная (ВН)	4,757	-0,32	-0,27	-0,145	-0,02	-0,135	0,325	0,45	0,625
ВН ⁻	Хлорометилфосфонат ClCH ₂ PO ₃ ⁻	6,586	-0,927	-1,021	-1,021	-0,949	-0,851	—	—	—
	Анилин	4,597	—	—	—	0,87	—	—	—	2,13
ВН ⁺	2-Аминопиримидин	3,663	0,289	0,527	0,826	1,139	1,463	1,828	2,166	2,575
	p-Нитроанилин	0,988	—	0,478	—	0,977	—	1,593	—	2,39
	N-Me-p-NA	0,525	—	0,641	—	1,311	—	2,039	—	2,956
	N, N-Me ₃ -p-NA	0,652	—	0,20	—	1,558	—	2,42	—	3,366
ВН ²⁺	A	6,59	0,64	0,87	1,08	1,31	1,56	1,84	2,16	2,52
	B	2,367	—	1,23	—	2,13	—	3,09	—	4,07
	C	5,813	1,42	1,85	2,28	2,66	3,08	3,51	4,00	4,47

Примечание. А — 1-(N, N, N-триметиламмоний бромид)-2-аминоэтан-гидробромид Вг (СН₃)₃NCН₂СН₂NH₂HBr;
 В — N, N, N', N'-пентаметил-p-фенилендиамин нодд p — (СН₃)₂NC₆H₄N(СН₃)₃; С — N, N, N', N'-3-пентаметил-N,
 N'-диэтил-3-азацинтелен-1,5-диаммоний-дихлорид [(С₂H₅(СН₃)₂N + СН₂СН₂)₂NCН₃]₂Cl₂.

ченных зависимостей была сделана в рамках полуэмпирических уравнений типа уравнения Гюккеля—Дэвиса.

Из исследований Лукаса, с точки зрения интересующей нас задачи, вытекает ряд выводов:

1) $pK_{\text{ВН}}$ данного слабого электролита в различных солевых (концентрированных) растворах могут быть приближенно рассчитаны по полуэмпирическим уравнениям, выведенным на основе существующих представлений о междуионном взаимодействии и гидратации (учет активности воды);

2) имеется существенное различие во влиянии среды на $pK_{\text{ВН}}$ незаряженных (бензойная кислота) и катионных кислот: $pK_{\text{ВН}}^+$ сильно зависит от концентрации и природы солевого раствора в отличие от $pK_{\text{ВН}}$.

Данные о поведении различных кислот в солевых растворах определенного состава и, в частности, влиянии углеводородных радикалов в молекулах этих кислот на их характеристики можно получить, анализируя работы Розенталя и Двайера [10—15].

Сводка величин $\lg Q_{\text{ВН}} = pK_{\text{ВН}}^0 - pK_{\text{ВН}}$ в солевых растворах для незаряженных, анионных и катионных кислот приведена в табл. 1.3.

Из данных табл. 1.1—1.3 и аналогичных данных для других солевых растворов можно рассчитывать:

$pK_{\text{ВН}}$ в данном солевом растворе по уравнению

$$pK_{\text{ВН}} = pK_{\text{ВН}}^0 + \lg Q_{\text{ВН}}; \quad (1.18)$$

pK_{T} — показатель константы гидролиза соли незаряженной или анионной кислот — по уравнению

$$pK_{\text{T}} = pK_{\text{I}} - pK_{\text{ВН}}; \quad (1.19)$$

составляющие $Q_{\text{ВН}}$ или пропорциональные им величины и, следовательно, оценивать влияние среды на свойства данного слабого электролита или сравнивать свойства отдельных частиц различных слабых электролитов в данном солевом растворе. Как уже отмечалось, для целей флотации более важной является вторая задача.

По данным [11—15] нами были рассчитаны $pK_{\text{ВН}}$ некоторых солевых растворов, а с использованием pK_{I} из литературы [17—18] — pK_{T} незаряженных и анионных (хлорометилфосфат-ион) кислот. Результаты расчетов даны в табл. 1.4 и 1.5. В первой из них приведены $pK_{\text{ВН}}$ и pK_{T} бензойной кислоты в различных солевых растворах по данным автора работы [18], измерившим $pK_{\text{ВН}}$ и pK_{I} . В таблице 1.5 приведены главным образом рассчитанные из $Q_{\text{ВН}}$, полученных в работе [15], величины $pK_{\text{ВН}}$ в растворах хлорида лития.

Из приведенных данных можно сделать ряд выводов о влиянии природы и концентрации солевого раствора на $pK_{\text{ВН}}$ и pK_{T} данного слабого электролита, а также проследить изменение этих величин в данном солевом растворе при изменении состава и строения молекул (ионов) слабых кислот, а также их зарядного типа.

Таблица 1.4

рK_i солевых растворов, рK_{ВН} и рK_T бензойной кислоты в солевых растворах

Соль	Концентрация, моль/л	рK _i	рK _{ВН}	рK _T = рK _i - рK _{ВН}
KCl	2	13,96	4,01	9,95
	4	14,37	4,42	9,95
KBr	2	—	—	9,84
	3	14,15	—	—
	4,2	14,50	4,56	9,94
KI	4	14,72	5,10	9,62
	5,15	15,03	5,31	9,72
NaCl	2	13,92	4,68	9,24
	3	14,08	4,78	9,30
	4	14,18	4,91	9,27
NaClO ₄	1	13,80	4,60	9,20
	3	14,20	5,00	9,20
	6	15,00	5,83	9,17
LiCl	4	13,61	(4,61)*	(9,00)
	6	13,67	(4,67)*	(9,00)
	8	13,85	(4,85)*	(9,00)

* Оценка из рK_T = 9,00.

Прежде всего следует отметить практическое постоянство величин рK_T бензойной кислоты (см. табл. 1.4) в различных солевых растворах; рK_T колеблется в пределах 9,00—10,00. В воде рK_T бензойной кислоты 9,80. Аналогично ведут себя муравьиная и уксус-

рK_{ВН}⁺ катионных, рK_{ВН} и рK_T = рK_i - рK_{ВН} незаряженных

Концентрация солевого раствора, моль/л	рK _i	ВН			
		НFo		НАс	
		рK _{ВН}	рK _T	рK _{ВН}	рK _T
0	14,00	3,75	10,25	4,76	9,24
1	13,61	3,38	10,23	4,44	9,17
2	(13,61)	3,41	10,20	4,49	9,12
4	13,61	3,61	10,00	4,74	8,87
6	13,67	3,86	9,81	5,09	8,58
8	13,85	4,06	9,79	5,39	8,46

ная кислоты в растворах хлорида лития различной концентрации (см. табл. 1.5). Для муравьиной кислоты pK_T составляет 0,46, для уксусной — 0,78 единиц в 8 М растворе LiCl, т. е. увеличивается с ростом углеводородного радикала и с концентрацией хлорида лития; pK_T анионной кислоты (ХМФ) в отличие от незаряженных (и катионных) кислот практически не изменяется с ростом концентрации солевого раствора.

Для катионных кислот pK_T ($pK_T = pK_{BH}$) резко увеличивается с ростом концентрации раствора хлорида лития. Увеличение достигает 3—4 единиц pK . В данном солевом растворе любой концентрации увеличение pK_{BH} больше у двухзарядных катионов, чем у однозарядных. В ряду однозарядных катионных кислот, например замещенных *p*-нитроанилина, pK_{BH} увеличивается с ростом числа углеводородных радикалов.

Сказанное выше иллюстрируется рис. 1, где приведены величины $pK_T^+ - pK_T^0 = (pK_i - pK_i^0) - (pK_{BH} - pK_{BH}^0)$. Для катионных кислот эта величина совпадает с $\lg Q_{BH}$.

Н. А. Измайлов [3] определил pK_T количественной мерой условий кислотно-основного титрования в данной среде. С увеличением pK_T увеличивается изменение pH в точке эквивалентности (условия титрования улучшаются). Из приведенных выше сопоставлений вытекает, что солевые растворы влияют на pK_T кислот различного зарядного типа: они уменьшают pK_T незаряженных и увеличивают pK_T катионных кислот (по сравнению с водой). Соответственно ухудшаются условия титрования незаряженных кислот и улучшаются условия титрования оснований. Последнее было использовано для аналитических целей [13].

§ 3. РАСЧЕТЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ИОННЫХ ФОРМ

Естественно, что наблюдаемые эффекты связаны с влиянием среды на коэффициенты активности ионов и молекул кислот, вхо-

Таблица 1.5

и анионных кислот в воде и в растворах хлорида лития

BH ⁻		BH ⁺			BH ²⁺		
ХМФ		NA	Me-NA	Me ₂ -NA	A	B	C
pK_{BH}	pK_T	pK_{BH}	pK_{BH}	pK_{BH}	pK_{BH}	pK_{BH}	pK_{BH}
6,59	7,41	0,99	0,53	0,65	6,59	2,37	5,81
5,66	7,95	—	—	—	7,23	—	7,23
5,57	8,04	1,47	1,17	1,43	7,46	3,60	7,66
5,64	7,97	1,97	1,84	2,01	7,90	4,50	8,47
—	—	2,58	2,57	3,27	8,43	5,46	9,32
—	—	3,38	3,52	4,02	9,11	6,44	10,28

дящих в выражение $\lg Q_{\text{ВН}}$. Расчленение последнего на отдельные слагаемые может быть сделано различными способами.

Для таких расчетов необходимо иметь независимые методы определения величин, входящих в $Q_{\text{ВН}}$. Для кислот различного зарядного типа:

$$Q_{\text{ВН}} = \frac{f_{\text{H}^+} f_{\text{В}^-}}{f_{\text{ВН}}} ; \quad (1.20)$$

для незаряженных кислот ВН

$$Q_{\text{ВН}^+} = \frac{f_{\text{H}^+} f_{\text{В}}}{f_{\text{ВН}^+}} , \quad (1.21)$$

для катионных кислот ВН^+ и

$$Q_{\text{ВН}^-} = \frac{f_{\text{H}^+} f_{\text{В}^{2-}}}{f_{\text{ВН}^-}} ; \quad (1.22)$$

для анионных кислот ВН^- .

Экспериментально можно определить коэффициенты активности молекул $f_{\text{ВН}}$ и $f_{\text{В}}$ методами растворимости, распределения между двумя жидкими фазами, по давлению пара и т. д. Наиболее простым, по-видимому, является измерение растворимости

$$\lg f_{\text{ВН}} = \lg \frac{S_0}{S} , \quad (1.23)$$

где S_0 и S — растворимость в воде и в солевом растворе с данной концентрацией электролита, С.

Связь этих коэффициентов активности с другими характеристиками растворов приведена в уравнениях 1.24—1.29. Например, для $f_{\text{В}}$:

$$\lg f_{\text{В}} = n \lg a_w ; \quad (1.24)$$

$$\lg f_{\text{В}} = BC + n \lg a_w ; \quad (1.25)$$

$$\lg f_{\text{В}} = BC + DC^2 ; \quad (1.26)$$

$$\lg f_{\text{В}} = Bm ; \quad (1.27)$$

$$\lg f_{\text{В}} = Bm + n \lg a_w ; \quad (1.28)$$

$$\lg f_{\text{В}} = Bm + Dm^2 , \quad (1.29)$$

где С — молярность солевого раствора; m — моляльность; a_w — активность воды; n , B и D — эмпирические параметры [15].

Широко используется также уравнение Сеченова

$$\lg f_{\text{В}} = K_S C . \quad (1.30)$$

Величины коэффициентов высаливания K_S приведены, например, в работе [19]. К сожалению, основным вопросом, интересо-

вавшим исследователей, было установление зависимости между параметрами приведенных уравнений и свойствами солевого фона (высаливателя), а не влияние природы и строения молекул неэлектролита на их коэффициенты активности в данном солевом растворе. В связи с этим нахождение f_B (f_{BH}) по-прежнему остается эмпирической задачей, так же как и выбор уравнения, связывающего f_B с концентрацией раствора электролита.

Таким образом, возможен расчет величин [см. уравнения (I.20) и (I.21)]:

$$f_{H^+} f_{B^-} = Q_{BH} f_{BH}; \quad (I.31)$$

$$\frac{f_{H^+}}{f_{BH^+}} = \frac{Q_{BH}}{f_B}. \quad (I.32)$$

Эти расчеты не связаны с ограничениями и нетермодинамическими допущениями в отличие от оценки отдельных коэффициентов активности.

Определяемые по уравнениям (I.31) и (I.32) величины для различных солевых растворов включают множитель, величина которого является функцией состава раствора (диффузионный потенциал, коэффициенты активности индикаторов и т. д.). Поэтому их использование целесообразно для данного солевого раствора с целью определения относительных величин f_{B^-} , f_{BH^+} , а для анионных кислот — величин $\frac{f_{B^{2-}}}{f_{BH^-}}$. К такому же результату при-

водят непосредственное измерение с помощью, например, цепей без переноса. Использование последних, однако, требует независимой проверки функции электродов, для чего необходимо применить цепи с переносом, включающим хлорсеребряный (каломельный) электрод сравнения. В связи с ограниченным числом электродов второго рода, особенно в солевых растворах, метод, основанный на применении цепей с переносом, является более универсальным.

В данном солевом растворе величины f_{H^+} постоянны независимо от природы кислоты. Поэтому в уравнениях (I.31) и (I.32) можно ввести величины $\lg f_{H^+} - \delta = pMН - pH$. Соответствующие выражения будут иметь вид:

$$\lg f_{B^-} + \delta = \lg Q_{BH} + \lg f_{BH} - (pMН - pH); \quad (I.33)$$

$$\lg f_{BH^+} - \delta = (pMН - pH) - \lg Q_{BH} + \lg f_B. \quad (I.34)$$

В табл. I.6 приведены расчеты $\lg f_{H^+}/f_{BH}$ и $\lg f_{BH^+} - \delta$ p-нитроанилина и его метил- и диметилзамещенных, по данным [15], где приведены $\lg Q_{BH}$ и $\lg f_B$ указанных соединений в растворах хлорида лития.

Представляют значительный интерес подобные данные для незаряженных кислот и их анионов.

Имеющиеся данные весьма ограничены. Так, для карбоновых кислот, используемых в качестве собирателей и модификаторов при

Коэффициенты активности молекулярных и ионных форм

Соль	Концентрация, моль/л	pMН—pH	p—NA			
			lg Q _{ВН} ⁺	lg f _В	lg f _Н	lg f _{ВН} ⁺ — δ
LiCl	2	0,360	0,478	0,162	0,316	0,039
	4	0,934	0,977	0,334	0,643	0,292
	6	1,595	1,593	0,464	1,129	0,481
	8	2,313	2,390	0,606	1,784	0,516
	10	—	—	0,730	—	—

флотации солей, можно использовать данные pK_{ВН} для бензойной кислоты [18] и Q_{ВН} для муравьиной и уксусной кислот [12] в растворах хлорида лития. При этом возникают затруднения с расчетом f_{ВН}. Для муравьиной кислоты исходные данные отсутствуют. Коэффициенты высаливания уксусной и бензойной кислот в 1—1,5-моль/л растворах хлорида лития равны соответственно 0,085 [15] и 0,189 [19]. В более концентрированных растворах f_{ВН} этих кислот не определялись.

Для гомологов C₇—C₁₀ насыщенных алифатических карбоновых кислот нами [20] измерены растворимости и условные константы диссоциации K' в насыщенном растворе хлорида натрия. При расчете констант диссоциации использовалось уравнение

$$K' = \frac{h^2}{C-h}, \quad (I.35)$$

где C — концентрация кислоты в солевом растворе; h — измеряемая стеклянным электродом (электрод сравнения — насыщенный каломельный или хлорсеребряный) величина, условно принимаемая за концентрацию ионов водорода.

Легко показать, что если C ≫ h, например в насыщенном растворе кислоты, где C—h ≈ S, условная константа диссоциации K'_{ВН} связана с концентрационной K_{ВН} и термодинамической K_{ВН}⁰ соотношениями

$$pK - pK' = 2 \lg \frac{h}{[H^+]} = 2(pMН - pH) \quad (I.36)$$

и

$$pK^0 - pK' = 2(pMН - pH) - \lg Q_{ВН}. \quad (I.37)$$

Откуда, имея экспериментальные величины lg f_{ВН}, можно рассчитать (см. выше)

$$\lg Q_{ВН} - \lg f_{ВН} = \lg f_{Н} + f_{В-} \text{ или } \lg f_{В-} + \delta. \quad (I.37a)$$

Соответствующие расчеты для карбоновых кислот приведены в табл. I.7 и I.8. На рис. 1 и 2 показана зависимость коэффициентов активности молекулярных и ионных форм от числа углеродных атомов в углеводородном радикале молекул (ионов) кислот.

Таблица 1.6

замещенных *p*-нитроанилина в растворах хлорида лития

N — Me — <i>p</i> — NA				N ₁ N — Me ₂ — <i>p</i> — NA			
lg Q _{ВН⁺}	lg f _В	lg $\frac{f_{H^+}}{f_{ВН^+}}$	lg f _{ВН⁺} — δ	lg Q _{ВН⁺}	lg f _В	lg $\frac{f_{H^+}}{f_{ВН^+}}$	lg f _{ВН⁺} — δ
0,641	0,200	0,441	—0,086	0,775	0,232	0,543	—0,188
1,311	0,404	0,905	0,030	1,558	0,434	1,124	—0,189
2,039	0,583	1,456	0,144	2,420	0,668	1,752	—0,142
2,956	0,765	2,191	0,109	3,366	0,878	2,490	—0,190
—	0,933	—	—	—	1,102	—	—

Таблица 1.7

Коэффициенты активности молекулярных и ионных форм бензойной, муравьиной и уксусной кислот в растворах хлористого лития

Кислота	Концентрация LiCl, моль/л	pMН— —pH	K _з	lg f _{ВН}	lg Q _{ВН}	lg f _{H⁺} f _{В—}	lg f _{В—} + δ
Бензойная	4	0,934	0,189*	0,76	0,41**	1,17	0,24
	6	1,595		1,13	0,47**	1,60	0,00
	8	2,313		1,51	0,65**	2,16	—0,15
Муравьиная	2	0,360	(0,05)	0,10	—0,336	—0,24	—0,60
	4	0,934		0,20	—0,140	0,06	—0,99
	6	1,595		0,30	0,110	0,41	—2,01
Уксусная	8	2,313	0,085	0,40	0,310	0,71	—3,02
	2	0,360		0,170	—0,27	—0,10	—0,46
	4	0,934		0,340	—0,02	0,32	—0,61
	6	1,595		0,510	0,325	0,84	—0,76
	8	2,313		0,680	0,625	1,31	—1,00

* По данным авторов [19] для ~ 1 М раствора.

** Из вероятной величины $pK_z - pK_{ВН} = 9,00$ (см. табл. I.4).

Влияние величины углеводородного радикала на коэффициенты активности молекул и ионов в данном солевом растворе в общем различно. В приведенных примерах наблюдались параллелизм в изменении *f* различных форм (низшие гомологи карбоновых кислот), противоположное влияние (замещенные *p*-нитроанилина) и случай экстремальной зависимости коэффициентов активности ионных форм от величины радикала (карбоновые кислоты C₇—C₉). В последнем случае в отличие от низших гомологов наблюдалось значительное всаливание молекулярных форм кислот.

Сильная и неодинаковая зависимость *f*_В и *f*_{ВН⁺} от состава и строения молекул индикаторов — оснований даже одной природы заставляет с осторожностью относиться к измерениям *H*₀, выполненным с различными индикаторами, особенно содержащими

Таблица 1.8

Коэффициенты активности молекулярных и ионных форм насыщенных алифатических карбоновых кислот C_{7-10} в насыщенном растворе хлорида натрия ($pMН-pH=1,023$)

Кислота	pK° [8]	pK'	pK	$\lg Q_{BH}$	$\lg f_{BH}$	$\lg f_{H^+} f_{B^-}$	$\lg f_{B^-} + \delta$
Энантовая (C_7)	4,89	4,72	6,76	1,87	1,37	0,50	-0,52
Каприловая (C_8)	4,85	4,10	6,14	1,29	1,18	0,11	-0,91
Пеларгоновая (C_9)	4,96	4,17	6,27	1,31	0,88	0,43	-0,59
Каприновая (C_{10})	—	—	—	—	0,26	—	—

углеводородные заместители. По-видимому, в солевых растворах отклонения от постулата Гаммета (постоянство $\frac{f_B}{f_{H^+}}$ в различных

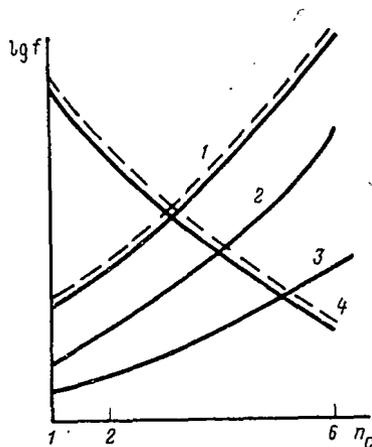


Рис. 1. Зависимость коэффициентов активности молекулярных — и ионных — форм в 4 М растворе хлорида лития незаряженных и катионных кислот от числа углеродных атомов в радикале: 1 и 2 — муравьиная, уксусная, бензойная кислота; 3 и 4 — *n*-нитроанилин, метил-*n*-нитроанилин, N_1N_1 -диметил-*n*-нитроанилин

средах) должны быть весьма существенными. Это подтверждается также данными таблицы 1.1, где сопоставлены потенциометрическая и индикаторная шкалы коэффициентов активности в солевых растворах.

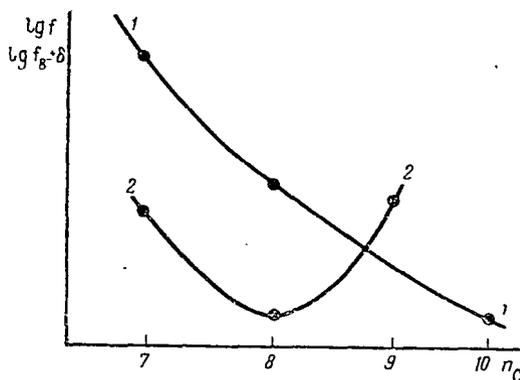


Рис. 2. Зависимость коэффициентов активности молекулярных (1) и ионных (2) форм карбоновых кислот C_7-C_{10} в насыщенном ($25^{\circ}C$) растворе хлорида натрия от числа углеродных атомов в молекуле.

§ 4. О ВЛИЯНИИ СОЛЕВОГО РАСТВОРА НА СВОЙСТВА ГОМОЛОГОВ

Имеющийся в литературе материал о состоянии слабых электролитов в солевых растворах весьма ограничен. Отсутствуют дан-

ные, из которых можно было бы рассчитать коэффициенты активности различных форм гомологов кислот и оснований, что было бы особенно существенно для выбора флотационных реагентов. Из изложенного выше следует, что влияние углеводородных радикалов на коэффициенты активности как ионов, так и молекул в солевых растворах весьма сильное и своеобразное, даже для низших и средних гомологов.

Такое сильное влияние можно качественно объяснить особым состоянием концентрированных солевых растворов с концентрацией выше границы полной гидратации (ГПГ) [21]. Для хлоридов лития, натрия и калия молярности ГПГ равны соответственно 4,63; 3,96 и 3,48, т. е. намного ниже насыщения [21]. При концентрации ГПГ среднее число молей воды на моль приведенных солей составляет соответственно 12, 14 и 16. В насыщенных растворах с концентрацией этих солей 19,30; 6,16 и 4,83 на моль соли приходится 2,88; 9,02 и 11,51 молей воды. «Убыль» составляет соответственно 76,0; 35,6 и 28,0%. Естественно, что в этих условиях дефицита воды даже небольшие отличия строения молекул растворенного электролита существенно скажутся на его гидратации и, следовательно, на энергетической характеристике, мерой которой могут служить коэффициенты активности.

По-видимому, на свойства гомологов в растворах существенно должно влиять взаимодействие углеводородных радикалов со средой, зависящее от размеров радикала. Со структурной точки зрения это взаимодействие может приводить как к разрушению структуры раствора большими молекулами и ионами, так и к укреплению структуры (по типу гидрофобной гидратации [22]). Этим можно объяснить, в частности, экстремальность зависимости коэффициентов активности анионов карбоновых кислот от длины углеводородной цепи: в данном случае имеет место конкуренция разрушающих и укрепляющих структуру эффектов. Аналогичный подход может быть использован и для молекулярных форм кислот.

Имеющиеся данные относятся к насыщенному раствору хлорида натрия. Если описываемые эффекты связаны со структурой воды и гомолога, изменение состава солевого раствора не должно принципиально влиять на наблюдаемые закономерности: всаливание молекулярных форм и экстремальности свойств ионных форм карбоновых кислот. Подтверждением этому могут служить данные о флотированности различных минералов карбоновыми кислотами из сложных по составу солевых растворов, отвечающих насыщению воды каинито-лангбейнитовой рудой. Было установлено [23, 24], что оптимальные показатели получаются при флотации этой руды каприловой кислотой C_8 , для которой коэффициент активности аниона минимален в растворе хлорида натрия. В работе [24] было показано, что флотационно-активной формой карбоновой кислоты является ее анион, что полностью согласуется с высказанными выше соображениями. Очевидно, такая же оптимальная зави-

симость коэффициентов активности аннонов в зависимости от углеводородного радикала должна прослеживаться и в чисто ионных свойствах, таких, как растворимость солей карбоновых кислот в солевых растворах и т. д.

Минимуму коэффициента активности соответствует минимальная энергия аниона в данной среде, отвечающая наибольшей гидратации (имеются в виду все виды ее). Тот факт, что при этом наблюдается максимальная флотация минералов, подтверждает правильность «гидратной» теории флотации Роджерса [25]. В соответствии с этой теорией собиратель типа карбоновой кислоты или ее аниона взаимодействует с ионами кристалла через гидратные оболочки ионов кристалла и частиц реагента. Очевидно, при ионообменном механизме закрепления собирателя, когда гидратация менее существенна, а основную роль играют размеры ионов в решетке и в растворе, должны наблюдаться иные соотношения между коэффициентами активности гидрофобных ионов и их флотационными характеристиками.

§ 5. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ И КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Для решения проблемы характеристики состояния слабых кислот и оснований в солевых растворах необходимо привлечение различных методов. Выше была дана характеристика применяемому методу, основанному на рН-метрии. Данный метод ограничивает негидролизующимися солевыми растворами и веществами, которые имеют средние величины констант диссоциации, поддающиеся точному измерению. Методика измерений рН требует стандартизации межфазных границ раздела растворов. Имеются и другие ограничения метода. В связи с этим целесообразно рассмотреть возможности привлечения других методов определения констант диссоциации и коэффициентов активности слабых электролитов в солевых растворах.

Метод растворимости

Определение растворимости труднорастворимой соли MX в данной среде позволяет находить произведение коэффициентов активности соли по соотношению (для I—I-валентного электролита)

$$f_{M^+} f_{X^-} = \frac{L_{MX}^0}{m_{M^+} m_{X^-}} = \frac{L_{MX}^0}{L_{MX}}, \quad (1.38)$$

где L_{MX}^0 и L_{MX} — произведения растворимости соли термодинамическое и концентрационное, соответственно.

Для водных солевых растворов можно применить тот же прием, который был использован Розенталем при расчете кислотно-основных равновесий: термодинамическую константу равновесия

(произведение растворимости) выбрать ту же, что и в воде. Тогда задача сводится к определению произведения концентраций ионов, что можно реализовать различными методами.

Н. А. Измайлов показал [3], что имеет место аддитивность логарифмов нулевых ионных коэффициентов активности и, следовательно, возможен теоретический расчет коэффициентов активности ионных форм электролитов из различных их свойств, например из констант диссоциации слабых кислот, средних коэффициентов активности сильных кислот (например, HCl) и растворимости труднорастворимых солей. Согласно уравнению 1.8 аддитивность логарифмов ионных коэффициентов активности должна соблюдаться и в солевых растворах.

Для солей, состоящих из негидролизующихся ионов или в условиях подавленного гидролиза и отсутствия комплексообразования, уравнение (1.35) можно записать

$$f_{M^+} f_{X^-} = \frac{S_0^2}{S^2} \quad (1.39)$$

или

$$\lg f_{MX} = \frac{1}{2} \lg f_{M^+} f_{X^-} = \lg \frac{S_0}{S}, \quad (1.40)$$

где S_0 и S — растворимость соли MX соответственно в воде и в данном солевом растворе.

В случае комплексообразования по катиону M и гидролиза аниона X усложняется расчет L из данных растворимости, а также определение величины растворимости S в солевом растворе.

Ранее было показано [26], что растворимость S труднорастворимой соли $B_p A_q$ в достаточно концентрированном солевом растворе с большой емкостью комплексообразующего фона (постоянная избыточная концентрация лигандов) и постоянным pH (постоянство функции гидролиза аниона) строго определяется выражением

$$S^{(p+q)} = \frac{1}{p^p q^q} L \Phi^p H^q, \quad (1.41)$$

где L, Φ и H — термодинамические (выраженные через активности) величины: произведения растворимости, L, закомплексованности

$$\Phi = \sum_0^N \beta_n [L]^n F_n(f), \quad (1.42)$$

и функции гидролиза аниона

$$H = \sum_0^N \beta_n a_H^n F_n(f), \quad (1.43)$$

где n — ступень гидролиза или комплексообразования; β_n — соответствующие константы образования; N — основность кислоты, или координационное число катиона; $[L]$ — концентрация лиганда; a_{H^+} — «термодинамическая» активность водородных ионов, входящая в выражения констант гидролиза; $F_n(i)$ — функции коэффициентов активности частиц (постоянные для данной солевой системы). При $n=0$, $\beta_n=1$.

Было также показано, что, измеряя э. д. с. цепи E, состоящей из двух электродов, обратимых к анионам A и помещенных в растворы: один — с избыточной (известной) концентрацией анионов C_A , другой — катионов C_B , можно получить уравнение для расчета растворимости соли S

$$\left(\frac{p}{q} + 1\right) \lg S = \frac{-\Delta E}{\gamma} + \lg (C_B^{p/q} C_A) - \lg (p^{p/q} q). \quad (I.44)$$

Определив S по уравнению (I.44) в данном солевом растворе, рассчитываем L

$$L = p^p q^q \frac{S^{(p+q)}}{\Phi^p H^q}. \quad (I.45)$$

Величины Φ и H в данном солевом растворе должны быть заранее определены, для чего необходимо определить константы образования соответствующих частиц в этом же солевом растворе или ввести разумные поправки к табличным константам.

Для расчета $f_{M^+} f_{X^-}$ используют формулу (I.35). Для практических целей удобно найти L_0 экстраполяцией выражения (I.41) на нулевую концентрацию солевого фона, измеряя S при нескольких концентрациях раствора. Расчет величин Φ и H при этом упрощается, если пользоваться величинами констант образования в воде.

Такие измерения и расчеты были сделаны нами для сульфидов тяжелых металлов в аммиачно-аммонийных буферных растворах и в среде едкого натра различной концентрации, до 10 M (см. стр. 114). При этом был применен сульфид-серебряный электрод, обратимый к сульфид-ионам.

Если необходимо проследить за изменением свойств электролитов с постоянным одним ионом, например солей с различными анионами, но постоянным катионом, можно ограничиться более простыми выражениями, учитывающими изменения свойств одного из ионов.

Используя метод растворимости для расчета коэффициентов активности солей, можно встретить ряд затруднений не только методических, основные из которых: соль реагирует с данным соевым раствором; соль образует коллоидные растворы (мыла в воде). Однако и в этом случае, используя правило аддитивности логарифмов ионных коэффициентов активности Н. А. Измайлова,

можно исследовать некоторые закономерности, например влияние среды на электролит при постоянном одном из ионов.

Так, например, требуется определить влияние данного солевого раствора (I) на коэффициенты активности гомологического ряда анионов X^- . Для этого проще всего измерить растворимость серебряных солей в воде и в растворе (I). Однако ионы серебра взаимодействуют с многими анионами солевых растворов, например с галогенид-ионами. При использовании солей с другими катионами возможны случаи повышенной растворимости их в воде.

В рассматриваемом случае целесообразно использовать прием, основанный на аддитивности логарифмов ионных коэффициентов активностей. Выбирается вспомогательный солевой раствор (II), в котором удобно исследовать растворимость двух солей с анионами X^- , но различными катионами M_1 и M_2 (S_1^{II} и S_2^{II}). В исследуемом солевом растворе (I) можно определить растворимость только соли M_2X (S_2^I), в воде же определяется растворимость соли M_1X (S_1^0), но не M_2X .

В качестве примера можно привести соли карбоновых кислот. В воде их серебряные соли труднорастворимы, а растворимость щелочных солей очень велика и осложняется мицеллообразованием. В солевых растворах (хлоридных, сульфатных и др.) щелочные мыла имеют низкую растворимость и могут быть использованы так же, как и серебряные, для определений коэффициентов активности анионов.

Используя уравнение (I.37) и правило аддитивности, легко показать, что

$$\lg f_{X^-}^I = 2 \lg \frac{S_1^0}{S_1^{II}} + 2 \lg \frac{S_2^{II}}{S_2^I} + \lg \frac{f_{M_2}^I f_{M_1}^{II}}{f_{M_2}^{II}}, \quad (I.46)$$

где $f_{M_1}^I$, $f_{M_1}^{II}$ и $f_{M_2}^{II}$ — коэффициенты активности катионов M_1 и M_2 в двух солевых растворах — величины постоянные для изучаемой системы. Величины растворимости определяются экспериментально.

Этот же прием можно использовать и в том случае, когда растворимые в солевых растворах соли взаимодействуют с катионами раствора. Иначе говоря, в воде, в стандартном и исследуемом солевых растворах данная фаза будет содержать одни и те же анионы, но различные катионы. Например, сравнивая растворимость щелочных мыл в растворах хлоридов калия и натрия, мы имеем дело с растворимостью калиевых и натриевых мыл.

рА — метрия;

рН-метрия является универсальным методом количественного исследования кислотно-основных равновесий. Немалое значение имеет то обстоятельство, что наиболее селективными индикаторными электродами являются пока что стеклянные с водородной

функцией. Кроме того, имеются первичные стандарты рН в водных и неводных растворах. Их использование для солевых растворов описано выше. В работе Р. Бейтса [27] приведены некоторые сведения о рН-метрии в концентрированных солевых растворах со ссылкой на работы [11, 13].

Принципиальным недостатком рН-метрии как метода исследования равновесий является неприменимость для буферных солевых растворов или солевых растворов с сильно гидролизующимися ионами, а также для растворов кислот и оснований в качестве электролитного фона. В этом случае рМН растворенного слабого электролита, необходимый для расчета концентрации водородных ионов, создаваемой этим электролитом, или не может быть определен, или определяется с большой погрешностью.

Представляет интерес использование для расчета равновесий данных определений активности анионов (рА-метрия), особенно в сочетании с прямыми измерениями концентрации анионов, например спектрофотометрическими. Такие прямые измерения для иона водорода невозможны. Замена рН-метрии рА-метрией (или их сочетание) целесообразна именно для концентрированных солевых растворов, где на активность вводимого индикаторного аниона не влияют природа сопутствующего катиона и, в определенных пределах, концентрация индикаторного электролита.

Основная трудность состоит в выборе индикаторных электродов, обратимых к анионам в условиях солевого раствора и «индикаторных» электролитов, не вступающих с солевым раствором в побочные реакции. Так, для исследования концентрированных хлоридных растворов галогенид-серебряные электроды оказываются малопригодными.

Перспективными, согласно нашим данным, являются такие электроды, как сульфид-, ксантогенат- и дитиокарбамат-серебряные [28—30]. Растворимость соответствующих солей настолько низка ($L < 10^{-16}$), что указанные электроды могут быть использованы даже в концентрированных хлоридных растворах.

Естественно, что замена рН-метрии рА-метрией ставит новые проблемы: стандартизации шкалы рА и т. д. В ряде случаев возможно прямое определение концентрации анионов различными методами.

Наиболее простым вариантом рА-метрии является использование ее в цепях с переносом. В этом случае можно применить методику, аналогичную рН-метрии в солевых растворах: измерение потенциала индикаторного электрода при различных концентрациях индикаторного сильного электролита МА

$$E = E^0 - \eta \lg a_A - \delta, \quad (1.47)$$

где δ — фазовый потенциал.

Концентрация аниона известна (m_A^-). Величина E^0 может быть найдена из измерений в водных разбавленных растворах с приме-

нением цепей без переноса. Таким образом, получаем

$$\lg f_{A^-} + \delta = \frac{1}{\eta} (E^0 - E). \quad (1.48)$$

Казалось бы, нет никаких преимуществ по сравнению с определением величин $\lg f_{H^+} - \delta$. Это не так: величина $\lg f_{A^-} + \delta$ менее чувствительна как к концентрации, так и к природе солевого фона в связи с особо выраженной способностью протона к гидратации. Примеры приведены выше. В частности, обращено внимание на близость величин $pK_i - pK_{BH}$ бензойной кислоты в различных солевых растворах (см. табл. 1.4), что свидетельствует о малом специфическом влиянии различных солевых растворов на коэффициенты активности анионов, в данном случае бензоата и гидроксила.

В качестве примера можно привести шкалу $\lg f_{A^-} + \delta$ для «индикаторного» аниона-бензоата, рассчитанную из данных о pK_{BH} в различных солевых растворах:

Таблица 1.9
Величины $\lg f_{A^-} + \delta$ бензоат-иона в различных солевых растворах

Соль	Концентрация, моль/л	pK_{BH}	$\lg Q_{BH} = pK - pK^0$	$\lg \frac{S^0 S}{C}$ $K_S = \frac{S^0}{C}$	$\lg f_{OH^-}$	$\lg f_{A^-} + \delta$	$\lg f_{H^+} - \delta$	$\lg f_{OH^-} + \delta$
KCl	4	4,42	0,22	0,133	0,532	-0,71	0,40	-0,04
NaCl	4	4,91	0,71	0,182	0,728	-0,75	0,73	-0,56
NaClO ₄	6	5,83	1,63	0,052	0,312	-0,52	1,84	-0,84

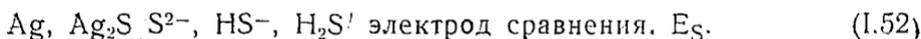
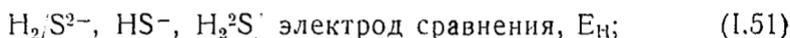
В таблице 1.9 приведены данные для трех шкал: $\lg f_{A^-} + \delta$; $\lg f_{H^+} - \delta$ и $\lg f_{OH^-} + \delta$. Обращает на себя внимание близость величин $\lg f_{A^-} + \delta$ в различных солевых растворах, несмотря на различие δ . Наиболее сильно зависят от состава раствора величины $\lg f_{H^+} - \delta$. По-видимому, величина δ мала (граница с насыщенным раствором KCl) и наблюдаемые эффекты «связаны с влиянием солевого раствора на соответствующие «индикаторные» ионы. Очевидно, комбинация шкал $\lg f_{H^+} - \delta$; $\lg f_{OH^-} + \delta$ и $\lg f_{A^-} + \delta$ позволит решать разнообразные задачи с участием указанных ионов и равновесных с ними молекул в солевых растворах.

При использовании рА-электродов необходимы достоверные данные о величинах E^0 (в воде) и константах диссоциации «индикаторных» электролитов, к анионам которых обратим рА-электрод. Такие данные для сульфид-серебряного электрода получены нами при стандартной [31] и более высоких температурах (см. стр. 102).

Сульфид-серебряный электрод обратим к сульфид-ионам [32].
Учитывая равновесие гидролиза сульфид-ионов



можно показать, что комбинации из водородного (стеклянного) и сульфидного электрода позволяют получать индикаторные цепи, э. д. с. которых однозначно связана с активностью ионов HS^- и молекул H_2S [28, 33]:



Комбинируя E_H и E_S , получим

$$E_{HS} = E_S - \frac{1}{2} E_H = E_{HS}^0 + \eta_{rHS}; \quad (1.53)$$

$$E_{H_2S} = E_S - E_H = E_{H_2S}^0 + \eta_{rH_2S}. \quad (1.54)$$

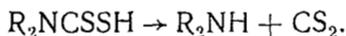
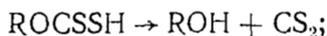
Применение подобных индикаторных цепей расширяет возможности рА-метрии и для солевых растворов.

В главе II даны некоторые примеры, иллюстрирующие возможности применения рА-метрии для расчета констант равновесия.

§ 6. КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Для определения равновесных концентраций частиц и, следовательно, расчета концентрационных констант равновесия в солевых (и вообще электролитных) растворах могут быть использованы кинетические методы, основанные на зависимости кинетики реакции данного вещества от соотношения концентраций ионной и молекулярной его форм в растворе. Естественно, кинетические свойства ионов и молекул вещества должны быть различными.

Этим требованиям удовлетворяют, например, кислоты, содержащие тион-тиольную $CSSH$ группу атомов: алкилксантогеновые, дитиокарбаминные и др. Их анион X^- устойчив, в отличие от кислоты HX , которая быстро разлагается, особенно в водных растворах, по схемам:



Разложение протекает по первому порядку, что упрощает количественную обработку и трактовку кинетических опытов.

Брутто-концентрация вещества C в данный момент времени t может быть определена различными методами. Такой эксперимент

дает непосредственно величину средней константы скорости разложения первого порядка \bar{x}

$$\bar{x} = -d \ln C. \quad (1.55)$$

В связи с тем, что кинетически нестойкой является молекулярная форма НХ, можно ввести «истинные» константы скорости их разложения x в условиях, когда в растворе находятся только молекулы НХ. Очевидно, для этого необходима соответствующая кислотность раствора. Из сказанного следует, что $x = \bar{x}$ при $C = [НХ]_{\max}$. В этих условиях

$$x = \bar{x}_{\max} = -d \ln [НХ]_{\max}. \quad (1.56)$$

В общем случае между \bar{x} и x существует зависимость по закону действия масс

$$V = -\bar{x}C = -x[НХ] \quad (1.57)$$

или

$$\bar{x} = x \frac{[НХ]}{[НХ] + [X^-]}. \quad (1.58)$$

Последнее выражение связывает кинетические и равновесные свойства данного вещества, в частности кислотно-основные.

Учитывая выражение концентрационной константы диссоциации кислоты НХ, К, можно записать

$$\bar{x} = x \frac{[H^+]}{[H^+] + K}. \quad (1.59)$$

Таким образом, зная концентрационную константу равновесия, среднюю и истинную константы скорости разложения кислоты НХ, можно определить концентрацию водородных ионов $[H^+]$ в данной среде.

В отличие от потенциметрического метод не связан с такими условиями, как постоянство фазового потенциала и необходимость проверки электродной функции в конкретных солевых системах. Имеется сходство с индикаторным методом, в частности с использованием Н-индикаторов, где также требуется предварительное определение константы диссоциации. «Широта» кинетического метода (диапазон кислотностей, измеряемых с помощью данного кинетического индикатора), значительно больше индикаторного, ограниченного областью $pH = pK \pm 1$. К числу недостатков можно отнести возможное специфическое действие катализаторов на скорость разложения. Правда, пока что такие катализаторы, по крайней мере в кислых средах, по отношению к указанным сульфидрильным кислотам не обнаружены.

Если $[H^+] \ll K$, уравнение (1.59) примет следующий вид:

$$\bar{x} = \frac{x}{K} [H^+]. \quad (1.60)$$

В этом случае для определения концентрации водородных ионов достаточно знать величину $\frac{x}{K}$ и измерить среднюю константу скорости разложения \bar{x} .

При $[H^+] \gg K$ получаем $\bar{x} = x$, что можно использовать для прямого определения x . В случае алкилксантогеновых кислот зависимость $\bar{x} = F([H^+])$ проходит через максимум при концентрации водородных ионов около 0,5 моль/л при константе диссоциации около $2 \cdot 10^{-2}$ [34]. Прямое определение x не надежно, в связи с чем было использовано уравнение (I.59) в линейной форме

$$\frac{1}{\bar{x}} = \frac{1}{x} + \frac{K}{x} \cdot \frac{1}{[H^+]}. \quad (I.61)$$

Решение при различных $[H^+]$ дает x и K . Для солевых систем, где возникают трудности с независимым определением $[H^+]$, прямой метод определения x предпочтительнее.

Из уравнений, приведенных выше, можно вывести и другие следствия. Например, если $\bar{x} = \frac{1}{2}x$, уравнение (I.59) приводит к выражению

$$[H^+] = K. \quad (I.62)$$

Из измерений \bar{x} в растворах с различными $[H^+]$ можно рассчитать $[H^+]$, зная ее для одного из растворов, согласно уравнению

$$\frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} = \frac{x - \bar{x}_2}{x - \bar{x}_1} \frac{\bar{x}_1}{\bar{x}_2} \quad (I.63)$$

или для случая, предусмотренного уравнением (I.60),

$$\frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} = \frac{\bar{x}_1}{\bar{x}_2}. \quad (I.64)$$

Таким образом, кинетика разложения является типичным «концентрационным» свойством, подобным спектрофотометрии.

Особенности кинетических измерений в буферных и небуферных растворах

Как отмечалось, «истинная» константа скорости разложения кислоты представляет собой максимальную величину x , реализуемую в условиях отсутствия или практически полностью подавленной диссоциации. В общем же случае $\bar{x} < x$.

Кинетика разложения кислоты HX может быть исследована методами, избирательно определяющими концентрацию каждой равновесной частицы: $[HX]$, $[X^-] = x$ и $[H^+] = h$. Выведем соотношения между изменением логарифма концентрации каждой из частиц, средней и «истинной» константами скорости разложения.

Общее условие может быть получено из выражения константы диссоциации после его логарифмирования и дифференцирования

$$d \ln [HX] = d \ln h + d \ln x \quad (I.65)$$

или

$$x_{HX} = x_H + x_X, \quad (I.66)$$

где $x_{HX} = -d \ln [HX]$; $x_H = -d \ln h$; $x_X = -d \ln x$. Каждая из этих величин может быть определена экспериментально, например по изменению потенциала рН- или рХ-электрода во времени,

$$-\frac{1}{\eta} \frac{dE_H}{dt} = 2,3 \frac{d\text{pH}}{dt} = x_H.$$

Существенно, что $x_{HX} \neq x$. Иначе говоря, если молекула НХ участвует в равновесии с другими частицами, изменение ее концентрации в кинетическом опыте отличается от изменений концентрации этого же вещества в отсутствии равновесия.

Конкретная форма уравнения (I.65) различна для буферных ($[H^+] = \text{const}$) и небуферных растворов.

Буферные растворы. В этом случае $x_H = 0$ и уравнение (I.65) упрощается

$$d \ln [HX] = d \ln [X^-] \quad (I.67)$$

или

$$x_{HX} = x_X.$$

Так как

$$dC = d [HX] + d [X^-], \quad (I.68)$$

подставляя $x_{HX} = x_X$, получим

$$\bar{x} = x_{HX} = x_X. \quad (I.69)$$

Таким образом, наблюдая в буферном растворе изменение концентрации молекул НХ, анионов или их суммы, получаем среднюю константу скорости разложения.

Обычно такие измерения производятся методом Гальбана (прямое определение \bar{x}) или спектрофотометрически по аниону X^- (определение $x_X \equiv x$) [34].

В работе [29] было предложено использовать для этой цели потенциал ксантогенат-серебряного электрода, связанного с активностью анионов ксантогената a_X соотношением

$$E' = E_X^0 - \eta' \ln a_X. \quad (I.70)$$

После дифференцирования по времени получаем

$$\frac{1}{\eta'} \frac{dE}{dt} = - \frac{d \ln a_X}{dt} = x_X = \bar{x}, \quad (I.71)$$

так как измерения производятся в буферном растворе.

Уравнение (I.71) наиболее строго выполняется в концентрированных солевых растворах, так как соблюдается условие $f = \text{const}$ в течение кинетического опыта и, следовательно,

$$-\frac{d \ln a_x}{dt} = -\frac{d \ln [X^-]}{dt} = -\frac{d \ln f_x}{dt} = \kappa_x. \quad (I.72)$$

Таким образом, изменение активности частиц во времени также выражается «концентрационной» константой при условии постоянства коэффициента активности.

Небуферные растворы. В этом случае изменение концентрации одной из частиц в кинетическом опыте сопровождается изменением других. При этом соблюдается общее соотношение (I.66).

Рассмотрим типичный случай. Раствор соли MX с концентрацией a смешивается с раствором сильной кислоты с концентрацией b . Измеряемыми величинами могут быть концентрации водородных ионов h и аниона x . Запишем условие электронейтральности раствора

$$x = h + a - b, \quad (I.73)$$

откуда после логарифмирования и дифференцирования получаем

$$\kappa_x = \frac{h}{h + a - b} \kappa_h \quad (I.74)$$

и

$$\kappa_h = \frac{x}{x + b - a} \kappa_x. \quad (I.75)$$

Из уравнений (I.66), (I.74) и (I.75) получим:

$$\kappa_x = \frac{x + b - a}{2x + b - a} \kappa_{\text{HX}}; \quad (I.76)$$

$$\kappa_h = \frac{h + a - b}{2h + a - b} \kappa_{\text{HX}}. \quad (I.77)$$

Из полученных выражений, учитывая выражение константы диссоциации кислоты, можно найти связь между средней $\bar{\kappa}$ и индивидуальными «константами» κ_h , κ_x и κ_{HX} .

Учитывая, что по формуле (I.73) $dx = dh$ и $K_d[\text{HX}] = h dX + x dh = (h + x) dx = (h + x) dh$, получим $K_d[\text{HX}] = (2x - a + b) \times dx = (2h + a - b) dh$, откуда $dC = d[\text{HX}] + dx = [1 + \frac{1}{K} (2x - a + b)] dx$.

Так как $C = x \left(1 + \frac{h}{K}\right)$, получаем

$$\bar{\kappa} = -\frac{dC}{C} = \frac{K - a + b + 2x}{K - a + b + x} \kappa_x \quad (I.78)$$

и аналогично

$$\frac{-}{x} = \frac{K + a - b + 2h}{K + h} \cdot \frac{h}{h + a - b} x_{Н}. \quad (1.79)$$

Комбинируя полученные выражения с уравнениями (1.76) и (1.77), можно записать

$$\frac{-}{x} = \frac{K - a + b + 2x}{K - a + b + x} \cdot \frac{b - a + x}{b - a + 2x} x_{НХ} \quad (1.80)$$

и

$$\frac{-}{x} = \frac{K + a - b + 2h}{K + h} \cdot \frac{h}{a - b + 2h} x_{НХ}. \quad (1.81)$$

Полученные выражения для x позволяют найти зависимость между индивидуальными «константами» $x_{Н}$ и $x_{Х}$ и константой скорости распада λ .

Решая совместно уравнения (1.59), (1.80) и (1.81), получим

$$\frac{K + a - b + 2h}{a - b + h} x_{Н} = x \quad (1.82)$$

и

$$\frac{K - a + b + 2x}{b - a + x} x_{Х} = x. \quad (1.83)$$

После интегрирования получаем

$$\frac{K + a - b}{a - b} \ln \left| \frac{h + a - b}{h} \right| - 2 \ln |h + a - b| = xt + C, \quad (1.84)$$

и

$$\frac{K + a - b}{a - b} \ln \left| \frac{x}{x - a + b} \right| - 2 \ln x = xt + C. \quad (1.85)$$

Константу интегрирования находим из условия $t=0$.

В общем случае уравнения (1.84) и (1.85) содержат неизвестные K , λ и C , найти которые можно из системы линейных уравнений,

$$A_1 y_1 + A_2 y_2 + A_3 y_3 = A_0,$$

где $A_1 = \ln \left| \frac{h + a - b}{h} \right|$; $A_2 = -t$; $A_3 = -1$; $A_0 = 2 \ln |h + a - b|$;

$$y_1 = \frac{K + a - b}{a - b}; y_2 = x; y_3 = C. \quad (1.85a)$$

По-видимому, более простым и точным решением будет расчет K из известных, полученных независимым методом λ , с использованием как дифференциального уравнения (1.82), так и уравнений (1.84) и (1.85).

Изложенное выше относилось к измерениям концентраций одного из ионов: водорода или аниона. То же самое можно сделать и для молекул НХ, например спектрофотометрически или измеряя э. д. с. цепи без переноса из рН- и рХ-электродов. В последнем случае э. д. с. будет пропорциональна логарифму концентраций молекул, а производная э. д. с. по времени будет равна

$$\frac{1}{\eta} \cdot \frac{dE}{dt} = x_{\text{НХ}}. \quad (1.86)$$

Из сравнения уравнения (1.86) с уравнениями (1.76) и (1.77) видно, что этот прием не имеет преимуществ перед рассмотренным выше.

Выводы

1. Рассмотрены имеющиеся в литературе методы оценки состояния слабых электролитов, в том числе и являющихся флотационными реагентами, в концентрированных солевых растворах.

2. Дана сравнительная характеристика потенциометрического (рН - и рА-метрия), кинетического и метода растворимости для оценки состояния флотационных реагентов в солевых растворах.

3. Показано на основании анализа литературных и экспериментальных данных сильное и специфическое влияние состава и строения гидрофобных молекул и ионов в солевых растворах на их коэффициенты активности и константы диссоциации.

4. Высказано предположение, что определение коэффициентов активности молекулярных и ионных форм флотационных реагентов в солевых растворах может быть использовано в качестве метода оценки флотационной активности отдельных форм собирателя.

РАВНОВЕСНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

§ 1. ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭТИЛКСАНТОГЕНОВОЙ КИСЛОТЫ СТРУЕВЫМ И КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Тиокислоты, содержащие тион-тиольную группу атомов, например алкилксантогеновые (HRX), в растворах распадаются по реакции первого порядка. Их анионы устойчивы, что приводит к зависимости скорости разложения от кислотности среды, и было использовано Гальбаном и Гехтом [1] для определения концентрационных констант диссоциации метил- и этилксантогеновой (HX) кислот в воде. Указанный метод, называемый в дальнейшем кинетическим, был применен для определения константы диссоциации K ряда алкилксантогеновых кислот [1—5]. Для этилксантогеновой кислоты данные различных авторов были систематизированы и обработаны [6]. Брутто-концентрация ксантогената C определялась при этом различными способами: нодометрическим [1, 4], спектрофотометрическим [2, 3] и др.

Для определения K алкилксантогеновых кислот помимо кинетического применялись и другие методы, в частности экстраполяционно-кинетический [7—15] и струевой [16].

Экстраполяционно-кинетический метод основан на экстраполяции измеряемого в кинетическом опыте свойства на нулевое время и последующей обработкой найденных значений как равновесных. Измеряемым свойством была оптическая плотность [8, 9], электропроводность [7] или pH раствора [12—15].

Струевой метод состоит в измерении равновесных концентраций частиц в потоке, образованном быстрым смешением двух растворов, например водных растворов ксантогената и HCl . Для изучения равновесий в кислых растворах этилксантогената метод был применен Торнэллом [16]. Автор использовал способ непрерывной

струи со спектрофотометрическим наблюдением в области 220—340 нм.

В табл. II.1 приведены имеющиеся в литературе величины констант диссоциации этилксантогеновой кислоты, полученные различными методами. Из таблицы следует, что значения констант, определенных кинетическим, струевым и некоторыми вариантами эк-

Таблица II.1
Константы диссоциации К этилксантогеновой кислоты

Метод определения	Измеряемое свойство	t , °C	pK	Ссылка на литературу
Кинетический	Брутто-концентрация ксантогената (иодометрическое титрование)	0	1,53	[1]
"	Концентрация аниона ксантогената (из измерения давления пара CS ₂)	25	1,51	[5]
"	Брутто-концентрация ксантогената (иодометрическое титрование)	0	1,64	[4]
"	Оптическая плотность при 301 нм	23,5	1,70	[2]
"	Оптическая плотность при 301 нм	0,5	1,41	[3]
Экстраполяционно-кинетический	Оптическая плотность при 301 нм	25	1,54	[9]
То же	То же	21	1,62	[8]
"	Оптическая плотность при 301 нм	0	1,63	[10]
"	То же	10	1,59	[10]
"	Электропроводность	0	1,55	[7]
"	pH	1	2,74	[12]
"	pH	3	3,28	[15]
"	pH	2	1,72	[14]
"	pH	19	1,90	[14]
"	pH	20	2,47	[13]
Струевой	Оптическая плотность при 301 нм	25	1,53	[16]
	и 269 нм			

страполяционно-кинетического метода, совпадают по порядку величин. На 1—2 порядка отличаются константы, полученные рН-метрическим вариантом экстраполяционно-кинетического метода. Такое расхождение объясняется авторами, применявшими рН-метрию, методическими трудностями [12] или тем обстоятельством, что в процессе разложения ксантогената, наряду с сероуглеродом и спиртом [1—5], образуются соединения кислотно-основного характера, что не учитывалось при расчете констант [15]. Однако обоснованного доказательства преимущества какого-либо из указанных выше методов в литературе не имеется. Для этого необходимо выявить, в чем заключается причина расхождения констант: в методике измерения и способе обработки экспериментальных данных или же в неправильной оценке механизма разложения ксантогеновых кислот.

Кроме того, рН-метрические измерения, как правило, проводились в малобufferных системах [12—15], что также могло сказаться на определении константы диссоциации.

Для выяснения причин расхождения констант диссоциации НХ нами были рассчитаны константы диссоциации этилксантогеновой кислоты в водных растворах различными методами:

1) струевым (спектрофотометрический и потенциометрический варианты);

2) кинетическим в буферных растворах (способ остановки реакции и потенциометрический, основанный на измерении активности аниона этилксантогеновой кислоты);

3) кинетическим в небufferных растворах, основанном на спектрофотометрическом и потенциометрическом измерении концентрации анионов ксантогената, молекул НХ и активности водородных ионов a_{H^+} . Из данных этого метода были рассчитаны также константы скорости распада этилксантогеновой кислоты и константы скорости изменения концентрации отдельных частиц — продуктов диссоциации этилксантогеновой кислоты.

Определение константы диссоциации этилксантогеновой кислоты струевыми методами

Струевой метод (способ непрерывной струи) в спектрофотометрическом и потенциометрическом вариантах позволил определить константу диссоциации К этилксантогеновой кислоты НХ в условиях, достаточно близких к равновесным. Метод в спектрофотометрическом варианте был применен Тернэллом [16] для исследования разложения этилксантогената в НСI и определения константы диссоциации этилксантогеновой кислоты. Потенциометрический вариант метода до сих пор не применялся.

Методика эксперимента и расчетов

Схема установки для измерений оптической плотности струевым методом была приведена ранее [19]. Метод состоял в быстром смешении этилксантогената калия и НСI в четырехструйной смесительной камере емкостью 0,15 см³ с одновременным измерением рН или оптической плотности Д на выходе из смесителя. Реагенты вводились с помощью стеклянных шприцов емкостью по 50 мл со скоростью 100 мл/мин (каждый). Время запаздывания не превышало 0,1 сек, что при максимальных константах скорости разложения 6—7 мин⁻¹ давало ошибку за счет разложения НХ, не превышающую 1%. Смеситель был соединен с проточной кварцевой кюветой с толщиной слоя 1,640 мм и сечением 3,2 мм². Объем кюветы составлял 0,25 см³, что позволило производить измерения рН на выходе из кюветы стеклянным микроэлектродом в пределах указанного времени запаздывания 0,1 сек. В спектрофотометрическом варианте кювета вместе со смесителем закреп-

лялась в кюветном отделении спектрофотометра СФ-4а. Концентрация ксантогената, очищенного способом, приведенным в работе [17], была $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ м/л и HCl $6,5 \cdot 10^{-3} - 5,2$ м/л, что обеспечивало диапазон кислотности $pH = 2 \div H_0 = -2$. Измерения проводились в спектральной области 225—310 нм, охватывавшей полосы поглощения как НХ ($\lambda = 270$ нм), так и X^- ($\lambda = 301$ нм).

Константа диссоциации была рассчитана по уравнению

$$K = y \frac{\epsilon_1 - \bar{\epsilon}}{\epsilon - \epsilon_0}, \quad (II.1)$$

где ϵ_0 и ϵ_1 — коэффициенты молярного погашения аниона X^- и молекулы НХ, найденные ранее [19]; $\bar{\epsilon}$ — средний коэффициент молярного погашения; y — кислотность раствора. При расчете K с использованием термодинамической шкалы кислотности h [10] считали, что $\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{X^-} = \gamma_{\pm HCl}^2$, а $\gamma_{HCl} = 1$ и, следовательно, $h = m_{HCl} \cdot \gamma_{\pm HCl}^2$. Наряду с термодинамической были использованы и другие шкалы кислотности: концентрационная ($y = m_{HCl}$) и индикаторная ($y = h_0$, где h_0 — кислотность раствора по Гаммету). Во всех случаях производилась экстраполяция pK на нулевую ионную силу.

В потенциометрическом варианте в отличие от спектрофотометрического необходимы были соизмеримые концентрации КХ и HCl. Концентрация КХ была 0,01—0,025 моль/л, HCl — 0,005—0,02 моль/л. Величины pH смесей находились в пределах 2,5—1,9, что позволило при расчете K пользоваться стандартной шкалой pH .

Расчет производился по уравнению

$$K = a_{H^+} \frac{(C-d)\gamma + a_{H^+}}{d - a_{H^+}/\gamma}, \quad (II.2)$$

полученному совместным решением уравнений материального баланса, электронейтральности раствора и закона действующих масс. При этом были приняты допущения: $\gamma_{HCl} = 1$, $a_{Kw}/a_{H^+} \ll a_{H^+}$, где a_{Kw} — ионное произведение воды. В уравнении II.2: d — равновесная концентрация хлорид-ионов в смеси; C — начальная концентрация ксантогената; γ — коэффициент активности однозарядного иона в растворе с ионной силой $\mu = C + a_{H^+}$ (смесь КХ и HCl). Последняя колебалась в пределах 0,015—0,035, что позволило рассчитать γ по уравнению Дебая (II приближение).

Результаты эксперимента

В табл. II.2 и II.3 приведены величины констант диссоциации этилксантогеновой кислоты, полученные струевым методом в спектрофотометрическом и потенциометрическом вариантах. Величины pK , рассчитанные в разных шкалах кислотности, совпадают между собой. Удовлетворительное совпадение значений pK получено также при сравнении обоих вариантов струевого метода (см. табл. II.1).

Таблица II.2

Определение рК НХ струевым спектрофотометрическим методом при температуре $25 \pm 2^\circ \text{C}$ (различные шкалы кислотности)

m	$h = m\gamma_{\pm \text{HCl}}^2$	h_0	$\frac{[\text{X}^-]^2}{[\text{HX}]}$	рК ¹⁾		
				рК _m	рК _h	рК _{h₀}
0,00650	0,00547	0,0650	4,05	1,55	1,65	1,55
0,0310	0,0226	0,0310	1,26	1,47	1,55	1,41
0,0727	0,0519	0,0776	0,457	1,48	1,62	1,45
0,164	0,0988	0,190	0,255	1,38	1,60	1,32
0,260	0,150	0,363	0,150	1,41	1,65	1,27
0,560	0,324	0,676	0,053	1,52	1,76	1,44

¹⁾ рК_{m=0} = 1,55; $\bar{p}K_h = 1,64 \pm 0,07$; $\bar{p}K_{h_0} = 1,40 \pm 0,10$;

²⁾ Приведена средняя величина при 5 длинах волн: 260 нм ($\epsilon_{\text{X}^-} = 665$; $\epsilon_{\text{HX}} = 6007$); 270 нм ($\epsilon_{\text{X}^-} = 775$; $\epsilon_{\text{HX}} = 9811$); 290 нм ($\epsilon_{\text{HX}} = 1049$; $\epsilon_{\text{X}^-} = 10110$); 300 нм ($\epsilon_{\text{HX}} = 605$; $\epsilon_{\text{X}^-} = 17010$); 310 нм ($\epsilon_{\text{X}^-} = 10598$; $\epsilon_{\text{HX}} = 155$).

Таблица II.3

Определение рК НХ струевым потенциометрическим методом при $25 \pm 2^\circ \text{C}$ (стандартная шкала рН)

C_{KX}	d	рН	μ	γ	рК
0,0120	0,0025	2,85	0,0134	0,893	1,81
0,0120	0,0050	2,47	0,0154	0,887	1,58
0,0120	0,0075	2,27	0,0173	0,882	1,48
0,0120	0,0100	2,17	0,0187	0,874	1,62
0,0240	0,0138	2,15	0,0311	0,853	1,69
0,0240	0,0175	2,08	0,0344	0,847	1,64
0,0240	0,0200	1,93	0,0350	0,846	1,51
0,0249	0,0100	2,27	0,0303	0,854	1,60
0,0249	0,0125	2,17	0,0317	0,851	1,60
0,0249	0,0150	2,07	0,0334	0,848	1,56
0,0250	0,0113	2,10	0,0199	0,874	1,50

$\text{pK} = 1,58 \pm 0,06$

Определение константы диссоциации этилксантогеновой кислоты кинетическим методом в водных буферных растворах

Методика эксперимента и расчетов

Был использован кинетический метод остановки реакции, примененный еще Гальбаном [1] для определения констант диссоциации метил- и этилксантогеновых кислот.

Разложение приостанавливали едким натром. Брутто-концентрация ксантогената затем была определена спектрофотометриче-

ски при $\lambda=301$ нм. Кинетический опыт состоял в введении 0,1 мл $5 \cdot 10^{-2}$ —0,25 моль/л водного раствора КХ в 10 мл термостатированного при $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$, раствора соляной кислоты или буферного раствора ($\text{pH}=2$; $\text{H}_0=-2$) при интенсивном перемешивании. Опыт проводился в атмосфере азота. Специальное устройство позволяло вводить КХ и раствор едкого натра для остановки реакции за время, не превышающее 0,1 сек, при одновременном включении (выключении) электросекундомера. Во всех случаях зависимость $\lg C = f(t)$ была линейной с наклоном \bar{x} , возрастающим с ростом кислотности до максимума при функции кислотности $\text{H}_0=0,2$. Для расчета константы диссоциации предполагалось [18], что скорость установления кислотно-основного равновесия намного выше, чем скорость разложения V , и что последняя связана с истинной и средней константами скорости первого порядка (\bar{x} и \bar{x} соответственно) соотношением (I.57).

$$V = -x_{\text{C}_{\text{HX}}} = -\bar{x}C,$$

где $C = C_{\text{HX}} + C_{\text{X}^-}$.

Вводя константу диссоциации НХ, К, получим уравнение I.59

$$\bar{x} = x \frac{[\text{H}^+]}{K + [\text{H}^+]}$$

В линейной форме

$$\bar{x} = x - K \frac{\bar{x}}{h}, \quad (\text{II.3})$$

где $h = m_{\text{HCl}} \cdot \gamma_{\pm \text{HCl}}^2$ (см. стр. 38). Расчеты К были произведены в термодинамической, концентрационной и индикаторной шкалах кислотности.

Потенциометрический кинетический метод состоял в измерении активности ксантогенат-иона a_{X^-} в течение кинетического опыта, для чего был применен ксантогенат-серебряный вращающийся электрод [19], обратимый к ионам X^- в области концентраций $0,02$ — 10^{-6} моль/л, что было установлено специальными опытами. Скорость установления потенциала была достаточной для изучения кинетики разложения НХ в буферных растворах с $\text{pH}=3$ — $5,5$ при температуре 20 — 70°C , когда $\tau_{1/2}$ не превышает $0,5 \text{ мин}^{-1}$. Температура в наших опытах $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$.

Данная методика позволяет оперировать величинами рН стандартных буферных смесей, не прибегая к другим шкалам кислотности, путем проведения кинетического опыта непосредственно в этих смесях при достаточно малых (10^{-3} моль/л) концентрациях НХ, вводимой в виде ксантогената.

Выражения для расчета К можно получить исходя из уравнения I,57, полагая, что $\gamma_{\text{HX}} = 1$ и подставляя $K = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{X}^-}}{a_{\text{HX}}}$,

$$V = x C_{\text{НХ}} = \frac{x}{K} a_{\text{Н}^+} a_{\text{Х}^-} = x_{\text{Х}} a_{\text{Х}^-}. \quad (\text{II. 4})$$

Величина $x_{\text{Х}}$, постоянная в буферном растворе с определенным рН, непосредственно вычислялась из экспериментальной зависимости потенциала электрода Е, обратимого к Х^- , от времени по уравнению (I.71)

$$\frac{1}{\eta} \cdot \frac{dE}{dt} = - \frac{d \ln a_{\text{Х}}}{dt} = x_{\text{Х}},$$

где $\eta = \frac{RT}{F}$.

Линейность зависимости $E = f(t)$ показана в работе [19]. Из уравнения II.4 непосредственно получаем

$$\lg \frac{x}{K} = \lg x_{\text{Х}} + \text{рН}. \quad (\text{II.5})$$

Для расчета К необходимо знать x , например из кинетических исследований методом остановки реакции.

Из уравнения (I.57) следует, что $x_{\text{Х}} = x$, если $a_{\text{Х}} = C$. Это приблизительно выполняется при рН=4. Тем самым потенциометрическая методика допускает сравнение с имеющимися в литературе и полученными нами величинами x при различных рН.

Результаты и их обсуждение

В табл. II.4. и II.5. приведены величины рК диссоциации НХ, полученные кинетическими методами, а в табл. II.6 — сводка величин рК.

Полученные результаты показывают удовлетворительное совпадение рК, найденных всеми методами (см. табл. II.2., II.3. и II.1.) и их отличие от литературных значений, полученных рН-метрическим вариантом экстраполяционно-кинетического метода. В то же время рН-метрия в струевом варианте, так же как и потенциометрический кинетический метод, привели к рК, совпадающим с данными кинетического и струевого спектрофотометрического метода. Следовательно, причиной расхождения, очевидно, является не принципиальная сторона методов или механизма реакции разложения НХ, а специфика получения или обработки результатов рН-метрии. Анализ данных в работе [12], показывает, что «равновесные» величины рН, исходные для расчета рК, были получены путем линейной экстраполяции зависимости рН=f(t) на нулевое время. В случае смесей КХ с НСl, применявшихся во всех исследованиях, законность такой экстраполяции не показана.

Как будет показано ниже (см. рис. 4) зависимость рН=f(t) нелинейна. Очевидно, приближенная линейная экстраполяция на

Таблица II.4

Определение рК НХ кинетическим методом по уравнению (II.3) при температуре $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$ с использованием различных шкал кислотности (m_{HCl} ; $h = m\gamma_{\pm\text{HCl}}^2$; h_0)

m_{HCl}	$h = m\gamma_{\pm\text{HCl}}^2$	h_0	\bar{x} , мин ⁻¹	рК		
				рК _m	рК _h	рК _{h₀}
0,10	0,0082	0,010	1,83	1,62	1,68	1,62
0,025	0,0185	0,025	3,23	1,62	1,72	1,64
0,050	0,0345	0,0501	4,18	1,59	1,71	1,63
0,079	0,0518	0,085	4,70	1,55	1,69	1,57
0,100	0,0635	0,106	5,01	1,58	1,72	1,63
0,137	0,0840	0,151	5,32	1,58	1,72	1,79
0,209	0,1230	0,266	5,69	1,57	1,74	1,73
0,308	0,1760	0,427	5,92	1,68	1,76	1,72
0,409	0,2330	0,537	6,00	1,66	1,70	1,77
0,524	0,3020	0,645	5,95	1,48	1,54	1,65

Примечания: 1. рК_{m=0} = 1,62; рК_h = $1,70 \pm 0,03$; рК_{h₀} = $1,67 \pm 0,04$;
2. $x_m = 6,33 \pm 0,03$; $x_h = 6,53 \pm 0,04$; $x_{h_0} = 6,18 \pm 0,03$.

Таблица II.5

Определение рК НХ потенциометрическим кинетическим методом (стандартная шкала рН) при $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$

рН	n	x_x	$\lg x/K = \lg x_x + \text{рН}$	x	рК
3,56	13	$4,67 \pm 0,27$	$2,23 \pm 0,03$	$6,18 \pm 0,03$	$1,44 \pm 0,05$

Таблица II.6

Значения рК этилксантогеновой кислоты, полученные различными методами

Метод	Среда	рК
Кинетический метод остановки реакции	НСl	1,62* $1,70 \pm 0,03$ $1,67 \pm 0,04$
Потенциометрический кинетический	Буферные растворы	$1,44 \pm 0,05$
Струевой спектрофотометрический	НСl	1,55* $1,64 \pm 0,07$ $1,40 \pm 0,10$
Струевой потенциометрический	НСl	$1,58 \pm 0,06$

* В зависимости от шкалы кислотности.

нулевое время ($t=0$) приведет к различным рН в зависимости от выбора участка кинетической кривой. Во всех случаях полученные рН₀ и, следовательно, рК будут больше истинных значений.

Для того чтобы доказать (или опровергнуть) законность линейной экстраполяции зависимости рН= $f(t)$ к $t=0$ были произведены расчеты константы диссоциации НХ в небуферных растворах кинетическим методом. Литературные данные о К, рассчитанные рН-метрическим вариантом экстраполяционно-кинетического метода, получены также в небуферных растворах.

Определение константы диссоциации этилксантогеновой кислоты кинетическим методом в водных небуферных растворах

Методика эксперимента

Кинетический метод в небуферных растворах был применен в двух вариантах: спектрофотометрическом и потенциометрическом.

Методика спектрофотометрических измерений заключалась в следующем. К 10 мл термостатированного при $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$ раствора КХ $1,00 \cdot 10^{-3}$ — $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л прибавляли при перемешивании 1 мл $1,00 \cdot 10^{-3}$ — $2,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора НСl. Соотношение КХ:НСl было 1:2; 1:1 и 2:1. Смесь переводили в кювету и измеряли оптическую плотность во времени при 301 и 270 нм, т. е. в максимумах поглощения аниона Х⁻ и кислоты НХ. Отсчет времени начинали после полунейтрализации раствора КХ. Концентрации аниона Х⁻ и кислоты НХ были рассчитаны решением оптически двухкомпонентной системы с использованием измеренных ранее [20] коэффициентов молярного погашения.

В потенциометрическом варианте к 50 мл термостатированного при $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$ раствора КХ 0,04—0,05 моль/л прибавляли при перемешивании 5 мл раствора НСl 0,01—0,2 моль/л. Соотношение КХ:НСl было 2,2:1; 3,9:1; 8,9:1; 15:1 и 41:1. Измерение рН во времени производили на потенциометре ЛПУ-01 с использованием стеклянного электрода как индикаторного. Для сравнения применяли хлорсеребряный электрод. Отсчет времени производили электросекундомером после полунейтрализации раствора КХ. Стеклянный электрод калибровался при 25°C по стандартным буферным растворам.

В малобуферных системах существенную роль играет окисление ксантогената, приводящее к увеличению рН. В связи с этим эксперимент как в потенциометрическом, так и в спектрофотометрическом вариантах производился в атмосфере азота.

Уравнения для расчета константы диссоциации и констант скорости

Обработка результатов спектрофотометрических и потенциометрических опытов производилась по уравнениям (I.65), (I.66),

(I.73) — (I.85), вывод которых дан в главе I. При выводе были использованы следующие соотношения:

$$C = [X^-] + [HX]; \quad (II.6)$$

где

$$x + b = h + a,$$

$$b = [Cl^-]; a = [K^+]; h = [H^+]; x = [X^-]; \quad (II.7)$$

$$K = h \frac{x}{[HX]} \quad (II.8)$$

или в дифференциальной форме

$$K = \frac{dh[X^-] + d[X^-]h}{d[HX]}; \quad (II.9)$$

$$\bar{x} = -d \ln C;$$

$$x_x = -d \ln x; \quad (II.10)$$

$$x_H = -d \ln h = -2,303 dpH; \quad (II.11)$$

$$x_{HX} = -d \ln [HX] \quad (II.12)$$

Уравнения для расчета константы диссоциации и констант скорости [(I.74), (I.75), (I.66), (I.78), (I.79), (I.82)]:

$$x_x = \frac{h}{h + a - b} x_H;$$

$$x_H = \frac{x}{x - (a - b)} x_x;$$

$$x_{HX} = x_H + x_x;$$

$$\bar{x} = \frac{K - (a - b) + 2x}{K - (a - b) + x} x_x;$$

$$\bar{x} = \frac{(K + a - b)h}{(K + h)(h + a - b)} x_H;$$

$$x = \frac{K + a - b + 2h}{h + a - b} x_H.$$

Уравнение (I.82) в дифференциальной форме

$$\frac{K + a - b}{h(h + a - b)} dh + \frac{2}{h + a - b} dh = -x dt. \quad (II.13)$$

Интегрируя (II.13), получаем (I.84)

$$\frac{K + a - b}{a - b} \ln \left| \frac{h + a - b}{h} \right| - 2 \ln \left| (h + a - b) \right| = xt + C;$$

$$2 \ln(h + a - b) + xt = \frac{K + a - b}{a - b} \ln \frac{h + a - b}{h} - C; \quad (II.14)$$

$$C = \frac{K + a - b}{a - b} \ln \frac{h_0 + a - b}{h_0} - 2 \ln(h_0 + a - b); \quad (II.15)$$

$$K = h_0 \frac{h_0 + a - b}{b - h_0}, \quad (II.16)$$

где h_0 — концентрация водородных ионов в нулевой момент времени.

Выражая h через x , из уравнения (I.73) получаем (II.17)

$$2 \ln x + xt = \frac{K + a - b}{a - b} \ln \frac{x}{x - (a - b)} - C'; \quad (II.17)$$

где

$$C' = \frac{K + a - b}{a - b} \ln \frac{x_0}{x_0 - (a - b)} - 2 \ln x_0; \quad (II.18)$$

x_0 — концентрация ксантогенат-ионов в нулевой момент времени.

Из уравнения (I.84) и (I.85) может быть определена истинная константа скорости распада НХ, если известна константа диссоциации.

Для определения константы диссоциации при известной k были использованы уравнения (II.14) и (II.17).

Возможно также одновременное определение K и k , если превратить уравнение (I.85) в линейную форму

$$A_1 y_1 + A_2 y_2 + A_3 y_3 = A_0, \quad (II.19)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \ln \frac{h + a - b}{h}; \quad A_2 = -t; \quad A_3 = -1; \\ y_1 &= \frac{K + a - b}{a - b}; \quad y_2 = x; \quad y_3 = C. \end{aligned} \right\} \quad (II.20)$$

Подставляя различные значения h , равенство (II.19) можно решить по правилу Саррюса.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведена зависимость изменения концентрации аниона X^- во времени для соотношений $KX : HCl$, равных 1 : 2; 1 : 1 и 2 : 1. Аналогичная зависимость была получена для молекулы НХ. Исходя из этих зависимостей была рассчитана константа диссоциа-

ции по уравнениям (II.8) и (II.9). Измерение концентрации водородных ионов во времени было произведено различными способами: потенциометрическими по методике, описанной выше (стр. 37) и индикаторным. В качестве индикатора был использован α -динитрофенол, имеющий интервал перехода $pH=2,8-4,4$, приблизи-

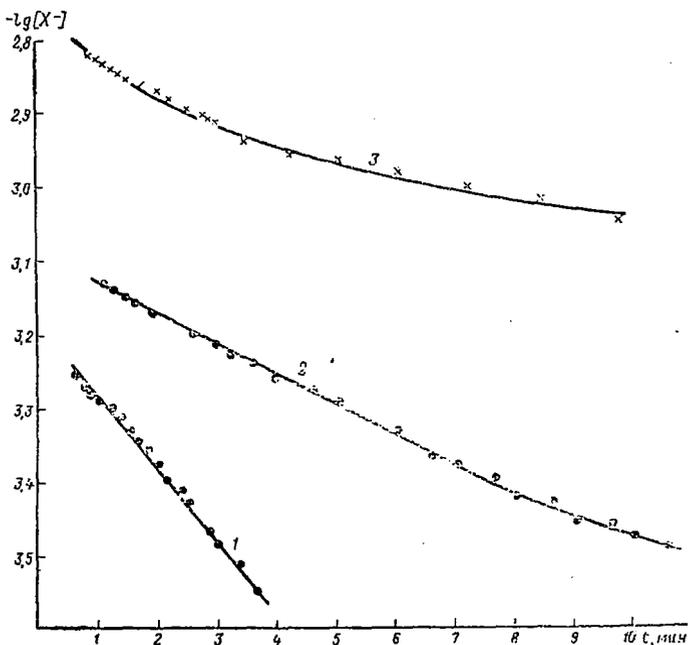


Рис. 3. Зависимость $\lg[X^-]=f(t)$ для небуферных растворов с молярным соотношением $KX:HCl$:
 1 — $8,17 \cdot 10^{-4}:2,00 \cdot 10^{-3}$ (2,4:1); 2 — $1,00 \cdot 10^{-3}:9,09 \cdot 10^{-4}$ (1:1);
 3 — $1,00 \cdot 10^{-3}:4,91 \cdot 10^{-4}$ (2:1)

тельно соответствующий интервалу изменения pH при разложении HX .

Производные $d[X^-]$, $d[HX]$ и dh , необходимые для расчета константы диссоциации по уравнению (II.9), были определены графически. В табл. II.7 приведены полученные результаты для соотношения $KX:HCl=1:1$. Величины φ_K совпадают между собой, с результатами, полученными другими методами (табл. II.6), и с литературными данными (см. табл. II.1).

В табл. II.8 приведены значения средних констант скорости разложения HX и величины скорости образования или исчезновения частиц X^- , HX и H^+ — продуктов диссоциации HX . В отличие от буферных систем величина $-d \ln[HX]$ не является истинной константой скорости разложения HX , а представляет собой суммарную величину $-d \ln[HX] = \kappa_{HX} = \kappa_H + \kappa_X$. Значения κ_{HX} , расчи-

Таблица II.7

Определение рК этилксантогеновой кислоты кинетическим спектрофотометрическим методом в небуферном растворе при соотношении КХ : НСI = $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л : $9,09 \cdot 10^{-4}$ моль/л

t, мин	[X ⁻] · 10 ⁴	d [X ⁻] · 10 ⁶	[НХ] · 10 ⁵	d [НХ] · 10 ⁸	h · 10 ⁴	dh · 10 ⁶	рК		
							по уравнению (II.8)		по уравнению (II.9)
							h определяли потенциометрически	h определяли индикаторным методом	
1,16	7,32	1,43	2,63	8,50	6,64	1,18	1,73	1,76	1,67
1,41	7,18	1,34	2,55	7,70	6,54	1,04	1,73	1,76	1,68
1,58	7,05	1,31	2,47	7,30	6,45	0,93	1,73	1,76	1,68
2,25	6,61	1,05	2,18	6,80	6,08	0,88	1,73	1,71	1,74
3,00	6,13	1,04	1,90	5,70	5,71	0,85	1,73	1,68	1,71
3,25	5,98	1,01	1,82	5,70	5,59	0,81	1,73	—	1,73
5,58	5,79	0,90	1,71	5,00	5,43	0,82	1,73	—	1,72
6,00	4,63	0,73	1,19	2,80	4,40	0,63	1,77	—	1,66
7,00	4,20	0,66	0,93	2,30	4,12	0,52	1,73	—	1,67
7,58	4,00	0,73	0,81	2,10	3,98	0,42	1,70	—	1,66
9,00	3,58	0,46	0,63	1,60	3,66	0,35	1,68	—	1,74
							$\bar{pK} = 1,72 \pm 0,03$ n = 23	$\bar{pK} = 1,74 \pm 0,1$ n = 9	$\bar{pK} = 1,7 \pm 0,08$ n = 17

Таблица II.8

Скорость образования или исчезновения частиц X⁻, НХ, Н⁺ и средняя константа скорости разложения НХ в зависимости от рН в небуферной системе с соотношением КХ : НСI = $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л : $9,09 \cdot 10^{-4}$ моль/л

рН	$x_X = -d \ln [X^-]$	$x_H = -d \ln h$	$x_{НХ} = -d \ln [НХ]$	$x_{НХ} = x_H + x_X$	\bar{x} по уравнению I.79	\bar{x} способом останки реакции
3,17	0,124	0,0896	0,201	0,203	0,128	0,120
3,18	0,124	0,0827	0,202	0,207	0,128	0,118
3,19	0,124	0,0896	0,179	0,203	0,127	0,116
3,22	0,0966	0,0827	0,179	0,179	0,100	0,108
3,23	0,0966	0,0827	0,179	0,179	0,100	0,106
3,24	0,0827	0,0827	0,152	0,165	0,0854	0,100
3,28	0,0966	0,0827	0,194	0,179	0,0996	0,0923
3,30	0,0966	0,0827	0,179	0,179	0,0996	0,0976
3,32	0,0855	0,0786	0,166	0,164	0,0880	0,0853
3,41	0,0934	0,0570	0,169	0,150	—	0,0681
3,44	0,0914	0,0597	0,159	0,151	—	0,0645

танные как $x_H + x_X$ и полученные непосредственно из $-d \ln [НХ]$ совпали. Тем самым подтверждается правильность уравнений (I.74) — (I.83) и возможность их дальнейшего использования для расчета константы диссоциации. Средние константы скорости раз-

ложения, рассчитанные по уравнению (1.79), в общем совпали с величинами, полученными методом остановки реакции. Некоторые различия связаны, очевидно, с недостаточной точностью получения производных.

На рис. 4 приведена зависимость $pH=f(t)$ для соотношений $KX:HCl$, равных 2,2:1; 3,9:1; 8,9:1; 15:1; 41:1. Кривые смеще-

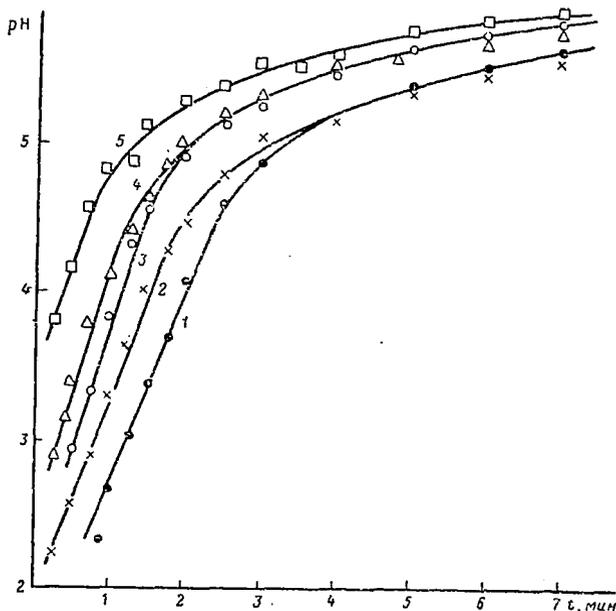


Рис. 4. Зависимость $pH=f(t)$ для небуферных растворов с молярным соотношением $KX:HCl$:
 1 — $4,05 \cdot 10^{-2}:1,82 \cdot 10^{-2}$ (2,2:1); 2 — $4,28 \cdot 10^{-2}:1,09 \times 10^{-2}$ (3,9:1); 3 — $4,05 \cdot 10^{-2}:4,54 \cdot 10^{-3}$ (8,9:1); 4 — $4,05 \cdot 10^{-3}:2,70 \cdot 10^{-3}$ (15:1); 5 — $4,05 \cdot 10^{-2}:9,80 \cdot 10^{-4}$ (41:1)

ны в зависимости от соотношения $KX:HCl$. Исходя из данных рис. 4 были рассчитаны величины \bar{x}_H , \bar{x}_X , \bar{x}_{HX} , \bar{x} согласно уравнениям (II.11), (I.74), (I.69) и (I.79). Полученные результаты для разных соотношений $KX:HCl$ приведены в табл. II.9 и на рис. 5. Величины \bar{x}_H , \bar{x}_X , \bar{x}_{HX} , \bar{x} не зависят от соотношения $KX:HCl$, а закономерно изменяются с изменением pH .

Уменьшение \bar{x}_{HX} с увеличением pH еще раз подтверждает тот факт, что \bar{x}_{HX} не является истинной константой скорости распада HX . Последняя в небуферных растворах может быть определена, очевидно, как $-\frac{d \ln [HX]}{dt}$ только в области кислотности раствора, где концентрация HX максимальна, т. е. в области максимума зависимости $\bar{x}=f(pH, H_0)$ [20].

Таблица II.9

Скорость образования или исчезновения частиц H^+ , X^- , HX , α_{H^+} , α_{X^-} , α_{HX} и средняя константа скорости $\bar{\alpha}$, рассчитанные из зависимости $\text{pH}=\text{f}(t)$ по уравнениям (II.11), (I.74), (I.69) и (I.79) для различных значений pH раствора

Соотношение $\text{KX} : \text{HCl}$	pH	dpH	α_{H^+}	α_{X^-}	α_{HX}	$\bar{\alpha}$
2,22 : 1	2,70	1,362	3,14	0,258	3,40	0,549
2,22 : 1	3,05	1,380	3,18	0,122	3,30	0,265
3,92 : 1	3,32	1,380	3,18	$4,70 \cdot 10^{-2}$	3,23	0,123
2,22 : 1	3,70	1,380	3,18	$2,80 \cdot 10^{-2}$	3,21	$6,02 \cdot 10^{-2}$
3,92 : 1	4,00	1,200	2,76	$8,64 \cdot 10^{-3}$	2,77	$2,27 \cdot 10^{-2}$
2,22 : 1	4,08	1,326	3,06	$1,14 \cdot 10^{-2}$	3,07	$2,44 \cdot 10^{-2}$
3,92 : 1	4,30	1,020	2,35	$3,68 \cdot 10^{-3}$	2,35	$9,70 \cdot 10^{-3}$
3,92 : 1	4,48	0,756	1,74	$2,27 \cdot 10^{-3}$	1,74	$5,98 \cdot 10^{-3}$
8,9 : 1	4,58	0,840	1,93	$1,41 \cdot 10^{-3}$	1,93	$4,00 \cdot 10^{-3}$
15 : 1	4,67	0,720	1,66	$9,38 \cdot 10^{-4}$	1,66	$9,57 \cdot 10^{-4}$
15 : 1	4,85	0,600	1,38	$5,16 \cdot 10^{-4}$	1,38	$5,26 \cdot 10^{-4}$
15 : 1	5,00	0,498	1,15	$4,22 \cdot 10^{-4}$	1,15	$4,30 \cdot 10^{-4}$
8,9 : 1	5,16	0,378	0,896	$1,68 \cdot 10^{-4}$	0,869	$4,77 \cdot 10^{-4}$
8,9 : 1	5,30	0,270	0,621	$8,64 \cdot 10^{-5}$	0,621	$2,45 \cdot 10^{-4}$
41,3 : 1	5,40	0,282	0,648	$6,54 \cdot 10^{-5}$	0,648	$1,98 \cdot 10^{-4}$
41,3 : 1	5,62	0,138	0,318	$1,93 \cdot 10^{-5}$	0,318	$5,82 \cdot 10^{-5}$
8,9 : 1	5,67	0,120	0,276	$1,65 \cdot 10^{-5}$	0,276	$4,69 \cdot 10^{-5}$
41,3 : 1	5,78	0,090	0,208	$8,70 \cdot 10^{-6}$	0,208	$2,63 \cdot 10^{-5}$
8,9 : 1	5,85	0,072	0,166	$6,51 \cdot 10^{-6}$	0,166	$1,85 \cdot 10^{-5}$

Таблица II.10

Значение истинной константы скорости разложения α , рассчитанной по уравнениям (I.84) и (I.85), в зависимости от константы диссоциации K

K	$\text{KX} : \text{HCl}$			
	2 : 1	2,2 : 1	3,9 : 1	15 : 1
	$a-b=9,01 \cdot 10^{-4}$	$a-b=2,23 \cdot 10^{-2}$	$a-b=3,19 \cdot 10^{-2}$	$a-b=3,78 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	2,36	4,80	4,33	5,19
$2 \cdot 10^{-2}$	5,17	5,89	5,25	5,33
$3 \cdot 10^{-2}$	7,42	7,45	6,10	6,65
$5 \cdot 10^{-2}$	12,50	11,00	8,23	8,29

Примечание. Система с соотношением $\text{KX} : \text{HCl} = 2 : 1$ рассчитана по уравнению (I.85), остальные системы — по уравнению (I.84).

На рис. 6. приведена зависимость средней константы скорости $\bar{\alpha}$, рассчитанной по уравнению (I.79) из измерений $\text{pH}=\text{f}(t)$ и независимым методом остановки реакции, от pH .

Величины $\bar{\alpha}$, полученные обоими методами, совпадают в области pH до 4,6. Примерно, в этой же области сохраняется линейная за-

Определение константы диссоциации этилксантогеновой кислоты по уравнению
3,9:1; 8,9:1; 15:1 и 41:1;

КХ : НСl = 2,2 : 1; $a = 4,05 \cdot 10^{-2}$ моль/л $b = 1,82 \cdot 10^{-2}$ моль/л				КХ : НСl = 3,9 : 1; $a = 4,28 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $b = 1,09 \cdot 10^{-2}$ моль/л;			
pH	t, мин	$xt + \ln(h + a - b)$	$\ln [(h + a - b)/h]$	pH	t, мин	$xt + \ln(h + a - b)$	$\ln [(h + a - b)/h]$
2,70	1,00	-1,25	2,48	2,25	0,25	-5,02	1,90
3,05	1,25	0,19	3,26	2,58	0,50	-5,65	2,58
3,40	1,50	1,70	4,08	2,92	0,75	-2,18	3,32
3,70	1,75	3,24	4,73	3,32	1,00	-0,68	4,21
4,08	2,00	4,76	5,59	3,65	1,25	0,84	4,96
				4,00	1,50	2,39	5,77
				4,30	1,75	3,95	6,46

$\frac{K + a - b}{a - b} = 1,95;$	$\frac{K + a - b}{a - b} = 2,14;$
$K = (2,12 \pm 0,12) 10^{-2}$	$K = 3,64 \pm 0,29) 10^{-2}$

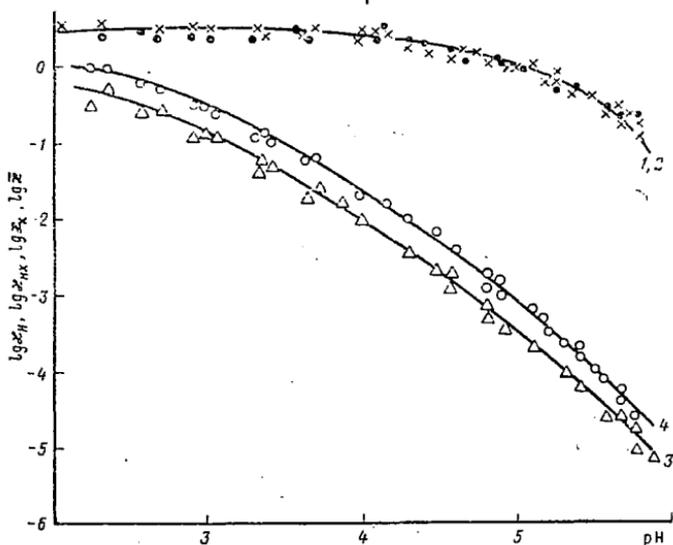


Рис. 5. Зависимости логарифма скорости образования или исчезновения частиц x_H (1), x_{NH} (2), x_X (3) и средней константы скорости \bar{k} разложения этилксантогеновой кислоты (4) от pH

(II.14) из потенциометрических данных. Соотношение КХ:НСI равно 2,2:1; k принята равной $6,18 \text{ мин}^{-1}$ [20]

КХ:НСI = 8,9:1; $a = 4,05 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $b = 4,54 \cdot 10^{-3}$ моль/л				КХ:НСI = 15:1; $a = 4,05 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $b = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л				КХ:НСI = 41:1 $a = 4,05 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $b = 9,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л			
pH	t , мин	$kt + \ln \frac{a-b}{b+h}$	$-\ln \frac{a-b}{h}$	pH	t , мин	$kt + \ln \frac{h+a-b}{h}$	$-\ln \frac{a-b}{h}$	pH	t , мин	$kt + \ln \frac{h+a-b}{h}$	$-\ln \frac{a-b}{h}$
2,78	0,25	-4,96	3,12	2,92	0,25	-4,94	3,48	3,82	0,25	-4,91	5,57
2,95	0,50	-3,48	3,15	3,0	0,50	-3,45	4,56	4,17	0,50	-3,37	6,37
3,35	0,75	-1,99	4,40	3,80	0,75	-1,91	5,48	4,57	0,75	-1,83	7,29
3,84	1,00	-0,467	5,52	4,15	1,00	-0,368	6,28				
4,34	1,25	1,07	6,67								
$\frac{K+a-b}{a-b} = 1,56;$				$\frac{K+a-b}{a-b} = 2,12;$				$\frac{K+a-b}{a-b} = 1,79;$			
$K = (2,01 \pm 0,04) 10^{-2}$				$K = (4,22 \pm 1,20) 10^{-2}$				$K = (3,12 \pm 0,30) 10^{-2}$			

зависимость $2 \ln(h+a-b) + kt$ и $2 \ln x + kt$, входящих в уравнения (II.14) и (II.17), от pH (рис. 7).

Истинная константа скорости k в небуферных растворах была рассчитана по уравнениям (I.84) и (I.85), в которые входит также константа диссоциации K . Полученные величины k при разных значениях K показаны в табл. II.10, из которой следует, что k зависит от K .

Наиболее вероятная величина k , совпадающая с определенной нами ранее в буферных растворах [20] и имеющаяся в литературе [6], получилась в интервале значений $K = 2 \cdot 10^{-2} \div 3 \cdot 10^{-2}$. Следовательно, используя уравнения (I.84) и (I.85), можно оценить приближенное значение константы диссоциации. Интервал $K = 2 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-3}$ соответствует большинству имеющихся литературных данных (см. табл. II.1) и определенных нами значений.

Для точного определения константы диссоциации были использованы уравнения (II.14) и (II.17). Для расчетов по этим уравнениям необходима величина k . В соответствии с работой [20] она принята равной $6,18 \text{ мин}^{-1}$. Полученные результаты приведены в табл. II.11 и II.12.

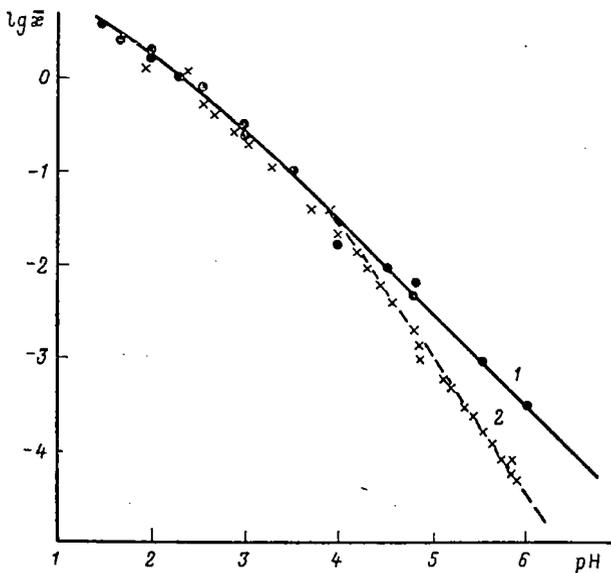


Рис. 6. Зависимость $\lg \bar{x} = f(\text{pH})$, полученная способом остановки реакции в буферных растворах (1) и рассчитанная по уравнению (1.79) в небуферных растворах (2)

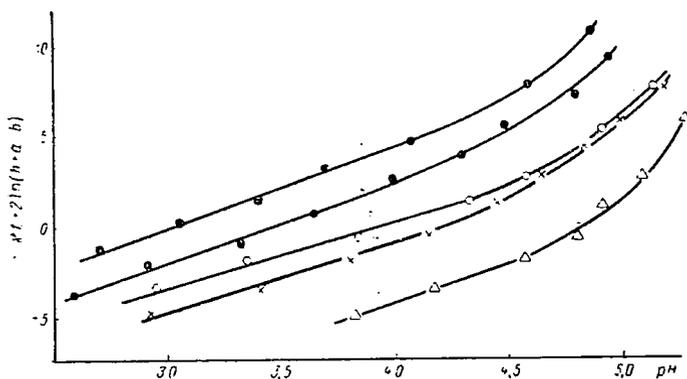


Рис. 7. Зависимость $x t + 2 \ln(h+a-b) = f(\text{pH})$ для растворов с молярным соотношением $\text{KX} : \text{HCl}$, равным 2,2 : 1 (1), 3,9 : 1 (2), 8,9 : 1 (3), 15 : 1 (4) и 41 : 1 (5)

Расчет по уравнению (II.17) позволил определить K как из наклона зависимости

$$x t + 2 \ln x = f\left(\ln \frac{x}{x - (a - b)}\right), \quad (\text{II.21})$$

так и из отрезка, отсекаемого по ординате.

Определение константы диссоциации этилксантоеновой кислоты по уравнению (II.17) из спектрофотометрических данных. Соотношение КХ:НСI равно 1:1,9 и 2:1; (α) принята равной 6,18 мин⁻¹

КХ: НСI=2:1; $a=1,81 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $b=9,09 \cdot 10^{-4}$ моль/л				КХ: НСI=1:1,9; $a=9,63 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $b=1,81 \cdot 10^{-2}$ моль/л					
t, мин	$x \cdot 10^3$	$2 \ln x$	$\alpha t + 2 \ln x$	$\ln \frac{x}{x-(a-b)}$	t, мин	x	$2 \ln x$	$\alpha t + 2 \ln x$	$\ln \frac{x}{x-(a-b)}$
0,52	1,51	-13,03	-7,34	0,90	1,08	$1,06 \cdot 10^{-3}$	-13,68	-7,00	-2,20
1,00	1,50	-13,05	-6,87	0,92	1,25	$8,73 \cdot 10^{-4}$	-14,10	-6,36	-2,37
1,25	1,45	-13,07	-5,34	0,97	1,50	$6,90 \cdot 10^{-4}$	-14,80	-5,51	-2,68
1,50	1,41	-13,13	-3,86	1,02	1,83	$4,26 \cdot 10^{-4}$	-15,50	-4,20	-3,04
2,00	1,34	-13,23	-0,85	1,12	2,00	$3,53 \cdot 10^{-4}$	-15,90	-3,50	-3,22
2,17	1,32	-13,27	0,13	1,13	2,17	$2,89 \cdot 10^{-4}$	-16,30	-2,90	-3,41
2,50	1,27	-13,34	2,14	1,23	2,50	$1,88 \cdot 10^{-4}$	-17,20	-1,70	-3,82
3,50	1,16	-13,51	8,10	1,48	2,83	$1,28 \cdot 10^{-4}$	-17,90	-0,40	-4,20
4,25	1,12	-13,59	12,66	1,63	3,00	$1,12 \cdot 10^{-4}$	-18,20	0,40	-4,31
5,00	1,08	-13,65	17,30	1,77	3,33	$9,04 \cdot 10^{-5}$	-18,60	2,00	-4,55
7,17	1,00	-13,82	30,48	2,31					
8,31	0,962	-13,89	37,51	2,74					

$$\frac{K+a-b}{a-b} = 25,5; \quad K = (2,20 \pm 0,04) \cdot 10^{-2};$$

$$\frac{K+a-b}{a-b} = 3,65; \quad K = (3,83 \pm 0,12) \cdot 10^{-2};$$

$$C = 29,4; \quad K = (1,73 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$$

$$C = 15,3; \quad K = (3,95 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$$

При расчете по уравнению (II.14) константа диссоциации была определена только из наклона зависимости

$$xt + 2 \ln(h + a - b) = f \left(\ln \frac{h + a - b}{h} \right). \quad (II.22)$$

Это связано с тем обстоятельством, что в значение отрезка, отсекаемого прямой (II.14) на ординате, входит величина h_0 . Расчет теоретического значения h_0 по уравнению (II.16) привел к величинам, не совпадающим с найденными экспериментально из экстраполяции прямолинейного участка зависимости $pH=f(t)$ на нулевое время. Как следует из табл. II.13 экспериментальные значения pH_0 во всех случаях меньше рассчитанных теоретически.

Полученные данные свидетельствуют о том, что экстраполяция зависимости $pH=f(t)$ на нулевое время не дает надежных результатов

Таблица II.13

Значения h_0 и x_0 , полученные линейной экстраполяцией зависимостей $pH=f(t)$ и $\lg x=f(t)$ на нулевое время и рассчитанные по уравнениям (II.16) и (II.18)

$a-b$	КХ: HCl	h_0		$[X]_0$	
		по уравнению	экстраполяцией	по уравнению	экстраполяцией
$2,23 \cdot 10^{-2}$	2,2:1	$7,25 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	—	—
$3,19 \cdot 10^{-2}$	3,9:1	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	—	—
$3,59 \cdot 10^{-2}$	8,9:1	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$8,50 \cdot 10^{-3}$	—	—
$3,78 \cdot 10^{-2}$	15:1	$8,91 \cdot 10^{-4}$	$3,63 \cdot 10^{-3}$	—	—
$3,95 \cdot 10^{-2}$	41:1	$3,09 \cdot 10^{-4}$	$3,63 \cdot 10^{-4}$	—	—
$9,01 \cdot 10^{-4}$	2:1	—	—	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$
	1:1	—	—	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,38 \cdot 10^{-4}$
	1:1,9	—	—	$2,90 \cdot 10^{-3}$	$3,39 \cdot 10^{-3}$

В табл. II.14 приведены результаты определения константы диссоциации НХ по дифференциальному уравнению (I.83) из данных потенциометрических измерений. Величина К совпадает со значениями, рассчитанными по уравнениям (II.14) и (II.17) в небуферных растворах и определенных струевыми и кинетическими методами в буферных растворах.

Используя уравнение (I.83), мы рассчитали константу диссоциации по литературным данным, приведенным в работе [12]. Автор исследовал разложение ряда алкилксантогеновых кислот в водных небуферных растворах при 0°С экстраполяционно-кинетическим потенциометрическим методом. В работе приведена зависимость электродвижущей силы E от времени, а также даны константы скорости, рассчитанные как $-2,303 \Delta pH/dt$. Константы скорости, приведенные в работе [12], в соответствии с уравнением (II.11) представляют собой скорость образования или исчезновения водородных ионов x_H , а не константы скорости разложения ксантогеновой кислоты. Результаты расчета константы диссоциации этилксантогеновой кислоты по данным работы [12] показаны

Таблица II.15

Определение константы диссоциации этилксантогеновой кислоты по уравнению (I.83) на основании данных работы [12], полученных при 0°С

a , моль/л	b , моль/л	$\frac{\Delta E}{dt}$	$x_H = \frac{2,303\Delta pH}{dt}$	K
$1,00 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	1,76	—	$5,30 \cdot 10^{-2}$
$1,00 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	1,76	0,033	$5,23 \cdot 10^{-2}$

в табл. II.15. Константа скорости разложения $HX(x) = 0,378 \text{ мин}^{-1}$ при 0°С взята из работы [1]. При расчете предполагалось, что $h \ll (a-b)$.

Приведенные результаты подтверждают достоверность уравнения (I.83) и тем самым правильность всех положений, принятых при его выводе.

Подтверждением достоверности приведенных выше уравнений является также расчет K и x по уравнению (II.19), данный в табл. II.16.

Таблица II.16

Определение K и x по уравнению (II.19)

$KX : HCl = 2,2 : 1; a-b = 2,23 \cdot 10^{-2}$		$KX : HCl = 3,9 : 1; a-b = 3,19 \cdot 10^{-2}$	
$A_1 = \ln \frac{h+a-b}{h}$	$A_2 = -t, \text{ мин}$	$A_1 = \ln \frac{h+a-b}{h}$	$A_2 = -t, \text{ мин}$
2,48	1,00	1,90	0,25
3,26	1,25	2,58	0,50
4,08	1,50	3,32	0,75

$y_1 = \frac{K+a-b}{a-b} = 2,50;$ $K = 3,34 \cdot 10^{-2};$ $y_2 = x = 5,90 \text{ мин}^{-1}$	$y_1 = \frac{K+a-b}{a-b} = 1,66;$ $K = 2,10 \cdot 10^{-2};$ $y_2 = x = 5,26 \text{ мин}^{-1}$
---	---

Полученные значения K и x удовлетворительно согласуются с величинами, полученными независимыми методами.

Выводы

1. Для сравнения кинетического метода определения констант равновесия с методами, основанными на прямом определении равновесных концентраций частиц, произведены определения константы диссоциации этилксантогеновой кислоты кинетическим (в различных вариантах) и струевым методами. Были использованы следующие варианты указанных методов:

кинетические:

а) способ остановки реакции (для буферных растворов);

б) потенциометрический, основанный на измерении активности аниона этилксантогеновой кислоты (для буферных растворов);

в) потенциометрический, основанный на измерении активности водородных ионов (для небуферных растворов);

г) спектрофотометрический, основанный на измерении концентрации анионов и молекул этилксантогеновой кислоты (для небуферных растворов);

струевые:

а) способ непрерывной струи со спектрофотометрическим наблюдением (для буферных растворов);

б) способ непрерывной струи с потенциометрическим наблюдением (для небуферных растворов).

2. Показано, что при наличии равновесия диссоциации в небуферных растворах производная логарифма концентрации любой из частиц, участвующих в равновесии, по времени меньше истинной константы скорости разложения индивидуальной частицы. Показана пригодность выведенных уравнений, связывающих скорости образования или исчезновения каждой из частиц, со средней и истинной константами скорости разложения этилксантогеновой кислоты.

3. Рассчитаны скорости образования или исчезновения частиц — продуктов диссоциации этилксантогеновой кислоты x_n , x_x , x_{nx} , а также средние \bar{x} и истинная x константы скорости ее разложения.

4. Показана возможность расчета константы диссоциации этилксантогеновой кислоты из кинетических данных в небуферных растворах с использованием дифференциальных уравнений, включающих скорости образования или исчезновения частиц.

5. Установлено, что константа диссоциации этилксантогеновой кислоты может быть рассчитана из кинетических данных в небуферных растворах с использованием выведенного интегрального уравнения.

6. Показано, что на основе представлений о скорости образования или исчезновения частиц, участвующих в равновесии, можно интерпретировать и использовать для расчета констант диссоциации имеющиеся в литературе и полученные нами данные потенциометрических (рН-метрических) измерений.

§ 2. ДИССОЦИАЦИЯ ДИТИОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ И КИНЕТИКА ИХ РАЗЛОЖЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Обзор литературных данных

Моно- и дизамещенные дитиокарбаминные кислоты (соответственно МДТСН и ДДТСН) с общей формулой $R_1R_2NCS_2H$ (ДТСН), где R_1, R_2-H , $C_n H_{2n+1}$ и т. д., и их соли широко применя-

ются в качестве реагентов-собирателей при флотации руд [22], экстракционной технологии [23] и аналитической химии [24]. В водных растворах ДТСН нестойки и разлагаются по схеме первого порядка с образованием сероуглерода и соответствующего (первичного или вторичного) амина. Анионы ДТС⁻ устойчивы, в связи с чем скорость разложения зависит от рН среды, определяющего соотношение в растворе ионной и молекулярной форм кислотного-основного соединения.

Поверхностно-активные свойства молекул ДТСН и анионов ДТС⁻ резко различны, так же как и другие флотационные и химико-аналитические свойства. Следовательно, для управления процессами, связанными с концентрацией в растворе определенного вида частиц (ионов или молекул) ДТСН, необходима количественная характеристика состояния реагента в растворе.

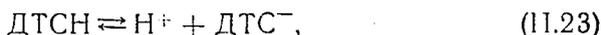
В случае рассматриваемых флотационных реагентов достаточны концентрационные зависимости, так как ДТСН и ДТС⁻ обычно находятся в водных растворах с малой ионной силой.

Полагая рН среды измеренным с достаточной точностью, можно показать, что равновесные и кинетические характеристики ДТСН в растворах определяются константами диссоциации K и константами скорости разложения первого порядка $\bar{\kappa}$.

Для изучения равновесий диссоциации (протонизации) были применены три группы методов.

Кинетический метод основан на зависимости кинетики разложения ДТСН от кислотности среды и, следовательно, от кислотно-основных равновесий с участием ДТСН [25, 28, 30, 37].

Полагая, что имеет место простейшее равновесие



можно записать (1.59)

$$\bar{\kappa} = \kappa \frac{[\text{H}^+]}{K + [\text{H}^+]},$$

где $\bar{\kappa}$ — средняя константа скорости разложения ДТСН, определяемая экспериментально по убыли концентрации реагента.

Уравнение (1.59) может быть представлено в линейной форме (1.61)

$$\frac{1}{\bar{\kappa}} = \frac{1}{\kappa} + \frac{K}{\kappa} \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

или

$$\frac{\bar{\kappa}}{[\text{H}^+]} = \frac{\kappa}{K} - \frac{1}{K} \bar{\kappa}. \quad (11.24)$$

Оба уравнения используются для расчета K и κ из экспериментальных $\bar{\kappa}$ при различных рН. Если $[\text{H}^+] \ll K$, уравнение (1.59)

упрощается (I.60)

$$\bar{x} = [H^+] \frac{x}{K}$$

В этом случае можно определить $\frac{x}{K}$, но не каждую константу в отдельности.

Различные варианты кинетического метода отличаются только методикой экспериментального определения \bar{x} .

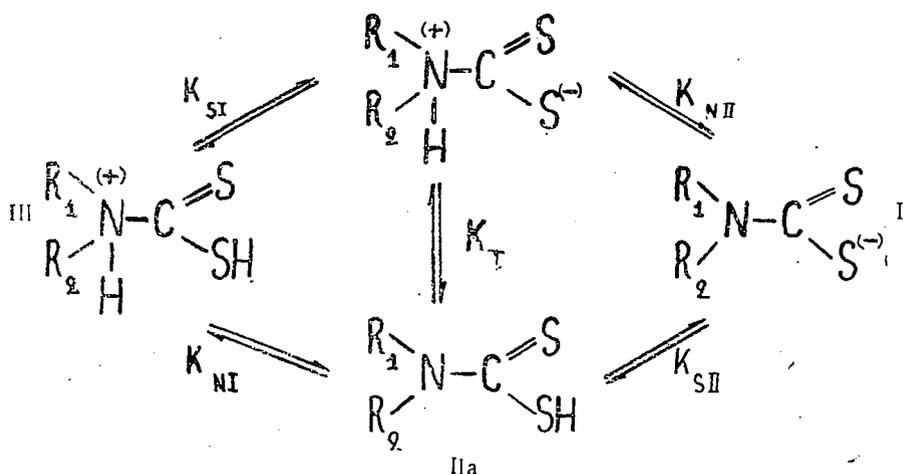
Экстраполяционно-кинетический метод основан на экстраполяции измеряемого в кинетическом опыте свойства на нулевое время с последующей обработкой найденных значений как равновесных [40, 46].

Равновесные методы (кондуктометрическое, амперометрическое, потенциометрическое титрование, полярография или спектрофотометрия) основаны на прямом титровании минеральной кислотой. Об изменении концентрации ДТС⁻ следят по изменению какого-либо свойства системы, пропорционального концентрации вещества [27, 32, 34, 37, 43].

Интерпретация экспериментальных данных, естественно, зависит от предполагаемой схемы равновесий в водных растворах ДТСН.

Согласно Заграднику [25], изучавшему свойства различных ДТСН в буферных растворах полярографическим методом, в водных растворах имеют место следующие равновесия:

IIв (II.25)

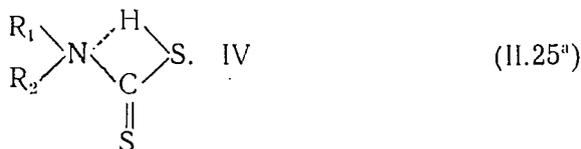


В щелочных растворах существует форма I. При протонизации возникает форма II с константой диссоциации K_{II} . Существование этой формы установлено экспериментально многими авторами [26,

27, 29, 31 и др.]. Дальнейшая протонизация предположительно приводит к форме III, но экспериментальных доказательств ее существования нет. По вопросу о том, какая из двух структур II а или II б образуется в процессе первой протонизации ДТС⁻, мнения исследователей расходятся. Одни считают наиболее вероятным существование дипольного иона — цвиттериона II б [25, 29, 31]. Авторы работы [29] для диметилдитиокарбаминовой кислоты XIX (табл. II.18) определили кондуктометрическим и потенциометрическим титрованием $K_{NH} = 8,4$ и $K_{SI} = 7,5$.

Другие авторы [34, 40] указывают на образование при протонизации нейтральной молекулы II а.

Миллер и Латимер [27] на основании спектрофотометрического исследования ряда ДТСН предложили промежуточную структуру с образованием плоского кольца с внутримолекулярной водородной связью



По мнению Джориса с сотрудниками [26, 28, 30] поведение ДТСН в неводных растворителях и влияние растворителя на ДТСН с различными радикалами можно объяснить удовлетворительно с помощью структуры IV.

Значения констант диссоциации ДТСН, определенные различными авторами, даны в табл. II.17 и II.18. Кислоты обозначены римскими цифрами в порядке усложнения заместителей у азота.

При анализе приведенных данных следует иметь в виду, что в отличие от ДДТСН МДТСН довольно устойчивы ($\kappa \approx 10^{-4} - 10^{-3}$ сек⁻¹), что сказывается и на точности определения констант диссоциации. Для МДТСН данные различных авторов хорошо совпадают.

Из данных табл. II.17 следует, что рК МДТСН лежат в пределах 2,5—3,5 и мало зависят от заместителя у атома азота.

Значительно больший разброс рК у ДДТСН (см. табл. II. 18). Так, у наиболее изученной Et₂ ДТСН (XIX) рК лежит в диапазоне 3,35—7,0. рК, найденные кинетическим методом, близки друг к другу, наибольшие различия между рК, определенными экстраполяционно-кинетическим методом и прямым титрованием минеральной кислотой.

Согласно литературным данным, замена радикала у атома азота ДДТСН может привести к существенному изменению рК в пределах 3—10.

Такое отличие от МДТСН может быть связано как с особенностями ДДТСН, так и с методическими трудностями: скорость разложения ДДТСН на два порядка выше, чем у МДТСН.

Показатели констант диссоциации монозамещенных дитиокарбаминных кислот (МДТСН) в воде по данным различных авторов

МДТСН	МДТСН						Амин	
	кислота	$R_1R_2NCS_2H$ $R_1R_2NCS_2H$	pK	метод	°С	литературный источник	pK	литературный источник
I	Метилдитиокарбаминная	$CH_3 > \underset{H}{H}$	2,89	Потенциометрическое титрование	25	[27]	10,61	[33]
II	Этилдитиокарбаминная	$C_2H_5 > \underset{H}{H}$	3,04	Потенциометрическое титрование	25	[27]	10,67	[33]
III	Пропилдитиокарбаминная	$C_3H_7 > \underset{H}{H}$	3,10	Потенциометрическое титрование	25	[27]	10,53	[33]
IV	изо-Пропилдитиокарбаминная	$(CH_3)_2CH > \underset{H}{H}$	3,10	Поярографический Аппарометрическое титрование	20	[25]	10,63	[33]
			2,79		21	[32]		
			2,79		21	[43]		
			2,91		21	[43]		
V	Бутилдитиокарбаминная	$C_4H_9 > \underset{H}{H}$	2,75	Аппарометрическое титрование	21	[32]	10,60	[33]
			2,75		21	[43]		
			2,90		21	[43]		
VII	изо-Амилдитиокарбаминная	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2 > \underset{H}{H}$	2,73	Потенциометрическое титрование	21	[43]	10,60	[33]
			2,91		21	[43]		

МДТСН	МДТСН						Амин	
	кислота	$R_1R_2R_3R_4R_5R_6$ в $R_1R_2NCS_2H$	pK	метод	°C	литературный источник	pK	литературный источник
VIII	Гексилдитиокарбаминная	$C_6H_{13} >$ H	3,58 3,58 3,34	Амперометрическое титрование Спектрофотометрический Потенциометрическое титрование	21 21 21	[32] [43] [43]	10,64	[33]
IX	Гептилдитиокарбаминная	$C_7H_{15} >$ H	3,26 3,29	Потенциометрическое титрование Спектрофотометрический	21 21	[43] [43]	10,66	[33]
X	β -Аминоэтилдитиокарбаминная	$H_2NCH_2CH_2 >$ H	~1,0	Потенциометрическое титрование	25	[27]	10,06	[33]
XI	2-Аминогексилдитиокарбаминная	$CH_3CH(NH_2) >$ $\cdot X (CH_2)_4 >$ H	2,80 2,95	Потенциометрическое титрование Спектрофотометрический	21 21	[43] [43]		
XIII	Циклопентилдитиокарбаминная	$C_5H_9 >$ H	2,84 2,84 3,00	Амперометрическое титрование Спектрофотометрический Потенциометрическое титрование	21 21 21	[32] [43] [43]	10,62	[33]
XIV	Циклогексилдитиокарбаминная	$C_6H_{11} >$ H	2,95 2,54 2,54 2,68	Полярографический Амперометрическое титрование Спектрофотометрический Потенциометрическое титрование	20 21 21 21	[25] [32] [43] [43]	10,64	[33]

МДТСН	МДТСН					Амин		
	кислота	R_1, R_2 в $R_1R_2NCS_2H$	pK	метод	°C	литературный источник	pK	литературный источник
XV	Бензилдитиокарбаминовая	$C_6H_5CH_2 > H$	2,99 2,99 3,13	Амперометрическое титрование Спектрофотометрический Потенциометрическое титрование	21 21 21	[32] [43] [43]	9,62	[33]
XVI	β -Фенил-изо-пропил-дитиокарбаминовая	$C_6H_5CH_2 > CH > H$ CH_3	2,82	Амперометрическое титрование	21	[32]		
XVII	2-Этилгексилдитиокарбаминовая	$CH_3CH(C_2H_5)X > (CH_2)_{14} > H$	3,30 3,40	Спектрофотометрический Потенциометрическое титрование	21 21	[43] [43]		

Показатели констант диссоциации дизамещенных дитиокарбаминных кислот (ДДТСН) в воде по данным различных авторов

ДДТСН	ДДТСН					Амин			
	кислота	$R_1R_2^V NCS_2H$ $R_1R_2 NCS_2H$	pK	метод	°C	литературный источник	pK	литературный источник	
XVIII	Диметилдитиокарбаминная	$CH_3 > CH_3$	3,36 3,66	Потенциометрическое титрование	25 —	[27] [31]	10,71	[33]	
XIX	Диэтилдитиокарбаминная	$C_2H_5 > C_2H_5$	3,95	Полярнографический Потенциометрическое титрование	20	[25]	10,93	[33]	
			3,68		25	[27]	10,53	[34]	
			3,38	Спектрофотометрический Кондуктометрическое титрование	25	[28]			
			7,50		30	[29]			
			8,40	Амперометрическое титрование	—	[31]			
			4,04		[21]				
5,40									
			7,0	Полярнографический Спектрофотометрический Полярнографический Спектрофотометрический	Комн.	[33]			
		3,39	25		[37]				
		5,54*	Комн.		[38]				
		3,35	0		[39]				
			6,0	Спектрофотометрический	20	[41]			
XX	Дипропилдитиокарбаминная	$C_3H_7 > C_3H_7$	4,79	Полярнографический Потенциометрическое титрование	20	[25]	10,91	[33]	
			3,72		25	[27]			
			4,80	Спектрофотометрический	25	[30]			
XXI	Диизопропилдитиокарбаминная	$(CH_3)_2CH > (CH_3)_2CH$	5,40	Спектрофотометрический Амперометрическое титрование	25	[30]	10,98	[33]	
			5,62		21	[32]			

ДДТСН	ДДТСН					Амин		
	кислота	R_1R_2 в $R_1R_2NC_2H_5$	pK	метод	°C	литературный источник	pK	литературный источник
XXII	Дибутилдлтиокарбаминная	$C_4H_9 >$ $C_4H_9 >$	5,19 4,40 5,24	Поляррографический Спектрофотометрический Амперометрическое титрование	20 25 21	[25] [30] [32]	—	—
XXIV	Дициклопентилдтиокарбаминная	$C_5H_9 >$ $C_5H_9 >$	9,71	Амперометрическое титрование	21	[32]		
XXV	Пирролидиндтиокарбаминная	$CH_2CH_2 >$ $ $ CH_2CH_2	2,95 3,25 3,00	Поляррографический Поляррографический	20 20 —	[25] [28] [31]	11,27	[32]
XXVI	Пиперазиндтиокарбаминная	$HN <$ $CH_2CH_2 >$ $CH_2CH_2 >$	6,13	Кондуктометрическое титрование	25	[42]	9,81(I) 5,57(II)	[33]
XXVII	Пиперидиндтиокарбаминная	$CH_2 <$ $CH_2CH_2 >$ $CH_2 >$	5,64*	Поляррографический	Комн.	[38]	11,22	[33]
XXVIII	Морфолидиндтиокарбаминная	$O <$ $CH_2CH_2 >$ $CH_2 >$	5,20 5,20	Поляррографический	20 —	[25] [31]	8,7 8,39	[33] [41]
XXIX	N-Метилпиперазиндтиокарбаминная	$CH_3N <$ $CH_2CH_2 >$ $CH_2 >$	6,62	Кондуктометрическое титрование	25	[42]	9,71	[33]
XXXI	N-Метилбензилдтиокарбаминная	$CH_3 >$ $C_6H_5CH_2 >$	4,66	Амперометрическое титрование	21	[32]	9,71	[33]

ДДТСН	ДДТСН						Амин	
	кислота	$R_1R_2^B$ $R_1R_2NCS_2H$	pK	метод	°C	литературный источник	pK	литературный источник
XXXII	Иминодиацетидтиокарбаминавая	$HN < \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_2CO \end{matrix} >$	4,59	Полярографический	20	[25]	—	—
XXXIII	Дифенилдитиокарбаминавая	$C_6H_5 > \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$	0,8	—	—	[28]	0,9	[33]
XXXIV	5-Фенилпиразолиндитиокарбаминавая	C_6H_5 	5,81	Экстракционный	20	[44]	—	—
XXXV	3-Фенилпиразолиндитиокарбаминавая		6,67	Экстракционный	20	[44]	—	—
XXXVI	3-Фенил-5-(фурил-2)-пиразолиндитиокарбаминавая		7,62	Экстракционный	20	[44]	—	—
XXXVII	3,5-Дифенилпиразолиндитиокарбаминавая	C_6H_5 	8,03	Экстракционный	20	[44]	—	—

* Среда — 60% этанол.

рх и $\lg \frac{\bar{x}}{[H^+]}$ монозамещенных дитиокарбаминовых кислот при 25°C
по данным различных авторов (\bar{x} — сек⁻¹)

МДТСН	Кислота	R ₁ R ₂ в R ₁ R ₂ NCS ₂ H	рх _{min}	$\lg \frac{\bar{x}}{[H^+]}$ *	Литературный источник
I	Метилдитиокарбаминавая	CH ₃ H >	3,50 3,54 3,38	-0,61 -0,65 -0,49	[25] [26] [27]
II	Этилдитиокарбаминавая	C ₂ H ₅ H >	3,55 3,40	-0,51 -0,36	[25] [27]
III	Пропилдитиокарбаминавая	C ₃ H ₇ H >	3,48	-0,38	[27]
IV	изо-Пропилдитиокарбаминавая	(CH ₃) ₂ CH H >	3,39	-0,29	[25]
V	Бутилдитиокарбаминавая	C ₄ H ₉ H >	3,54	-0,74	[25]
VI	изо-Бутилдитиокарбаминавая	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ H >	3,45	—	[25]
VIII	Гексилдитиокарбаминавая	C ₆ H ₁₃ H >	3,09	0,37	[32]
X	β-Аминоэтилдитиокарбаминавая	H ₂ NCH ₂ CH ₂ H >	1,57	~0,57	[27]
XII	Аллилдитиокарбаминавая	CH ₂ =CH—CH H >	3,01	—	[25]
XIII	Циклопентилдитиокарбаминавая	C ₅ H ₉ H >	5,52	-2,60	[32]
XIV	Циклогексилдитиокарбаминавая	C ₆ H ₁₁ H >	3,38	-0,43	[25]
XV	Бензилдитиокарбаминавая	C ₆ H ₅ CH ₂ H >	2,85	0,19	[25]
XVI	β-Фенил-изо-пропилдитиокарбаминавая	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃ > CH H >	5,20	-2,38	[32]

Проверка правильности величин констант диссоциации может быть сделана применением метода непрерывной струи в спектрофотометрическом [20] или потенциометрическом вариантах. Применение этой методики, позволяющей измерять концентрации частиц непосредственно в момент смешения реагентов (например, ДДТСNa и HCl), оправдала себя в аналогичном случае — при проверке правильности величин констант диссоциации этилксантогеновой кислоты (H&stX), определенных различными методами. Оказалось, что результаты струевой методики совпадают с кинетической, но отличаются от данных, полученных экстраполяционно-кинетическим методом. Об особенностях экстраполяции при использовании этого метода для определения равновесных концентраций в начальный момент времени говорилось выше (см. стр. 54).

Кинетика разложения МДТСН и ДДТСН исследована многими авторами [25—28, 30—32, 35—37 и др.]. Данные представлены как в виде констант скорости разложения первого порядка k [25—28, 30, 31], так и в виде средних констант \bar{k} при определенных значениях рН [25, 27, 31, 32, 35—37]. Для того чтобы можно было сравнить работы различных авторов, средние константы скорости \bar{k} мы выразили в виде $\lg \frac{\bar{k}}{[H^+]}$, рассчитанного в области рН, где отношение $\frac{\bar{k}}{[H^+]} = \text{const}$. По этим данным, используя значения констант диссоциации, приведенные в указанных работах (определенные авторами или взятые ими из литературных источников), по уравнению (I.60) нами были рассчитаны величины k , если в работах приводились средние константы скорости разложения ДТСН, и $\frac{k}{[H^+]}$, если определялись значения k . Литературные и рассчитанные величины приведены в табл. II.19 и II.20.

Основные выводы из приведенных данных:

1) величины р_к МДТСН, имеющие порядок 3—4 для МДТСН, по данным различных авторов и нашим расчетам, хорошо согласуются между собой и не обнаруживают существенной зависимости от природы заместителя у атома азота;

2) дизамещенные ДДТСН характеризуются значительными изменениями р_к при замене заместителя, а также большими расхождениями данных у различных авторов. Не могут быть удовлетворительно объяснены причины резкого изменения кинетических свойств у таких пар соединений, как, например, изомеры дитропилдитиокарбаминовой кислоты (XX и XXI), пирролидин- и пиперидин дитиокарбаминовая кислоты (XXV и XXVII) и др. Заметим, что такие же расхождения имеют место и для р_к ДДТСН.

Для выяснения особенностей ДДТСН необходимы независимые измерения р_к и р_к. Отдельные данные содержатся в работах [25,

Таблица II.20

p_x и $\lg \frac{\bar{z}}{[H^+]}$ дизамещенных дитиокарбаминных кислот в воде
по данным различных авторов (κ —сек⁻¹)

ДТСН	Кислота	R_1R_2 в $R_1R_2NCS_2H$	$p_{x, \min}$	$\lg \frac{\bar{z}}{[H^+]}$	Литературный источник
XVIII	Диметилдитиокарбаминная	$CH_3 >$ $CH_3 >$	—	1,74	[25]
			1,31	—	[26]
			1,29	2,06*	[27]
			1,31	2,11*	[30]
			—	1,70	[36]
XIX	Диэтилдитиокарбаминная	$C_2H_5 >$ $C_2H_5 >$	1,58*	2,37	[25]
			1,10	2,57*	[27]
			1,00	2,69*	[30]
			—	2,27	[35]
			—	2,37	[40]
XX	Дипропилдитиокарбаминная	$C_3H_7 >$ $C_3H_7 >$	4,32*	0,47	[25]
			1,29	2,43*	[27]
			1,18	3,62*	[30]
XXI	Динпропилдитиокарбаминная	$(CH_3)_2CH >$ $(CH_3)_2CH >$	—	2,86	[25]
			0,78	—	[26]
			0,78	4,84*	[30]
			—	1,16	[36]
XXII	Дибутилдитиокарбаминная	$C_4H_9 >$ $C_4H_9 >$	4,76*	0,43	[25]
			1,21	3,16*	[30]
			3,32*	1,92	[32]
XXIII	N-Метилбутилдитиокарбаминная	$CH_3 >$ $C_4H_9 >$	—	1,82	[25]
XXV	Пирролидиндитиокарбаминная	$CH_2CH_2 >$ $ $ $CH_2CH_2 >$	3,41	-0,46*	[25]
			3,45	-0,46*	[26]
			3,45	-0,45*	[30]
XXVI	Пиперазиндитиокарбаминная	$HN < CH_2CH_2 >$ $CH_2CH_2 >$	—	2,34	[35]
XXVII	Пиперидиндитиокарбаминная	$CH_2 < CH_2CH_2 >$ $CH_2CH_2 >$	1,55*	1,90	[25]
			1,44*	2,06	[37]
XXVIII	Морфолиндитиокарбаминная	$O < CH_2CH_2 >$ $CH_2CH_2 >$	2,81*	2,39	[25]
			~0,31	—	[28]
XXXI	N-Метилбензилдитиокарбаминная	$C_6H_5CH_2 >$ $CH_3 >$	6,85*	~2,19	[36]
XXXIII	Дифенилдитиокарбаминная	$C_6H_5 >$ $C_6H_5 >$	>1,2	—	[28]

* Константы, рассчитанные по литературным данным.

26, 30]. Их недостаточно для установления каких-либо закономерностей.

Термодинамические характеристики активации разложения ДТСН представлены только в двух работах [25, 27]. Эти данные сведены в табл. II.21.

Таблица II.21

Термодинамические характеристики активации реакции разложения дитиокарбаминных кислот (ДТСН) по данным авторов работ [25] и [27]

ДТСН	По данным авторов работы [25]		По данным авторов работы [27]
	$E \neq - \Delta H_{\text{дис}}, \text{ ккал}$	$\lg A$	$E \neq, \text{ ккал}$
I	21,7	14,2	15 ± 2
II	21,6	14,1	19 ± 1
IV	21,0	13,8	16 ± 3
V	22,9	15,1	—
VI	17,2	10,8	—
VIII	21,8	14,8	—
XII	20,6	13,8	—
XIV	21,8	14,4	—
XV	19,3	13,1	—
XVIII	20,1	18,3	18 ± 2
XIX	22,8	21,0	20 ± 1
XX	16,2	14,1	20 ± 1
XXI	12,7	15,0	—
XXII	16,9	14,6	—
XXV	21,0	13,8	—
XXVII	19,7	18,2	—
XXVIII	19,0	18,1	—

Таким образом, из литературных данных следует, что как кислотные, так и кинетические характеристики ДТСН зависят от природы заместителя. Однако разнородность данных для наименее стойких ДДТСН не позволяет получить отчетливое представление о характере этой зависимости.

С целью выяснения возможности регулирования кислотно-основных и кинетических свойств ДДТСН, что существенно при использовании их в качестве флотационных реагентов, мы предприняли измерения констант диссоциации некоторых ДДТСН двумя независимыми методами: кинетическим и струевым потенциометрическим.

Из кинетических данных, полученных при различных рН среды, что необходимо для расчета pK , были определены также pK исследованных кислот и величины $\lg \frac{x}{K}$. Температурная зависимость последних была использована для расчета энергии активации и теплоты диссоциации ДДТСН.

В связи с недостаточной изученностью механизма разложения ДТСН приведены некоторые сопоставления для выбора наиболее вероятного механизма.

Экспериментальная часть

Были исследованы равновесия протонизации семи дизамещенных дитиокарбаминовых кислот в широкой области рН и функции кислотности H_0 .

Диметилдитиокарбаминовая кислота $Me_2ДТСН$ была выбрана как простейший представитель соединений этого класса. Константы диссоциации наиболее изученной диэтилдитиокарбаминовой кислоты $Et_2ДТСН$, определенные различными авторами, отличаются друг от друга на несколько порядков (см. табл. II.18), поэтому литературные данные требовали проверки и уточнения. Значительное изменение кинетических свойств в ряду $Pr_2ДТСН$, $iPr_2ДТСН$ и $Bu_2ДТСН$ трудно объяснить только изменением заместителя у азота в молекуле кислоты (см. табл. II.20). Пиперидиндитиокарбаминовая кислота $PipДТСН$ представляла интерес как представитель ДДТСН с насыщенный циклическим заместителем, а дибензилдитиокарбаминовая $Ve_2ДТСН$ — как представитель ДДТСН ароматического ряда. Вещества использовались в виде Na -солей соответствующих кислот после перекристаллизации из пропанола ($Me_2ДТСН$, $Et_2ДТСН$, $Pr_2ДТСН$, $iPr_2ДТСН$, $Bu_2ДТСН$ и $PipДТСН$) или бензола ($Ve_2ДТСН$). Все рабочие растворы и растворы реагентов готовили на бидистилляте. Чистота ДДТС определялась путем потенциометрического титрования в среде уксусной кислоты по разработанной нами методике. Навеска ДДТС в ледяной уксусной кислоте (интервал концентраций 0,05–0,20 моль/л) титровалась 0,1 н. раствором $HClO_4$ в ледяной уксусной кислоте с добавкой уксусного ангидрида для связывания воды. Для титрования использовался рН-метр ЛПУ-01 со стеклянным ЭСЛ-41Г-04 и хлорсеребряным проточным электродами. Вероятная относительная ошибка δ лежит в пределах $\pm 0,4 \div 1,4\%$. Потенциометрическое определение констант диссоциации в потоке проводилось при $25 \pm \pm 1^\circ C$. Водные растворы ДДТС 0,01 моль/л непрерывно смешивали с растворами HCl определенной концентрации (отношения $[HA]/[A^-]$ даны в табл. II.25), и снимали значения рН на компенсационной установке, состоящей из ППТВ и ЛПУ-01 в качестве нуль-инструмента с использованием системы из стеклянного и хлорсеребряного проточного электродов. Для калибровки стеклянного электрода применяли стандартные буферные растворы в области $pH = 1,68 \div 9,18$. Подробная методика определения рК потенциометрическим методом описана выше (см. ст. 38), схема установки дана в работе [20].

Кинетические измерения проводились в диапазоне от $pH = 7$ до $H_0 = -3,0$. До $pH \approx 1$ использовали тартратные буферные растворы [33], при $pH \approx 1$ и выше — соляная и серная кислота соответ-

ствующей концентрации. Реакция приостанавливалась прибавлением NaOH в определенном количестве и охлаждением. Концентрация неразложившегося ДДТС определялась спектрофотометрически при $\lambda=280$ для $\text{Me}_2\text{ДТС}$, $\text{Et}_2\text{ДТС}$, $\text{Pr}_2\text{ДТС}$, $\text{Bu}_2\text{ДТС}$ и PipДТС и при $\lambda=290$ для $i\text{Pr}_2\text{ДТС}$, $\text{Ve}_2\text{ДТС}$ на спектрофотометре СФ-4А. Соблюдение закона Бэра проверено в диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Коэффициенты поглощения, определенные нами для ДДТС при $t=25 \pm 1^\circ \text{C}$ в боратном буфере ($\text{pH}=9,2$), даны в табл. II.22. Константы из кинетических данных рассчитывали методом наименьших квадратов в интервале $\text{pH}=\text{pK} \pm 1$ по уравнению (I.61). Расчет pK из потенциометрических опытов проводили обычным методом с учетом коэффициентов активности [21].

Таблица II.22

Логарифмы коэффициентов поглощения при длинах волн 260—300 мкм анионов диметил- ($\text{Me}_2\text{ДТСН}$), диэтил- ($\text{Et}_2\text{ДТСН}$), дипропил- ($\text{Pr}_2\text{ДТСН}$), диизопропил- ($i\text{Pr}_2\text{ДТСН}$), дибутил- ($\text{Bu}_2\text{ДТСН}$), пиперидин- (PipДТСН) и дибензилдитиокарбаминовой ($\text{Ve}_2\text{ДТСН}$) кислот при $\text{pH}=9,2$ (боратн. буфер), $t=25 \pm 1^\circ \text{C}$, концентрация ДДТСН равна $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

ДДТСН.	λ , мкм								
	260	265	270	275	280	285	290	295	300
$\text{Me}_2\text{ДТСН}$	4,077	4,033	4,047	4,105	4,124	4,038	3,816	3,461	3,026
$\text{Et}_2\text{ДТСН}$	4,156	4,095	4,077	4,096	4,132	4,110	3,998	—	3,335
$\text{Pr}_2\text{ДТСН}$	4,115	4,073	4,043	4,054	4,110	4,104	3,972	3,707	3,330
$i\text{Pr}_2\text{ДТСН}$	3,951	3,945	3,899	3,868	3,901	3,905	3,961	3,886	3,759
$\text{Bu}_2\text{ДТСН}$	3,941	3,915	3,877	3,887	3,921	3,907	3,776	3,512	3,118
PipДТСН	4,144	4,133	4,115	4,132	4,143	4,103	3,947	3,675	3,312
$\text{Ve}_2\text{ДТСН}$	4,058	4,017	3,945	3,898	3,943	4,009	4,024	3,927	3,698

Результаты и их обсуждение

Результаты эксперимента представлены в табл. II.23, II.24, и II.25.

Значения pK для $\text{Me}_2\text{ДТСН}$, $\text{Et}_2\text{ДТСН}$ и $\text{Pr}_2\text{ДТСН}$ совпали с данными авторов работы [27]. Для $i\text{Pr}_2\text{ДТСН}$ и $\text{Bu}_2\text{ДТСН}$, полученные pK отличаются от литературных, они такого же порядка, как для первых трех ДДТСН. PipДТСН по своим свойствам близка к $\text{Me}_2\text{ДТСН}$. Для $\text{Ve}_2\text{ДТСН}$ мы получили $\text{pK}=3,67$ из кинетических и $\text{pK}=3,93$ из потенциометрических опытов, литературных данных не имеется. Значение pK , определенные двумя независимыми методами, согласуются друг с другом. Все найденные значения pK ДДТСН изменяются в том же диапазоне, как и pK МДТСН. Для первых шести соединений константа диссоциации мало зависит от температуры, обнаруживая слабую тенденцию к уменьшению с увеличением температуры. Уменьшение pK для

р-э разложения диметил-(Me₂ ДТСН), диэтил-(Et₂ ДТСН), дипропил-(Pr₂ ДТСН), диизопропил-(iPr₂ ДТСН), дибутыл-(Bu₂ ДТСН), пиперидин-(Pip ДТСН) и дифенил-(Ve₂ ДТСН)-дигидрокарбаминной кислот в буферных растворах с pH=1,08-6,26 и H₀=0-2,50 при температурах 15, 25 и 35°С.

pH, H ₀	Me ₂ ДТСН			Et ₂ ДТСН			Pr ₂ ДТСН			iPr ₂ ДТСН			Bu ₂ ДТСН			Pip ДТСН			Ve ₂ ДТСН														
	15°С			25°С			35°С			15°С			5°С			15°С			25°С			35°С			15°С			25°С			35°С		
	15°С	25°С	35°С	15°С	25°С	35°С	15°С	25°С	35°С	15°С	25°С	35°С	15°С	25°С	35°С	15°С	25°С	35°С	15°С	25°С	35°С	15°С	25°С	35°С	15°С	25°С	35°С	15°С	25°С	35°С			
6,26	4,41	3,65	3,00	4,00	3,00	3,00	3,18	2,78	2,16	2,00	1,61	1,23	3,90	3,10	4,10	3,90	3,10	4,10	3,10	3,10	4,10	3,10	3,10	4,10	3,10	3,10	4,10	3,10	3,10	4,10			
5,85	3,18	2,70	2,66	3,48	2,66	2,66	2,22	1,78	1,36	1,32	1,08	0,73	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
5,01	3,76	3,18	2,70	3,48	2,66	2,66	2,22	1,78	1,36	1,32	1,08	0,73	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
4,96	2,76	2,01	1,89	2,30	1,89	1,89	2,22	1,78	1,36	1,32	1,08	0,73	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
4,74	2,76	2,01	1,89	2,30	1,89	1,89	2,22	1,78	1,36	1,32	1,08	0,73	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
4,50	2,76	2,01	1,89	2,30	1,89	1,89	2,22	1,78	1,36	1,32	1,08	0,73	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
4,26	2,76	2,01	1,89	2,30	1,89	1,89	2,22	1,78	1,36	1,32	1,08	0,73	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
4,07	2,76	2,01	1,89	2,30	1,89	1,89	2,22	1,78	1,36	1,32	1,08	0,73	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
3,95	2,22	1,50	1,00	2,58	1,74	1,56	1,80	1,30	0,98	1,18	0,86	0,62	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
3,63	2,16	1,28	1,00	2,58	1,74	1,56	1,80	1,30	0,98	1,18	0,86	0,62	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
3,46	2,16	1,28	1,00	2,58	1,74	1,56	1,80	1,30	0,98	1,18	0,86	0,62	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
3,07	1,65	1,01	0,80	1,70	1,28	0,80	1,80	1,30	0,98	1,18	0,86	0,62	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
2,54	1,56	1,01	0,86	1,42	1,09	0,86	1,80	1,30	0,98	1,18	0,86	0,62	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
2,08	1,44	1,01	0,70	1,42	1,09	0,70	1,80	1,30	0,98	1,18	0,86	0,62	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
1,88	1,44	1,01	0,70	1,42	1,09	0,70	1,80	1,30	0,98	1,18	0,86	0,62	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
1,54	1,44	1,01	0,70	1,42	1,09	0,70	1,80	1,30	0,98	1,18	0,86	0,62	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
1,08	1,34	0,94	0,71	1,39	1,11	0,71	1,62	1,22	0,78	1,16	0,84	0,64	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87	2,06	1,50	1,87			
H ₀	1,36	0,98	0,71	1,41	0,98	0,71	1,60	1,23	0,85	1,17	0,85	0,64	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74			
0,0	1,35	0,94	0,71	1,41	0,94	0,71	1,60	1,23	0,85	1,17	0,85	0,64	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74			
-0,43	1,41	1,05	0,71	1,41	1,05	0,71	1,60	1,23	0,85	1,17	0,85	0,64	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74			
-1,55	1,49	1,11	0,71	1,41	1,11	0,71	1,60	1,23	0,85	1,17	0,85	0,64	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74			
-2,50	1,49	1,11	0,71	1,41	1,11	0,71	1,60	1,23	0,85	1,17	0,85	0,64	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74	2,09	1,31	1,74			

Показатели констант скорости разложения p_x , отношения $\lg \frac{z}{[H^+]}$ и констант диссоциации pK диметил-(Me_2 ДТСН), диэтил-(Et_2 ДТСН), дипропил-(Pr_2 ДТСН), диизопропил-(iPr_2 ДТСН), дибутил-(Bu_2 ДТСН), пиперидин-(Pip ДТСН) и дибензилдитиокарбаминной-(Be_2 ДТСН) кислот, рассчитанные по уравнению (I.61)

ДТСН	15°C				25°C				35°C			
	$p_{x,min}$	p_x	pK	$\lg \frac{z}{[H^+]}$	$p_{x,min}$	p_x	pK	$\lg \frac{z}{[H^+]}$	$p_{x,min}$	p_x	pK	$\lg \frac{z}{[H^+]}$
	Me_2 ДТСН	1,78	$1,81 \pm 0,06$	$3,32 \pm 0,06$	1,28	1,38	$1,44 \pm 0,02$	$3,34 \pm 0,02$	1,72	0,96	$1,02 \pm 0,02$	$3,27 \pm 0,02$
Et_2 ДТСН	1,42	$1,56 \pm 0,04$	$3,30 \pm 0,07$	1,56	1,08	$1,12 \pm 0,01$	$3,60 \pm 0,03$	2,38	0,69	$0,69 \pm 0,01$	$3,47 \pm 0,08$	2,91
Pr_2 ДТСН	1,62	$1,59 \pm 0,03$	$3,58 \pm 0,06$	2,10	1,22	$1,18 \pm 0,02$	$3,60 \pm 0,04$	2,36	0,82	$0,92 \pm 0,01$	$3,68 \pm 0,05$	2,70
iPr_2 ДТСН	1,16	$1,12 \pm 0,01$	$4,16 \pm 0,07$	2,98	0,84	$0,80 \pm 0,01$	$4,19 \pm 0,04$	3,40	0,52	$0,53 \pm 0,01$	$4,30 \pm 0,08$	3,80
Bu_2 ДТСН	2,06	$2,03 \pm 0,02$	$3,90 \pm 0,08$	1,80	1,42	$1,44 \pm 0,02$	$3,68 \pm 0,03$	2,26	0,88	$1,06 \pm 0,03$	$3,75 \pm 0,02$	2,73
Pip ДТСН	1,74	$1,72 \pm 0,01$	$3,28 \pm 0,03$	1,52	1,25	$1,27 \pm 0,01$	$3,26 \pm 0,02$	2,02	0,76	$0,75 \pm 0,01$	$3,24 \pm 0,04$	2,48
Be_2 ДТСН	2,87	$2,86 \pm 0,01$	$4,40 \pm 0,01$	1,44	2,06	$2,05 \pm 0,01$	$3,67 \pm 0,04$	1,72	1,43	$1,37 \pm 0,02$	$3,25 \pm 0,01$	2,06

Таблица 11.25

Результаты потенциометрического (струевого) определения рК диметил-(Me₂ ДТСН), диэтил-(Et₂ ДТСН), дипропил-(Pr₂ ДТСН), дизопропил-(iPr₂ ДТСН), дибутил-(Bu₂ ДТСН), пиперидин-(Pip ДТСН) и дибензил-(Be₂ ДТСН)- дитиокарбаминовых кислот в водных растворах при 25°С

[HA] [A ⁻]	Me ₂ ДТСН		Et ₂ ДТСН		Pr ₂ ДТСН		iPr ₂ ДТСН		Bu ₂ ДТСН		Pip ДТСН		Be ₂ ДТСН	
	pH	pK	pH	pK	pH	pK	pH	pK	pH	pK	pH	pK	pH	pK
1/49	5,31	3,55	5,53	3,74	5,85	4,15	5,06	4,10	5,58	3,89	5,96	3,26	5,90	4,24
1/19	4,83	3,49	5,04	3,68	5,10	3,80	4,73	4,24	5,28	4,00	4,96	3,31	5,44	4,16
1/9	4,55	3,54	4,73	3,62	4,65	3,67	4,70	4,32	4,94	3,98	4,40	3,41	5,11	4,15
1/3	3,85	3,29	4,11	3,58	4,12	3,48	4,06	3,65	4,59	4,09	3,93	3,26	4,83	4,13
1/1	3,58	3,50	3,87	3,69	3,95	3,42	4,16	4,14	4,38	3,99	3,76	3,30	4,50	4,11
3/1	3,25	3,53	3,47	3,77	3,73	3,67	3,90	4,01	3,98	3,95	3,32	3,15	4,27	4,01
4/1	3,20	3,62	3,39	3,87	3,50	3,84	3,70	4,09	3,64	3,88	3,22	3,45	3,65	3,91
9/1	3,13	3,78	3,25	3,87	3,27	3,85	3,40	4,06	3,24	3,66	2,91	3,19	3,24	3,65
19/1	3,13	3,96	3,20	4,00	3,19	3,85	3,34	4,12	3,20	3,73	2,86	3,18	3,04	3,53
49/1	3,02	3,88	3,16	4,07	3,13	3,82	3,25	4,07	3,30	3,93	2,86	3,24	3,05	3,40
pK _{ср}		3,53		3,73		3,78		4,08		3,91		3,27		3,93

$\text{Be}_2\text{ДТСН}$ более значительно: 0,4—0,8 рК при увеличении температуры на 10°C .

В табл. II.23 даны средние константы скорости разложения исследованных ДДТСН при трех температурах при различной кислотности среды, а на рис. 8 и 9 показаны типичные кривые зависимости \bar{x} от рН и H_0 при 25°C по данным различных авторов.

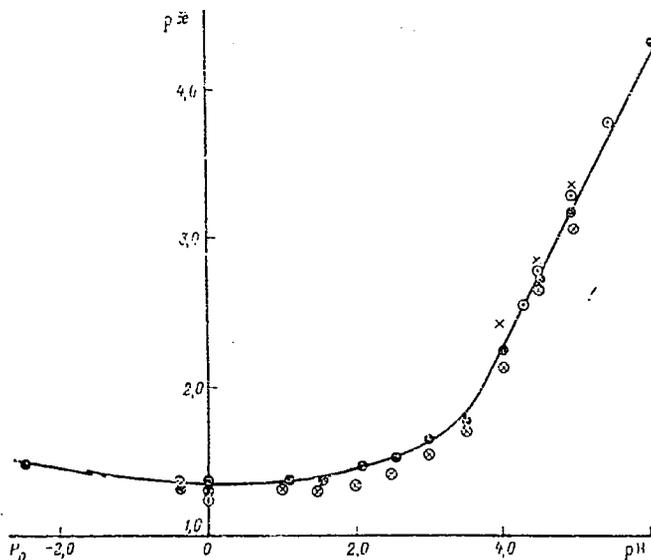


Рис. 8. \bar{x} скорости первого порядка разложения диметилдитиокарбаминовой кислоты в растворах с различной кислотностью при температуре 25°C :
 ● — экспериментальные данные; литературные данные: ⊙ — [25], ⊕ — [30], X — [37]

При высоких значениях рН (до $\text{pH} \approx 4$ для всех изученных ДДТСН) кривая имеет прямолинейный участок, который характеризуется постоянным значением отношения $\frac{\bar{x}}{[\text{H}^+]}$.

Эта независимость $\frac{\bar{x}}{[\text{H}^+]}$ от рН среды указывает, что в данном отрезке рН механизм разложения ДДТСН один и тот же [45]. При $\text{pH} \approx 1$ скорость разложения ДДТСН достигает предельного значения и почти не меняется до $\text{H}_0 = -3,0$ с изменением кислотности среды. Практически при $\text{pH} < 1$ экспериментальная константа скорости разложения ДДТСН становится равной истинной константе, соответствующей полному превращению иона дитиокарбамата в дитиокарбаминовую кислоту. Это предположение авторов [28, 30, 31, 34] было подтверждено нашими кинетическими опытами. В табл. II.24 представлены значения показателей предельных кон-

стант скорости разложения семи изученных ДДТСН $\rho_{x_{\min}}$, истинных констант скорости ρ_x и отношения $\frac{\bar{x}}{[H^+]} = \frac{x}{K}$ согласно (I.60).

Зависимость константы скорости разложения от температуры

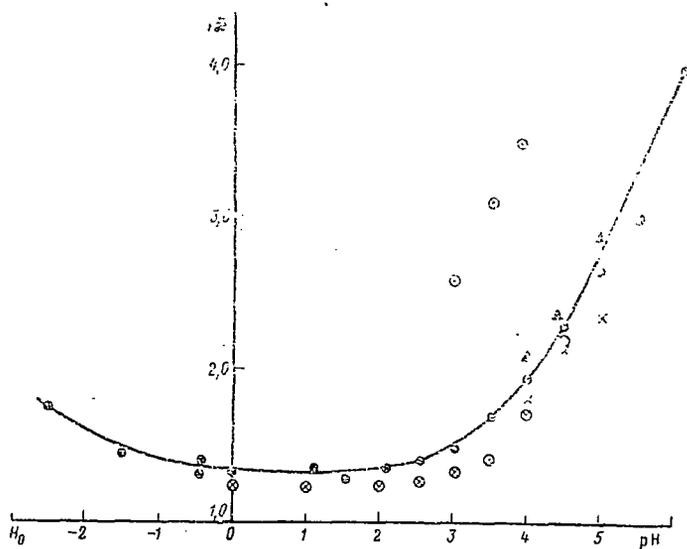


Рис. 9. \bar{x} скорости первого порядка разложения дибутилдитиокарбаминной кислоты в растворах с различной кислотностью при температуре 25° С:

● — экспериментальные данные; литературные данные: ○ — [25], ⊕ — [30], ▲ — [32], X — [37]

для всех ДДТСН подчиняется уравнению Аррениуса в исследованном интервале температур

$$x = Ae^{-E/RT} \quad (II.26)$$

На рис. 10 изображены зависимости $\rho_x = f\left(\frac{1}{T}\right)$: $\rho \frac{\bar{x}}{[H^+]} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и $\rho K = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Данные Заградника и других [25] для Me_2 ДТСН, Et_2 ДТСН, Pr_2 ДТСН ложатся на нашу экспериментальную прямую, для Vi_2 ДТСН имеет место большое расхождение, примерно на 2 единицы ρ_x (см. табл. 11.25). Исходя из этих зависимостей были рассчитаны термодинамические характеристики активации реакции разложения и теплота диссоциации дитиокарбаминных кислот (табл. 11.26). На рис. 12 показана зависимость между ρK ДТСН и σ^* — величинами Тафта. Все ДТСН, как и следовало ожидать, делятся на две группы: ДТСН с насыщенными радикалами и ДТСН с электроо-

Термодинамические характеристики активации реакции разложения и теплота диссоциации диметил-(Me₂ ДТСН), диметил-(Et₂ ДТСН), дипропил-(Pr₂ ДТСН), диизопропил-(iPr₂ ДТСН), дибутил (Bu₂ ДТСН), пиперидин-(Pip ДТСН) и дибензилдитиокарбаминной Be₂ ДТСН) кислот

ДТСН	T°, К	ΔG [‡] , ккал	ΔH [‡] , ккал	ΔS [‡] , эн. ед.	lg A	E [‡] , ккал	ΔH _{дис} , ккал
Me ₂ ДТСН	288	19,22	17,75	— 5,10	12,12	18,32	4,22
	298	19,40	17,73	— 5,60	12,08		
	308	19,48	17,71	— 5,74	12,06		
Et ₂ ДТСН	288	18,89	21,11	7,71	15,03	21,68	0,61
	298	18,97	21,09	7,11	14,85		
	308	19,01	21,07	6,91	14,72		
Pr ₂ ДТСН	288	18,94	16,53	— 8,37	11,41	17,10	0,70
	298	19,06	16,51	— 8,89	11,30		
	308	19,46	16,49	— 9,65	11,16		
iPr ₂ ДТСН	288	18,32	15,74	— 8,26	11,28	16,31	1,18
	298	18,55	15,72	— 9,49	11,11		
	308	18,82	15,70	— 10,13	11,05		
Bu ₂ ДТСН	288	19,51	19,55	0,14	13,20	20,12	1,03
	298	19,40	19,53	0,43	13,36		
	308	19,40	19,51	0,36	13,42		
Pip ДТСН	288	19,10	20,80	5,88	14,47	21,37	1,83
	298	19,17	20,78	5,40	14,45		
	308	19,10	20,76	5,39	14,42		
Be ₂ ДТСН	288	20,60	29,96	32,50	20,31	30,53	18,05
	298	20,23	29,94	32,59	20,37		
	308	19,97	29,92	32,35	20,26		

рицательными заместителями, угол наклона зависимости $pK = f(\sigma^*)$ для этих двух групп различен. Значения pK для ДДТСН, найденные и уточненные нами, легли на одну прямую с pK для МДТСН, взятыми из литературы (литературные данные усреднены). На рис. 13 представлена зависимость pK от E^0_s . В этом случае ДТСН делятся тоже на две группы, но по другому признаку.

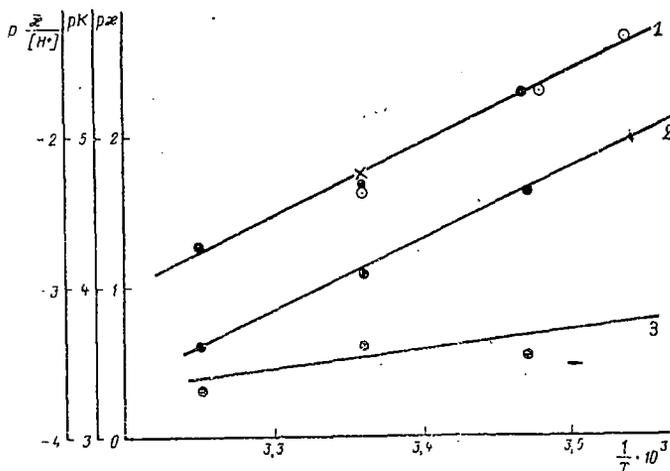


Рис. 10. Зависимости $p\frac{\bar{x}}{[H^+]}$ (1), $p\bar{x}$ (2) и pK (3) диэтил-

дитиокарбаминовой кислоты от температуры:

- — экспериментальные данные; ○ — литературные данные [25].

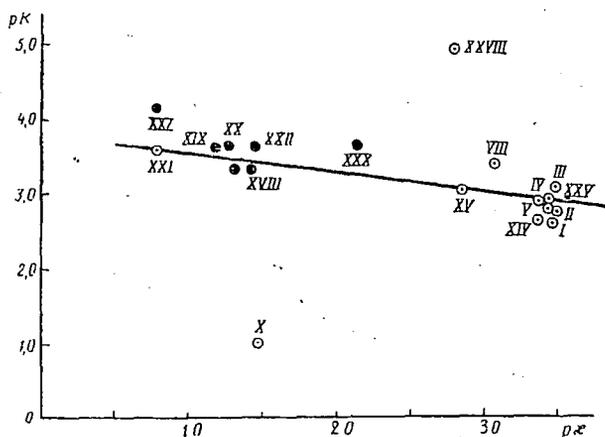


Рис. 11. Зависимость pK от $\rho\sigma$ дитиокарбаминовых кислот при температуре $25^\circ C$:

- — экспериментальные данные; ○ — литературные данные. [На рис. 11—16 обозначения кислот ДТСН (точки I—XXX) соответствуют их номерам в таблицах]

Прямая для МДТСН практически параллельна оси ординат. Между ρ_K для ДДТСН и E^0_s существует слабовыраженная зависимость.

В случае корреляции $\rho_K = f(\sigma^* + E^0_s)$ (рис. 14) ДТСН ориентируются по одной прямой.

Зависимости $\rho_K = f(\sigma^*, E^0_s)$ подобны друг другу. ДТСН отчетливо делятся на две группы: МДТСН и ДДТСН с насыщенными

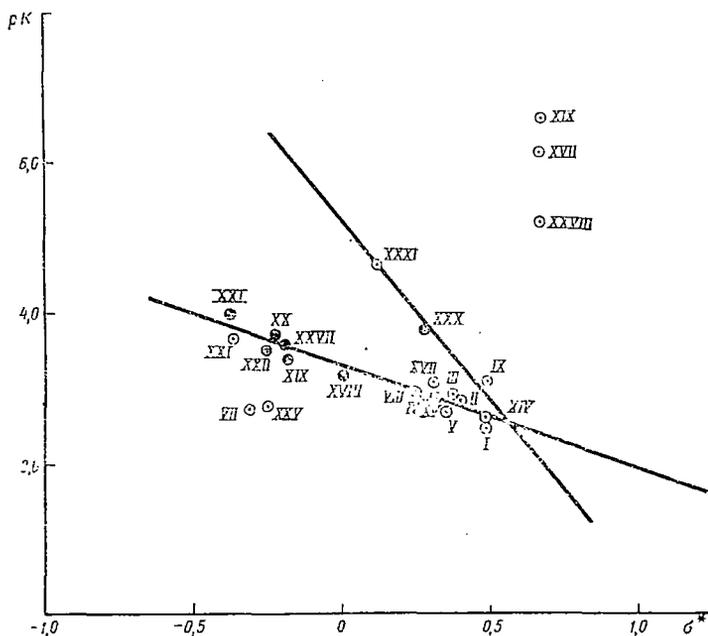


Рис. 12. Зависимость ρ_K ДДТСН от σ^* заместителя у N:
 ● — экспериментальные данные; ○ — литературные данные

ми радикалами (рис. 15 и 16) образуют две прямые, параллельные оси ординат, отстоящие друг от друга на примерно 2 единицы ρ_K . ДТСН с электроотрицательными заместителями показывают иную зависимость ρ_K от природы заместителя и располагаются между прямыми для МДТСН и ДДТСН.

Эти данные позволяют сделать вывод, что для ДТСН с насыщенными углеводородными радикалами у атома N скорость разложения не зависит от заместителя и остается практически постоянной в пределах группы ДТСН одного вида: $\rho_K \approx 1,5$ для ДДТСН и $\rho_K \approx 3,5$ для МДТСН. ДТСН с электроотрицательными заместителями занимают промежуточное значение и показывают определенную корреляцию между ρ_K и постоянными заместителя.

Приведенный материал позволяет высказать некоторые соображения об особенностях кислотных и кинетических свойств ДТСН в растворах.

Одним из принципиальных вопросов является вопрос об основности ДТСН в водных растворах. Если в монографии Торна и Людвига «Дитиокарбаматы и родственные соединения» [52], ДТСН рассматриваются как диосновные кислоты, то, начиная с работ Джориса, Аспилы и других [26, 28], это утверждение по-

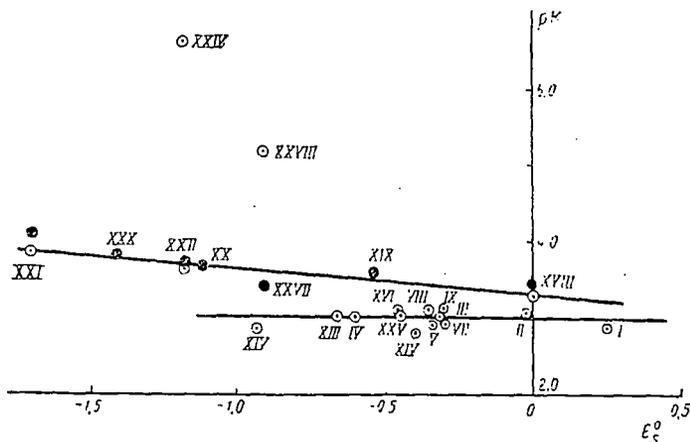


Рис. 13. Зависимость рК ДДТСН от E_S^0 заместителя у N:
● — экспериментальные данные; ○ — литературные данные.

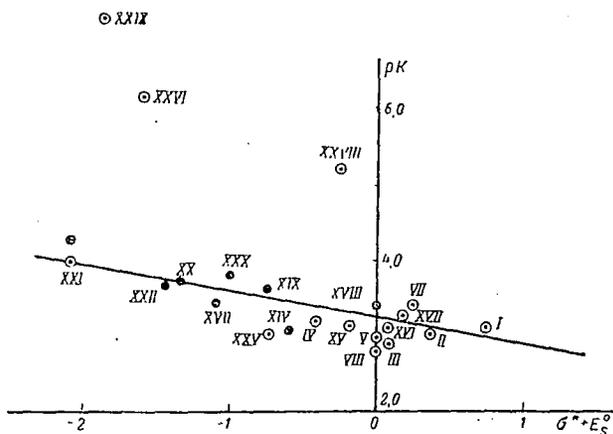


Рис. 14. Зависимость рК ДДТСН от $(\sigma^* + E_S^0)$ заместителя у N:
● — экспериментальные данные; ○ — литературные данные

ставлено под сомнение. Основным доводом был анализ кинетической кривой $pK-pH$, где не было замечено каких-либо проявлений второй ступени протонизации.

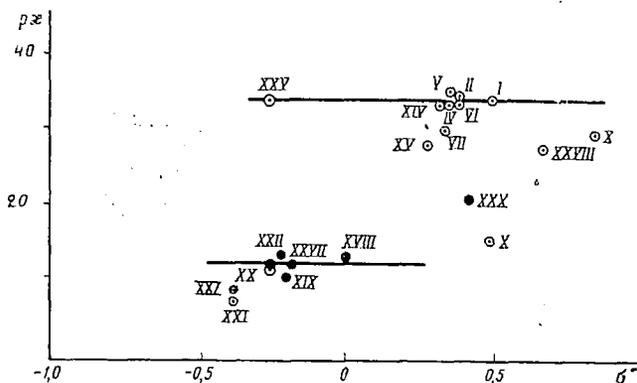


Рис. 15. Зависимость $\lg k$ скорости разложения ДТСН от σ^* заместителя у N при температуре 25° С:
 ● — экспериментальные данные; ○ — литературные данные

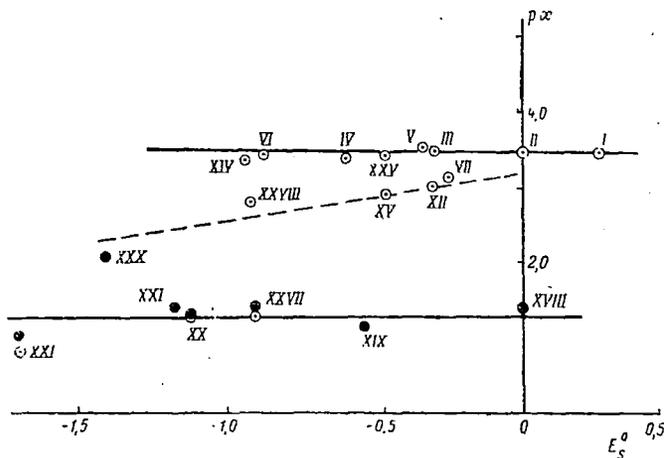
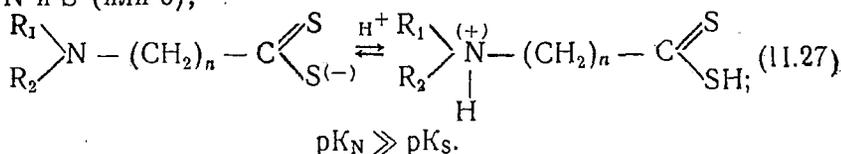
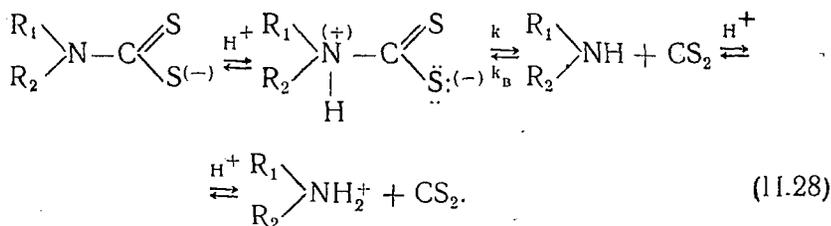


Рис. 16. Зависимость $\lg k$ скорости разложения ДТСН от σ_S^0 заместителя у N при температуре 25° С:
 ● — экспериментальные данные; ○ — литературные данные

Для разложения ДТСН в кислых средах предложено два механизма. Авторы работ [25, 31] проводят аналогию между ДТСН и аминокислотами, которые могут протонироваться по двум атомам N и S (или O),



Они считают, что разложение ДТСН следует через дипольный ион по схеме:



Авторы работ [26, 28, 30] полагают, что близость N и S в ДТСН приводит к распределению H между двумя этими атомами с образованием внутримолекулярной водородной связи. Эта водородная связь устанавливается немедленно после протонизации по сере (рис. 17). Отталкивающиеся разделенные положительные заряды делают молекулу кислоты очень нестойкой. Энергетически и структурно, по их мнению, кислотная форма ДТСН не может сильно отличаться от промежуточного комплекса. Авторы показали, что при потенциометрическом титровании натриевой соли Et_2 ДТСН ход кривой титрования аналогичен титрованию нестойкой одноосновной кислоты. Хотя при этом на один эквивалент соли идет два эквивалента титранта (HCl), второй протон, по их мнению, присоединяется к образовавшемуся при разложении Et_2 ДТСН амину.

Нами получено прямое доказательство одноосновного характера дитиокарбаминных кислот в воде при струевом потенциометрическом титровании солей ДДТСН в условиях, когда разложение ДДТСН отсутствует и не искажает результаты измерения равновесных концентраций. При этом титровании расходуется только один эквивалент титранта.

Ход кинетической кривой при значительном изменении кислотности среды от $pH=7$ до $H_0 = -2,5$ также подтверждает существование в водных растворах ДДТСН только одной протонизованной формы.

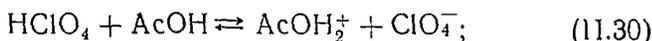
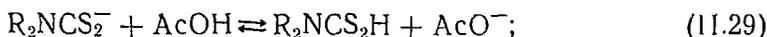
Интересен вопрос: к какому атому, N или S, присоединяется протон. Косвенные полярографические [26] и спектрофотометрические [27] доказательства преимущественной протонизации по S недостаточно убедительны. Дополнительные сведения о природе протонизации ДДТСН могут быть получены из титрования солей ДДТСН в уксусной кислоте $AcOH$ и уксусном ангидриде Ac_2O .

Кривые потенциометрического титрования в $AcOH$ имеют один скачок (табл. 11.27), отвечающий во всех случаях, кроме Be_2 ДТСН, двум эквивалентам основания. Величина скачка практически не зависит от природы заместителя. Полученные результаты могут быть объяснены, исходя из следующей схемы протекающих при титровании реакций:

Таблица II.27

рК диметил-(Me₂ ДТС Na), диэтил-(Et₂ ДТС Na), дипропил-(Pr₂ ДТС Na), диизопропил-(iPr₂ ДТС Na), дибутил-(Bu₂ ДТС Na), пиперидин-(Pip ДТС Na) и дибензил-(Be₂ ДТС Na) дитиокарбаматов натрия в уксусной кислоте и уксусном ангидриде

Соединение	рК		
	AcOH	Ac ₂ O	
		1 степень нейтрализации	2 степень нейтрализации
Me ₂ ДТСNa	6,40	11,53	5,76
Et ₂ ДТСNa	6,48	11,50	5,83
Pr ₂ ДТСNa	6,27	11,31	5,10
iPr ₂ ДТСNa	6,38	11,11	нет
PipДТСNa	6,50	11,02	5,40
Be ₂ ДТСNa	6,48	нет	5,33
Bu ₂ ДТСNa	6,32	11,12	нет



Ион ацетата AcO⁻ и дитиокарбаминавая кислота R₂NCS₂H в AcOH нивелированы как основания и титруются совместно.

В случае Be₂ДТСН реакция (11.32), по-видимому, затруднена из-за влияния ароматического заместителя, уменьшающего основность азота. Подобное влияние ароматических заместителей на основность азота в эфирах дитиокарбаминовых кислот отмечено, например, в работе [49].

В отличие от AcOH титрование в Ac₂O сопровождается двумя скачками потенциала. Исключение составляет Be₂ДТСН, где наблюдается один скачок, отвечающий одному эквиваленту основания. Схема кислотно-основных реакций при титровании в Ac₂O (содержащем AcOH, вводимую вместе с титрантом) может быть представлена теми же уравнениями, что и в AcOH. Отличие состоит в том, что в Ac₂O основания AcO⁻ и R₂NCS₂H дифференцированы по силе, причем основание AcO⁻ значительно сильнее, чем R₂NCS₂H. Было замечено, что введение титруемого вещества в Ac₂O в виде раствора в AcOH дает более устойчивые результаты, чем растворение твердых образцов непосредственно в Ac₂O, что также говорит в пользу приведенной схемы реакции.

Для оценки основности веществ из кривых титрования были рассчитаны по методу Дженкинса [51] относительные константы кислотности ДДТСН (см. табл. II.27). Из приведенных данных, следует, что основность ДДТС в AcOH и Ac₂O такая же, как и ос-

новность AsO^- , в соответствии с принятой схемой реакции. Основность же $\text{R}_2\text{NCS}_2\text{H}$ на 5—8 единиц рК ниже, чем основность AsO^- , что обеспечивает их раздельное титрование.

Важным является вопрос о характере зависимости между скоростью разложения ДТСН и природой заместителя у атома азота. Большое различие в скоростях разложения МДТСН и ДДТСН с насыщенными алифатическими заместителями не может быть объяснено только индуктивными и стерическими эффектами. Авторы работ [25, 27] не смогли удовлетворительно объяснить влияние заместителей на скорость разложения ДТСН в водных растворах, приняв модель IIв (см. стр. 59) как форму дитиокарбаминовой кислоты.

Джорис с сотрудниками [26, 28, 30], используя модель IV (см. стр. 60), сделали более успешную попытку в этом направлении. Они изучали поведение ДТСН в неводных растворителях (смеси диоксан—вода, метанол—вода) и обнаружили большое влияние растворителя на скорость разложения ДТСН. В работе [49] авторы объясняли некоторые стерические эффекты, приняв схему сольватации молекул кислоты растворителем, приведенную на рис. 17.

По их мнению, сольватация разделенного положительного заряда в молекуле кислоты оказывает основное влияние на устойчивость ДТСН. В водных растворах отрицательный конец диполя H_2O располагается между разделенными зарядами на атомах N и C. Заместители на N мешают сольватации в большей или меньшей степени. Например, MeDTCSH (I) позволяет наиболее выгодно расположиться растворителю к положительной стороне молекулы кислоты. Действительно, это вещество наиболее устойчиво. С другой стороны, $i\text{Pr}_2\text{DTCSH}$ (XXI) представляет собой исключительный случай стерических препятствий, которые предотвращают сольватацию разделенных зарядов. Это проявляется в очень малой устойчивости кислоты. Однако одной сольватацией и стерическим влиянием на сольватацию молекулы кислоты растворителем нельзя достаточно ясно объяснить поведение ДТСН и механизм их разложения. Джорис и другие [49] обнаружили, что в смешанных растворителях (вода — диоксан) $i\text{Pr}_2\text{DTCSH}$ (XXI) менее устойчива, чем следовало бы ожидать при замене H_2O на растворитель с меньшей диэлектрической проницаемостью, что связано, по мнению авторов, со специфической сольватацией. О значении сольватационных эффектов в случае ДТСН говорят и данные потенциометрического титрования в AsOH и As_2O .

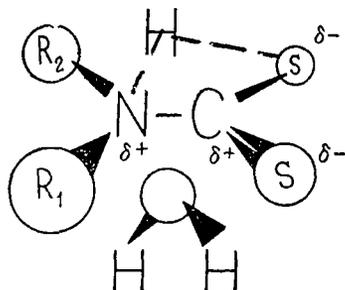


Рис. 17. Схема сольватации разделенного положительного заряда у дитиокарбаминовых кислот растворителем (H_2O) [26]

Большая кислотность этих растворителей по сравнению с водой способствует протонизации ДТСН по азоту с возможным разрывом внутримолекулярной водородной связи. Это объясняется, по-видимому, меньшей сольватацией в среде AsOH и As_2O . В пользу разрыва внутримолекулярной связи в данных растворителях говорит также большая устойчивость ДДТСН в их среде (растворы ДДТСН в As_2O и AsOH не показывали заметного разложения в течение нескольких часов), так как, по мнению авторов работы [49], именно внутримолекулярная водородная связь делает молекулу ДТСН неустойчивой в воде. Вопрос, что чему предшествует: сольватация образованию Н-связи или наоборот, требует специальных исследований.

Выводы

1. Обобщены литературные данные о кислотно-основных и кинетических свойствах моно- и дизамещенных дитиокарбаминowych кислот. Высказаны вероятные предположения о причинах большого разброса литературных данных, особенно для дизамещенных ДТСН.

2. Исследована кинетика разложения ДДТСН в водных буферных растворах от $\text{pH}=7$ до $\text{H}_0 = -2,5$ при температурах 15, 25 и 35°C . В отличие от ксантогеновых кислот кривая $\text{pH}-\text{pH}$ имеет предельное постоянное значение pH_{min} .

3. Из кинетических данных рассчитаны константы диссоциации pK и константы скорости разложения pK . Последние совпали с pK_{min} . Кинетические данные укладываются в схему, где ДДТСН в кислой среде является одноосновной кислотой.

4. Методом непрерывной струи в потенциометрическом (рН-метрия) варианте определены константы диссоциации исследованных ДДТСН. Полученные величины совпали с данными кинетических опытов, а также с выводами об одноосновном характере ДДТСН.

5. Произведено сравнение кислотно-основных свойств ДДТСН в воде и неводных (уксусная кислота, уксусный ангидрид) растворах. В последних ДДТСН является двуосновной кислотой.

6. Высказаны вероятные соображения о влиянии заместителей у атома азота в молекулах ДДТСН на их кинетические и равновесные свойства. Особенности ДДТСН как одноосновных кислот в воде и двуосновных в неводных растворителях объяснены образованием внутримолекулярной водородной связи с участием сольватирующих молекул растворителя.

§ 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ С УЧАСТИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДОМ pS -МЕТРИИ

Ниже изложены результаты исследований равновесий с участием сульфидной серы в водных растворах как кислых, так и щелочных.

лочных при различных концентрациях электролитного фона и температурах. Исследование было выполнено методом рS-метрии ($pS = -\lg a_{S^{2-}}$) с применением индикаторного сульфид-серебряного электрода (ССЭ).

Из температурной зависимости найденных величин стандартного потенциала электрода и константы диссоциации гидросульфид-иона были рассчитаны термодинамические характеристики различных форм сульфидной серы.

Исследованию предшествовала проверка электродной функции ССЭ в щелочных растворах.

Предполагается существование следующих форм сульфидной серы: S^{2-} , HS^- , H_2S , H_3S^+ . Возможность существования частицы H_3S^+ в водных кислых растворах отмечена в работе [53]. Соответствующие коэффициенты активности следующие: f_S , f_{HS} , f_{H_2S} , f_{H_3S} . Ступенчатые константы диссоциации молекул H_2S — K_1 , K_2 , а частицы H_3S — K_3 , K_1 , K_2 .

Функция гидролиза сульфид-иона H_S может быть записана в следующем виде:

$$H_S = \frac{C_S}{a_S} = \frac{1}{f_S} + \frac{a_H}{K_2 f_{HS}} + \frac{a_H^2}{K_1 K_2 f_{H_2S}} + \frac{a_H^3}{K_1 K_2 K_3 f_{H_3S}}. \quad (11.33)$$

Сульфидные электроды

Описанию и разнообразным практическим применениям сульфидных электродов посвящено много работ [54, 55, 56]. В качестве индикаторных, обратимых к сульфид-ионам, в соответствии с уравнением Нернста

$$E = E_S^0 - \eta \lg a_S \quad (11.34)$$

применяют сульфид-серебряный электрод (ССЭ).

Уравнение (11.34) с учетом уравнения (11.33) можно записать

$$E' = E + \eta \lg C_S = E_S^0 + \eta \lg H_S. \quad (11.35)$$

Уравнение (11.35) является основным для определения концентрации сульфидной серы, если известны величины H_S , или для определения последних. В этом случае необходимо знать E_S^0 .

Приведенные в литературе значения E_S^0 для ССЭ были получены без специальной проверки сульфидной функции электрода, особенно для щелочных сред, где обратимость ССЭ к сульфид-ионам поставлена под сомнение [57]. Для сильнокислых сред ($pH < 0$) вообще нет данных об электрохимическом поведении ССЭ.

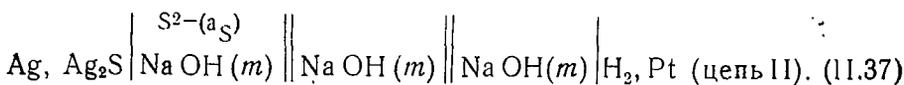
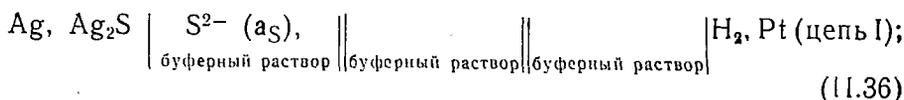
Одним из затруднений является то, что для определения E_S^0 необходимо знать H_S . Кроме обычных трудностей, связанных с коэффициентами активности, имеется неопределенность в величине pK_2 , которая колеблется, по современным литературным дан-

ным, в пределах 12—17 [58, 59]. Не исследована также температурная зависимость E_S^0 ССЭ.

В данной работе были определены pK_2 при различных температурах, что позволило рассчитать E_S^0 и связанные с ними термодинамические характеристики реакций и частиц. pK_2 были рассчитаны из тех же электрохимических данных без привлечения уравнений материального баланса и введения расчетных поправок на коэффициенты активности.

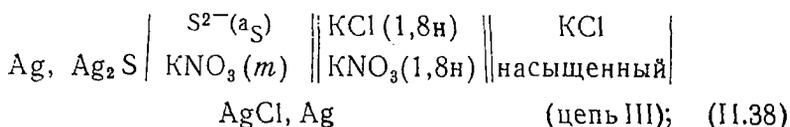
Методика эксперимента

Определение потенциала ССЭ производилось из э. д. с. цепей:



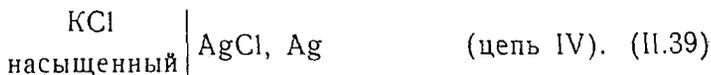
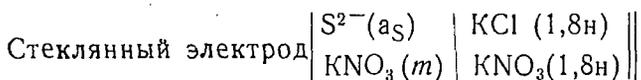
Цепь I применялась при $pH=2 \div 12$, цепь II — при $pH > 12$. Потенциал водородного электрода был рассчитан исходя из pH буферных растворов (стандартных) (цепь I) или с использованием средних коэффициентов активности едкого натра (цепь II). Концентрацию сульфидной серы варьировали в пределах 10^{-6} — 10^{-2} моль/л. Величины pH буферных растворов после введения сульфидной серы (в виде сульфида натрия) контролировали стеклянным электродом, а в растворах едкого натра с концентрацией более 0,1 моль/л приравнивали к pH раствора щелочи.

Указанные цепи без переноса позволили определить зависимость $E = F(a_S)$ при различных pH и тем самым проверить обратимость ССЭ к сульфид-ионам. Однако для расчета E_S^0 по формуле (11.35) необходимы были определения K_2 и pH при различных ионных силах раствора, что потребовало применения цепей с переносом

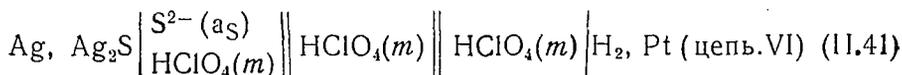
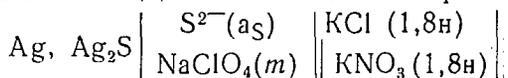


E_S^0 мв цепи I в буферных растворах с $pH=2 \div 12$ и температуре 25°C (потенциалы ССЭ приведены относительно

pH	2,07	3,00	4,01	5,00	6,00
E_S^0	$184,4 \pm 0,1$	$239,5 \pm 0,1$	$299,3 \pm 0,1$	$358,4 \pm 0,1$	$416,6 \pm 0,1$



Величину рН в этом случае изменяли добавлением к раствору сульфида натрия соляной кислоты. Ионную силу раствора варьировали нитратом калия. Для кислой области применяли цепи



Цепь V применялась в области рН = 4,5 ÷ 1, цепь VI — при более низких рН.

Электродная ячейка состояла из сульфид-серебряного и стеклянного электродов, смонтированных в пробку из фторкаучука, закрывавшую термостатированный стакан емкостью 200 мл, и соединенных электролитическим мостом с термостатированным электродом сравнения. В пробку были смонтированы также штуцеры для ввода и вывода азота и капилляр для ввода кислоты. Азот очищали от кислорода раствором хлористого хрома [60]. Гидравлический затвор обеспечивал избыточное давление азота в термостатированном стакане около 20 мм вод. ст. Перемешивание производилось магнитной мешалкой. Приготовление и разбавление раствора сульфида натрия производилось в электродной ячейке в атмосфере азота. Концентрацию сульфида натрия определяли потенциометрическим титрованием нитратом свинца с применением ССЭ в качестве индикаторного [61].

Все растворы были приготовлены на бидистилляте, едкий натр и сульфид натрия предварительно очищали [60].

ССЭ изготовляли анодной сульфидизацией серебра, электролитически осажденного на платиновой проволоке диаметром 1 мм и длиной 10 мм, впаянной в стеклянную трубку диаметром 5 мм.

Таблица II.28

концентрациях сульфидной серы $\text{C}_\text{S} 10^{-6} - 10^{-2}$ моль/л при нормального водородного электрода)

6,86	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00
461,5 ± 0,1	505,3 ± 0,1	536,4 ± 0,1	566,0 ± 0,1	595,6 ± 0,1	625,3 ± 0,1

Толщина слоя серебра составляла 0,2—0,25 мм. Сульфидизация производилась в 0,1 М растворе сульфида натрия током 10 ма в течение 3 мин. Внешний электрический контакт осуществлялся через ртуть, несколько капель которой вводилось в трубку электрода. Для измерений отбирались электроды, потенциалы которых в сульфидных растворах совпадали до 0,1 мв. Электроды хранились в дистиллированной воде.

Измерение рН производили стеклянным электродом ЭСЛ-11Г-04. Электродами сравнения служили водородный электрод Гильдебранда (цепи I, II, VI) и хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М (цепи III, IV, V).

Потенциометрическая установка состояла из высокоомного потенциометра Р-307 и рН-метра рН—262 в качестве нуль-индикатора.

Потенциал считали установившимся, если его изменения не превышали 0,1 мв за 1 ч. Термостатирование производилось с точностью $\pm 0,05^\circ \text{C}$.

Результаты эксперимента

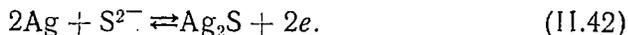
Проверка электродной функции ССЭ

Электродная функция ССЭ была проверена построением зависимости $E = F(\lg C_S)$ при рН раствора в пределах 1,0—14,14 и температуре 25°C (табл. II.28—II.31).

По формуле (II.33) в данном буферном растворе величина H_S постоянна при условии, что C_S значительно меньше концентрации буфера (постоянство f), что по формуле (II.35), в случае обратимости электрода к сульфид-ионам, приводит к линейной зависимости $E = F(\lg C_S)$ с наклоном η независимо от рН раствора.

Данные таблиц II.28—II.32 показывают, что при $\text{pH} = \text{const}$ в исследуемом интервале изменений концентраций сульфидной серы и $E'_S = \text{const}$.

Кроме того, полученные данные подтвердили линейность электродной функции ССЭ с наклоном $29,6 \pm 0,05$ мв при всех исследованных значениях рН, в том числе и при $\text{pH} = 14,14$, при котором, согласно работе [57], следовало ожидать значительных изменений электродной функции. Следовательно, ССЭ как в кислых, так и в щелочных средах обратим к сульфид-ионам в соответствии с реакцией



Расчеты констант диссоциации ионов HS^- и H_3S^+

Из зависимости E'_S от рН были определены константы диссоциации HS^- и гипотетической частицы H_3S^+ с использованием единой расчетной методики.

Таблица II.29

E'_S , мв цепи II в щелочных растворах с $pH=12,88 \div 14,14$ и концентрациях сульфидной серы $S=10^{-6} \div 10^{-2}$ моль/л при температуре $20-45^\circ C$ (потенциалы ССЭ приведены относительно нормального водородного электрода)
 $t = 20^\circ C$

pH	13,05	13,42	13,70	13,99	14,30
$-E'_S$	$646,2 \pm 0,1$	$654,8 \pm 0,2$	$660,3 \pm 0,1$	$663,5 \pm 0,2$	$666,3 \pm 0,2$

$t = 25^\circ C$

pH	12,88	13,25	13,54	13,83	14,14
$-E'_S$	$650,0 \pm 0,1$	$659,1 \pm 0,2$	$664,3 \pm 0,1$	$668,0 \pm 0,1$	$670,6 \pm 0,2$

$t = 30^\circ C$

pH	12,72	13,08	13,37	13,66	13,97
$-E'_S$	$654,2 \pm 0,1$	$663,1 \pm 0,2$	$668,3 \pm 0,2$	$672,5 \pm 0,3$	$674,4 \pm 0,3$

$t = 35^\circ C$

pH	12,56	12,93	13,22	13,51	13,82
$-E'_S$	$659,9 \pm 0,1$	$668,7 \pm 0,1$	$674,3 \pm 0,2$	$678,7 \pm 0,2$	$680,8 \pm 0,2$

$t = 40^\circ C$

pH	12,42	12,78	13,07	13,36	13,68
$-E'_S$	$666,1 \pm 0,1$	$674,5 \pm 0,2$	$680,5 \pm 0,2$	$684,7 \pm 0,2$	$686,7 \pm 0,2$

$t = 45^\circ C$

pH	12,28	12,63	12,93	13,22	13,54
$-E'_S$	$671,8 \pm 0,1$	$680,3 \pm 0,2$	$686,4 \pm 0,2$	$691,2 \pm 0,2$	$694,1 \pm 0,2$

Таблица II.30

E'_S мв цепи III в растворах с $pH=9\div 12$ и концентрациях нитрата калия $C=0,1\div 2,0$ моль/л при температурах $20-45^\circ C$ (потенциалы ССЭ приведены относительно нормального водородного электрода)

$C = 0,1$ моль/л
 $t = 20^\circ C$

pH	9,54	10,03	10,55	11,06	11,58	12,12
$-E'_S$	$544,9 \pm 0,1$	$559,2 \pm 0,1$	$574,5 \pm 0,1$	$589,3 \pm 0,1$	$604,4 \pm 0,1$	$620,0 \pm 0,1$

$t = 25^\circ C$

pH	9,40	9,96	10,50	11,02	11,56	11,98
$-E'_S$	$548,5 \pm 0,2$	$564,9 \pm 0,1$	$580,8 \pm 0,2$	$596,4 \pm 0,1$	$692,2 \pm 0,1$	$624,7 \pm 0,1$

$t = 30^\circ C$

pH	9,33	9,76	10,21	10,65	11,34	11,83
$-E'_S$	$553,9 \pm 0,2$	$567,2 \pm 0,1$	$580,3 \pm 0,2$	$593,5 \pm 0,2$	$614,1 \pm 0,1$	$628,6 \pm 0,2$

$t = 35^\circ C$

pH	9,56	10,01	10,50	11,04	11,62	12,02
$-E'_S$	$569,7 \pm 0,2$	$583,6 \pm 0,2$	$598,5 \pm 0,1$	$614,9 \pm 0,1$	$632,4 \pm 0,1$	$644,7 \pm 0,1$

$t = 40^\circ C$

pH	9,34	9,72	10,12	10,58	11,09	11,56
$-E'_S$	$572,1 \pm 0,1$	$583,8 \pm 0,1$	$596,2 \pm 0,1$	$610,4 \pm 0,1$	$626,2 \pm 0,1$	$640,7 \pm 0,1$

$t = 45^\circ C$

pH	9,22	9,54	10,02	10,56	10,98	11,48
$-E'_S$	$576,9 \pm 0,1$	$587,0 \pm 0,1$	$602,1 \pm 0,1$	$619,2 \pm 0,1$	$632,3 \pm 0,1$	$647,8 \pm 0,1$

$C = 0,25$ моль/л
 $t = 20^\circ\text{C}$

pH	9,52	10,14	10,73	11,25	11,74	12,13
$-E'_S$	$543,4 \pm 0,1$	$561,6 \pm 0,2$	$578,9 \pm 0,1$	$594,2 \pm 0,1$	$608,3 \pm 0,1$	$619,9 \pm 0,2$

$t = 25^\circ\text{C}$ -

pH	9,52	10,04	10,55	11,06	11,52	12,02
$-E'_S$	$555,1 \pm 0,2$	$566,7 \pm 0,1$	$581,6 \pm 0,1$	$596,7 \pm 0,2$	$610,2 \pm 0,2$	$625,1 \pm 0,1$

$t = 30^\circ\text{C}$

pH	9,34	9,88	10,32	10,84	11,36	11,83
$-E'_S$	$553,4 \pm 0,1$	$569,6 \pm 0,2$	$582,8 \pm 0,2$	$598,4 \pm 0,1$	$614,0 \pm 0,2$	$628,1 \pm 0,1$

$t = 35^\circ\text{C}$

pH	9,22	9,68	10,18	10,74	11,26	11,74
$-E'_S$	$558,7 \pm 0,2$	$572,6 \pm 0,1$	$587,9 \pm 0,1$	$605,0 \pm 0,1$	$620,6 \pm 0,1$	$635,3 \pm 0,1$

$t = 40^\circ\text{C}$

pH	9,28	9,64	10,03	10,54	11,06	11,57
$-E'_S$	$569,2 \pm 0,1$	$580,4 \pm 0,1$	$593,3 \pm 0,2$	$608,1 \pm 0,1$	$624,2 \pm 0,1$	$639,5 \pm 0,1$

$t = 45^\circ\text{C}$

pH	9,32	9,52	10,03	10,54	11,02	11,48
$-E'_S$	$579,3 \pm 0,1$	$585,5 \pm 0,1$	$601,7 \pm 0,1$	$617,7 \pm 0,1$	$632,6 \pm 0,1$	$647,0 \pm 0,1$

$C = 0,5$ моль/л
 $t = 20^\circ\text{C}$

pH	9,55	10,17	10,70	11,18	11,65	12,11
$-E'_S$	$544,4 \pm 0,1$	$562,5 \pm 0,1$	$577,9 \pm 0,1$	$591,8 \pm 0,2$	$605,6 \pm 0,2$	$619,1 \pm 0,2$

$t = 25^\circ\text{C}$

pH	9,43	10,05	10,52	11,03	11,55	12,10
$-E'_S$	$548,2 \pm 0,2$	$566,3 \pm 0,2$	$580,2 \pm 0,2$	$595,2 \pm 0,2$	$610,7 \pm 0,2$	$626,9 \pm 0,2$

$t = 30^\circ\text{C}$

pH	9,46	10,01	10,52	10,90	11,38	11,84
$-E'_S$	$556,5 \pm 0,1$	$572,9 \pm 0,1$	$588,0 \pm 0,2$	$599,5 \pm 0,2$	$613,9 \pm 0,2$	$627,8 \pm 0,1$

$t = 35^\circ\text{C}$

pH	9,26	9,72	10,24	10,76	11,22	11,73
$-E'_S$	$559,4 \pm 0,1$	$573,3 \pm 0,1$	$589,1 \pm 0,1$	$604,9 \pm 0,1$	$618,9 \pm 0,1$	$634,4 \pm 0,1$

$t = 40^\circ\text{C}$

pH	9,31	9,64	10,02	10,56	11,02	11,56
$-E'_S$	$569,5 \pm 0,1$	$579,6 \pm 0,1$	$591,3 \pm 0,1$	$608,0 \pm 0,1$	$622,1 \pm 0,1$	$639,0 \pm 0,1$

$t = 45^\circ\text{C}$

pH	9,28	9,58	10,10	10,62	11,04	11,49
$-E'_S$	$577,1 \pm 0,1$	$586,7 \pm 0,1$	$602,9 \pm 0,1$	$619,2 \pm 0,1$	$632,5 \pm 0,1$	$646,7 \pm 0,1$

$C = 1,0$ моль/л
 $t = 20^{\circ}\text{C}$

pH	9,56	10,22	10,74	11,22	11,68	12,12
$-E'_S$	$543,9 \pm 0,2$	$563,2 \pm 0,2$	$578,2 \pm 0,2$	$592,0 \pm 0,1$	$605,7 \pm 0,1$	$618,4 \pm 0,1$

$t = 25^{\circ}\text{C}$

pH	9,46	9,96	10,44	11,02	11,50	12,12
$-E'_S$	$548,7 \pm 0,2$	$563,4 \pm 0,2$	$577,5 \pm 0,2$	$594,6 \pm 0,2$	$608,7 \pm 0,2$	$627,0 \pm 0,1$

$t = 30^{\circ}\text{C}$

pH	9,32	9,86	10,38	10,82	11,28	11,86
$-E'_S$	$551,9 \pm 0,1$	$568,0 \pm 0,1$	$583,4 \pm 0,1$	$596,8 \pm 0,1$	$610,0 \pm 0,2$	$627,8 \pm 0,1$

$t = 35^{\circ}\text{C}$

pH	9,32	9,78	10,32	10,81	11,24	11,74
$-E'_S$	$560,7 \pm 0,1$	$574,8 \pm 0,2$	$591,3 \pm 0,2$	$606,2 \pm 0,2$	$619,1 \pm 0,2$	$634,3 \pm 0,2$

$t = 40^{\circ}\text{C}$

pH	9,27	9,61	10,08	10,60	11,04	11,58
$-E'_S$	$568,1 \pm 0,1$	$578,3 \pm 0,1$	$592,8 \pm 0,1$	$608,8 \pm 0,1$	$622,4 \pm 0,1$	$639,2 \pm 0,1$

$t = 45^{\circ}\text{C}$

pH	9,32	9,56	10,02	10,56	11,04	11,51
$-E'_S$	$578,3 \pm 0,1$	$585,7 \pm 0,1$	$600,3 \pm 0,1$	$617,3 \pm 0,1$	$632,3 \pm 0,1$	$647,2 \pm 0,1$

$C = 2,0$ моль/л
 $t = 20^\circ\text{C}$

pH	9,52	10,14	10,68	11,16	11,72	12,14
$-E'_s$	$544,1 \pm 0,2$	$562,1 \pm 0,2$	$577,9 \pm 0,2$	$591,8 \pm 0,2$	$608,3 \pm 0,2$	$620,7 \pm 0,2$

$t = 25^\circ\text{C}$

pH	9,52	10,02	10,56	11,04	11,52	12,06
$-E'_s$	$550,9 \pm 0,2$	$565,9 \pm 0,2$	$581,7 \pm 0,2$	$593,0 \pm 0,2$	$610,2 \pm 0,2$	$626,2 \pm 0,2$

$t = 30^\circ\text{C}$

pH	9,34	9,63	10,14	10,62	11,21	11,83
$-E'_s$	$552,6 \pm 0,2$	$561,2 \pm 0,2$	$576,4 \pm 0,2$	$590,8 \pm 0,2$	$608,4 \pm 0,2$	$627,1 \pm 0,2$

$t = 35^\circ\text{C}$

pH	9,32	9,84	10,34	10,82	11,28	11,83
$-E'_s$	$560,5 \pm 0,2$	$576,1 \pm 0,2$	$591,7 \pm 0,2$	$606,3 \pm 0,2$	$620,1 \pm 0,2$	$636,7 \pm 0,2$

$t = 40^\circ\text{C}$

pH	9,35	9,71	10,12	10,68	11,14	11,72
$-E'_s$	$569,7 \pm 0,1$	$580,8 \pm 0,1$	$593,4 \pm 0,1$	$610,7 \pm 0,1$	$624,9 \pm 0,1$	$642,6 \pm 0,1$

$t = 45^\circ\text{C}$

pH	9,28	9,62	10,08	10,60	11,12	11,65
$-E'_s$	$517,0 \pm 0,1$	$587,8 \pm 0,1$	$602,4 \pm 0,1$	$618,7 \pm 0,1$	$634,8 \pm 0,1$	$694,1 \pm 0,1$

Таблица II.31

E'_S мв в цепи V в растворах с $pH=1\div 4,5$ и концентрациях перхлората натрия $C=1,0\div 4,5$ моль/л при температуре $25^\circ C$ (потенциалы ССЭ приведены относительно нормального водородного электрода)

$C = 1,19$ моль/л

pH	1,37	1,98	2,64	3,21	3,75	4,32
$-E'_S$	$140,2\pm 0,2$	$176,3\pm 0,2$	$215,4\pm 0,2$	$249,2\pm 0,1$	$281,1\pm 0,1$	$314,8\pm 0,1$

$C = 2,38$ моль/л

pH	1,27	1,86	2,43	3,08	3,76	4,43
$-E'_S$	$133,3\pm 0,2$	$168,4\pm 0,2$	$202,1\pm 0,2$	$240,6\pm 0,2$	$280,9\pm 0,1$	$320,4\pm 0,1$

$C = 3,52$ моль/л

pH	1,18	1,79	2,41	3,06	3,74	4,42
$-E'_S$	$127,8\pm 0,2$	$163,8\pm 0,2$	$200,6\pm 0,2$	$239,2\pm 0,2$	$279,4\pm 0,2$	$319,4\pm 0,2$

$C = 4,45$ моль/л

pH	1,17	1,83	2,52	3,09	3,71	4,46
$-E'_S$	$127,1\pm 0,2$	$166,2\pm 0,2$	$207,0\pm 0,2$	$240,8\pm 0,2$	$277,5\pm 0,2$	$322,0\pm 0,2$

Таблица II.32

E'_S мв в цепи VI в растворах хлорной кислоты с $pH=1,19\div 4,45$ моль/л и концентрацией серы $C=10^{-6}\div 10^{-2}$ моль/л при температуре $25^\circ C$ (потенциалы ССЭ приведены относительно нормального водородного электрода)

C_{HClO_4}	1,19	2,38	3,52	4,45
$-E'_S$	56,7	27,7	5,4	13,7
pH	-0,01	-0,45	-0,78	-1,05
γ_{+HClO_4}	0,858	1,186	1,726	2,530

Константа диссоциации гидросульфид-иона K_2 была определена из зависимости $E = F(\text{pH})$ (рис. 18) при $\text{pH} \geq 13$. Для этого уравнение удобнее записать следующим образом:

$$E'_1 = E_S + \eta \lg C_S = E_S^0 + \eta \lg H_S. \quad (\text{II.43})$$

Величины $\text{p}K_1$ и $\text{p}K_2$ сероводорода по литературным данным [58, 59] составляют соответственно 7,00 и 12,5—17,0, что позволяет выделить область pH , где $C_S = C_{\text{HS}}$ ($\text{pH} = 9 \div 11$) и $H_S = \frac{a_{\text{H}}}{f_{\text{HS}}K_2}$. Следовательно, учитывая II.33,

$$\frac{E'_1}{\eta} = \frac{E_S^0}{\eta} - \text{pH} + \text{p}K_2 - \lg f_{\text{HS}}. \quad (\text{II.44})$$

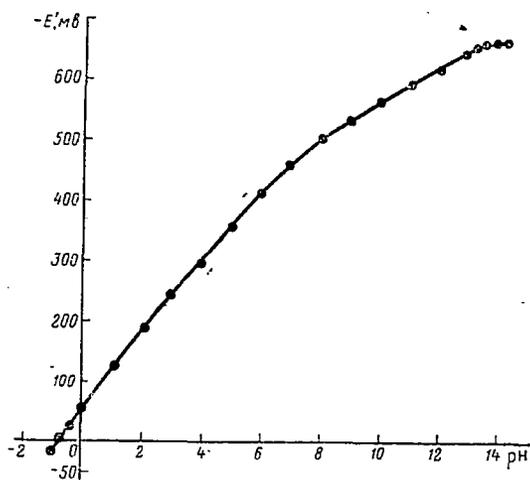


Рис. 18. Зависимость E' сульфидсеребряного электрода от pH раствора при 25°C .

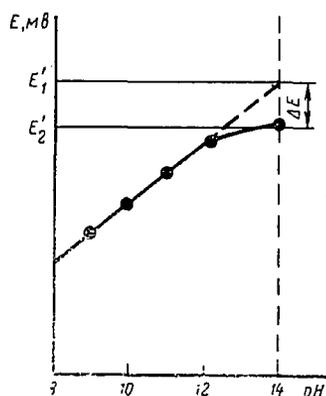


Рис. 19. Схема расчета $\Delta E'$.

Уравнение (II.44) позволяет найти сумму $\frac{E_S^0}{\eta} + \text{p}K_2$. Для определения каждого из слагаемых было использовано отклонение потенциала ССЭ от формулы (II.35) в области $\text{pH} \geq 13$, где $C_{\text{S}^{2-}} > C_{\text{HS}^-}$. В этой области величин pH

$$\frac{E'_2}{\eta} = \frac{E_S^0}{\eta} + \lg \left(\frac{1}{f_S} + \frac{a_{\text{H}}}{K_2 f_{\text{HS}}} \right). \quad (\text{II.45})$$

Сравнивая уравнения (II.44) и (II.45) при различных pH , графически (рис. 19) получим

$$\Delta E' = E'_1 - E'_2 = \eta \lg \left(1 + \frac{K_2 f_{\text{HS}}}{a_{\text{H}} f_S} \right). \quad (\text{II.46})$$

Откуда

$$pK_2 = pH - \lg \left(10^{\frac{\Delta E'}{7}} - 1 \right) + \lg \frac{f_{HS}}{f_S} \quad (II.47)$$

Уравнение (II.47) позволяет рассчитать концентрационные (без учета $\lg \frac{f_{HS}}{f_S}$) pK_2' и после электрсполяции на нулевую ионную силу — термодинамическую pK_2 . Полученные данные приведены в табл. II.33, экстраполяция показана на рис. 20.

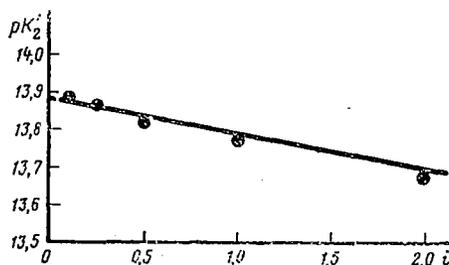


Рис. 20. Экстраполяция pK_2' на нулевую ионную силу i при $25^\circ C$.

Таблица II.33
Значение pK_2 при различных температурах

$t^\circ C$	20	25	30	35	40	45
pK_2	$14,03 \pm 0,03$	$13,88 \pm 0,03$	$13,72 \pm 0,03$	$13,56 \pm 0,03$	$13,41 \pm 0,03$	$13,29 \pm 0,03$

Обработка методом наименьших квадратов температурной зависимости pK_2 с использованием уравнения Харнеда-Оуэна приводит к уравнению

$$pK_2 = \frac{4335}{T} + 0.01629 T - 5,53. \quad (II.48)$$

Константа диссоциации частицы H_3S^+ , K_3 была определена аналогично K_2 .

При $25^\circ C$ $K_1 = 10^{-7}$; $K_2 = 10^{-13,88}$. Следовательно, при $pH = 1 \div 4$ можно считать, что

$$H_1 = \frac{a_H^2}{K_1 K_2} \cdot \frac{1}{f_{H_2S}} \quad (II.49)$$

В области $pH \leq 0$

$$H_2 = \frac{a_H^2}{K_1 K_2} \cdot \frac{1}{f_{H_2S}} + \frac{a_H^3}{K_1 K_2 K_3} \cdot \frac{1}{f_{H_3S}} \quad (II.50)$$

Учитывая формулы (II.49) и (II.50), уравнение (II.43) примет вид:

в области $4 \leq \text{pH} \leq 1$

$$E_1' = E_1 + \eta \lg C_S = E_S^0 + \eta \lg H_1; \quad (\text{II.51})$$

в области $\text{pH} \leq 0$

$$E_2' = E_2 + \eta \lg C_S = E_S^0 + \eta \lg H_2. \quad (\text{II.52})$$

При $\text{pH} = \text{const}$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \eta \lg \frac{H_2}{H_1}. \quad (\text{II.53})$$

Подставив в формулу (II.53) значение H_1 и H_2 из формул (II.49) и (II.50), получим

$$\Delta E = \eta \lg \left(1 + \frac{a_H}{K_3} \cdot \frac{f_{H_2S}}{f_{H_3S}} \right). \quad (\text{II.54})$$

Отсюда

$$\text{p}K_3 = \text{pH} + \lg \left(10^{\frac{\Delta E}{\eta}} - 1 \right) + \lg \frac{f_{H_2S}}{f_{H_3S}}. \quad (\text{II.55})$$

Так как f_{H_2S} и f_{H_3S} неизвестны, то, определив концентрационные значения $\text{p}K_3' = \text{pH} + \lg \left(10^{\frac{\Delta E}{\eta}} - 1 \right)$ при различных ионных силах, после экстраполяции их на нулевую ионную силу определяем $\text{p}K_3$. Значения E_1' при различных ионных силах и pH растворов приведены в табл. II.31, а значения E_2' в табл. II.32.

Таблица II.34

Значение ΔE мв и $\text{p}K_3$ при температуре 25°C и различных ионных силах

i	1,19	2,38	3,52	4,45
ΔE	$1,8 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,2$	$9,4 \pm 0,2$
$\text{p}K_3$	$-0,85 \pm 0,04$	$-0,90 \pm 0,03$	$-0,97 \pm 0,02$	$-1,01 \pm 0,02$

Экстраполяция $\text{p}K_3'$ на $i=0$ дает значение $\text{p}K_3 = -0,79 \pm 0,05$ (рис. 21). Отсюда константа протонизации

$$K_{\text{пр}} = \frac{1}{K_3} = 0,162 \pm 0,002,$$

что близко совпадает с данными работы [53], полученными методом изучения растворимости $\text{H}_2\text{S} = 0,154$.

Величины рН рассчитывались из средних коэффициентов активности кислоты данной концентрации.

Стандартный потенциал E_S^0 был определен с использованием найденных $\text{p}K_2$ и уравнения II.44

$$E_S^{01} = E_S^0 - \eta \lg f_{\text{HS}} = E_1' - \eta \text{p}K_2 + \eta \text{pH}. \quad (\text{II.56})$$

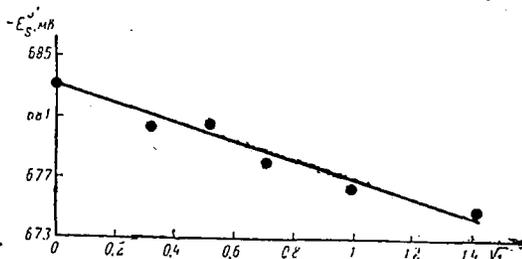
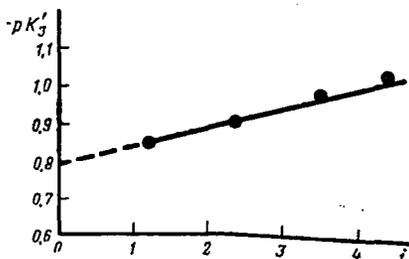


Рис. 21. Экстраполяция $\text{p}K_3'$ на нулевую ионную силу i при 25°C .

Рис. 22. Экстраполяция $E_S^{0'}$ на нулевую ионную силу i при 25°C .

Экстраполяция $E_S^{0'}$ на нулевую ионную силу дает E_S^0 . Пример экстраполяции приведен на рис. 22. Величины, необходимые для расчета $E_S^{0'}$ и величины E_S^0 при различных температурах, приведены в табл. II.35.

Обработка методом наименьших квадратов дает температурную зависимость E_S^0 .

$$E_{S,T}^0 = -652,7 + 0,8692T - 3,252 \cdot 10^{-3} T^2. \quad (\text{II.57})$$

Откуда

$$\frac{dE_S^0}{dT} = 0,8692 - 6,504 \cdot 10^{-3} T. \quad (\text{II.58})$$

Представляло интерес рассчитать стандартные потенциалы E_{HS}^0 и $E_{\text{H}_2\text{S}}^0$ из цепи ССЭ — водородный электрод, которые однозначно связаны с активностью гидросульфид-ионов и молекул сероводорода.

Можно показать, что

$$E_{\text{HS}} = E_{\text{HS}}^0 - \eta \lg C_{\text{HS}} - \eta \lg f_{\text{HS}}, \quad (\text{II.59})$$

где

$$E_{\text{HS}}^0 = E_S^0 + \eta \text{p}K_2.$$

Аналогично

$$E_{\text{H}_2\text{S}} = E_{\text{H}_2\text{S}}^0 - \eta \lg C_{\text{H}_2\text{S}} - \eta \lg f_{\text{H}_2\text{S}}, \quad (\text{II.60})$$

Таблица 11.35

Данные для расчета pK_2 и E_s^0 сульфидсеребряного электрода (потенциалы ССЭ приведены относительно нормального водородного электрода)

m NaOH, моль/кг	pH	pK_2'	pK_2	E_1' , мВ	E_s^0 , мВ	E_2' , мВ	H_s
20°C							
0,10	13,05	14,05	—	644,4	—	646,2	11,710
0,25	13,42	14,01	—	657,7	—	654,8	5,938
0,50	13,70	13,97	$14,03 \pm 0,03$	665,7	677,3	660,3	3,839
1,00	13,99	13,93	—	672,7	—	663,1	3,075
2,00	14,30	13,82	—	683,7	—	665,2	2,465
25°C							
0,10	12,88	13,89	—	651,2	—	650,0	12,63
0,25	13,25	13,87	—	661,7	—	658,9	6,320
0,50	13,54	13,83	—	669,7	—	664,4	4,120
1,00	13,83	13,78	$13,88 \pm 0,03$	677,7	682,6	668,0	3,113
2,00	14,14	13,69	—	687,7	—	670,5	2,523
30°C							
0,10	12,72	13,74	—	655,5	—	654,3	13,39
0,25	13,08	13,70	—	665,8	—	663,0	6,918
0,50	13,37	13,67	$13,72 \pm 0,03$	674,0	688,0	668,7	4,536
1,00	13,66	13,62	—	682,1	—	672,5	3,336
2,00	13,97	13,54	—	691,7	—	674,7	2,797
35°C							
0,10	12,56	13,54	—	661,3	—	660,0	13,80
0,25	12,93	13,52	—	671,8	—	668,8	6,805
0,50	13,22	13,50	$13,56 \pm 0,03$	679,9	693,6	674,3	4,492
1,00	13,51	13,48	—	688,3	—	678,7	3,222
2,00	13,82	13,41	—	697,8	—	681,0	2,589
40°C							
0,10	12,42	13,41	—	667,3	—	665,9	12,77
0,25	12,78	13,38	—	677,2	—	674,2	6,898
0,50	13,07	13,37	$13,41 \pm 0,03$	685,7	699,3	680,2	4,418
1,00	13,36	13,34	—	703,5	—	686,5	3,258
2,00	13,68	13,29	—	—	—	—	2,530
45°C							
0,10	12,28	13,28	—	673,0	—	671,7	12,64
0,25	12,63	13,27	—	683,1	—	680,4	6,787
0,50	12,93	13,24	—	700,8	705,3	686,3	4,346
1,00	13,22	13,23	$13,29 \pm 0,03$	711,0	—	691,4	2,993
2,00	13,54	13,15	—	—	—	694,0	2,335

где

$$E_{\text{H}_2\text{S}}^0 = E_{\text{S}}^0 + \eta(pK_1 + pK_2).$$

Концентрационные $E_{\text{HS}}^{0'}$ и $E_{\text{H}_2\text{S}}^{0'}$ приведены в табл. II.36 и II.37 при различных температурах. На рис. 23 и 24 показана экстраполяция $E_{\text{HS}}^{0'}$ и $E_{\text{H}_2\text{S}}^{0'}$ на нулевую ионную силу.

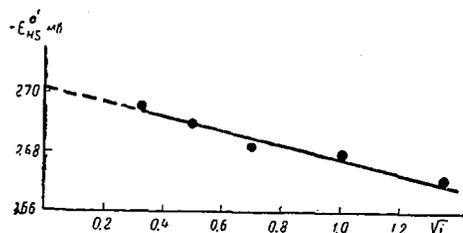


Рис. 23. Экстраполяция $E_{\text{HS}}^{0'}$ на нулевую ионную силу при 25°C.

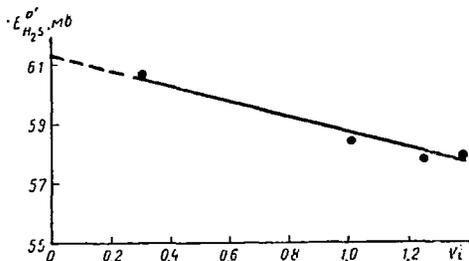


Рис. 24. Экстраполяция $E_{\text{H}_2\text{S}}^{0'}$ на нулевую ионную силу при 25°C.

Таблица II.36

$E_{\text{HS}}^{0'}$, мВ при различных температурах и ионных силах раствора (потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода)

t°, C	i					
	0	0,1	0,25	0,50	1,0	2,0
20	-268,0	-267,2	-266,4	-266,2	-256,6	-256,7
25	-271,1	-270,2	-269,4	-268,9	-268,2	-269,2
30	-274,7	-273,7	-272,6	-271,9	-271,4	-272,1
35	-278,5	-277,4	-277,1	-276,2	-275,9	-276,0
40	-282,8	-281,9	-281,0	-280,2	-278,8	-279,4
45	-286,5	-286,0	-285,1	-284,4	-284,1	-284,1

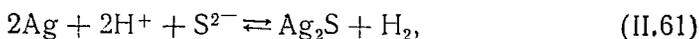
Таблица II.37

$E_{\text{H}_2\text{S}}^{0'}$, мВ, при различных ионных силах и температуре 25°C (потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода)

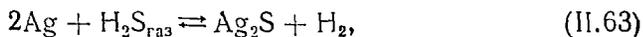
i	0	0,1	1,19	2,38	3,52	4,45
$E_{\text{H}_2\text{S}}^{0'}$	-61,3	-61,0	-59,0	-58,3	-58,0	-58,1

Термодинамика частиц сульфидной серы и реакций с их участием

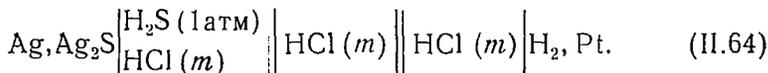
Полученные нами результаты относятся к реакциям



В литературе имеются данные для реакции



проведенной в гальванической цепи



Достаточно надежно определена также константа равновесия реакции



Из термодинамических характеристик указанных четырех реакций (при различных температурах) могут быть рассчитаны с привлечением табличных значений термодинамических характеристик других частиц: термодинамические характеристики частиц сульфидной серы, термодинамические характеристики гидратации сульфид-иона и молекул сероводорода.

Термодинамика реакций с участием сульфидной серы

Свободная энтальпия ΔZ^0 реакций (II.61) и (II.62) была представлена как функция температуры в виде квадратичной зависимости

$$\Delta Z^0 = A + BT + CT^2. \quad (\text{II.66})$$

Аналогичный вид зависимости был принят для энтальпии ΔH^0 , изменения энтропии ΔS^0 реакций (II.61) и (II.62). Величины ρK_1 и ρK_2 были выражены уравнениями типа

$$\rho K = A + BT + \frac{C'}{T}.$$

Для реакций (II.61) и (II.62), исследованных нами, расчет постоянных уравнений производили из выражений $E_T^0 = F(T)$ и $\rho K_2 = F_1(T)$. Для реакций II.63 и II.65 мы воспользовались электрохимическими данными, усреднив в общем близкие значения (табл. II.38) [62, 63, 64]. Температурная зависимость ρK_1 была взята из работы [65]

$$\rho K_1 = \frac{5651}{T} + 0,4942T - 26,71. \quad (\text{II.67})$$

Таблица II.38

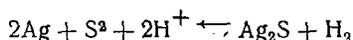
Стандартный потенциал (E_T^0) и температурный коэффициент ($\frac{dE_T^0}{dT}$) цепи II.64 при различных температурах

T°K	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
E_T^0 , мв	36,81	33,34	35,84	35,32	34,76	34,18
$\frac{dE_T^0}{dT}$, мв/град	-0,0910	-0,0967	-0,1024	-0,1080	-0,1137	-0,1193

В табл. II.39—II.43 приведены постоянные уравнений для расчета термодинамических характеристик реакций [(II.61), (II.62) и др.], а также численные значения при стандартной температуре.

Таблица II.39

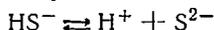
Постоянные уравнения II.67a термодинамических характеристик П реакций



П	A	B	C	При 298,15°K
E^0 , в	0,65266	$-0,86917 \cdot 10^{-3}$	$3,252 \cdot 10^{-6}$	0,6826
$\frac{dE^0}{dT}$, в/град	$-0,86917 \cdot 10^{-3}$	$6,504 \cdot 10^{-6}$	—	$1,07 \cdot 10^{-3}$
ΔZ^0 , кал	-30104	40,08	0,149995	-31,48 ккал/моль
ΔH^0 , кал	-30104	—	0,149995	-16,77 ккал/моль
ΔS_p^0 , э. е.	-40, 0,89	0,29999	—	49,35 э. е.
ΔC_p , е. т.	—	0,29999	—	89,44 е. т.

Таблица II.40

Постоянные уравнения II.67a термодинамических характеристик П реакций



П	A	B	C	C'	При 298,15°K
pK_a	-5,53	0,01629	—	4335	13,88
ΔZ^0 , кал	19837	-25,3053	0,074543	—	18,92 ккал/моль
ΔH^0 , кал	19837	—	-0,074543	—	13,21 ккал/моль
ΔS_p^0 , э. е.	25,3053	-0,149086	—	—	-19,15 э. е.
ΔC_p , е. т.	—	-0,149086	—	—	-44,45 е. т.

В табл. II.43 приведены аналогичные данные для реакции

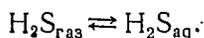


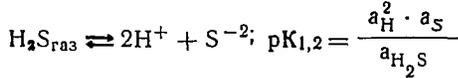
Таблица II.41

Постоянные уравнения II.67a термодинамических характеристик П реакций
 $\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2$

П	А	В	С	При 298,15°К
$E^0_{\text{в}}$	$14,86 \cdot 10^{-3}$	$0,2408 \cdot 10^{-3}$	$-0,556 \cdot 10^{-6}$	$36,34 \cdot 10^{-3}$
$\frac{dE^0}{dT}$, в/град	$0,2408 \cdot 10^{-3}$	$-1,132 \cdot 10^{-6}$	—	$-0,0967 \cdot 10^{-3}$
ΔZ^0 , кал	-685,40	-11,1066	0,026106	-1,68 ккал/моль
ΔH^0 , кал	-685,40	—	-0,026106	-3,00 ккал/моль
ΔS^0 э. е.	11,11	-0,0522	—	-4,45 э. е.
ΔC^0_p , е. т.	—	-0,0522	—	-15,56 е. т.

Таблица II.42

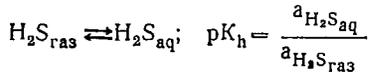
Постоянные уравнения II.67a термодинамических характеристик П реакций



П	А	В	С	При 298,15°К
$E^0_{\text{в}}$	-0,6378	$1,10997 \cdot 10^{-3}$	$-3,818 \cdot 10^{-6}$	-0,6463
$\frac{dE^0}{dT}$, в/град	$1,10997 \cdot 10^{-3}$	$-7,636 \cdot 10^{-6}$	—	$-1,1667 \cdot 10^{-3}$
ΔZ^0 , кал	29417,89	-51,1963	0,176101	29,81 ккал/моль
ΔH^0 , кал	29417,89	—	-0,176101	13,76 ккал/моль
ΔS^0 , э. е.	51,1963	-0,352203	—	-53,80 э. е.
ΔC^0_p , е. т.	—	-0,3522	—	-105,11 е. т.
$pK_{1,2}$	-8,313	0,03383	—	21,84

Таблица II.43

Постоянные уравнения II.67a термодинамических характеристик П. реакций



П	А	В	С	С'	При 298°К
pK_h	23,93	-0,03189	—	-4004	0,99
ΔH^0_1 , кал	-18322,30	—	0,145883	—	-5,35 ккал/моль
ΔZ^0 , кал	-18322,30	109,48	-0,145883	—	1,35 ккал/моль
ΔS^0 , э. е.	-109,48	0,29177	—	—	-22,51
ΔC^0_p , е. т.	—	0,29177	—	—	86,99

$$pK_{h_{\text{max}}} = 1,35 \text{ при } 354^\circ\text{К.}$$

Значения параметров определяют из уравнения

$$П = A + BT + CT^2 + \frac{C'}{T}. \quad (II.67a)$$

Термодинамика частиц сульфидной серы. Из термодинамических характеристик реакций с участием различных форм сульфидной серы были рассчитаны термодинамические характеристики образования частиц в водных растворах, их энтропии и теплоемкости, с использованием таблиц стандартных термодинамических величин [66]. Были также использованы величины энтропий и теплоемкостей иона водорода при различных температурах, рассчитанные Г. А. Крестовым и М. Г. Кобениным [67].

Термодинамика сульфид-ионов была рассчитана из данных для реакции (II.61), гидросульфид-ионов — из реакции (II.62). Для расчетов с участием молекул сероводорода были использованы термодинамические данные для реакций (II,63) и (II,65).

В табл. II.44 приведены параметры уравнений стандартных термодинамических характеристик ионов сульфида и гидросульфида.

Таблица II.44

Постоянные уравнения II.67a термодинамических характеристик П. ионов в водных растворах

П	S ²⁻ -ион			
	A	B	C	при 298,15°K
ΔZ ⁰ , кал	12659,95	19,756	0,03859	21,98 ккал/моль
ΔH ⁰ , кал	5267,19	120,355	—0,35975	9,17 ккал
S ⁰ , э. е.	— 99,28	0,75998	—0,0014784	— 4,11 э. е.
C _p ⁰ , е. т.	—828,185	5,62118	—0,0099284	— 34,61 е. т.

П	HS ⁻ -ион			
	A	B	C	при 298,15°K
ΔZ ⁰ , кал	—3224,28	18,34	0,009221	3,06 ккал
ΔH ⁰ , кал	—7985,45	75,142	—0,20765	— 4,04 ккал
S ⁰ , э. е.	— 29,11	0,343918	—0,0006572	15,01 э. е.
C _p ⁰ , е. т.	— 439,90	3,0119	—0,0052786	—11,10 е. т.

В табл. II.45 приведено сопоставление полученных стандартных величин с литературными.

Таблица II.45

Сравнение термодинамических характеристик сульфид- и гидросульфид-ионов при температуре 25° С, полученных авторами, с данными из литературных источников

Ион	ΔZ^0 , ккал/моль	ΔH^0 , ккал/моль	S^0 , э. е.	Литературный источник
HS ⁻	— 3,06	— 4,04	15,01	Авторы [69] [66] [68]
	— 3,01	— 4,22	14,6	
	— 3,00	— 4,10	15,0	
	— 2,88	— 4,2	15,0	
S ²⁻	21,98	9,17	— 4,11	Авторы [66] [68] [66] [69]
	22,1	8,56	— 3,5	
	20,5	7,9	— 4,0	
	20,6	7,8	— 4,0	
	20,0	10,0	— 6,4	

Термодинамика гидратации сульфид-ионов и молекул сероводорода. Методом, предложенным в работе [68], были рассчитаны термодинамические характеристики гидратации сульфид-ионов, а из данных для реакций (II.63) и (II.65) — молекул сероводорода.

Расчетные уравнения имеют вид:

$$\Delta H_h^i = -\Delta H_{aq}^i + \Delta H_{газ}^i - 102,5 \text{ п, ккал/г·ион}; \quad (\text{II.68})$$

$$\Delta Z_h^i = \Delta H_h^i - TS_h^i, \text{ ккал/г·ион}; \quad (\text{II.69})$$

$$\Delta S_h^i = S_{aq}^0 - S_{газ}^0 + 6,35, \text{ э. е.}, \quad (\text{II.70})$$

где ΔH_h^i — изменение энтальпии образования гидратированного иона; ΔH_{aq}^i и $\Delta H_{газ}^i$ — изменение энтальпии образования иона соответственно в водном растворе и в газообразном состоянии; ΔZ_h^i — изменение изобарного потенциала при гидратации иона; ΔS_h^i — химическая энтропия гидратации.

Результаты расчета приведены в табл. II.46 и II.47

Таблица II.46

Термодинамические характеристики гидратации HS⁻ и S²⁻ ионов при температуре 25° С

Ион	ΔH_h^0 , ккал/г·ион	ΔZ_h^0 , ккал/г·ион	ΔS_h^0 , э. е.	Литературный источник
HS ⁻	— 82,1	—	—	Авторы [68]
	— 82,0	—	—	
S ²⁻	—321,2	—311	—34,13	Авторы [68]
	—320	—309	—36,4	

Таблица 11.47

Параметры уравнения П.67а для определения термодинамических характеристик П гидратированного сероводорода .

П	А	В	С	При 298,15°К
$\Delta H^{\circ}_{H_2S, aq}$	-21080,93	- 9,41761	0,154286	-10,17 ккал/моль
$\Delta Z^{\circ}_{H_2S, aq}$	- 25128	- 112,16	- 0,167	- 6,54 ккал/моль
$S^{\circ}_{H_2S, aq}$	- 38,26	0,1193	0,00033	26,64 э. е.
$C^{\circ}_{H_2S, aq}$	7,02	0,2945	-	95,11 е. т.

Выводы

1. Исследована в широкой области рН (от 1 до 14,14) электродная функция сульфид-серебряного электрода (ССЭ) в буферных растворах с ионной силой 0,1—2,0, концентрациях сульфидной серы 10^{-6} — 10^{-2} моль/л при температуре 20—45° С.

2. Методом рS-метрии определена вторая константа диссоциации сероводорода, что позволило рассчитать стандартный потенциал сульфид-серебряного электрода при различных температурах

3. Рассчитаны термодинамические характеристики реакций с участием различных форм сульфидной серы и с использованием имеющихся и обработанных литературных данных, термодинамические характеристики образования этих форм, их энтропии и теплоемкости при различных температурах.

4. Рассчитаны термодинамические характеристики гидратации сульфид-ионов и молекул сероводорода.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СУЛЬФИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ рS-МЕТРИИ. РАСЧЕТЫ ПРОИЗВЕДЕНИЙ РАСТВОРИМОСТИ И КОНСТАНТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Для расчета флотационных равновесий с участием сульфидов тяжелых металлов необходимы данные о термодинамических и концентрационных величинах произведений растворимости (см. главу I). Их определению посвящено много исследований. Однако, не везде строго проведено различие между термодинамической, выраженной через активности, и концентрационными величинами. Это обстоятельство, а также методические трудности, связанные с малой растворимостью сульфидов, их окисляемостью, способностью к образованию коллоидов, старением осадков и т. д. привели к тому, что имеющиеся величины произведений растворимости варьируют в довольно широких пределах.

Особенно малоизученной является щелочная область, где тяжелые металлы образуют различные комплексные ионы, константы

образования которых, в свою очередь, требуют определения в данных электролитных растворах. Если для слабых кислот и оснований определение констант диссоциации в солевом растворе может быть выполнено сравнительно просто, например методом Розенталя и Двайера (см. главу I), то в случае комплексных ионов требуются особые условия стандартизации, что не всегда удается.

Прямые определения растворимости сульфидов в щелочных растворах приводят к выводу об образовании комплексных ионов и молекул с участием гидросульфид-ионов (если они имеются в избытке в растворе). Получить осадок сульфида в чистом виде и определить его растворимость в данном буферном щелочном растворе — задача методически чрезвычайно трудная. Поэтому пользуются косвенными методами, например потенциометрическим. Общим для косвенных методов является использование каких-либо констант равновесия для определения растворимости сульфидов, так как измеряемой величиной является активность обычно металла, реже — сульфид-иона. В последнем случае нет надежных значений константы диссоциации гидросульфид-иона (второй константы диссоциации сероводорода), тем более в солевых растворах. По литературным данным значения pK_2 колеблются в пределах от 12 [83] до 17 [59].

Авторами предложен способ потенциометрического определения растворимости труднорастворимых солей с гидролизующимися ионами в буферных растворах с постоянной концентрацией комплексообразующих ионов, основанный на использовании электродов, обратимых к сульфид-ионам [70]. Было показано, что при постоянном рН раствора и достаточно большой концентрации (емкости) комплексообразующего фона, обеспечивающего постоянную избыточную концентрацию лигандов, растворимость сульфидов может быть определена непосредственно из величин э. д. с. цепи, составленной из двух сульфидных электродов в растворах с избыточной концентрацией сульфид-ионов и ионов металла. Соблюдается достаточная буферность по отношению как к сульфид-ионам, так и ионам металла в отличие от прямых определений растворимости сульфидов в данной среде, не содержащей избытка одноименных ионов. Растворимость определяется непосредственно из э. д. с. без использования каких-либо констант равновесия.

Указанный метод был использован нами для расчета произведений растворимости сульфидов серебра и меди (II), главным образом с целью проверки метода.

В данной работе поставлена иная задача: использование величин растворимости сульфидов для расчета различных констант равновесия в щелочных средах, в частности констант образования комплексных соединений.

Сущность метода

Условия и обозначения. Сульфид состава B_rA_q находится в среде с постоянным и устойчивым рН, с достаточно большой концен-

трацией комплексобразующего фона. При этом предполагается образование одноядерных комплексов. Температура и ионная сила раствора постоянны.

Обозначим:

$H = \frac{C_A}{a_A}$ — функция гидролиза аниона A^{p-} [см. (I.43)];

$\Phi = \frac{C_B}{a_B}$ — закомплексованность катиона B^{q+} [см. (I.42)];

$L = a_B^p a_A^q$ — произведение растворимости осадка $B_p A_q$;

S — растворимость осадка $B_p A_q$ в моль/л в среде с данными H и Φ ;

C_A и C_B — брутто-концентрации аниона и катиона в растворе;

a_A и a_B — активность аниона и катиона в растворе.

Расчеты растворимости. Комбинируя выражения для L , Φ и H , получим

$$C_B^p C_A^q = L \Phi^p H^q. \quad (\text{II.71})$$

Учитывая, что $S = \frac{1}{q} C_A$ при избытке B или $S = \frac{1}{p} C_B$ при избытке A или $S = \frac{1}{p} C_B = \frac{1}{q} C_A$, при стехиометрических соотношениях компонентов, можно записать:

$$S^{(p+q)} = \frac{1}{p^p q^q} L \Phi^p H^q \quad (\text{II.72})$$

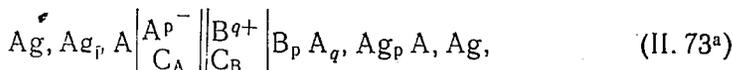
или

$$S = \left(\frac{1}{p^p q^q} L \Phi^p H^q \right)^{\frac{1}{p+q}}. \quad (\text{II.73})$$

Из приведенных выражений следует, что для расчета растворимости необходимо знать L , Φ и H . Очевидно, все ошибки, связанные с определением этих величин, скажутся и на величинах S .

Определение растворимости потенциометрическим методом.

Общий случай. Осадок $B_p A_q$. По предлагаемому методу производится измерение э. д. с. цепи



состоящей из двух электродов второго рода $Ag, Ag_p A/A^{p-}$, обратимых к анионам A^{p-} и помещенных в растворы с избытком анионов A^{p-} и катионов B^{q+} . В растворах находится исследуемый осадок $B_p A_q$. Его растворимость должна быть выше растворимости

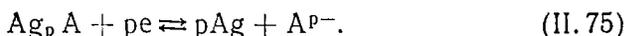
серебряной соли Ag_pA . Второй электрод формально может быть назван электродом третьего рода, так как его потенциал через произведение растворимости связан с активностью катионов B^{q+} . Э. д. с. данной концентрации цепи равна

$$E = \eta \lg \frac{a_{A,2}}{a_{A,1}}, \quad (II. 74)$$

где цифрой 2 обозначен электрод с меньшей активностью анионов A^{p-} (избыток катионов B^{q+}).

Коэффициент η предполагается постоянным и равным $\frac{2,303RT}{pF}$

где p — валентность аниона, совпадающая в рассматриваемом случае с числом электронов в потенциал-образующем процессе,



Подставляя величину $a_{A,1}$ для случая избытка анионов A^{p-} из выражения $a_A = \frac{C_A}{H}$, а величину $a_{A,2}$ (избыток ионов B^{q+})

из выражений $a_A = \frac{L^{1/q}}{a_B^{p/q}}$ и $a_B = \frac{C_B}{\Phi}$ получим

$$E = \eta \lg \frac{a_{A,2}}{a_{A,1}} = \eta \lg (L^{1/q} \Phi^{p/q} H) - \eta \lg C_A C_B^{p/q}. \quad (II. 76)$$

Согласно (I.73)

$$L^{1/q} \Phi^{p/q} H = r^{p/q} qS^{(p/q+1)} \quad (II. 77)$$

комбинируем формулы (II.76) и (II.77)

$$E = \eta \lg S^{(p/q+1)} + \eta \lg (r^{p/q} q) - \eta \lg C_A C_B^{p/q}. \quad (II. 78)$$

Откуда получаем уравнение (I.44)

$$\left(\frac{p}{q} + 1\right) \lg S = \frac{\Delta E}{\eta} - \lg (r^{p/q} q) + \lg C_A C_B^{p/q}.$$

Сульфиды B_2S , BS , B_2S_3 и BS_2 . Наиболее важные с точки зрения потенциометрического анализа сульфиды образованы металлами, имеющими валентность 1—4. Уравнения для расчета растворимости — частные случаи уравнения (I.44) — будут следующими: для сульфидов B_2S (Ag_2S , Cu_2S , Te_2S и др.)

$$3 \lg S = \frac{\Delta E}{\eta} - \lg 4 + \lg C_S C_B^2; \quad (II. 79)$$

для сульфидов BS (CuS , PbS , ZnS , MnS , CdS и др.)

$$2 \lg S = \frac{\Delta E}{\eta} + \lg C_S C_B; \quad (II. 80)$$

для сульфидов B_2S_3 (Bi_2S_3 и др.)

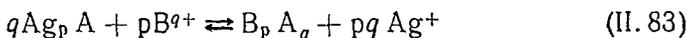
$$\frac{5}{2} \lg S = \frac{-\Delta E}{\eta} - 0,68 + \lg C_S C_B^{2/3}; \quad (II. 81)$$

для сульфидов BS_2 (SnS_2 и др.)

$$\frac{3}{2} \lg S = \frac{-\Delta E}{\eta} - 0,3 + \lg C_S C_B^{1/2}. \quad (II. 82)$$

Таким образом, определение растворимости сульфида требует измерения э. д. с. цепи I при известной электродной функции η (постоянство и целочисленность p) и заданных брутто-концентрациях сульфида C_A и катиона C_B .

Существенно, чтобы равновесие реакции



было сильно смещено влево, иначе говоря, чтобы константа равновесия данной реакции

$$K = \frac{a_{Ag^+}^{pq}}{a_{B^{q+}}}$$

была значительно меньше единицы. Это возможно, если

$$a_{Ag^+}^{pq} \ll a_{B^{q+}}$$

или

$$a_{Ag^+}^q \ll a_{B^{q+}}.$$

Практически, достаточно, чтобы было обеспечено условие

$$S_{Ag_p A} \ll S_{B_p A_q}.$$

В присутствии избытка катионов B^{q+} $S_{Ag_p A}$ определяется приблизительно уравнением (I.41), а $S_{B_p A_q} = \frac{1}{q} C_A$, или, учитывая,

$$\text{что } C_A = \frac{1}{C_B^{p/q}} L^{1/q} \Phi^{p/q} N,$$

$$S_{B_p A_q} = \frac{1}{q C_B^{p/q}} L^{1/q} \Phi^{p/q} N. \quad (II. 84)$$

В случае сульфидов выбор электрода Ag , Ag_2S обеспечивает возможность реализации цепи I для любых катионов в щелочной среде, где закомплексованность их намного больше, чем у серебра.

В кислых средах, очевидно, выбор сульфидного электрода требует предварительного расчета соответствующих равновесий.

Постановка задачи

Из величин растворимости возможен расчет величин, входящих в уравнение (II.84). При этом наиболее важными являются расчеты произведений растворимости и закомплексованности, для чего необходимо задаться определенными величинами функции гидролиза H . Расчет этих величин облегчается при использовании полученных данных о константах диссоциации сероводорода в щелочных средах (см. стр. 90).

Ниже приведены результаты исследования растворимости сульфидов в двух щелочных системах: аммиачной, для которой имеются надежные данные о составе и константах образования аммиачных комплексов и возможен точный расчет произведений растворимости с учетом особенности электролитного фона; растворов едкого натра (0,5—10 моль/л), для которых представляет интерес рассчитать константы образования гидроксокомплексов свинца и цинка, располагая данными о произведениях растворимости. Во втором случае была сделана попытка расчета температурной зависимости констант образования гидроксокомплексов из определенной растворимости сульфида свинца при различных температурах.

Исследование растворимости сульфидов серебра, меди (I), меди (II), цинка, кадмия, кобальта (II), никеля (II) в аммиачно-нитратных буферных растворах при температуре 25° С

Расчеты произведений растворимости

Методика исследований. К 0,005 М раствору сульфида натрия в аммиачном буфере, полученном смешением 2 М растворов аммиака и нитрата аммония в соотношениях от 10:1 до 1:15, прибавлялся 0,025 М раствор осаждаемых ионов металлов в том же буфере. В титруемый раствор был помещен сульфид-серебряный электрод из серебряной проволоки, сульфидизированной предварительно электрическим током 5 ма в течение 10 мин. Электрод приводился во вращение с помощью электродвигателя. Вращение электрода значительно ускоряло установление потенциала, что уменьшало возможные ошибки за счет изменения состава исследуемых растворов, содержащих сульфидную серу. Измерения производились в атмосфере азота и термостатирования ультратермостатом. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод, соединенный с исследуемым раствором сифоном, наполненным соответствующим буфером. Измерения потенциала производились на рН-метре ЛПИУ-01 в режиме нуль-гальванометра.

Из полученных кривых потенциометрического титрования получали по 8—10 значений э. д. с., соответствующих разности потенциалов сульфидного электрода в растворах с избытком ионов металла и сульфид-ионов при различных их брутто-концентрациях

от $3 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ М. Для расчета растворимости в каждом буфере использовались данные трех-четырех таких титрований.

Расчеты растворимости производились по уравнению (I.44).

Расчеты произведений растворимости производились из полученных величин растворимости и рассчитанных величин Н и В.

Расчет функции гидролиза Н производили в концентрационной форме

$$H = \frac{C_{NH^+}}{K_2} = \frac{K_{NH_4^+} C_{NH_4^+}}{K_2 C_{NH_3}}, \quad (II.85)$$

где $pK_{NH_4^+} = 9,245$ при $25^\circ C$ [71]. Полученное выражение не решали относительно Н (для этого необходимо было знать концентрационные K_2 в данной среде), а подставляли в окончательную расчетную формулу. При рН аммиачных буферных растворов 8—10 сульфидная сера полностью находится в форме гидросульфид-ионов, что приводит к простому выражению для Н.

При расчетах можно было бы использовать концентрационные величины $pK_{NH_4^+}$, например, приведенные в работе [71], $pK_{NH_4} = 9,129; 9,225; 9,329$ и $9,638$ при концентрациях нитрата аммония соответственно 0,5; 1; 2 и 5 моль/л. Однако (9,245) — термодинамическая величина не совпадает с ними. Все это не могло повлиять на величины произведений растворимости, получаемые экстраполяцией на нулевую концентрацию фона. Приведенный пример типичен для подобных расчетов: данные о коэффициентах активности и концентрационных константах равновесия отсутствуют и мало надежны, а расчет их по уравнениям теории растворов в случае концентрационных солевых растворов затруднителен, так как пребует знания эмпирических констант этих уравнений.

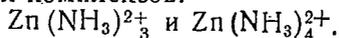
Так как в данном случае мы имеем дело с произведением нескольких констант равновесия, функция коэффициентов активности сложна и имеет различный вид в зависимости от применяемых для расчета констант — термодинамических и концентрационных.

Расчет закомплексованности F_M производили, исходя из состава и величин констант образования аминных комплексов в аммиачно-нитратных буферных смесях, исследованных Бьеррумом [72].

Предварительно из величин $pC_{NH_3} = -\lg C_{NH_3}$, использованных буферных систем от $-0,26$ до $0,90$ по диаграмме Бьеррума определяли состав (число комплексов) системы, после чего производили расчет констант образования и закомплексованность в среде с данной концентрацией нитрат-ионов и температуре $25^\circ C$. Данные Бьеррума приведены при $30^\circ C$, поэтому вводилась поправка.

В качестве примера приводим расчет закомплексованности ионов цинка.

По диаграмме Бьеррума при данных pC_{NH_3} следует учесть образование следующих комплексов:



Константы (ступенчатые) образования K_n связаны с концентрацией нитрата аммония и температурой выражением

$$\lg K_n = \lg K_n^0 + 0,095 C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 0,008 (30^\circ - t^\circ), \quad (\text{II.86})$$

где $\lg K_1^0 = 2,18$; $\lg K_2^0 = 2,25$; $\lg K_3^0 = 2,31$ и $\lg K_4^0 = 1,96$.

Учет температуры приводит к следующим уравнениям для общих констант образования β_n :

$$\lg \beta_3 = 6,86 + 0,290 C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}; \quad (\text{II.87})$$

$$\lg \beta_4 = 8,86 + 0,380 C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}. \quad (\text{II.88})$$

Закомплексованность рассчитываем по уравнению

$$\lg \Phi = \lg \beta_3 + 3 \lg C_{\text{NH}_3} + \lg (1 + K_4 C_{\text{NH}_3}). \quad (\text{II.89})$$

Уравнение (II.85) в логарифмической форме имеет вид:

$$\lg H = pK_2 - pK_{\text{NH}_4^+} + \lg C_{\text{NH}_4^+} - \lg C_{\text{NH}_3}. \quad (\text{II.90})$$

Учитывая уравнения (II.89) и (II.90), получаем

$$\begin{aligned} \lg P = -[\lg L + pK_2 + F(\gamma)] = -2 \lg S - pK_{\text{NH}_4^+} + \lg \Phi + \lg C_{\text{NH}_4^+} - \\ - \lg C_{\text{NH}_3}. \end{aligned} \quad (\text{II.91})$$

Данный расчет не позволяет получить непосредственно $\lg L$, так как $F(\gamma)$ неизвестна. Необходимо экстраполяцией на нулевую концентрацию фона определить $\lg P_0 = -[\lg L + pK_2]$, после чего можно найти $\lg L$, зная pK_2 , а затем определить $F(\gamma)$ при данной концентрации фона. Предполагается, что pL и pK_2 во всех расчетах термодинамические константы.

Ниже приведены результаты подобных расчетов для сульфидов серебра, меди (I), меди (II), цинка, кадмия, кобальта (II) и никеля (II).

Сульфид серебра. По диаграмме Бьеррума в нашем случае имеется только комплекс $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$. Следовательно,

$$\Phi = \beta_2 C_{\text{NH}_3}^2; \quad (\text{II.92})$$

$$\begin{aligned} \lg P = -[\lg L + pK_2 + F(\gamma)] = -3 \lg S + 2 \lg \beta_2 - pK_{\text{NH}_4^+} - \\ - \lg 4 + 3 \lg C_{\text{NH}_3} + \lg C_{\text{NH}_4^+}. \end{aligned} \quad (\text{II.93})$$

Уравнение (II.93) отличается от приведенного для цинка, так как отличаются составы сульфидов и уравнения, связывающие растворимость с гидролизом аниона и комплексобразованием катиона.

Зависимость $\lg \beta_2$ от концентрации нитрата аммония и температуры согласно [72] дается уравнением

$$\lg \beta_2 = 7,06 - 0,02 C_{\text{NH}_4^+} + 0,034 (30^\circ - t^\circ). \quad (\text{II.94})$$

В табл. II.48 даны результаты эксперимента ($\lg S$) и расчетов. Каждая величина $\lg S$, приведенная в таблице, является результатом четырех ($n=4$) титрований. Показатель второй константы диссоциации сероводорода pK_2 был взят из работы [73]: $pK_2 = 13,88 \pm 0,02$ при 25°C .

Таблица II.48

Растворимость и расчеты произведения растворимости сульфида серебра в аммиачных буферных растворах при температуре 25°C

$\frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}}$	C_{NH_3} , моль/л	$C_{\text{NH}_4^+}$, моль/л	$-\lg S$	$\lg \Phi$	pP
10:1	1,818	0,182	10,58	7,746	36,39
5:1	1,667	0,333	10,55	7,667	36,44
2:1	1,333	0,667	10,57	7,466	36,48
1:1	1,000	1,00	10,14	7,210	36,00
1:2	0,667	1,333	10,78	6,852	36,50
1:5	0,333	1,667	11,06	6,242	36,50
1:10	0,182	1,818	11,30	5,715	36,47
1:15	0,125	1,875	11,47	5,386	36,52

Примечание. $pP_0 = 36,42 \pm 0,02$; $pL_0 = 50,30 \pm 0,03$; $n=4$.

Литературные значения pL : 51,02 [58] (растворимость); 51,22 [58]; 48,03 [81]; 51,21 [62]; 49,15 [75]; 50,0 [76] (потенциометрия); 48,6 [77] (радиометрия); 51,23 [82]; 48,07 [81]; 50,26 (α) [74]; 50,07 (β) [74]; 49,20 [79] (термодинамические расчеты); 51,48 [80]; 51,23 [78] (обработка литературных данных).

Предполагая в первом приближении [оно себя оправдало во всех случаях, кроме меди (II)], что $pP = -\lg P$ линейно зависит от концентрации нитрата аммония, было рассчитано линейное уравнение для экстраполяции pP на нулевую концентрацию фона

$$pP = (36,42 \pm 0,02) + (0,050 \pm 0,015) C_{\text{NH}_4\text{NH}_3} \quad (\text{II.95})$$

откуда $pL = pP + pK_2 = 50,30 \pm 0,03$. Доведительный интервал был получен для pP при расчете линейного уравнения.

Для сравнения приведены литературные значения pL сульфида серебра по данным примерно последних 30 лет с указанием метода определения.

Сравнение с литературными значениями pL показывает, что найденная величина находится в пределах разброса литературных данных: 48,03 [81] ÷ 51,48 [80].

Интересно сравнить найденную величину с рассчитанной непосредственно из величины стандартного потенциала сульфид-сереб-

ряного электрода при 25° С, равной — 682,6, мв [73]. Стандартный потенциал серебра согласно [74] равен 799,0 мв, следовательно

$$pL = \frac{2F}{RT} (E_{Ag}^0 - E_{Ag_2S}^0) = \frac{1481,6}{29,58} = 50,05.$$

Совпадение величин, полученных методом растворимости и методом прямой потенциометрии, достаточно хорошее и подтверждает пригодность метода рS-метрии для расчетов растворимости и связанных с ней величин в щелочных растворах.

Сульфид меди (I). Раствор аммиаката меди (I) был получен восстановлением аммиачного раствора меди (II) гидразин гидратом до обесцвечивания раствора и прекращения выделения пузырьков азота.

В связи с методическими трудностями были исследованы только две аммиачные системы с соотношением концентраций аммиака и соли аммония 10 : 1 и 1 : 1.

В данном случае, как и для серебра, имеется только один вид ионов $Cu(NH_3)_2^+$ [72].

Расчет Φ производился по уравнению (II52), где β_2 равняется 10,86 (данные Бьеррума, взятые из [58]). В связи с ограниченным числом данных поправок на концентрацию фона не производилось.

Результаты даны в табл. II.49.

Таблица II.49

Растворимость и расчеты произведения растворимости сульфида меди (I) в аммиачных буферных растворах при температуре 25°С

$\frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}}$	C_{NH_3} , моль/л	$C_{NH_4^+}$, моль/л	$-\lg S$	$\lg \Phi$	pP
10 : 1	1,818	0,182	7,91	11,39	35,66
1 : 1	1,000	1,000	7,92	10,86	35,63

Примечание. $pP_0 = 35,67 \pm 0,04$; $pL_0 = 49,55 \pm 0,04$; $n_z = 4$.

Литературные значения pL : 48,58 [78] (потенциометрия с Cu_2S электродом); 49,44 [80]; 48,14 [79] (термодинамические расчеты); 41,60 [84]; 47,66 [85]; 48,89 [86] (обработка литературных данных).

Найденная величина $pL_0 = 49,55 \pm 0,04$ в общем соответствует литературным данным.

Следует отметить, что выбор величины pK_2 существенно влияет на величину $pL = pP + pK_2$.

Сульфид меди (II). При $pC_{NH_3} = 0,3 \div 0,9$ в растворе находятся комплексные ионы $Cu(NH_3)_4^{2+}$ и $Cu(NH_3)_5^+$. Закомплексованность Φ равна

$$\Phi = \beta_4 C_{NH_4^+}^4 + \beta_5 C_{NH_3}^5,$$

$$\text{где } \lg \beta_4 = 11,77 + 0,320 C_{NH_4NO_3}.$$

Учитывая, что величина $K_5=3$, получаем расчетную формулу для $\lg \Phi$:

$$\lg \Phi = 11,77 + 0,320 C_{NH_4NO_3} + 4 \lg C_{NH_3} + \lg (1 + 3C_{NH_3}). \quad (II.96)$$

Для осадка сульфида состава 1:1 растворимость выражается уравнением (II.80), следовательно,

$$\begin{aligned} \lg P = -[\lg L + pK_2 + F(\gamma)] = -2 \lg S - pK_{NH_4^+} + \lg \Phi + \\ + \lg C_{NH_4^+} - \lg C_{NH_3}. \end{aligned} \quad (II.97)$$

Результаты эксперимента и расчетов даны в табл. II.50. В данном случае (единственном из исследованных нами) зависимость pP от концентрации солевого фона оказалась не линейной, а экстремальной, выраженной эмпирическим уравнением,

$$pP = 25,64 + 3,807 C_{NH_4^+} - 2,279 C_{NH_4^+}^2 \quad (II.98)$$

Таблица II.50

Растворимость и расчет произведения растворимости сульфида меди (II) в аммиачных буферных растворах при температуре 25° С

$\frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}}$	C_{NH_3} , моль/л	$C_{NH_4^+}$, моль/л	$-\lg S$	$\lg \Phi$	pP
10:1	1,818	0,182	11,44	13,678	26,31
5:1	1,667	0,333	11,56	13,543	26,71
2:1	1,333	0,667	11,69	13,182	27,00
1:1	1,000	1,000	11,80	12,692	27,05
1:2	0,667	1,333	11,88	11,970	26,79
1:5	0,333	1,667	11,89	10,692	25,92
1:10	0,182	1,818	11,89	9,585	25,12
1:15	0,125	1,875	11,82	8,896	24,46

Примечание. $pP_0 = 25,64 \pm 0,03$; $pL_0 = 39,52 \pm 0,03$; $n_f = 4$.

Литературные значения pL : 38—41 [87] (диффузионный); 37,46 [80]; 37,49 [78]; 36,10 [74]; 35,10 [75]; 41,49 [88]; 37,46 [84] (термодинамические расчеты); 37,64 [89]; 35,20 [85]; 36,16 [86] (обработка литературных данных).

с постоянными, найденными методом наименьших квадратов, $pP_0 = 25,64 \pm 0,03$; $A = 3,807$ и $B = 2,279$.

Величина $pL_0 = 39,52 \pm 0,06$ не противоречит имеющимся литературным данным, разброс которых весьма велик (35,2—41,5).

Сульфид цинка. Закомплексованность рассчитывали, исходя из двух форм аминов цинка: $Zn(NH_3)_3^{2+}$ и $Zn(NH_3)_4^{2+}$.

Расчетные уравнения:

$$\Phi = \beta_3 C_{NH_3}^3 + \beta_4 C_{NH_3}^4; \quad (II.99)$$

$$\lg \beta_3 = 6,86 + 0,285 C_{NH_4NO_3};$$

$$\lg \beta_4 = 8,86 + 0,380 C_{NH_4NO_3},$$

$$pP = -[\lg L + pK_2 + F(\gamma)] = -2 \lg S - pK_{NH_4^+} + \lg \Phi + \lg C_{NH_4^+} - \lg C_{NH_3}. \quad (II.100)$$

Растворимость сульфида цинка и результаты расчетов даны в табл. II.51.

Таблица II.51

Растворимость и расчет произведения растворимости сульфида цинка в аммиачных буферных растворах при температуре 25°С

$\frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}}$	C_{NH_3} , моль/л	$C_{NH_4^+}$, моль/л	$-\lg S$	$\lg \Phi$	pP
10:1	1,818	0,182	5,49	9,969	10,72
5:1	1,667	0,333	5,51	9,870	10,95
2:1	1,333	0,667	5,54	9,613	11,14
1:1	1,000	1,000	5,78	9,240	11,65
1:2	0,667	1,333	5,99	8,662	11,50
1:5	0,333	1,667	6,39	7,670	11,83
1:10	0,182	1,818	6,72	6,651	11,83
1:15	0,125	1,875	7,00	5,970	11,90

Примечание: $pP_0 = 10,72 \pm 0,02$; $pL_0 = 24,60 \pm 0,02$; $n=4$.

Литературные значения pL : 26,13 [78] (потенциметрия); 25,15 (α) [74]; 22,8 (β) [74]; 24,10 (α) [75]; 23,82 [79]; (термодинамические расчеты); 25,94 [80]; 26,13 [82] (обработка литературных данных).

Зависимость рР от концентрации фона удовлетворительно передается уравнением

$$pP = (10,72 \pm 0,03) + (0,647 \pm 0,023) C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}, \quad (\text{II.101})$$

откуда $pL_0 = 24,60 \pm 0,02$.

Найденная величина согласуется с имеющимися в литературе данными (22,8—26,13).

Сульфид кадмия. В нашем случае возможно наличие пяти комплексов кадмия с $n = 2-6$. Расчеты закомплексованности производились, исходя из уравнения Бьеррума,

$$\lg K_n = \lg K_n^0 + 0,070 C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 0,008 (30^\circ - t^\circ) \quad (\text{II.102})$$

при следующих значениях $\lg K_n^0$: $\lg K_2^0 = 2,00$; $\lg K_3^0 = 1,34$; $\lg K_4^0 = 0,83$; $\lg K_5^0 = -0,10$; $\lg K_6^0 = -1,80$.

Расчетное уравнение для рР такое же, как для сульфидов меди и цинка.

Результаты расчетов приведены в табл. II.52. Зависимость рР от концентрации ионов аммония передается уравнением

$$pP = (19,55 \pm 0,07) + (0,099 \pm 0,053) C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}, \quad (\text{II.103})$$

откуда $pP_0 = 19,55 \pm 0,03$ и $pL_0 = 33,43 \pm 0,03$.

Таблица II.52

Растворимость и расчет произведения растворимости сульфида кадмия в аммиачных буферных растворах при температуре 25°С

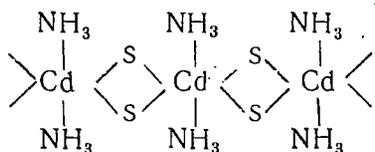
$\frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}}$	C_{NH_3} , моль/л	$C_{\text{NH}_4^+}$, моль/л	$-\lg S$	$\lg \Phi$	рР
10:1	1,818	0,182	10,85	8,226	19,68
5:1	1,667	0,333	10,65	8,120	19,47
2:1	1,333	0,667	10,66	7,770	19,53
1:1	1,000	1,000	10,80	7,318	19,67
1:2	0,667	1,333	11,06	6,658	19,84
1:5	0,333	1,667	11,41	5,513	19,78
1:10	0,182	1,818	11,69	4,552	19,67
1:15	0,125	1,875	12,00	3,954	19,67

Примечание: $pP = 19,55 \pm 0,03$; $pL_0 = 33,43 \pm 0,03$; $n = 5$.

Литературные значения. рL: 29,0 ($\mu = 0$) и 27,7 ($\mu = 1$) [91] (потенциметрия); 27,8 [92] (полярография); 25,76 [93] (радиометрия); 27,94 [80]; 27,92 [78]; 28,0 [74]; 26,15 [75]; 26,03 [79] (термодинамические расчеты); 27,92 [82] (обработка литературных данных).

Сравнение с литературными значениями показывает заметное различие между полученной нами величиной и литературными значениями (26—29).

Имеющиеся данные недостаточны для выяснения причины расхождений. Можно определенно сказать, что не могло иметь место изменение электродной функции сульфид-серебряного электрода. Химические превращения в растворе за короткое (1 ч) время титриметрического опыта, по-видимому, не могли существенно сказаться на концентрациях ионов кадмия и сульфида в двух точках буферных участков кривой титрования. Остается предположить, что значительное уменьшение растворимости связано с превращениями самого осадка, возможно с образованием соединений, менее растворимых, чем сульфид (если считать достоверными величины pL сульфида кадмия, приводимые в литературе). Указание на то, что такие соединения могут образоваться в аммиачных растворах, в литературе встречается: например соединение типа [90]



Следует иметь также в виду, что по условиям наших опытов осадок был свежееосажденным в отличие от большинства исследований.

Сульфид кобальта. По Бьерруму в рассматриваемом случае ($pC_{\text{NH}_3} 0 \div 1$) имеются комплексы с $n = 3 \div 6$. Ступенчатые константы K_n рассчитывались по уравнению [72]:

$$\lg K_n = \lg K_n^0 + 0,062 C_{\text{NH}_4^+} + 0,005 (30^\circ - t^\circ)$$

с использованием следующих значений K_n^0 : $\lg K_1^0 = 2,025$; $\lg K_2^0 = 1,545$; $\lg K_3^0 = 0,965$; $\lg K_4^0 = 0,675$; $\lg K_5^0 = 0,095$; $\lg K_6^0 = -0,705$.

Величины pP , рассчитанные по уравнению (II.91), приведены в табл. II.53. Зависимость pP от концентрации солевого фона выражается уравнением

$$pP = (19,61 \pm 0,08) + (0,001 \pm 0,050) C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \quad (\text{II.105})$$

т. е. pP практически не зависит от концентрации в исследуемом диапазоне,

$$pL = pP + pK_2 = 33,49 \pm 0,05. \quad (\text{II.106})$$

Литературные значения: 20, (α)—26,7 (β). Выяснение причин расхождений требует дополнительных исследований.

Растворимость и расчет произведения растворимости сульфида кобальта
в аммиачных буферных растворах при температуре 25°C

$\frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}}$	C_{NH_3} , моль/л	$C_{\text{NH}_4^+}$, моль/л	$-\lg S$	$\lg \Phi$	pP
1:1	1,000	1,000	11,50	5,856	19,61
1:2	0,667	1,333	11,72	5,137	19,64
1:5	0,333	1,667	12,19	4,013	19,64
1:10	0,182	1,818	12,42	3,084	19,66
1:15	0,125	1,875	12,53	2,518	19,60

Примечание: $pP_0 = 19,61 \pm 0,02$; $pL_0 = 33,49 \pm 0,05$; $n = 3$.

Литературные значения pL: 22,51 (α) [78]; 21,3 (α) и 26,72 (β) [74]; 22,10 [75]; 20,4 [85] (термодинамические расчеты).

Сульфид никеля. Для сульфида никеля было произведено исследование только в одном растворе с концентрацией аммиака 1,818 моль/л и ионов аммония 0,182 (10:1).

Согласно работе [72] следовало учесть комплексы с $n = 4 \div 6$. Уравнение для ступенчатых констант образования

$$\lg K_n = \lg K_n^0 + 0,061 C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 0,0075 (30^\circ - t^\circ).$$

Соответствующие ступенчатые константы (при температуре 25°C): $\lg K_1 = 2,72$; $\lg K_2 = 2,17$; $\lg K_3 = 1,66$; $\lg K_4 = 1,13$; $\lg K_5 = 0,68$; $\lg K_6 = -0,06$. Величина $\Phi = 10,08$. Величина $-\lg S = 9,30$. По уравнению (II.91) получаем $pP = 18,43$ и $pL = pP + pK_2 = 32,31$.

Литературные значения pL: 20,7 [75], 18,5 (α) 24,0 (β) и 25,7 (γ) [85] (термодинамические расчеты); 26,96 [88] (обработка литературных данных).

Как и в случае сульфидов кадмия и кобальта, величина pL оказалась выше литературных данных на ~ 5 порядков. Характерно, что подобные отклонения дают сульфиды металлов с высшим координационным числом 6.

**Расчеты состава и констант образования гидроксокомплексов
свинца и цинка из данных о растворимости их сульфидов
в щелочных растворах при температуре 25°C**

Уравнение, связывающее растворимость с величинами L, Φ и H, может быть использовано для расчета этих величин, а также состава частиц и констант их образования.

Представим уравнение (II.73) в виде

$$\lg(p^p q^q) + (p + q) \lg S = \lg L + p \lg \Phi + q \lg H. \quad (\text{II.107})$$

Очевидно, что для расчета одной из величин правой части уравнения необходимо знать остальные, например для определения Φ следует выбрать определенные L и H и т. д.

Если известна зависимость S от концентрации лиганда $[A]$ при постоянном pH среды, уравнение может быть после дифференцирования представлено в виде

$$(p + q) \frac{d \lg S}{d \lg [A]} = p \frac{d \lg \Phi}{d \lg [A]}. \quad (\text{II.108})$$

Величины p , q , L и H в данном случае являются постоянными. Учитывая, что

$$\frac{d \lg \Phi}{d \lg [A]} = \bar{n}, \quad (\text{II.109})$$

где \bar{n} — функция образования Бьеррума [72], получаем

$$\bar{n} = \left(1 + \frac{q}{p}\right) \frac{d \lg S}{d \lg [A]}. \quad (\text{II.110})$$

Таким образом, зная состав сульфидов (p , q) и его растворимость в данном буферном растворе при различных концентрациях лиганда, можно рассчитать \bar{n} при различных $[A]$ и, следовательно, характеристики (состав и константы образования комплексов) ступенчатого комплексообразования катиона, образующего трудно-растворимый сульфид.

Следует отметить, что для расчета \bar{n} в данном случае используются только величины S и $[A]$, тогда как обычно \bar{n} определяют согласно уравнению Бьеррума

$$\bar{n} = \frac{C_A - [A]}{C_M}, \quad (\text{II.111})$$

где C_A и C_M — брутто-концентрации соответственно лиганда A и металла M .

Уравнение (II.111) неприменимо, если $[A] \gg C_M$, что соответствует малым концентрациям металла M . Предлагаемый же прием позволяет рассчитывать \bar{n} для случая низких концентраций ионов металла или для комплексообразования при больших концентрациях лиганда, когда уравнение (II.111) также недостаточно надежно.

По Ледену, расчеты комплексообразования ведутся через закомплексованность $\Phi = \frac{C_M}{[M]}$. Для ее определения необходимо знать концентрацию свободных металло-ионов $[M]$, что возможно лишь в исключительных случаях, например для ионов се-

ребра, меди и некоторых других, для которых существуют достаточно обратимые индикаторные электроды. Для ионов свинца и цинка, например; такие определения не являются надежными.

Таким образом, предлагаемый способ расчета \bar{n} (или Φ) из зависимости растворимости осадка от концентрации лиганда имеет ряд преимуществ перед известными методами, особенно для систем с низкими концентрациями ионов металла и большими концентрациями лиганда. Представляет интерес также возможность сравнения данных о комплексообразовании для указанных систем с данными, полученными при обычных концентрациях реагентов с применением других методов.

Для частного случая образования гидроксокомплексов расчет проводится из зависимости S от концентрации щелочи (концентрации OH^-). В этом случае $H \neq \text{const}$ и требует предварительного расчета при различных m_{OH^-} .

Уравнение (II.110) примет вид:

$$\bar{n} = \left(1 + \frac{q}{p}\right) \frac{d \lg S}{d \lg m_{\text{OH}^-}} - \frac{q}{p} \cdot \frac{d \lg H}{d \lg m_{\text{OH}^-}} \quad (\text{II.112})$$

или для $p=q=1$

$$\bar{n} = \frac{d \lg (S^2/H)}{d \lg m_{\text{OH}^-}} \quad (\text{II.113})$$

\bar{n} при различных m_{OH^-} может быть найдена путем графического дифференцирования кривой $\lg \left(\frac{S^2}{H}\right) = f(\lg m_{\text{OH}^-})$.

Описанный способ был применен для расчета характеристик гидроксокомплексов свинца и цинка в щелочных растворах из полученных данных о растворимости сульфидов в растворах едкого натра различной концентрации [95].

Гидроксокомплексы свинца

Состав гидроксокомплексов. Данные для построения зависимости $\lg \left(\frac{S^2}{H}\right) = f(\lg m_{\text{OH}^-})$ приведены в табл. II.58.

Величины H при различных m_{OH^-} были рассчитаны по уравнению

$$H = 1 + \frac{K_w}{K_2 m_{\text{OH}^-}} \quad (\text{II.114})$$

без учета коэффициентов активности. Это оправдано, с одной стороны, тем, что сама величина H в щелочных растворах мала, и, на-

чина с концентрации щелочи 2 моль/л, близка к 1. С другой стороны, средний коэффициент активности едкого натра изменяется мало: от 0,7 до 1 при увеличении концентрации щелочи от 0,5 до 5 М. В 10 М NaOH $\gamma_{\pm} = 3,18$ [71]. Оказалось, что использование концентрационных значений H не приводит к осложнениям при расчете состава и констант образования гидроксокомплексов.

Расчетные данные приведены в табл. II.58, где дана величина $\lg\left(\frac{S^2}{H}\right) = f(\lg m_{OH^-})$. Во всем исследованном диапазоне концентраций щелочи зависимость оказалась линейной. Уравнение прямой, рассчитанной методом наименьших квадратов, имеет вид:

$$\lg\left(\frac{S^2}{H}\right) = (15,40 \pm 0,028) - (3,02 \pm 0,048) \lg m_{OH^-} \quad (II.115)$$

Согласно уравнению (II.113) полученная линейность соответствует постоянному значению $n = n$. Иначе говоря, в данных растворах практически имеется один гидроксокомплекс $Pb(OH)^{-3}$.

Константы образования гидроксокомплекса. Закомплексованность Φ в рассматриваемом случае равна (без учета коэффициентов активности)

$$\Phi = \beta_3 m_{OH^-}^3 \quad (II.116)$$

Сравнивая с уравнением (II.107), получим уравнение

$$\lg \frac{S^2}{H} = \lg L_{PbS} + 3 \lg m_{OH^-} + \lg \beta_3$$

или
$$\lg \frac{S^2}{H} - 3 \lg m_{OH^-} = \lg L_{PbS} + \lg \beta_3 \quad (II.117)$$

Данные расчета по уравнению (II.117) приведены в табл. II.58. Рассчитанная величина $\lg L_{PbS} + \lg \beta_3$ практически постоянна при различных концентрациях щелочи, что, в частности, оправдывает применение для расчета концентрационных величин H и Φ вместо термодинамических.

Возможно, что в данном случае происходит взаимная компенсация коэффициентов активности различных частиц γ_i . Действительно, по уравнению (II.107) коэффициенты активности входят только в величины Φ и H , которые для нашего случая равны:

$$\Phi = \frac{[Pb(OH)_3^-]}{a_{Pb^{2+}}} = \beta_3 m_{OH^-}^3 \frac{\gamma_{OH^-}^3}{\gamma_{Pb(OH)_3^-}};$$

$$H = \frac{1}{\gamma_{S^{2-}}} + \frac{K_w}{K_2 m_{OH^-}} \cdot \frac{1}{\gamma_{HS^-} \gamma_{OH^-}}$$

Произведение этих величин, входящее в уравнение (II.107) под знаком логарифма, имеет вид

$$fH = \beta_3 m^3_{OH^-} \left(\frac{\gamma_{OH^-}^3}{\gamma_{S^{2-}} \gamma_{Pb(OH)_3^-}} + \frac{K_w}{K_2 m_{OH^-}} \cdot \frac{\gamma_{OH^-}^3}{\gamma_{HS^-} \gamma_{OH^-} \gamma_{Pb(OH)_3^-}} \right). \quad (II.118)$$

Вполне возможно, что содержащиеся в уравнении (II.118) отношения коэффициентов активности близки к 1, что приводит к постоянству величин $\lg L_{PbS} + \lg \beta_3$ при различных концентрациях щелочи — от 0,5 до 10 М.

Таблица II.54

Литературные данные о L_{PbS} [58]

Год	Метод	Температура, °С	L_{PbS}
1909	Растворимость	25	27,47
1921	"	15—18	28,3
1921	Pb-электрод/расчет	—	29,04
1922	Pb-электрод	10	~12,5
1936	ΔG /расчет	25	29,15
1937	Растворимость	25	29,37
1940	ΔG	25	28,17
1952	ΔG	25	28,15
1952	ΔG	25	27,10
1953	Обработка литературных данных	25	26,6
1956[92]	Полярография	25	27,9
1959[79]	ΔG	25—600	27,15—12,25
1971[96]	"	25—200	28,06—22,13

Для расчета β_3 необходимо выбрать наиболее вероятное значение L_{PbS} . Имеющиеся данные приведены в табл. II.54, а рассчитанные $\lg \beta_3$ гидроксокомплекса $Pb(OH)_3^-$ из растворов NaOH 0,5—10 М при температуре 25° С следующие:

C_{NaOH} , моль/л	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	10,0	$\lg \beta_3^0 = 12,80 \pm 0,02$
β_3	12,78	12,68	12,82	12,79	12,83	12,84	12,75	

По-видимому, $pL_{PbS} = 28,15$ по Латимеру [74] или $pL = 28,17$ по А. Ф. Калустинскому [78], Н. В. Аксельруду и В. Б. Сливаковскому [82] и Р. П. Рафальскому [86] следует считать наиболее вероятным значением pL_{PbS} . Полагая, что $pL_{PbS} = 28,16$, получаем вероятное значение $\lg \beta_3^0 = 12,80 \pm 0,02$.

Имеющиеся в литературе данные о β_3 гидроксокомплекса $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ при 25°C приведены в табл. II.55.

Таблица II.55

Литературные данные о β_3 гидроксокомплекса $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ при 25°C [58]

Год	Метод	Температура, $^\circ\text{C}$	$\lg\beta_3$
1923	Полярография	20	12,15
1955	"	25	13,95
1959	"	25	12,62
1960	Потенциометрия с амальгамным электродом	25	13,66
1960	То же	25	13,29
1967	Потенциометрия	25	9,96
1961	"	25	13,90

Полученная нами величина $\lg\beta_3$ находится в пределах имеющихся величин.

Гидроксокомплексы цинка

Состав гидроксокомплексов. Зависимость $\lg\left(\frac{\text{S}^2}{\text{H}^-}\right) = f(m_{\text{OH}^-})$ при 25°C для ZnS приведена в табл. II.56. Как и в случае свинца, была получена линейная зависимость, выражающаяся уравнением

$$\lg\left(\frac{\text{S}^2}{\text{H}^-}\right) = (8,60 \pm 0,01) + (3,99 \pm 0,02) \lg m_{\text{OH}^-}. \quad (\text{II.119})$$

Линейная зависимость с наклоном, равным 4, свидетельствует о постоянстве $\bar{n} = n = 4$ в исследованном диапазоне концентраций щелочи.

Таким образом, состав гидроксокомплекса цинка в растворах щелочи $0,5 \div 10 \text{ M}$ — $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, что соответствует имеющимся литературным данным [58].

Константа образования гидроксокомплекса $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (β_4). Для данного гидроксокомплекса закомплексованность Φ равна (без учета коэффициентов активности)

$$\Phi = \beta_4 m_{\text{OH}^-}^4. \quad (\text{II.120})$$

Подставляя в уравнение (II.107) для ZnS , получим

$$\lg \frac{\text{S}^2}{\text{H}^-} - 4 \lg m_{\text{OH}^-} = \lg L_{\text{ZnS}} + \lg \beta_4. \quad (\text{II.121})$$

Расчеты по уравнению (II.121) приведены в табл. II.56. В данном случае, как и для гидроксокомплексов свинца, сумма $\lg L_{\text{ZnS}} +$

Таблица II.56

Растворимость сульфида цинка в растворах едкого натра (0,5—10 моль/л) при температуре 25° С и расчет состава и константы образования β_4 гидроксокомплекса $Zn(OH)_4^{2-}$

C_{OH^-} , г·ион/л	m_{OH^-} , моляльность	$-\lg S$	$-\lg H'$	$-\lg \frac{S^2}{H}$	$\lg \Phi$	$\lg \beta_4$
0,5	0,4995	4,70	0,401	9,80	14,80	16,01
1,0	0,9975	4,18	0,245	8,61	15,99	15,99
2,0	1,994	3,64	0,140	7,42	17,18	15,98
3,0	3,006	3,27	0,098	6,64	17,96	16,05
4,0	4,028	3,03	0,076	6,14	18,46	16,04
5,0	5,086	2,86	0,060	5,78	18,82	15,99
10,0	10,775	2,24	0,029	4,51	20,09	15,96

Примечание: $\lg \beta_4 = 16,02 \pm 0,04$.

Таблица II.57

Литературные данные о β_4 гидроксокомплекса $Zn(OH)_4^{2-}$ [58]

Год	Метод	Температура, °С	$\lg \beta_4$
1904	Потенциометрия Zn-электрод	25	12,40
1927	Растворимость, Zn-электрод	25	15,44
1940	Полярография	18	16,89
1950	Амальгамный Zn-электрод	—	15,04
1951	Амальгамный Zn-электрод	18	14,47
1960	Расчетный	25	20,20
1959	Полярография	25	15,30

$+\lg \beta_4$ практически не зависит от концентрации щелочи, несмотря на несколько иной состав комплекса, и равна 8,58.

Для расчета β_4 было использовано найденное нами из данных растворимости ZnS в аммиачных растворах значение $pL_0 = 24,60 \pm 0,04$. С использованием этой величины $pL_0 \lg \beta_4 = 16,02 \pm 0,04$.

Полученная нами величина $\lg \beta_4$ совпадает с литературными значениями, полученными главным образом электрохимическими методами.

Растворимость сульфида свинца в растворах едкого натра с моляльностью 0,5—10 при температуре 25—70° С. Константы образования и термодинамика гидроксокомплексов $Pb(OH)_3^-$ при различных температурах

Предложенным титриметрическим методом были получены величины растворимости сульфида свинца в растворах едкого натра моляльностью 0,5—10,73 при температуре 25—70° С.

Методика измерений и расчета растворимости не отличалась от предыдущей, поскольку в уравнение для расчета растворимости из электрометрических данных [уравнение (1.44)] входит только

Таблица II.58

Растворимость сульфида свинца в щелочных растворах при температуре 25—70° С и данные для расчета константы образования гидроксокомплекса $Pb(OH)_3^-$

T	m_{OH^-} , моляль- ность	$-\lg S$	$\lg H$	$-\lg \frac{S^2}{H}$	$-\lg (L\beta_s)$	$-\lg (L\beta_s)$ экстра- поляция на $m_{OH^-} = 0$
298,15	0,4995	7,94	0,401	16,283	15,379	15,36 ± 0,05
	0,9975	7,62	0,245	15,485	15,482	
	1,994	7,15	0,140	14,440	15,339	
	3,0 6	6,92	0,098	13,940	15,373	
	4,028	6,72	0,076	13,516	15,331	
	5,086	6,62	0,060	13,301	15,320	
303,15	10,775	6,14	0,029	12,310	15,407	14,84
	0,4995	7,65	0,401	15,703	14,798	
	1,9940	6,88	0,140	13,9 0	14,799	
	5,086	6,40	0,060	12,861	14,970	
308,15	10,775	5,91	0,029	11,850	14,947	14,47
	0,4995	7,47	0,401	15,343	14,438	
	1,9940	6,76	0,140	13,660	14,559	
	5,086	6,23	0,060	12,521	14,640	
313,15	10,775	5,78	0,029	11,590	14,687	14,16
	0,4995	7,36	0,401	15,123	14,218	
	1,9940	6,60	0,140	13,340	14,239	
	5,089	6,10	0,060	12,261	14,380	
318,15	10,775	5,68	0,029	11,390	14,487	13,94
	0,4995	7,26	0,401	14,923	14,018	
	1,9940	6,50	0,140	13,140	14,039	
	5,086	6,00	0,060	12,061	14,180	
323,15	10,775	5,58	0,029	11,190	14,287	13,72
	0,4995	7,12	0,401	14,643	13,748	
	1,9940	6,36	0,140	12,860	13,759	
	5,086	5,88	0,060	11,821	13,940	
328,15	10,775	5,52	0,029	11,070	14,167	13,60
	0,4995	7,03	0,401	14,463	13,568	
	1,9940	6,27	0,140	12,680	13,579	
	5,086	5,78	0,060	11,621	13,740	
343,15	10,775	5,33	0,029	10,690	13,787	13,24
	0,4995	6,86	0,401	14,123	13,228	
	1,9940	6,14	0,140	12,420	13,319	
	5,086	5,65	0,060	11,361	13,480	
	10,775	5,15	0,029	10,330	13,427	

э. д. с. цепи и брутто-концентрация свинца и сульфида в двух точках кривой титрования.

Предполагалось, что состав гидроксокомплексов тот же, что и при 25° С: $Pb(OH)^{-3}$.

Экспериментальные величины растворимости и данные для расчета константы образования приведены в табл. II.58.

Непосредственно из величин растворимости, согласно уравнению

$$\lg\left(\frac{S^2}{H}\right) - 3 \lg m_{OH^-} = \lg L + \lg \beta_3, \quad (II.122)$$

определяли величину $\lg(L\beta_3)$. При расчете пользовались концентрационной величиной H (см. II.114).

Было установлено путем сопоставления температурной зависимости pK_w и pK_2 , что величина $\frac{K_w}{K_2}$ (константа гидролиза сульфид-ионов) мало зависит от температуры. В связи с этим пользовались величинами pK_w и pK_2 при 25° С (соответственно 14,00 и 13,88).

Из данных таблицы (II.58) видно, что величина $\lg(L\beta_3)$ имеет некоторый концентрационный «ход» при температурах выше 25° С. Мы это связали не с изменением состава комплексов (что в принципе возможно), а с величинами коэффициентов активности.

Путем линейной экстраполяции на нулевую концентрацию щелочи были получены термодинамические величины $\lg(L\beta_3)$ (см. табл. II.58).

Обработка данных методом наименьших квадратов приводит к следующей зависимости $\lg(L\beta_3)$ от температуры:

$$-RT \ln(L\beta_3) = 1,3824 \cdot 10^5 - 735,99T + 1,14801T^2. \quad (II.123)$$

Полученное уравнение передает температурную зависимость суммы двух свободных энтальпий: ΔG_L и ΔG_{β_3} . Для расчета последней и связанных с ней величин была рассчитана зависимость ΔG_L от температуры с использованием термодинамических характеристик сульфид-ионов, полученных нами (стр. 108).

Расчет производился следующим образом. Температурная зависимость произведения растворимости сульфида свинца в исследованном интервале температур определяется уравнением

$$\Delta G_L = -RT \ln L = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = 0,3284 \cdot 10^5 - 23,2 T. \quad (II.124)$$

Исходные данные для расчета этого уравнения следующие:

Частица	ΔH_{298}^0 , кал	S_{298}^0 , э. е.
PbS	-24,0	21,8
Pb^{2+}	-0,33	2,7
S^{2-}	9,17*	-4,11*

* Наши данные; $\Delta H_{298}^0 = 32,84 \cdot 10^3$ кал; $\Delta S_{298}^0 = 23,2$ э. е.

Подставляя в уравнение (II.123), получаем

$$\Delta G_{\beta_3} = -RT \ln \beta_3 = 1,05404 \cdot 10_5 - 712,79T + 1,14801T^2. \quad (\text{II.125})$$

Из полученного выражения можно рассчитать температурную зависимость β_3

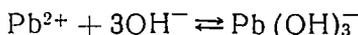
$$\lg \beta_3 = \frac{-2,3039 \cdot 10^4}{T} + 155,80 - 0,25093 T, \quad (\text{II.126})$$

термодинамические характеристики реакции образования комплекса, термодинамические характеристики образования иона $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ и его энтропию и теплоемкость.

Уравнение (II.125) в общем виде запишется

$$\Delta G = A - CT + DT^2. \quad (\text{II.127})$$

Следовательно, можно рассчитать термодинамические характеристики реакции



по уравнениям:

$$\Delta H^0 = A - DT^2; \quad (\text{II.128})$$

$$\Delta S^0 = C - 2DT; \quad (\text{II.129})$$

$$\Delta C_p^0 = -2DT. \quad (\text{II.130})$$

При стандартной температуре расчет дал следующие величины: $\Delta G_{298}^0 = -20,951$ ккал; $\Delta H_{298}^0 = 3,353$ ккал; $\Delta S^0 = 28,23$ э. е. $\Delta C_p^0 = -684,6$ кал/град·моль.

Зная, например ΔH^0 реакции комплексообразования, рассчитываем ΔH^0 иона $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, используя известные значения теплот образования ионов Pb^{2+} и OH^- ,

$$\Delta H_{\text{Pb}(\text{OH})_3^-}^0 = \Delta H^0 + \Delta H_{\text{Pb}^{2+}}^0 + 3\Delta H_{\text{OH}^-}^0. \quad (\text{II.131})$$

Аналогично рассчитываем и другие термодинамические функции.

Таблица II.59

Расчет термодинамических характеристик иона $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ при температуре 25°С

Ион	ΔG_{298}^0 ккал	ΔH_{298}^0 ккал	ΔS_{298}^0 э. е.	$C_{p,298}^0$ кал/моль·град
Pb^{2+} *	-5,83	-0,33	2,7	-12,6
OH^- *	-37,594	-54,97	-2,57	-35,5
$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	-139,6**	-161,9	23,2	-590,7

* [96].

** $-137,6 \pm 1$ [96].

В табл. II.59 приведены исходные данные для таких расчетов при стандартной температуре.

В литературе имеются лишь ΔG_{298}^0 комплекса $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$. Остальные величины получены впервые.

Подобный расчет можно выполнить и для других температур, используя уравнения (II.128), (II.129) и (II.130).

Выводы

1. Показаны преимущества рS-метрии для определения растворимости труднорастворимых сульфидов металлов в буферных электролитных растворах с большой концентрацией комплексообразующего фона. Уравнение для расчета растворимости не включает каких-либо констант равновесия и коэффициентов активности.

2. Предложенным методом определены растворимости и рассчитаны произведения растворимости сульфидов серебра, меди (I), меди (II), цинка, кадмия, кобальта (II) и никеля (II) в аммиачно-нитратных буферных растворах при температуре 25°C .

3. Измерены растворимости сульфидов цинка и свинца в растворах едкого натра различной концентрации (0,5—10 моль/л) при температуре 25°C . Определены составы гидроксокомплексов: $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ и $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, и их константы образования.

4. Исследована растворимость сульфида свинца в растворах едкого натра с концентрацией 0,5—10 моль/л при температуре $25\text{—}70^\circ\text{C}$. Выведено эмпирическое уравнение для температурной зависимости свободной энтальпии реакции образования комплекса $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ и его константы образования. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики реакции комплексообразования и иона $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$.

Глава III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ РЕАГЕНТОВ-СОБИРАТЕЛЕЙ В СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

§ 1. СОСТОЯНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ, ИХ СОРБЦИОННЫЕ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Насыщенные алифатические карбоновые кислоты являются основным реагентом-собирателем при флотации сульфатных калийно-магниевого (каинито-лангбейнитовых) руд. Эмпирически было найдено, что наиболее эффективна фракция синтетических жирных кислот с числом углеродных атомов 7—9 и что наилучшие показатели флотации получаются при рН солевого (маточного) раствора 6,5—7 [1, 2]. Величина рН измерялась без учета солевого фона.

Ранее нами было показано, что флотируемость минералов каинито-лангбейнитовой руды и самой руды существенно зависит от гомолога даже в пределах фракции C_{7-9} [3, 4]. Оптимальные результаты были получены при применении в качестве собирателя каприловой кислоты C_8 [3, 4]. Исследование влияния рН на флотацию руды и сорбцию собирателя позволило установить, какая из форм карбоновой кислоты флотационно активна. Оказалось, что сорбируемость молекулярной формы выше, чем ионной. Однако флотационно активной является ионная форма карбоновой кислоты [4]. Измерения условных констант диссоциации, выполненные в растворах хлорида натрия, [5], показали, что оптимальные для флотации величины рН солевого раствора, полученные без учета величин $pMН-pH$ (см. главу I) отвечают полному превращению кислот в анион.

Специальные исследования показали, что наблюдаемые эффекты не связаны с коллоидно-химическими свойствами кислот и их мыл.

Наиболее существенным результатом проведенных исследований было установление экстремальности флотационных свойств карбоновых кислот. Природа этого эффекта не была выяснена. Имею-

щийся экспериментальный материал (растворы хлорида натрия [5]), рассмотренный в главе I, позволил высказать предположение о связи флотационных свойств с гидратацией анионов карбоновых кислот, мерой чего могут служить коэффициенты активности. Было высказано предположение, что особую роль играет «гидрофобная гидратация», связанная со структурным соответствием воды и соответствующих гидрофобных частиц. Если этот фактор действительно важен, то должно наблюдаться всаливание как молекулярной, так и ионной формы карбоновых кислот в тех солевых растворах, где наблюдается экстремальность флотации. Более того, поскольку «гидрофобная гидратация» связана не с ионными свойствами частиц, а со структурой их углеводородной части, должно наблюдаться сближение энергетических свойств молекул и ионов гидрофобного реагента при увеличении числа углеродных атомов в гидрофобном радикале.

Для выяснения механизма флотационного действия карбоновых кислот необходимо было провести систематическое исследование физико-химических (коэффициенты активности), сорбционных и флотационных свойств по отношению к одному минералу в его насыщенном растворе определенного состава в отличие от предыдущих исследований, где изучалась главным образом качественная сторона взаимодействия реагентов с твердой и жидкой фазами флотационной пульпы.

Существенным является также вопрос о влиянии состава солевого раствора на флотационную активность карбоновых кислот. Если основную роль играет «гидрофобная гидратация», то даже существенные изменения насыщенного солевого раствора при условии сохранения его качественного ионного состава не должны заметно влиять на структурное соответствие воды и молекул собирателя.

Качественно ответ на этот вопрос был получен ранее [4]: оптимальная флотируемость соответствует одному и тому же гомологу C_8 в различных солевых (маточных) растворах, полученных при насыщении воды каннито-лангбейнитовой рудой (раствор глазеритового поля [2]) и при дополнительном введении хлористого магния. Тем не менее, необходимо было сравнить поведение реагентов в различных солевых растворах для проверки этого предварительного вывода.

Ниже изложены результаты исследований растворимости, кислотно-основных характеристик, сорбционных и флотационных свойств карбоновых кислот C_{6-10} и их мыл в системе шенит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) — насыщенный раствор шенита. Некоторые из свойств, например, растворимость, константы диссоциации были получены и в других солевых растворах, а флотируемость шенита исследовалась в растворах различного ионного состава.

Выбор шенита в качестве модели был вызван рядом соображений. Прежде всего при флотации каннита и лангбейнита (основные подлежащие флотации минералы) в маточных растворах гла-

зеритового поля происходит их шенитизация в результате химической реакции с ионами раствора и, следовательно, флотации подвергаются шенитизированные с поверхности минералы [2]. Во-вторых, ионный состав насыщенного раствора шенита имеет высокую концентрацию иона магния — основного высаливающего иона в исследуемых солевых системах. Кроме того, шенит легко получить в чистом виде [6]. Использование сульфатной системы вместо хлоридной позволяет значительно расширить число применяемых методик исследований, включая, например, аргентометрию и др.

Коэффициенты активности молекулярных и ионных форм карбоновых кислот в солевых растворах. Соответствующие величины были получены из измерений растворимости кислот и их солей и концентрационных констант диссоциации кислот в солевых растворах с применением расчетных методов, описанных в главе I.

Растворимость карбоновых кислот, их щелочных и серебряных солей в солевых растворах

Интересующие нас сведения о растворимости в солевых растворах не содержатся в литературе. Имеются только данные для кислот [7, 8], серебряных [9, 10] и некоторых других мыл в воде. Растворимость щелочных солей в воде велика и связана с мицеллообразованием. Обстоятельные исследования растворимости серебряных солей карбоновых кислот с различными радикалами (от C_2 до C_{17}) в неодинаковых растворителях были выполнены Н. А. Измайловым и В. С. Черным [10, 11]. Ими также изучена термодинамика растворения серебряных солей в различных растворителях, в том числе в воде. В этих работах, в частности, были сделаны некоторые выводы о влиянии гидрофобных радикалов в анионах карбоновых кислот на их растворимость и коэффициенты активности в неводных растворах.

Общая зависимость для наиболее достоверных данных — монотонное уменьшение растворимости как кислот, так и мыл (серебряных) с увеличением углеводородного радикала. Согласно работе [7] растворимость жирных кислот связана с числом углеродных атомов эмпирическим уравнением

$$\lg S = 2,225 - 0,566 n. \quad (\text{III.1})$$

Зависимость в общем аналогична правилу Траубе (наклон 0,5—0,6).

Эти и некоторые другие литературные данные о растворимости были использованы при обработке результатов проведенных экспериментов.

Методика определений растворимости

Растворимость кислот C_{6-10} и их мыл определяли в насыщенных растворах хлорида натрия, шенита и маточных растворах руды.

Последние получались насыщением воды над рудой при интенсивном перемешивании мешалкой (маточник I) и дополнительным насыщением маточника I хлоридом магния (маточник II). Составы растворов соответствовали полю глазерита (маточник I) и каннита (маточник II) (табл. III.1).

Таблица III.1

Ионный состав маточных растворов (вес. %)

Маточник	Ионный состав			
	K ⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻⁻
I	2,96	1,77	13,35	7,74
II	1,64	4,77	13,61	3,86

Растворимость кислот определялась потенциометрическим и визуальным методами [5], мыл — вторым методом.

Потенциометрический метод заключался в измерении рН раствора после введения в него определенной навески кислоты, взятой с таким расчетом, чтобы раствор был заведомо насыщенным. К раствору при интенсивном перемешивании прибавляли определенные порции растворителя. Из графика зависимости э. д. с. (или рН) цепи, составленной из стеклянного и каломельного электродов, от объема раствора находилась точка пересечения начального горизонтального участка, соответствующего насыщенному раствору, и участка с увеличивающимися значениями рН (ненасыщенный раствор). Результаты измерений приведены на рис. 25.

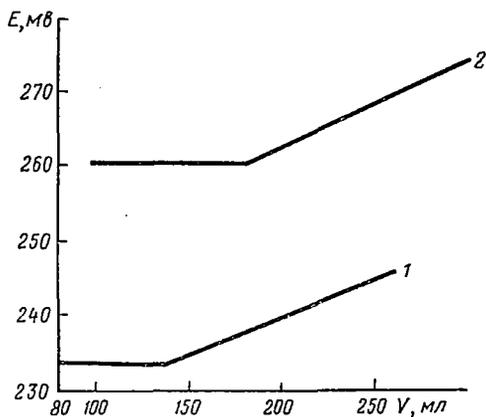


Рис. 25. Зависимость э. д. с. цепи из стеклянного и каломельного электродов E мВ от объема V мл раствора энантовой кислоты в воде (1) и насыщенном растворе хлорида натрия (2)

Растворимость S вычислялась по формуле

$$S = \frac{g \cdot 1000}{V_0 + V}, \quad (III.2)$$

где g — навеска кислоты, г; V₀ — начальный объем раствора, мл; V — объем добавленного электролита, мл.

Визуальный метод заключался в проведении тех же операций, что и при потенциометрическом. В отличие от последнего раство-

ритель прибавлялся не определенными порциями, а до исчезновения помутнения раствора.

Измерения производились в рассеянном свете. Переход был достаточно резким. Расчетная формула та же, что и в потенциометрическом методе.

Растворимость серебряных солей карбоновых кислот определяли методом потенциометрического титрования мыл раствором нитрата серебра с последующим расчетом по уравнению III.1. Эти данные были получены для насыщенного раствора шенита, где можно предполагать, что комплексообразование ионов серебра и гидролиз аниона ($pH=6,5$) достаточно малы.

Результаты измерений

Полученные величины растворимости кислот $C_6—C_{10}$ приведены в табл. III.2, щелочных и серебряных мыл — в табл. III.3 — III.5.

Таблица III.2

Растворимость и коэффициенты активности карбоновых кислот $C_6—C_{10}$ в насыщенных солевых растворах при температуре 25° С

Кислота	$S_0 \cdot 10^4$, моль/л	Растворимость в солевых растворах $S \cdot 10^4$, моль/л				Коэффициент активности S_0/S			
		хлорид натрия	шенит	$MgSO_4$	маточник I	хлорид натрия	шенит	$MgSO_4$	маточник I
C_6	855	—	17,75	—	—	—	48,17	—	—
C_7	181,5	7,73	9,87	7,52	6,22	23,60	18,80	24,70	29,80
C_8	53,08	2,70	5,93	4,51	1,49	18,20	8,49	11,15	33,80
C_9	15,91	1,55	3,21	1,72	0,80	8,22	3,98	7,41	15,95
C_{10}	3,81	2,09	3,13	—	1,31	1,82	1,22	—	2,90

Специальные опыты подтвердили отсутствие мицеллообразования мыл в исследуемых солевых растворах, что подтверждается также расчетами КММ по уравнению [12]

$$\lg C = -\frac{K_g}{Z_i} \lg C_{i,z_i} + \text{const}, \quad (\text{III.3})$$

где C — КММ, C_{i,z_i} — концентрация, Z_i — заряд противоионов.

Таблица III.3

Растворимость натриевых солей карбоновых кислот C_6-C_{10}
в насыщенных солевых растворах при температуре $25^\circ C$

Мыло	Растворимость, моль/л · 10 ⁴			
	хлорид натрия	шениг	маточник I	маточник II
C_6	—	2020	63,7	120,5
C_7	24,13	112	12,43	22,2
C_8	8,35	34,6	2,45	2,2
C_9	2,88	10,4	1,13	1,28
C_{10}	0,864	1,63	0,75	1,09

Таблица III.4

Растворимость мыл C_6-C_{10} и расчет коэффициентов активности
ионной формы карбоновых кислот в солевых растворах

n	lg S									B
	вода		шениг		хлорид натрия		маточник I		маточник II	
	AgA	AgA	Na A	Na A	$B + \frac{1}{2} \lg f_A^-$	Na A	$B + \frac{1}{2} \lg f_A^-$	Na A	$B + \frac{1}{2} \lg f_A^-$	
6	2,670	3,405	0,694	—	—	2,196	2,237	1,918	1,959	0,041
7	2,672	3,384	1,950	2,617	1,379	2,905	1,667	2,654	1,416	—1,238
8	3,0161	3,452	2,461	3,078	1,052	3,610	1,584	3,657	1,632	—2,026
9	2,776	3,996	2,983	3,540	1,777	3,947	2,184	3,894	2,131	—1,763
10	3,186	4,701	3,788	4,064	1,791	4,125	1,852	3,962	1,689	—2,273

Подстановка данных из работы [12] приводит для щелочных мыл карбоновых кислот к уравнению

$$\lg C = 2,54 - 0,452 n - 0,56 \sum \frac{1}{Z_i} \lg C_{i,z_i}, \quad (\text{III.4})$$

где n — число углеродных атомов в радикале аниона мыла.

Таблица III.5

Растворимость S_0 и S и коэффициенты активности f серебряных солей карбоновых кислот C_6-C_{10} в насыщенном растворе шенита при температуре 25°C

Кислота	n_c	$S_0 \cdot 10^4$, моль/л	$S \cdot 10^4$, моль/л	$f_{\text{Ag}^+\text{A}^-} = \frac{S_0}{S}$	$\lg f_{\text{Ag}^+\text{A}^-}$
Капроновая	6	51,5	5,87	8,77	0,944
Энантовая	7	22,4	5,20	4,20	0,623
Каприловая	8	8,91	3,72	2,40	0,380
Пеларгоновая	9	16,60	1,0	16,5	1,218
Каприновая	10	6,46	0,221	29,2	1,466

Расчет приводит к значениям ККМ (C) мыл в исследованных солевых растворах, приведенным в табл. III.6.

Таблица III.6

Расчет ККМ мыл карбоновых кислот C_6 и C_{10} в солевых растворах по уравнению (III.3)

Электролит	Противоион	Концентрация противоиона, моль/л	Z_i	$\Sigma \frac{1}{Z_i} \lg C_i Z_i$	$\lg C$	
					$n = 5$	$n = 10$
Хлорид натрия	Na^+	5,55	1	0,745	-0,13	-2,40
	K^+	4,17	1	0,780	-0,16	-2,42
Сульфат магния	Mg^{++}	2,08	2			
	Mg^{++}	2,71	2	0,217	+0,16	-2,10
Маточник I	Na^+	2,63	1			
	K^+	0,969	1	0,390	+0,06	-2,20
Маточник II	Mg^{++}	0,932	2			
	Na^+	2,38	1			
	K^+	0,54	1	0,309	+0,11	-2,15
	Mg^{++}	2,51	2			

Сводка полученных и некоторых литературных данных о растворимости кислот, щелочных и серебряных мыл в воде и насыщенном растворе шенита приведена на рис. 26. Данные для других солевых систем приведены на рис. 27 и 28.

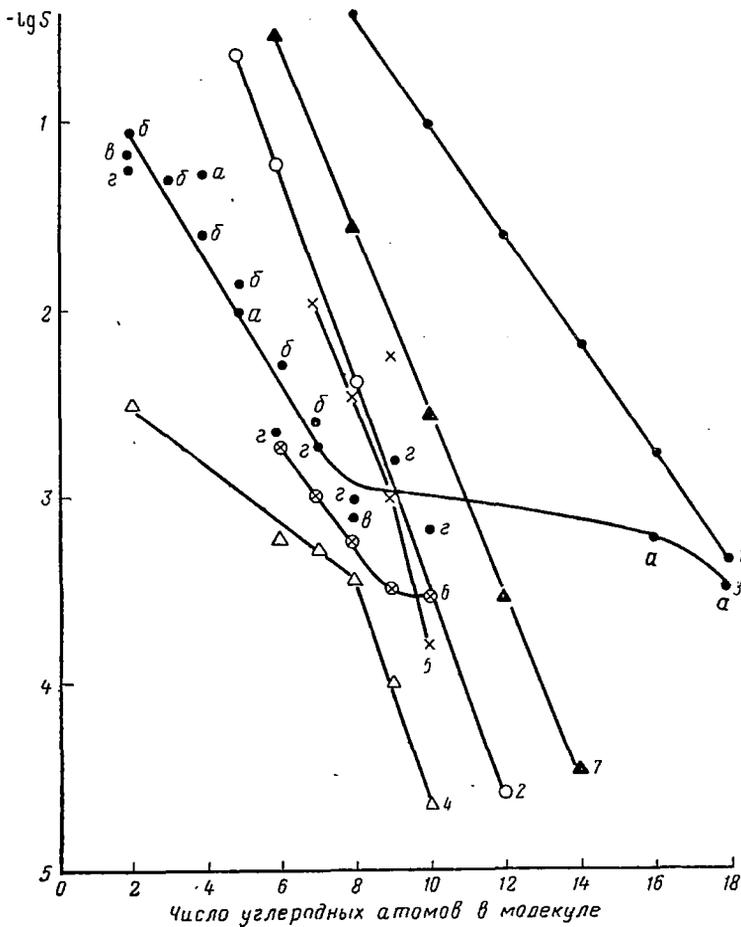


Рис. 26. Зависимость логарифма растворимости карбоновых кислот C_2-C_{18} и их мыл в воде и насыщенном растворе шенита при температуре $25^\circ C$ от числа углеродных атомов в молекуле:

1 — ККМ мыл в воде (расчет по эмпирической формуле [12]; 2 — растворимость кислот в воде [7, 8]; 3 — растворимость серебряных солей в воде: а — литературные данные [20]; б — [21]; в — [11]; г — наши данные; 4 — растворимость серебряных солей в насыщенном растворе шенита (наши данные); 5 — растворимость натриевых солей в шените; 6 — растворимость кислот в шените (наши данные); 7 — прямая с наклоном, соответствующим правилу Траубе

Расчеты коэффициентов активности производились по обычным уравнениям:

для кислот

$$\lg f_{\text{HA}} = \lg \frac{S_0}{S}; \quad (\text{III.5})$$

для солей

$$\lg f_{\text{Ag}^+} f_{\text{A}^-} = 2 \lg \frac{S_0}{S}. \quad (\text{III.6})$$

Эти уравнения непосредственно можно было применить к ра-

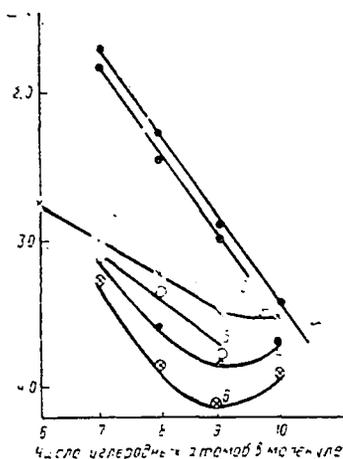


Рис. 27. Зависимость логарифма растворимости кислот C_6-C_{10} в воде (1); 0,01 н. растворе соляной кислоты (2); насыщенных растворах шенита (3), хлорида натрия (4), сульфата магния (5) и маточном растворе руды (6) от числа углеродных атомов в молекуле при 25°C

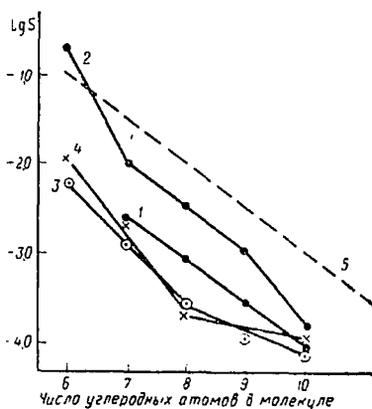


Рис. 28. Зависимость логарифма растворимости натриевых солей карбоновых кислот C_6-C_{10} в насыщенных растворах хлорида натрия (1), шенита (2), маточных растворах руды I (3) и II (4) от числа углеродных атомов в молекуле при 25°C ; наклон прямой (5) соответствует правилу Траубе

створам кислот (расчет f_{HA}) и серебряных солей, растворимость которых в воде низка.

Для растворов мыл в солевых растворах был использован прием, описанный в главе I.

Результаты расчетов $\lg f_{\text{HA}}$ и $\lg f_{\text{Ag}^+} f_{\text{A}^-}$ приведены в табл. III.5 и на рис. 29.

Из измерений растворимости можно сделать следующие выводы.

В исследованных солевых растворах происходит всаливание как кислот, так и мыл: начиная с числа углеродных атомов 7—8 и выше происходит дифференцирование растворимости.

Кривые растворимости (в том числе и в воде) и коэффициенты активности всех исследованных веществ с увеличением углеводородного радикала: в хлоридных солевых растворах при C_{10} , в растворе шенита — при C_8-C_9 .

Коэффициенты активности молекулярных форм (f_{HA}) монотонно снижаются с увеличением n , произведение коэффициентов активности $f_{Ag^+}f_{A^-}$ проходит через минимум. Положение минимума в общем соответствует C_8 и мало зависит от состава солевого раствора, смещаясь в сторону C_7 при увеличении содержания ионов магния в маточном растворе.

Константы диссоциации карбоновых кислот в солевых растворах

Для расчета коэффициентов активности ионных форм карбоновых кислот в солевых растворах был применен также метод Розенталя и Двайера, описанный в главе I, с использованием величин коэффициентов активности молекулярных форм, найденных из растворимости кислот в солевых растворах.

Число солевых растворов пришлось ограничить из-за методических соображений: маточные растворы, как оказалось, имеют достаточно высокую буферность. Необходимым требованиям отвечали насыщенный раствор хлорида натрия спектральной чистоты и насыщенный раствор шенита, полученного синтезом из сульфатов калия и магния.

Методика исследований состояла в измерении рН растворов карбоновых кислот в соответствующем солевом растворе стеклянным электродом, прокалиброванным по водным стандартам рН, с тем же электродом сравнения (насыщенный хлорсеребряный электрод). Предварительные исследования цепей без переноса, состоящих из водородного и стеклянного электродов, в данном соле-

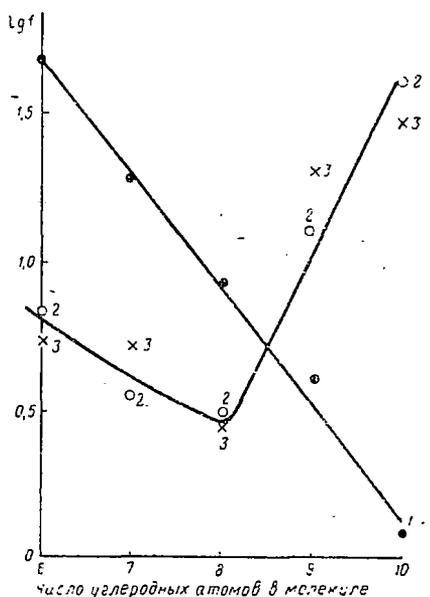


Рис. 29. Зависимость логарифма коэффициентов активности молекулярной и ионной форм карбоновых кислот C_6-C_{10} в шените при температуре $25^\circ C$ от числа углеродных атомов в молекуле:

1 — коэффициент активности молекулы кислоты (f_{HA}); 2 — произведение коэффициентов активности аниона кислоты и иона водорода ($f_{H^+}f_{A^-}$); 3 — произведение коэффициентов активности аниона кислоты и иона серебра ($f_{Ag^+}f_{A^-}$)

Таблица III.7

рМН—рН соляной кислоты в насыщенном растворе шенита
при температуре 25° С

Концентрация HCl, моль/л · 10 ⁴	рМН	рН	—(рМН — рН)
—	—	6,98	—
3,99	4,00	5,10	1,10
21,60	2,67	3,84	1,17
27,30	2,56	3,71	1,15
34,50	2,46	3,55	1,09
47,70	2,32	3,42	1,10
74,10	2,13	3,18	1,05
120,00	1,92	2,98	1,06
211,00	1,68	2,78	1,10
250,00	1,60	2,64	1,04
397,00	1,40	2,44	1,04
Среднее			— 1,08

Таблица III.8

рМН—рН соляной кислоты в насыщенном растворе хлорида натрия
спектральной чистоты при температуре 25° С

Концентрация HCl, моль/л · 10 ⁴	рМН	рН	рМН — рН
0,67	4,17	3,10	1,07
1,47	3,83	2,97	1,04
2,00	3,70	2,67	1,03
2,67	3,57	2,55	1,02
3,34	3,48	2,47	1,01
4,00	3,40	2,37	1,03
4,67	3,30	2,32	0,98
5,33	3,27	2,23	1,04
6,00	3,22	2,20	1,02
6,67	3,18	2,14	1,04
7,34	3,14	2,11	1,02
8,00	3,10	2,07	1,03
8,67	3,06	2,04	1,02
9,35	3,03	2,00	1,03
14,00	2,85	1,83	1,02
20,00	2,70	1,67	1,03
26,70	2,57	1,47	1,03
Среднее			+ 1,023

Таблица III.9

Результаты определений коэффициентов активности анионов карбоновых кислот C_{6-10} при температуре 25°С из данных рН-метрии при различных способах расчета K_c в насыщенном растворе шенита

Кислота	Величина $K_a \cdot 10^5$ в воде	Растворимость кислоты в шените, моль $\cdot 10^4$	Метод расчета	Q_{HA}	f_{HA}	$f_{H^+} f_{A^-}$
C_6	1,39	17,75	I	0,1120	48,2	5,42
C_6	1,39	17,75	II	0,1500	—	7,46
C_6	1,39	17,75	III	0,1451	—	7,07
Среднее	1,39	17,75	—	0,1354	48,2	6,65
lg	—	—	—	—	1,684	0,823
C_7	1,3	9,625	I	0,1600	18,8	3,26
C_7	1,3	9,625	II	0,2220	—	4,17
C_7	1,3	9,625	III	0,1580	—	2,96
Среднее	1,3	9,625	—	0,1800	18,8	3,46
lg	—	—	—	—	1,274	0,539
C_8	1,282	6,25	I	0,283	8,49	2,40
C_8	1,282	6,25	II	0,485	—	4,12
C_8	1,282	6,25	III	0,310	—	2,63
Среднее	1,282	6,25	—	0,359	8,49	3,05
lg	—	—	—	—	0,928	0,484
C_9	1,11	4,0	I	3,68	3,98	14,7
C_9	1,11	4,0	II	3,72	—	14,8
C_9	1,11	4,0	III	2,98	—	11,9
Среднее	1,11	4,0	—	3,46	3,98	12,5
lg	—	—	—	—	0,6	1,097
C_{10}	1,0	3,125	I	26,7	1,22	32,5
C_{10}	1,0	3,125	II	37,8	—	46,1
C_{10}	1,0	3,125	III	24,7	—	30,1
Среднее	1,0	3,125	—	29,7	1,22	36,2
lg	—	—	—	—	0,086	1,559

Примечание. Приведенные величины коэффициентов активности рассчитаны по формулам:

$$I - K_a = \frac{C_{H^+}^2}{S - C_{H^+}} Q, \text{ где } Q = \frac{f_{H^+} f_{A^-}}{f_{HA}};$$

II — когда $C_{H^+} < S$ расчет проводим по формулам I.

III — когда кислота в избытке: $K_a = \frac{C_{H^+}^2}{S} Q$; $Q = \frac{f_{H^+} f_{A^-}}{f_{HA}}$. Величину

S и f_{HA} находим из независимых измерений.

вом растворе при различных его рН показали постоянство э. д. с. цепи и, следовательно, водородной функции стеклянного электрода.

Для расчетов рК из экспериментальных рН необходимо было определить величины рМН—рН для исследуемых солевых растворов. Полученные данные для растворов хлористого водорода в насыщенных растворах шенита приведены в табл. III.7 и хлорида натрия — в табл. III.8.

Величины рМН—рН [—1,08 (шенит) и +1,023 (хлорид натрия)] были использованы для расчета концентрации ионов водорода (рМН) и концентрационных констант диссоциации.

В табл. III.9 приведены результаты расчетов концентрационных констант диссоциации величин $Q_{\text{HA}} = \frac{f_{\text{H}^+} + f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}}$ и величин $f_{\text{H}^+} + f_{\text{A}^-}$ для гомологов С₆—С₁₀ в насыщенном растворе шенита. Термодинамические константы диссоциации карбоновых кислот в воде были взяты из работы [13].

На рис. 29 дано сопоставление величин $\lg f_{\text{HA}}$ и $\lg(f_{\text{H}^+} + f_{\text{A}^-})$ по данным рН-метрии и $\lg f_{\text{Ag}^+} + f_{\text{A}^-}$, полученных аргентометрически, совпадение последних достаточно хорошее, несмотря на различие методов.

Обсуждение результатов определений коэффициентов активности

Основные вопросы, требующие обсуждения, заключаются в своеобразной зависимости коэффициентов активности молекулярных и ионных форм карбоновых кислот от их молекулярного веса в частности зависимость для анионов экстремальна (минимум) при числе углеродных атомов 7—8 независимо от состава исследованных солевых растворов (рис. 30).

В отличие от ионных форм коэффициенты активности молекул монотонно уменьшаются с ростом углеводородного радикала. Этот высаливающий эффект наблюдался во всех случаях. В то же время в главе I были приведены данные для низших гомологов карбоновых кислот, согласно которым в растворах хлорида лития наблюдался эффект, обратный полученному нами.

Существующие представления о природе высаливания (высаливания) позволяют для концентрированных солевых растворов дать лишь качественное объяснение экспериментальному материалу. Данные о высаливании гомологических рядов веществ типа карбоновых кислот отсутствуют.

Проблеме высаливания неэлектролитов и слабых электролитов посвящены обзоры Лонга и Мак-Девита [14], В. Ф. Сергеевой [15], Ж. Денуайе и Е. Жоликера [16]. Только в последнем обращено серьезное внимание на проблему гидрофобных растворенных веществ и связи растворимости этих веществ с их строением.

Отдельные факты и обобщения, существенные для объяснения полученного нами экспериментального материала, встречаются в ряде работ.

В работе [14] было показано, что для полярных неэлектролитов, склонных к самоассоциации, трактовка измерений растворимости (расчеты коэффициентов активности) должна производиться с учетом этого фактора. Коэффициент высаливания, определяемый из растворимости, дает суммарную зависимость высаливания и самоассоциации. Последняя в виде коэффициента самоассоциации K_i может быть рассчитана из сравнения коэффициентов высаливания K (по уравнению Сеченова) и коэффициентов распределения неэлектролита согласно уравнению

$$\lg \frac{S_i^0}{S_i} = K C_S = k_S C_S + k_i S_i, \quad (\text{III.7})$$

где k_S — «истинная» константа высаливания.

Авторы приводят соответствующие расчеты для фенола в растворах хлоридов и нитратов калия и натрия концентрацией до 3,5 моль/л. Оказалось, что k_S изменяется в пределах 0,08—0,172 при переходе от нитрата калия к хлориду натрия, тогда как $k_i = -0,14$ и не зависит от природы электролита. К сожалению, метод не получил в дальнейшем развития, хотя проблема высаливания является одной из центральных при изучении экстракции.

Было также отмечено различие в действии солей на кислые и основные электролиты. Слабые основания всаливаются катионами лития и высаливаются анионами, слабые кислоты преимущественно высаливаются катионами. По мнению авторов работы [14], причина этих различий состоит в неодинаковой гидратации катионов и анионов высаливателя: молекулы воды в гидратной оболочке катиона ориентированы протонами наружу и притягивают (всаливают) основания и отталкивают (высаливают) молекулы кислот.

Эта точка зрения, существенная для объяснения полученного нами материала о всаливании молекул карбоновых кислот в солевых растворах, получила объяснение в теории высаливания О. Я. Самойлова [17].

Основным, согласно данной теории, является изменение под действием высаливания величины потенциального барьера $\Delta E_{\text{выс.}}$, который должны преодолеть молекулы воды, чтобы выйти из окружения высаливаемой частицы. Предложенная схема основана на ориентации молекулы воды (ближняя гидратация) отрицательным

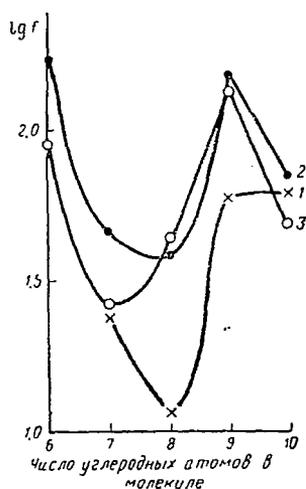


Рис. 30. Зависимость коэффициентов активности карбоновых кислот C_6 — C_{10} в насыщенных растворах хлорида натрия (1), маточных растворах руды I (2) и II (3) от числа углеродных атомов в молекуле при температуре 25°C .

концом к высаливаемому катиону и положительным — к высаливаемому аниону. Высаливаемый катион обезвоживается катионами ΔE_k и оводняется ΔE_a анионами (в случае высаливания анионов — наоборот). Оба эффекта аддитивны в случае высаливаемых катионов

$$\Delta E_{\text{выс}} = \Delta E_a + \Delta E_k, \quad (\text{III.8})$$

где $\Delta E_a > 0$ (всаливание); $\Delta E_k < 0$ (высаливание).

Не останавливаясь на количественной стороне теории, можно сделать ряд выводов для интересующего нас случая всаливания карбоновых кислот и более сложного поведения их анионов.

По теории О. Я. Самойлова, молекулы и анионы карбоновых кислот должны быть аналогами соответственно высаливаемых катионов и анионов. Молекулы кислот должны обезвоживаться (высаливаться) катионами (особенно лития, магния) и всаливаться анионами с большими действующими зарядами (например, сульфат-ионами). Для высаливаемых анионов, очевидно, должен наблюдаться обратный порядок действия высаливателей. В нашем случае оказывается возможным с рассматриваемых позиций объяснить только всаливание карбоновых кислот сульфатными растворами. Однако это же имеет место и в хлоридных растворах, а для анионов наблюдается инверсия: всаливание до C_7 — C_8 и высаливание при $n > 8$.

Таким образом, особенности строения (и состава) высаливаемых частиц в нашем случае оказываются преобладающими над обычными эффектами ионной гидратации — дегидратации.

Роль химических особенностей высаливаемых молекул подчеркивалась в ряде работ. Молекулу высаливаемого неэлектролита следует рассматривать с точки зрения гидратации различных функциональных групп в молекуле [18]. Данный тип высаливателя может оводнять одни и обезвоживать другие функциональные группы сложной молекулы. Результирующий эффект определится числом групп, величинами и знаками их энергетических эффектов (барьеров), если предположить аддитивность последних. Очевидно, введение в молекулу функциональных групп, изменяющих среднюю ориентацию ближайших молекул воды, соответственно изменит и действие данного высаливателя.

К сожалению, эти интересные соображения не могут в рассматриваемом случае объяснить особую роль величины углеводородного радикала в наблюдаемом поведении молекул и ионов карбоновых кислот.

Таким образом, рассматривая вопрос о высаливании гомологического ряда соединений в данном солевом растворе, следует уравнение Самойлова представить в виде:

$$\Delta E_{\text{выс}} = \Delta E_a + \Delta E_k + \Delta E_h, \quad (\text{III.9})$$

где ΔE_h — энергетический вклад «гидрофобного» взаимодействия, существенный для больших углеводородных радикалов.

Аномальное поведение молекул и ионов электролитов с большими радикалами было обнаружено Н. А. Измайловым и В. С. Черным при исследовании растворимости серебряных солей карбоновых кислот в воде и в ряде неводных растворителей, в частности в гомологическом ряду спиртов [10]. Величины коэффициентов активности, найденные из растворимости, закономерно изменяются при увеличении углеводородного радикала аниона и молекул спирта. Было отмечено, что неэлектростатический вклад в растворимость весьма велик.

Согласно Н. А. Измайлову с сотрудниками [10] растворимость ионных кристаллов в различных растворителях S_m передается соотношением:

$$\lg S_m = A - \frac{B}{\epsilon_m}, \quad (\text{III.10})$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя.

Уравнение хорошо соблюдается для неорганических солей и органических с малыми ионами.

Растворимость солей карбоновых кислот с большими радикалами, как оказалось [10], почти не зависит от ϵ , а для больших радикалов (пальмитат) даже повышается с ростом $1/\epsilon$. Соответственно падает величина нулевого коэффициента активности. Энергия соли, мерой которой являются нулевые коэффициенты активности, складывается, согласно Н. А. Измайлову, их трех составляющих: электростатической, сольватационной и взаимодействия неполярных групп. Речь идет о взаимодействии растворенное вещество — растворитель, а не о самоассоциации.

Н. А. Измайловым дано качественное объяснение максимумов растворимости, проявляющихся на кривых зависимости растворимости от диэлектрической проницаемости растворителя. Согласно правилу В. К. Семенченко, растворимость максимальна при близости обобщенных моментов растворенного вещества и растворителя. Обобщенный момент, по В. К. Семенченко, равен отношению дипольного момента к объему молекулы данного вещества. Диэлектрическая проницаемость среды является приблизительно функцией обобщенного дипольного момента. С увеличением углеводородного радикала обобщенный момент уменьшается, что равносильно уменьшению диэлектрической проницаемости среды.

Н. А. Измайлов показал, что наличие максимумов на кривых растворимости — диэлектрическая проницаемость можно объяснить двумя тенденциями: изменением взаимодействия со средой полярной и неполярной частей молекул (и ионов) при изменении диэлектрической проницаемости. Эти тенденции противоположны, что приводит к наличию максимумов на кривых растворимости.

С точки зрения интересующего нас объяснения влияния молекулярного веса гомологов карбоновых кислот на коэффициенты активности представления об обобщенном дипольном моменте заслу-

живают внимания, так как для различных гомологов карбоновых кислот дипольные моменты несколько различны, а объем увеличивается с ростом числа углеродных атомов [19]. Насколько эти величины, полученные в неполярных растворителях, отражают состояние карбоновых кислот в водных солевых растворах, судить пока трудно.

Интерес к гидрофобным ионам и молекулам в водных растворах возрос за последнее время [16] в связи с проблемой высаливания неэлектролитов солями.

Было показано в ряде работ, что в отличие от неводных водные растворы больших органических молекул и ионов, в частности длинноцепочечных, имеют ряд аномальных термодинамических свойств, например большие отрицательные значения теплот и энтропий растворов, большие положительные значения парциальных молярных теплоемкостей. Это можно объяснить особой структурой воды. Гидрофобные группы могут быть пятой координационной составляющей по отношению к четырем молекулам воды, соединенным водородными связями. При этом получается «гидрофобная» гидратация.

Природа этой гидрофобной гидратации недостаточно выяснена. Различные теории оперируют представлениями о льдообразности воды, клатратной структуре, нететраэдрическими водородными связями. В отличие от других видов гидратации здесь происходит не сильное взаимодействие молекул растворителя и растворенного вещества, а усиление взаимодействия между молекулами самого растворителя: раствор уплотняется.

Представления о гидрофобной гидратации могут объяснить всаливание различных неэлектролитов крупными гидрофобными ионами (тетраалкиламмония и др.). Растворимость неэлектролитов ограничена энергетическим вкладом, требуемым для создания определенной структуры воды с соответствующим возрастанием энтропии. Если эта структура уже создана крупными гидрофобными ионами, растворимость неэлектролитов возрастает, так как для этого требуется меньше работы (всаливание). Растворение поверхностно-активными веществами можно рассматривать как предельный случай такого всаливания.

Случай всаливания гомологов карбоновых кислот с большими радикалами в литературе не рассмотрен. Можно, однако, предполагать, что имеется тесная связь между гидрофобной гидратацией и наблюдаемыми нами эффектами: сближением растворимости карбоновых кислот, их щелочных и серебряных мыл в воде и солевых растворах; экстремальностью коэффициентов активности анионов. Во всяком случае, вклад гидрофобных взаимодействий в этом случае значительно превышает остальные влияния.

Интересно проследить, как изменяются различные свойства гомологов карбоновых кислот и их солей в свободном виде и в водных растворах.

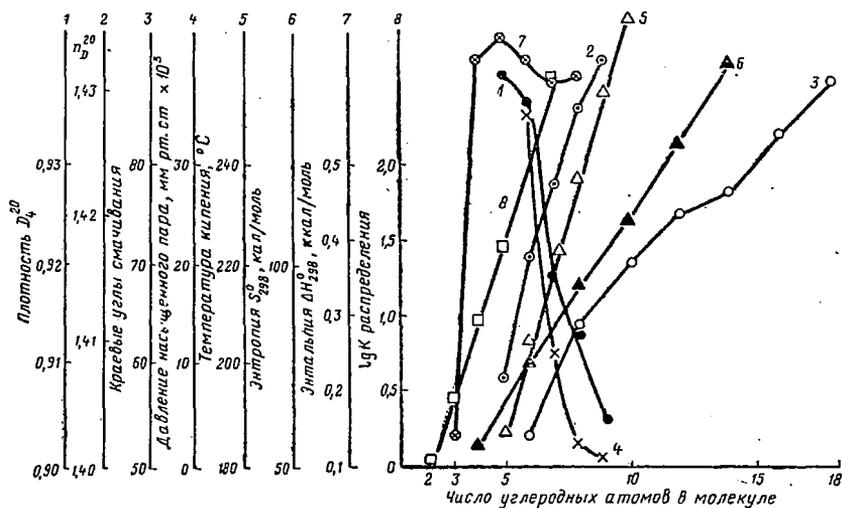


Рис. 31. Зависимость плотности (1) [22], коэффициентов преломления (2) [22, 23], краевых углов смачивания (3) [24], давления насыщенного пара (4) [25], температуры кипения (5) [22], энтропии (6) [26], изменения энтальпии (7) [13] и логарифма константы распределения кислот между гептаном и водой (8) [27] кислот C_2-C_{18} от числа углеродных атомов в молекуле

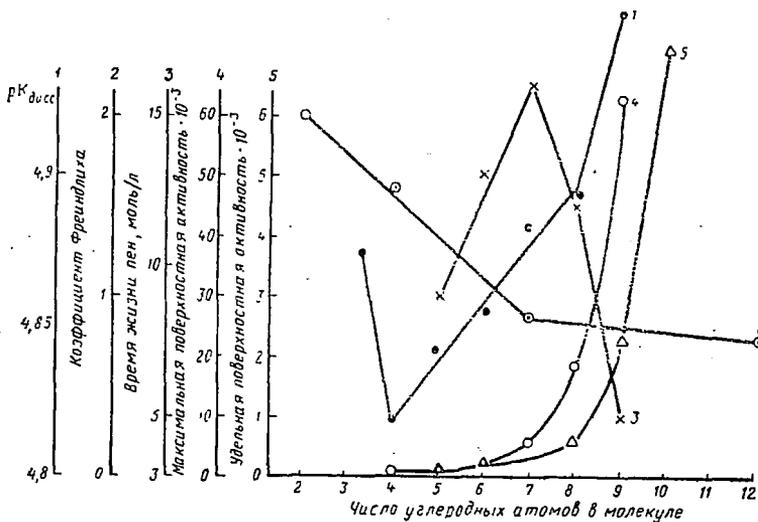


Рис. 32. Зависимость показателя константы диссоциации в воде (1) [13], коэффициента β уравнения Фрейндлиха для адсорбции на силикагеле (2) [28], времени жизни пен (3) [29], максимальной (4) [30], и удельной (5) [31] поверхностной активности в воде кислот C_2-C_{18} от числа углеродных атомов в молекуле при температуре $25^\circ C$

Судя по работам, посвященным гидрофобной гидратации, наиболее интересными должны быть данные о термодинамических свойствах карбоновых кислот и их солей в водных растворах.

Физические свойства карбоновых кислот (рис. 31) свидетельствуют о монотонном изменении свойств с ростом углеводородного радикала.

Свойства водных растворов (рис. 32) часто обнаруживают скачкообразное изменение свойств у гомологов с числом углерод-

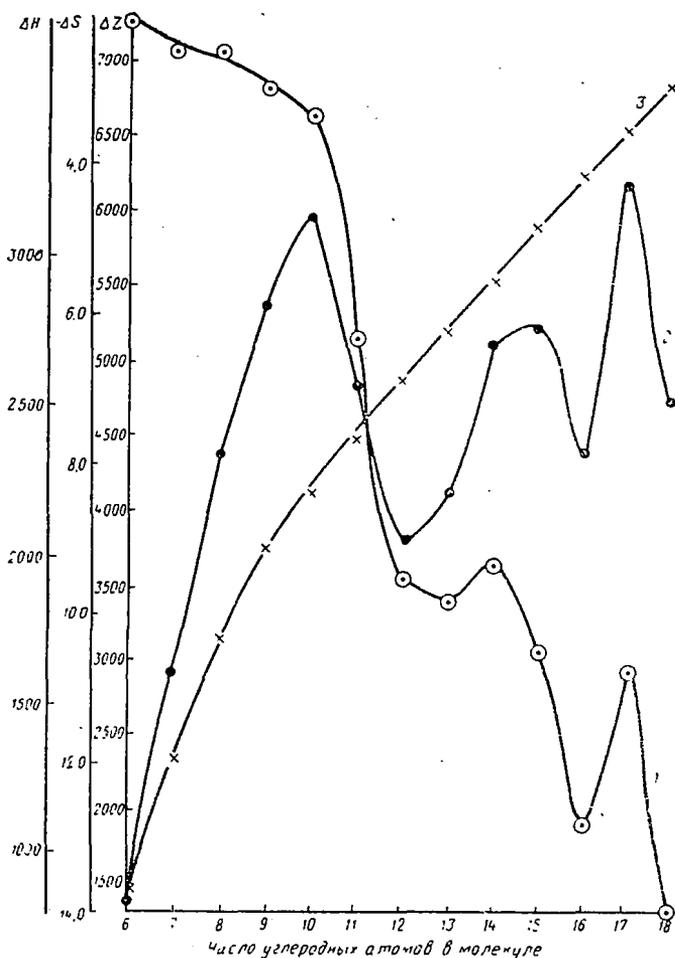


Рис. 33. Зависимость изменений энтропии (1), энтальпии (2) и изобарного потенциала растворения (3) для карбоновых кислот C_6-C_{18} в воде от числа углеродных атомов в молекуле при температуре $30^\circ C$. Расчет произведен по данным работы [7].

ных атомов 7—9. В частности, четкая экстремальная зависимость прослеживается для энтальпии и энтропии растворения карбоновых кислот в воде, рассчитанных нами по имеющимся данным о температурной зависимости растворимости карбоновых кислот [7] (рис. 33).

Таким образом, особенность поведения гомологов с числом углеродных атомов 7—9 в солевых растворах, по-видимому, связана с особым их состоянием в водных растворах и еще раз подтверждает взаимосвязь между структурой воды и оптимальной величиной углеводородного радикала.

Сорбционные и флотационные свойства молекулярных и ионных форм карбоновых кислот в солевых растворах

Сорбция ионных и молекулярных форм карбоновых кислот на шените из его насыщенного раствора

С целью установления зависимости между диссоциацией карбоновых кислот и состоянием отдельных их форм (ионной и молекулярной) в солевых растворах при различном молекулярном весе кислот были определены величины сорбции капроновой C_6 , энантовой C_7 и каприловой C_8 кислот на шените при различных рН раствора. Диапазон рН соответствовал полному превращению одной из форм карбоновой кислоты в другую.

В связи с методическими трудностями анализа карбоновых кислот при малых их концентрациях измерения были ограничены каприловой кислотой, так как пеларгоновая кислота C_9 мало растворима

Методика сорбционных исследований состояла в определении равновесной (остаточной) концентрации кислоты в жидкой фазе до и после сорбции экстракционно-титриметрическим методом [4]. Величину рН регулировали добавлением соляной кислоты или едкого натра до заданной величины по стеклянному электроду.

Из величин рН рассчитывали $pMН = -\lg[H^+]$ по уравнению (I.9), пользуясь значением $pMН - pН$ для шенита ($-1,08$). Величины констант диссоциации карбоновых кислот в насыщенном растворе шенита были получены ранее (см. табл. III.8).

Величины сорбции Γ рассчитывали по уравнению

$$\Gamma = \frac{n_0 - n_{\text{ост}}}{m} \quad (\text{III.11})$$

где n_0 и $n_{\text{ост}}$ — введенное и оставшееся количество молей кислоты, моль; m — навеска минерала, г.

Результаты измерений сорбции Γ моль/г при различных рН солевого раствора для капроновой, энантовой и каприловой кислот приведены в табл. III.10—III.12.

Сорбция капроновой кислоты на шените при различных рН раствора и расчет ее сорбционных постоянных

рН	$[H^+] \cdot 10^6$	Концентрация, моль/л $\cdot 10^4$		Сорбция, моль/г $\cdot 10^7$	$\frac{\Gamma}{C} \cdot 10^4$	$(K + [H^+]) \cdot 10^4$	$\frac{K}{K + [H^+]}$
		исходная	остаточная				
3,0	1040	16,43	13,50	12,40	9,18	105	0,00982
3,5	331	16,43	14,00	11,75	8,39	34,1	0,0302
4,0	104	16,43	14,55	11,20	7,7	11,4	0,0906
4,5	33,1	16,43	15,10	10,60	7,02	4,34	0,238
5,0	10,4	16,43	15,60	9,90	6,35	2,07	0,497
5,5	3,31	16,43	16,15	9,45	5,86	1,34	0,770
6,0	1,04	16,43	16,65	8,90	5,35	1,13	0,912
6,5	0,331	16,43	17,20	8,30	4,83	1,06	0,975
7,0	0,104	16,43	17,70	7,71	4,36	1,04	0,991

Примечания: 1. $K_{дисс} = 1,03 \cdot 10^{-4}$.

2. Прямая $\frac{\Gamma}{C} = f\left(\frac{K}{K + [H^+]}\right)$ отсекает на оси ординат отрезок

$$\Gamma_{НХ}^0 \cdot f_{НХ} = 7,68 \cdot 10^{-4}; \text{ наклон прямой } \Gamma_{Х^-}^0 \cdot f_{Х^-} = 48,2 \cdot 10^{-4} \quad f_{Н^+} \cdot f_{Х^-} = 6,65.$$

$$\text{Тогда } \Gamma_{НХ}^0 = \frac{7,68}{48,2} \cdot 10^{-4} = 1,59 \cdot 10^{-5} \quad \text{и} \quad \frac{\Gamma_{Х^-}^0}{f_{Н^+}} = \frac{5,20}{6,65} \cdot 10^{-4} = 7,8 \cdot 10^{-5}.$$

Обработка результатов производилась с целью расчета сорбционных постоянных, характеризующих сорбционные свойства молекулярной и ионной форм кислот.

Экспериментальная величина удельной сорбции Γ является суммой удельной сорбции молекулярной $\Gamma_{НА}$ и ионной $\Gamma_{А^-}$ форм

$$\Gamma = \Gamma_{НА} + \Gamma_{А^-}. \quad (III.12)$$

Каждое из слагаемых связано с активностью данной формы в растворе и в твердой фазе:

$$\Gamma_{НА} = K_{НА} [НА] \frac{f_{НА}}{f_{НА}^{ТВ}}; \quad (III.13)$$

$$\Gamma_{А^-} = K_{А^-} [А^-] \frac{f_{А^-}}{f_{А^-}^{ТВ}}. \quad (III.14)$$

О величинах $f_{НА}^{ТВ}$ и $f_{А^-}^{ТВ}$ мало что известно. По-видимому, они являются в какой-то мере функциями заполнения поверхно-

Сорбция энантовой кислоты на шените при различных рН раствора и расчет ее сорбционных постоянных

рН	$[H^+] \cdot 10^5$	Концентрация, моль/л · 10 ⁴		Сорбция, моль/г · 10 ⁷	$\frac{\Gamma}{C} \cdot 10^3$	$(K + [H^+]) \cdot 10^5$	$\frac{K}{K + [H^+]}$
		исходная	остаточная				
3,0	1040	7,2	0,33	11,1	33,6	1047	0,00692
3,5	331	7,2	0,88	10,4	11,8	338	0,02414
4,0	104	7,2	1,50	9,7	6,48	111,2	0,0650
4,5	33,1	7,2	2,05	9,0	4,40	40,2	0,180
5,0	10,4	7,2	2,66	8,3	3,12	17,63	0,411
5,5	3,31	7,2	3,22	7,6	2,36	10,54	0,685
6,0	1,04	7,2	3,84	6,9	1,80	8,27	0,876
6,5	0,331	7,2	4,40	6,2	1,41	7,56	0,958
7,0	0,104	7,2	5,00	5,5	1,10	7,30	0,992

Примечания: 1. $K_{\text{лисс}} = 7,23 \cdot 10^{-5}$.

2. Прямая $\frac{\Gamma}{C} = f\left(\frac{K}{K + [H^+]}\right)$ отсекает на оси ординат отрезок

$\Gamma_{\text{ХН}}^0 f_{\text{ХН}} = 4,56 \cdot 10^{-3}$; наклон прямой $\Gamma_{\text{Х}^-}^0 f_{\text{Х}^-} = 1,36 \cdot 10^{-3}$; $f_{\text{НХ}} = 18,8$;

$f_{\text{Н}^+} f_{\text{Х}^-} = 3,46$. Тогда $\Gamma_{\text{НХ}}^0 = 2,42 \cdot 10^{-4}$ и $\frac{\Gamma_{\text{Х}^-}^0}{f_{\text{Н}^+}} = 3,93 \cdot 10^{-4}$.

сти. Полагая в первом приближении, что $f_{\text{НА}}^{\text{ТВ}}$ и $f_{\text{А}^-}^{\text{ТВ}}$ постоянны, получим

$$\Gamma_{\text{НА}} = \Gamma_{\text{НА}}^0 [\text{НА}] f_{\text{НА}} = \Gamma_{\text{НА}}^{0,1} [\text{НА}]; \quad (\text{III.15})$$

$$\Gamma_{\text{А}^-} = \Gamma_{\text{А}^-}^0 [\text{А}^-] f_{\text{А}^-} = \Gamma_{\text{А}^-}^{0,1} [\text{А}^-], \quad (\text{III.16})$$

Объемная (аналитическая) концентрация реагента

$$C = [\text{НА}] + [\text{А}^-]. \quad (\text{III.17})$$

Учитывая концентрационную константу диссоциации в данном солевом растворе

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \quad (\text{III.18})$$

после совместного решения уравнений (III.12) — (III.18) получим

$$\frac{\Gamma}{C} = \Gamma_{\text{НА}}^{0,1} - (\Gamma_{\text{НА}}^{0,1} - \Gamma_{\text{А}^-}^{0,1}) \frac{K}{K + [H^+]}. \quad (\text{III.19})$$

Таблица III.12

Сорбция каприловой кислоты на шените при различных рН раствора
и расчет ее сорбционных постоянных

рН	[H ⁺]. 10 ⁶	Концентрация, моль/л. 10 ⁴		Сорбция, моль/г. 10 ⁷	$\frac{\Gamma}{C} \cdot 10^8$	(K+[H ⁺]). 10 ⁵	$\frac{K}{K+[H^+]}$
		ис- ход- ная	остаточ- ная				
3,0	1040	4,4	0,24	6,80	28,4	1044	0,0034
3,5	331	4,4	0,62	6,42	10,4	334,6	0,0107
4,0	104,0	4,4	1,00	6,08	6,08	107,6	0,0332
4,5	33,1	4,4	1,34	5,70	4,26	36,6	0,0976
5,0	10,4	4,4	1,61	5,43	3,38	13,97	0,256
5,5	3,31	4,4	2,08	4,95	2,38	6,88	0,519
6,0	1,04	4,4	2,44	4,60	1,88	4,61	0,774
6,5	0,331	4,4	2,80	4,25	1,52	3,90	0,915
7,0	0,104	4,4	3,25	3,79	1,17	3,67	0,973

Примечания: 1. $K_{дисс} = 3,75 \cdot 10^{-8}$.

2. Прямая $\frac{\Gamma}{C} = f \left(\frac{K}{K + [H^+]} \right)$ отсекает на оси ординат отрезок $\Gamma_{НХ}^0 f_{НХ} = 3,92 \cdot 10^{-3}$; наклон прямой $\Gamma_{Х-}^0 - f_{Х-} = 1,24 \cdot 10^{-3}$. -Тогда $\Gamma_{НХ}^0 = 4,62 \times 10^{-4}$; $f_{НХ} = 8,49$; $f_{Н+} + f_{Х-} = 3,05$ и $\frac{\Gamma_{Х-}^0}{f_{Н+}} = 4,07 \cdot 10^{-4}$.

Из данного линейного уравнения, имея экспериментальные величины Γ , K , C и $[H^+]$, были найдены сорбционные постоянные отдельных форм карбоновых кислот: $\Gamma_{НА}^{0,1}$ и $\Gamma_{А-}^{0,1}$, а также $\Gamma_{НА}^0$ и $\frac{\Gamma^0}{f_{Н+}}$. Последние, отражающие сорбционную характеристику частиц непосредственно через их активность, дают возможность проследить влияние молекулярного веса гомологов на их сорбционную способность. $\Gamma_{НА}^0$ рассчитывали из $\Gamma_{НА}^{0,1} = \Gamma_{НА}^0 f_{НА}$, зная $f_{НА}$ (см. табл. III. 9). Величина $f_{А-}$ неизвестна. Подставляя в выражение $\Gamma_{А-}^{0,1} = \Gamma_{А-}^0 f_{А-}$ величину $f_{Н+} f_{А-}$ (см. табл. III. 9), получим $\frac{\Gamma_{А-}^0}{f_{Н+}}$. Так как $f_{Н+}$ в данном солевом растворе — есть величина постоянная, изменение $\Gamma_{А-}^0 / f_{Н+}$ отражает сорбционные свойства ионных форм.

Результаты расчетов. Полученные данные приведены в табл. III.10 — III.13 и на рис. 34 и 35.

Основной вывод, сделанный ранее на основании анализа величин ионных и молекулярных коэффициентов активности, что состояние частиц в растворе, определяемое коэффициентами активности, отражает и их распределение между фазами (сорбцию), подтверждается измерениями сорбций отдельных форм карбоновых кислот.

Физико-химические и сорбционные характеристики карбоновых кислот C_6-C_{10} в насыщенном растворе шенита при температуре $25^\circ C$

	Кислота				
	капроновая C_6	энантовая C_7	каприловая C_8	пеларгоновая C_9	каприновая C_{10}
pK_{HA}	3,99	4,14	4,45	5,50	6,72
Q_{HA}	0,135	0,180	0,359	3,46	29,7
f_{HA}	48,2	18,8	8,49	3,98	1,22
$f_{H^+} + f_{A^-}$	6,65	3,46	3,05	12,5	36,2
$\Gamma_{HA}^{0,1}$	$7,68 \cdot 10^{-4}$	$4,56 \cdot 10^{-3}$	$3,92 \cdot 10^{-3}$	—	—
$\Gamma_{A^-}^{0,1}$	$5,20 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	—	—
Γ_{HA}^0	$1,59 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$4,62 \cdot 10^{-4}$	—	—
$\Gamma_{A^-}^{0,1} / f_{H^+}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$3,94 \cdot 10^{-4}$	$4,07 \cdot 10^{-4}$	—	—
$\frac{\Gamma_{HA}^0}{\Gamma_{A^-}^{0,1}} f_{H^+}$	0,21	0,62	1,14	—	—

Сорбционные постоянные молекул закономерно (пропорционально) увеличиваются с ростом углеводородного радикала, тогда как сорбционные постоянные ионных форм достигают предельного значения при C_7-C_8 . Относительная величина сорбции молекул и ионов закономерно увеличивается с ростом гомолога.

Следует отметить, что величины сорбции характеризуют только «плотность» слоя закрепившегося собирателя. Гидрофобизация же поверхности связана с характером гидратации реагента (его коэффициентами активности). Учет обоих факторов может, по-видимому, позволить прогнозировать флотационные свойства реагента.

Вероятно, закономерно в величинах сорбционных постоянных и коэффициентах активности растворенных частиц имеют общую

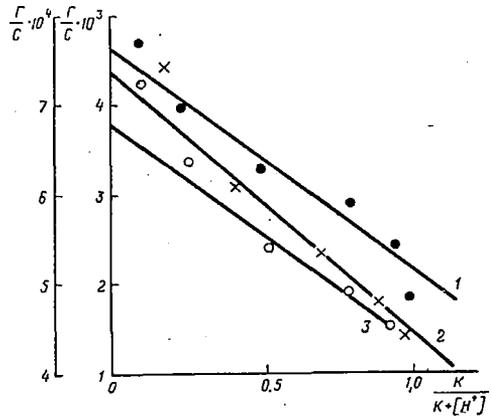


Рис. 34. Расчет сорбционных постоянных карбоновых кислот C_6-C_8 на шените из насыщенного раствора шенита по данным их сорбции при различных pH солевого раствора: 1 — капроновая кислота; 2 — энантовая кислота; 3 — каприловая кислота

основу: взаимодействие реагент — вода. Энергетическое состояние такого гидратированного реагента (или, пользуясь представлениями о гидрофобной гидратации, воды в контакте с реагентом) определяет и его коэффициент активности, и сорбционную способность.

Сорбция из солевых растворов сложного состава

Найденные соотношения сохраняются и для более сложных случаев сорбции, в частности сорбции карбоновых кислот шенитом и канинитом (природная минеральная разность) из маточных растворов канинито-лангбейнитовой руды. Здесь удалось проследить за поведением кислот вплоть до C_{10} .

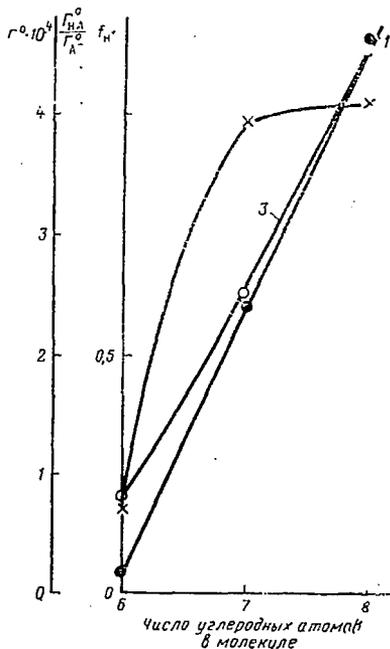


Рис. 35. Зависимость сорбционных постоянных молекулярной Γ^0_{HA} (1) ионной $\Gamma^0_{A^-}/\Gamma_{H^+}$ (2) форм кислот C_6-C_8 , рассчитанных из сорбции их на шените, и их отношения $\frac{\Gamma^0_{HA}}{\Gamma^0_{A^-}} \Gamma_{H^+}$ (3) от числа углеродных атомов в молекуле

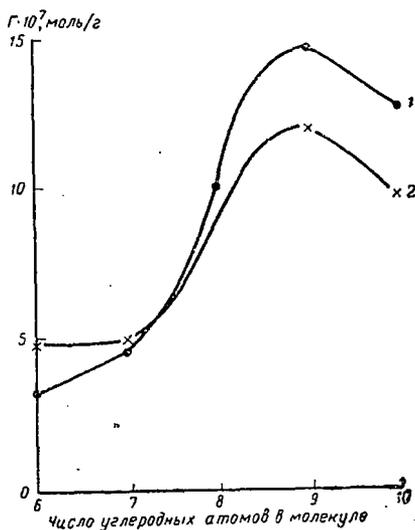


Рис. 36. Зависимость сорбции карбоновых кислот C_6-10 на шените (1) и канините (2) из маточного раствора I при температуре $25^\circ C$ от числа углеродных атомов в молекуле

Обработка результатов, подобная тому, как это было сделано для шенита, оказалась невозможной из-за непостоянства величин $pMН-pH$ в маточном растворе (наличие буферных примесей). Поэтому пришлось ограничиться определением общего хода изотерм.

Результаты приведены в табл. III.14 и на рис. 36. Как и ожидалось, сорбция максимальна в области 8—9 углеродных атомов.

Таблица III.14

Сорбция карбоновых кислот C_{6-10} на шените и каините из маточника руды, дополнительно насыщенного минералами. Навеска 20 г; крупность $-0,25+0$ мм; Т: Ж=1:2; рН пульпы 6,5; температура 20° С

Кислота	Исходная концентрация, моль/л·10 ⁴	Остаточная концентрация, моль/л·10 ⁴	Сорбция, моль·г·10 ⁷
Шенит			
Капроновая	11,40	9,63	3,35
Энантовая	11,99	8,99	4,67
Каприловая	10,88	4,29	10,23
Пеларгоновая	10,08	1,11	14,78
Каприновая	8,72	0,46	12,84
Каинит			
Капроновая	11,80	8,81	4,94
Энантовая	10,65	7,8	5,05
Каприловая	11,4	6,43	8,84
Пеларгоновая	11,32	3,16	12,80
Каприновая	9,0	3,74	9,92

*Флотация шенита карбоновыми кислотами (мылами)
из насыщенного раствора шенита*

Прямым подтверждением правильности сделанных ранее предположений о взаимосвязи энергетического состояния карбоновых кислот и их аннионов в солевых растворах с их флотационными характеристиками могут служить только непосредственные флотационные исследования.

Такие исследования оказалось возможным провести в более широком диапазоне карбоновых кислот, так как не было необходимости в анализе реагентов в жидкой фазе флотационной пульпы.

Этими опытами преследовалась еще одна цель: прямая проверка флотационной активности ионной формы карбоновых кислот, установленная ранее для флотации руды из ее маточных растворов при различных их рН [4]. В указанных опытах измеряли величину рН, причем величину рМН — рН не определяли из-за методических трудностей (буферность маточных растворов). Поэтому не были известны константы диссоциации карбоновых кислот и, следовательно, степень их превращения в ионную форму при данном (6,5) рН раствора.

Методика беспенной флотации в трубке Халлимонда, примененная для этих опытов, описана ранее [4]. В качестве собирателей были взяты натриевые мыла C_6-C_{13} . Реагенты вводили в виде концентрированных водных растворов известной концентрации.

Объектом флотации был шенит в его маточном растворе. При выборе концентрации реагентов основывались на растворимости и расходе реагента, в эквимольных количествах: $1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л жидкой фазы (200 г/т по $C_{13}Na$).

Данные флотации (выход) приведены на рис. 37. Там же для сопоставления приведены значения ионных и молекулярных коэф-

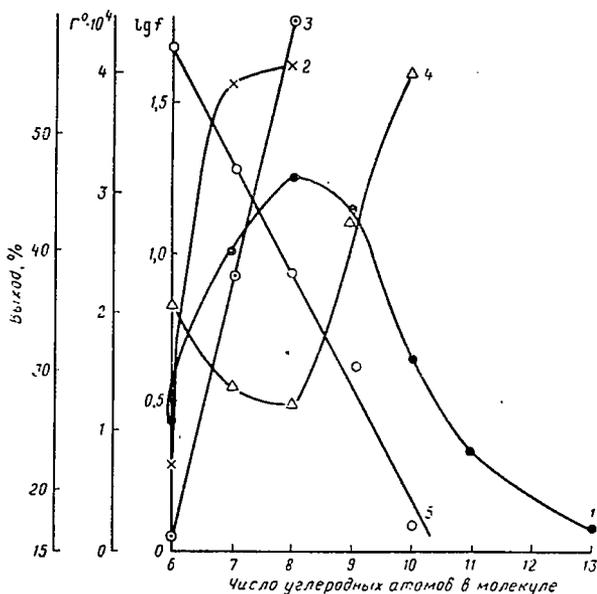


Рис. 37. Зависимость выхода шенита при флотации мылами C_6-C_{13} из насыщенного раствора шенита (расход мыл $\sim 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль) (1), сорбционных постоянных ионной (2) и молекулярной (3) форм кислот, коэффициентов активности ионной (4) и молекулярной (5) форм кислот от числа углеродных атомов в молекуле при температуре $25^\circ C$

фициентов активности, а также сорбционных постоянных молекул и ионов карбоновых кислот.

Полученный результат полностью подтверждает высказанные ранее (см. главу I) соображения об особенностях флотации реагентами кислотно-основного характера в их гомологическом ряду и сделанный вывод о том, что нулевые коэффициенты активности ионных форм в солевых растворах могут служить характеристикой их флотационных свойств.

Флотация различных солей и минералов карбоновыми кислотами из маточных растворов каинито-лангбейнитовой руды

Для исследований в качестве твердой фазы использовали шенит, каинит, сильвин, хлориды калия и натрия и искусственно приготовленный шенит. Собирателями служили кислоты C_{7-9} и их калиевые мыла. Полученные результаты приведены на рис. 38 и 39. Рассмотрим их по каждому минералу.

Каинит лучше всего в обоих маточниках флотирует каприловая кислота и ее соль, причем ионная форма кислоты флотацион-

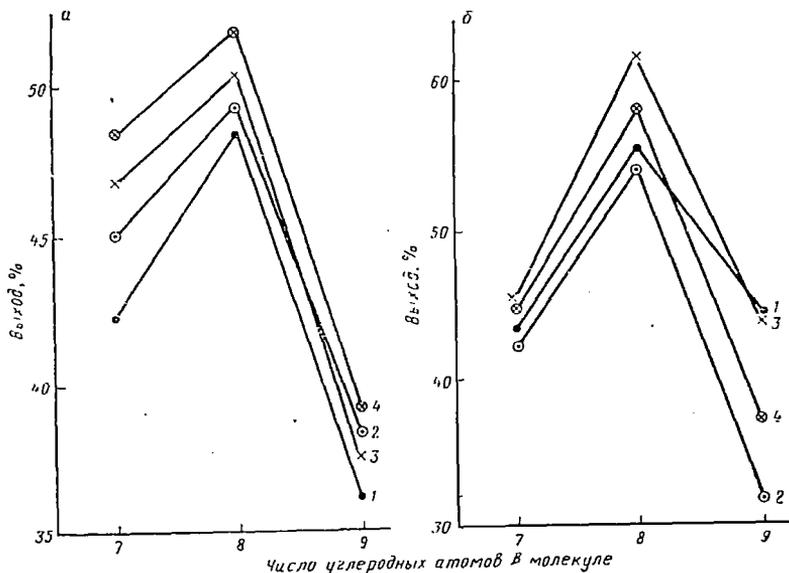


Рис. 38. Результаты флотации каинита (а) и шенита (б) кислотами C_{7-9} и их калиевыми мылами в двух солевых растворах: кислотами в маточных растворах I (1) и II (2), мылами в маточных растворах I (3) и II (4)

но активнее молекулярной. В маточнике с повышенным содержанием ионов магния флотационная активность всех собирателей возрастает.

Шенит и шенит искусственный извлекают в концентрат больше остальных реагентов каприловая кислота и ее соль, причем соль флотационно активнее кислоты. Увеличение концентрации ионов магния в солевом растворе вызывает уменьшение выхода минералов. Небольшие примеси в природном шените не искажают общей флотационной картины.

Сильвин и хлорид калия флотируются собирателями аналогично описанным минералам, т. е. оптимальные результаты флотации получены для каприловой кислоты и ее соли. В маточнике с по-

вышенным содержанием ионов магния выход минералов и соли в концентрат увеличивается.

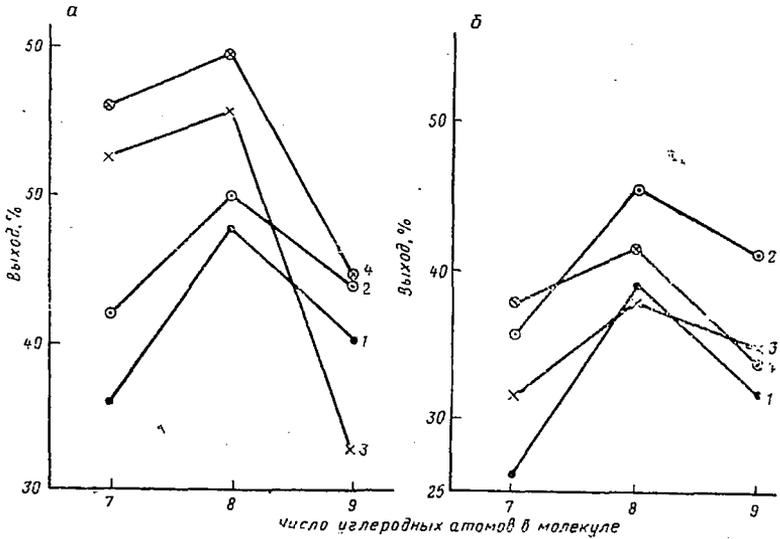


Рис. 39. Результаты флотации силъвина (а) и хлорида калия (б) кислотами C_7-C_9 и их калиевыми мылами в двух солевых растворах: кислотами в маточных растворах I (1) и II (2), мылами в маточных растворах I (3) и II (4)

Таблица III.16

Сравнение флотируемости карбоновыми кислотами и их калиевыми солями минеральных составляющих руды из маточника этой руды (I) и маточника руды (II), дополнительно насыщенного хлоридом магния

Минерал	I	II
Кислоты		
Шенит	$C_8 > C_9 > C_7$	$C_8 > C_7 > C_9$
Шенит искусственный	$C_8 > C_9 > C_7$	$C_8 > C_9 > C_7$
Каннит	$C_8 > C_7 > C_9$	$C_8 > C_7 > C_9$
Сильвин	$C_8 > C_9 > C_7$	$C_8 > C_9 > C_7$
KCl	$C_8 > C_9 > C_7$	$C_8 > C_9 > C_7$
Мыла		
Шенит	$C_8 > C_7 > C_9$	$C_8 > C_7 > C_9$
Шенит искусственный	$C_8 > C_9 > C_7$	$C_8 > C_7 > C_9$
Каннит	$C_8 > C_7 > C_9$	$C_8 > C_7 > C_9$
Сильвин	$C_8 > C_7 > C_9$	$C_8 > C_7 > C_9$
KCl	$C_8 > C_9 > C_7$	$C_8 > C_9 > C_7$

Хлорид натрия флотировался каприловой кислотой в двух маточниках. Выход его в концентрат невелик. Увеличение концентрации ионов магния в растворе привело к небольшому увеличению выхода соли.

Проведенные исследования показали, что наибольшей флотационной активностью по отношению к изученным минералам обладает каприловая кислота и ее соль (табл. III.15).

О совместном действии двух собирателей при флотации минералов каинито-лангбейнитовой руды

Было установлено существенное повышение флотируемости минералов каинито-лангбейнитовой руды и руды в целом при совместном применении двух собирателей: карбоновой кислоты (мы-

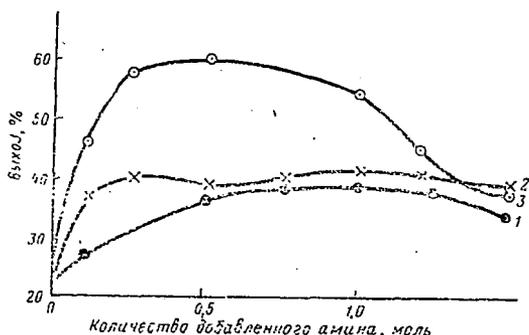


Рис. 40. Результаты монопузырьковой флотации (выход, %) шенита из его насыщенного раствора энантатом натрия и ацетатами аминов в зависимости от расхода аминов (по стехиометрическому расчету): 1 — гексиламин; 2 — лауриламмин; 3 — октадециламмин

ла) и соли длинноцепочечного амина [33]. Это было объяснено образованием комплексов из анион- и катионоактивных ПАВ, создающих большую гидрофобность флотируемых частиц, чем каждый реагент в отдельности.

Следует заметить, что соли аминов не являются собирателями по отношению к сульфатным калийно-магниевым минералам. Поэтому активация связана с изменением состояния карбоновой кислоты (или ее аниона) в растворе.

Эффект от введения соли амина весьма велик (рис. 40), даже при малых расходах.

Объяснение, данное ранее, не является единственно возможным.

С точки зрения представлений о гидрофобной гидратации два гидрофобных иона взаимно всаливаются, что равносильно уменьшению их коэффициентов активности.

Существенно, что такие представления не связаны с коллоидно-химическими свойствами реагентов.

Выводы

1. Для установления зависимости между состоянием флотационных реагентов — карбоновых кислот $C_6—C_{10}$ и их мыл — и их сорбционными и флотационными характеристиками определены коэффициенты активности молекулярных и ионных форм реагентов методами растворимости и рН-метрии.

2. Показано, что в отличие от коэффициентов активности молекул зависимость коэффициентов активности ионных форм от величины углеводородного радикала проходит через минимум при $C_8—C_9$ независимо от состава солевого раствора. Молекулярные формы всаливаются при увеличении радикала.

3. Сделана попытка объяснить наблюдаемые явления всаливания (высаливания) ионных и молекулярных форм с позиций имеющихся теорий. Предпочтение отдано представлениям о гидрофобной гидратации, позволяющей качественно объяснить наблюдаемые факты, в том числе повышение флотационной активности при добавке к карбоновой кислоте (мылу) другого гидрофобного вещества (соли амина).

4. Исследована сорбция карбоновых кислот $C_6—C_8$ на шените из его насыщенного раствора при различных рН среды. С учетом влияния солевого раствора методом Розенталя и Двайера рассчитаны концентрации водородных ионов и с использованием концентрационных констант диссоциации — сорбционные постоянные молекулярных и ионных форм карбоновых кислот. Показано, что зависимость этих постоянных от радикала карбоновых кислот согласуется с аналогичной зависимостью коэффициентов активности молекулярной и ионной форм.

5. Исследована флотируемость шенита мылами карбоновых кислот $C_6—C_{13}$. Зависимость флотации от числа углеродных атомов в молекуле мыла экстремальна с максимумом при C_8 .

6. Аналогичные данные были получены при исследованиях сорбции и флотации с применением каинито-лангбейнитовой руды и ее минеральных разностей, что подтвердило установленные ранее закономерности. По-видимому, метод коэффициентов активности может служить для прогноза флотационных характеристик реагентов.

§ 2. СОЧЕТАНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С КАТИОННЫМИ СОБИРАТЕЛЯМИ В МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Флотационное обогащение сульфатной калийно-магниевого руды Стебниковского месторождения проводится в насыщенном со-

левом растворе сложного ионного состава (маточник) алифатическими карбоновыми кислотами C_{7-9} . Технология процесса такова, что в маточнике происходит постепенное увеличение концентрации ионов магния и хлорида и уменьшение ионов калия и сульфата. Изменения сказываются на флотационной активности карбоновых кислот [4, 32]. В связи с этим возникает вопрос о подборе нового реагента (или сочетания реагентов), обладающего большей флотационной активностью, чем карбоновые кислоты в данных растворах.

Ранее нами было показано, что в солевом растворе, содержащем 2% ионов магния, сочетания карбоновых кислот с аминами обладали большей флотационной активностью, чем кислоты [33]. Флотационная активность реагентов оценивалась по выходу минералов и по извлечению окиси калия из руды в концентрат. Полиминеральный характер руды и наличие большого количества примесей не позволяют на руде изучать флотационные особенности реагентов-собираателей. В частности, вопрос о влиянии минералов и концентрации ионов солевого раствора на селективность флотации целесообразно изучать на чистых солях или минералах.

Ниже приведены результаты исследования селективности флотации минералов и солей в двух солевых растворах с различной концентрацией ионов магния и поиска новых реагентов, обладающих достаточной флотационной активностью в солевых растворах с повышенным содержанием ионов магния.

Методика флотационных исследований

Характеристика минералов и солевых растворов. В данном сообщении приведены результаты беспенной флотации минералов и солей. В качестве твердой фазы использовали соли «х. ч.», хлориды натрия и калия, искусственно синтезированные шенит, каинит и природный каинит, отобранный на руднике Стебниковского калийного комбината. Солевой и минералогический состав каинита приведен в табл. III.16.

Таблица III.16

Солевой и минералогический состав каинита

Солевой состав	Содержание соли, %	Минералогический состав	Содержание минерала, %
$MgSO_4$	32,87	Каинит	58,0
$CaSO_4$	2,24	Галит	24,3
K_2SO_4	4,03	Глинистые минералы	6,0
KCl	17,85	Лангбейнит	6,2
NaCl	24,33	Полигалит	5,0
н. о.	7,08		
Влага	14,86		
Итого	103,26		99,5
K_2O	13,46		

Выбор шенита был связан с тем, что, согласно имеющимся данным [1, 2] флотации подвергаются шенитизированные с поверхности минералы.

Жидкими фазами служили насыщенные солевые растворы, соответствующие полям шенита, глазерита, кайнита. Ионный состав первых двух солевых растворов подбирался по справочным данным таким образом, чтобы твердая фаза, находящаяся в равновесии с жидкой, содержала кайнит или шенит [6, 34]. Растворы, находящиеся в равновесии с шенитом, соответствовали полю шенита, а с кайнитом — не соответствовали полю кайнита. Последние были насыщены различным количеством хлорида магния, что позволило установить солевой состав раствора, соответствующего при температуре 25°С полю кайнита. Ионный состав растворов приведен в таблице III.17.

Таблица III.17
Ионный состав насыщенных солевых растворов (вес. %)

Солевой раствор	Ионный состав			
	K ⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻
Маточник шенитового поля	4,93	3,17	—	18,75
Маточник кайнитового поля	1,64	4,77	13,61	3,86
Маточник глазеритового поля	3,26	2,79	15,6	5,25

Собиратели. Во флотационных опытах в качестве собирателей использовали: индивидуальные алкилсульфаты с различной длиной цепи; технические смеси алкилсульфатов; триэтаноламиналсульфаты; алкилсульфонаты; алкиларилсульфонаты; сульфонаты, содержащие конденсированные ядра; нафтеновые кислоты и их соли, β-оксиэтиламины; изоамины; соли первичных, вторичных, третичных аминов, четвертичные и бичетвертичные соли аммония, алкилимидазолины, амиды жирных кислот; соединения сложного состава с различными функциональными группами¹. В качестве стандарта использовали каприловую кислоту и энантиат натрия, обладающие, по нашим данным [4], наибольшей флотационной активностью среди исследованных жирных кислот и их мыл.

Характеристики реагентов (содержание активного вещества, длина углеводородного радикала), их расход приведены в подписях к рисункам.

¹ Перечисленные реагенты были получены нами в различных лабораториях ВНИИСИЖ'а (г. Шебекино, директор А. И. Кудряшов), филиале ВНИИСИЖ'а (г. Волгодонск, директор Е. Т. Осенчинин), УкрНИИМПе (г. Харьков, зам. директора по научной работе Е. П. Коваленко).

Методика экспериментов. Опыты проводились в модифицированной трубке Халлимонта [4]. В опытах по исследованию флотационной активности индивидуальных флотационных реагентов расход их составлял 500 и 1000 г/т в расчете на 100%-ное вещество, сочетание реагентов — 200 и 400 г/т жирной кислоты (или мыла) и от 0 до 1,5 моля добавляемого реагента на 1 моль кислоты (или мыла). Все реагенты в пульпу вводились в виде водно-спиртовых растворов (объем до 0,1 мл). Время флотации 5 мин, pH пульпы поддерживался равным 6,5. Время агитации 2 мин. Соотношение Т : Ж = 1 : 50. Температура комнатная (24—25° С). В опытах с сочетаниями реагентов порядок введения реагентов следующий: каприловая кислота, добавляемый реагент.

Навеска минерала 1 г. В опытах по флотации смеси минералов навеска для опыта 1,5 г (по 0,75 г для двух минералов и по 0,5 г для трех).

Влияние минералов, вносимых в насыщенные солевые растворы, на их ионный состав

Минералы, вносимые в насыщенные солевые растворы, способны частично растворяться в них, изменяя ионный состав раствора. Кроме того, на поверхности минерала возможно образование пленки другого минерала в результате частичной конверсии [2].

Нами было определено изменение ионного состава маточников глазеритового и каинитового полей при внесении в них солей хлоридов калия и натрия, шенита и каинита, а также изменение состава маточников и солей в процессе флотации. Для этого твердую и жидкую фазы анализировали по обычным методикам (хлорид титровали нитратом серебра, сульфат — хлоридом бария, магний — трилоном Б, калий осаждали тетрафенилборатом натрия).

Результаты анализов приведены в табл. III.18.

Согласно полученным данным, внесение минералов и солей флотируемой крупности (0,25+0,1 мм) в насыщенные растворы не изменяет их полей.

Добавка хлорида натрия и шенита к маточнику глазеритового поля практически не изменяет его ионного состава. Таким же он остается и после флотации солей энантатом натрия. Сами минералы не изменяются в процессе флотации.

Внесение хлорида калия в маточник глазеритового поля вызывает увеличение концентрации хлорид- и калий-ионов. Каинит увеличивает концентрацию ионов хлорида и магния, уменьшает — калия. После флотации ионный состав маточника мало отличается от маточника до флотации. Хлорид калия не изменяется в процессе флотации. Каинит после флотации имеет ионный состав, отличающийся от исходного (примерно на 5% меньше ионов магния и сульфата). Это, вероятно, связано с растворением сульфата магния из минерала в маточном растворе.

Хлорид калия в маточнике каинитового поля не изменяет его ионного состава. После флотации хлорид калия не изменяется.

Добавка хлорида натрия к маточнику каинитового поля вызывает небольшое уменьшение ионов калия, хлорида и магния, хлорид натрия сам в результате флотации не изменяется.

Введение шенита в каинитовый маточник вызвало уменьшение хлорид-ионов, увеличение ионов сульфата и калия в маточнике. После флотации ионный состав минерала близок к теоретическому.

Каинит в каинитовом маточнике увеличивает концентрацию сульфат- и калий-ионов. В результате флотации не происходит изменение минерала.

Кроме того, были проанализированы маточники обоих полей после внесения нескольких минералов. Так, хлориды калия и натрия, внесенные в маточник глазеритового поля, увеличивают содержание хлорид-ионов, уменьшают — сульфат-ионов, что связано, вероятно, с выпадением из раствора небольшого количества сульфата калия. Подобная картина наблюдается и в каинитовом маточнике.

Три минерала — хлориды калия, натрия и шенит — вызывают увеличение хлорид-ионов и уменьшение ионов сульфата в маточнике глазеритового поля, увеличение ионов хлорида, сульфата, калия и уменьшение ионов магния в маточнике каинитового поля.

Проведенные исследования показали, что контакт изученных минералов с солевыми растворами не сопровождается таким изменением ионного состава, которое приводит к изменению поля данного раствора в соответствии с диаграммой пятикомпонентной системы. Следовательно, не могут быть существенными и изменения флотуемости минералов; связанные с изменением состава раствора.

Исследование селективности флотации смеси нескольких минералов в маточниках глазеритового и каинитового полей сочетаниями анион- и катионоактивных реагентов

Нами проведено изучение селективности флотации минералов и солей из следующих смесей: хлориды калия и натрия; хлорид калия — хлорид натрия — шенит сочетаниями энантата натрия с ацетатом лаурилами́на (соответственно 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 моля на 1,0 моль мыла).

Результаты опытов

Система хлорид калия — хлорид натрия. Полученные результаты в маточнике глазеритового (рис. 41) и каинитового (рис. 42) полей показывают, что небольшая добавка ацетата лаурилами́на (0,25 моля) к мылу вызывает значительное увеличение извлечения хлорида калия, уменьшение (в глазеритовом поле) или небольшое увеличение (в каинитовом поле) извлечения хлорида натрия

в концентрат. Дальнейшее увеличение концентрации в пульпе амина практически не сказывается на результатах флотации. Добавка амина резко увеличивает селективность флотации (рис. 43). Особенно резкое увеличение селективности наблюдается в маточнике глазеритового поля, где она почти достигает теоретической

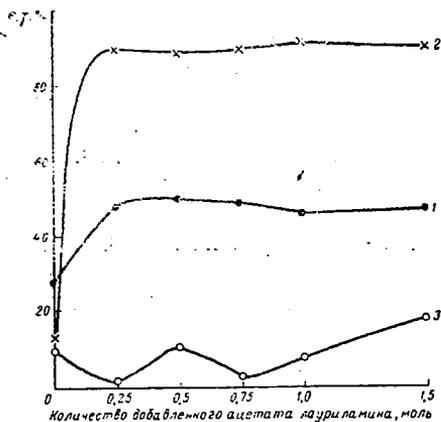


Рис. 41. Результаты флотации смеси солей хлоридов калия и натрия сочетаниями энантата натрия с ацетатом лауриламины из маточника глазеритового поля. Расход энантата 400 г/т; рН пульпы 6,5:

1 — выход в концентрат; 2 — извлечение хлорида калия; 3 — извлечение хлорида натрия

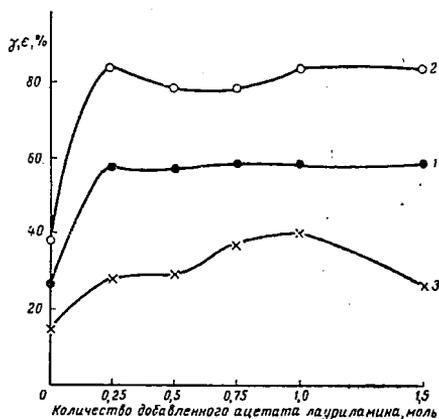


Рис. 42. Результаты флотации смеси хлоридов калия и натрия сочетаниями энантата натрия с ацетатом лауриламины из маточника каннитового поля. Расход энантата 400 г/т; рН пульпы 6,5:

1 — выход в концентрат; 2 — извлечение хлорида калия; 3 — извлечение хлорида натрия

величины. Селективность рассчитывалась как сумма извлечения хлорида калия в концентрат и хлорида натрия в хвосты [35].

Система хлорид натрия — шенит. Добавка амина к смеси минералов в маточнике глазеритового поля (рис. 44) вызывает увеличение извлечения шенита и небольшое — хлорида натрия. Селективность разделения минералов невелика (125%) (рис. 45). Увеличение добавки амина больше чем 0,5 моля на 1 моль мыла вызывает снижение селективности разделения и извлечения минералов в концентрат.

В маточнике каннитового поля (рис. 46) добавка амина до 0,5 моля вызывает увеличение извлечения обоих минералов в концентрат. Дальнейшее увеличение концентрации амина в пульпе вызывает уменьшение извлечения минералов. Селективность флотации смеси минералов невелика и практически не зависит от концентрации добавленного амина, т. е. фактически нет разделения минералов.

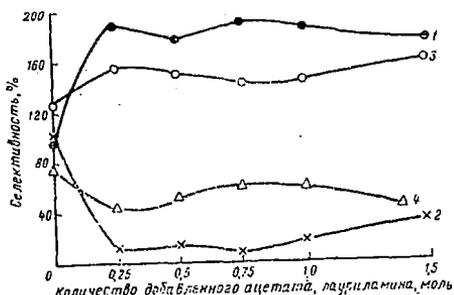


Рис. 43. Зависимость селективности разделения смеси хлоридов калия и натрия при флотации из маточников глазеритового и каоинитового полей сочетаниями энантата натрия и ацетата лауриламина. Расход энантата 400 г/т; pH пульпы 6,5: 1 — селективность по KCl в маточнике глазеритового поля; 2 — селективность по NaCl в маточнике глазеритового поля; 3 — селективность по KCl в маточнике каоинитового поля; 4 — селективность по NaCl в маточнике каоинитового поля.

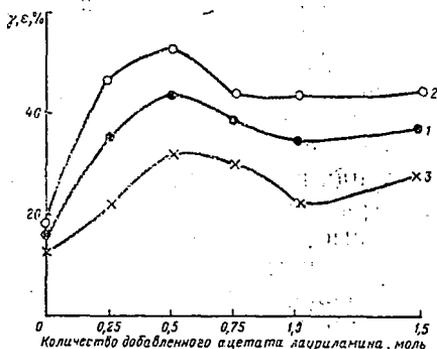


Рис. 44. Результаты флотации смеси хлорид натрия — шенит сочетаниями энантата натрия с ацетатом лауриламина из маточника глазеритового поля. Расход энантата 400 г/т; pH пульпы 6,5: 1 — выход в концентрат; 2 — извлечение шенита; 3 — извлечение хлорида натрия.

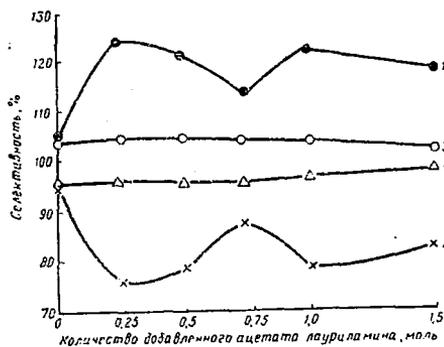


Рис. 45. Зависимость селективности разделения смеси хлорид натрия — шенит при флотации из маточников глазеритового и каоинитового полей сочетаниями энантата натрия и ацетата лауриламина. Расход энантата 400 г/т; pH пульпы 6,5:

1 — селективность по шениту в маточнике глазеритового поля; 2 — селективность по хлориду натрия в маточнике глазеритового поля; 3 — селективность по шениту в маточнике каоинитового поля; 4 — селективность по хлориду натрия в маточнике каоинитового поля

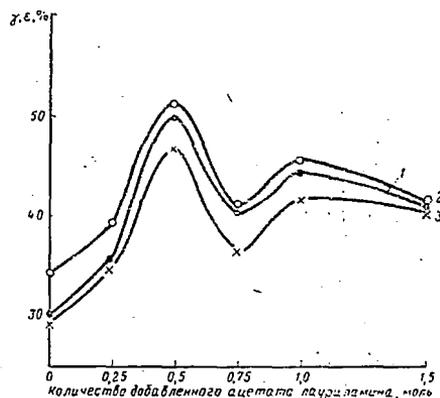


Рис. 46. Результаты флотации смеси хлорид натрия — шенит с ацетатом лауриламина из маточника каоинитового поля. Расход энантата 400 г/т; pH пульпы 6,5: 1 — выход в концентрат; 2 — извлечение шенита; 3 — извлечение хлорида натрия

Система хлорид калия — шенит. Извлечение в концентрат обоих минералов в глазеритовом поле повышается при добавке небольшого количества амина (рис. 47). Увеличение количества добавляемого амина не изменяет извлечение минералов в концентрат. Селективность разделения минералов (рис. 48) по хлориду калия повышается, а шенита понижается при добавлении первой порции амина. Дальнейшее увеличение концентрации амина в пульпе не изменяет кривых селективности.

В каинитовом поле (рис. 49) получены аналогичные кривые по извлечению минералов в концентрат, хотя максимум извлечения хлорида калия и шенита в концентрат выражен более четко.

Кривые селективности также аналогичны кривым глазеритового поля, но имеют некоторые экстремальные точки.

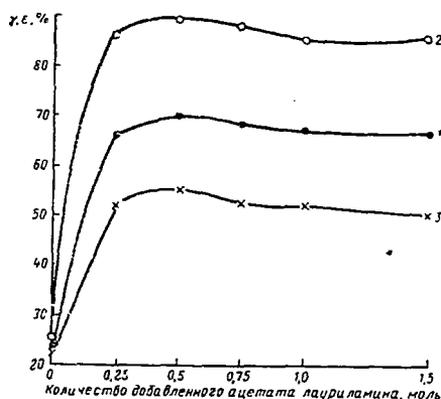


Рис. 47. Результаты флотации смеси хлорид калия — шенит сочетаниями энантиата натрия с ацетатом лаурил-амина из маточника глазеритового поля. Расход энантиата 400 г/т; рН пульпы 6,5:
1 — выход в концентрат; 2 — извлечение хлорида калия; 3 — извлечение шенита

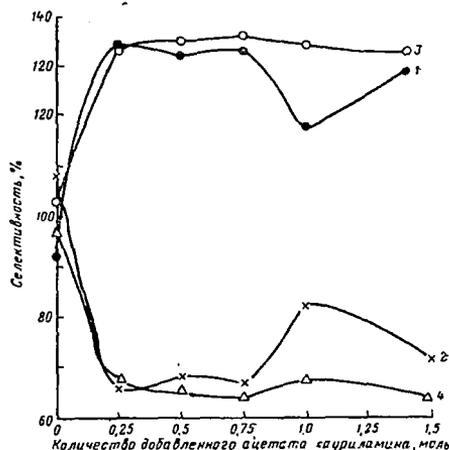


Рис. 48. Зависимость селективности разделения смеси хлорид калия — шенит при флотации из маточника глазеритового и каинитового полей сочетаниями энантиата натрия и ацетата лаурил-амина. Расход энантиата 400 г/т; рН пульпы 6,5:

1 — селективность по хлориду калия в маточнике каинитового поля; 2 — селективность по шениту в маточнике каинитового поля; 3 — селективность по хлориду калия в маточнике глазеритового поля; 4 — селективность по шениту в маточнике глазеритового поля

Система хлорид калия — хлорид натрия — шенит. Кривые извлечения трех солей из маточника глазеритового поля приведены на рис. 50. Извлечение хлорида натрия в концентрат энантиатом натрия в присутствии шенита и хлорида калия невелико. Введение 0,25 моля амина вызывает увеличение выхода всех солей, хотя не такое резкое, как в других системах. Так, извлечение хлорида калия возросло на 30% в системах $KCl-NaCl$ и KCl — шенит — на 60%. Извлечение шенита возросло на 23%, в системе шенит — KCl и шенит — $NaCl$ — на 29%, т. е. извлечение шенита увеличивается

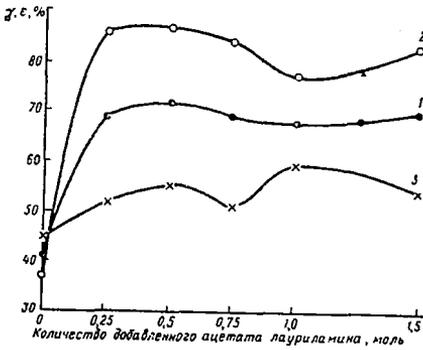


Рис. 49. Результаты флотации смеси хлорид калия — шенит сочетаниями энантата натрия с ацетатом лаурил-амина из маточника каинитового поля. Расход энантата 400 г/т; рН пульпы 6,5:

1 — выход в концентрат; 2 — извлечение хлорида калия; 3 — извлечение шенита

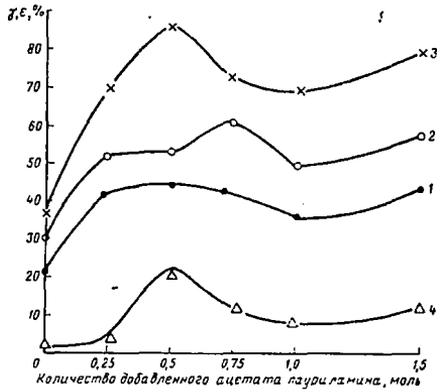


Рис. 50. Результаты флотации смеси хлорид калия — хлорид натрия — шенит сочетаниями с ацетатом лаурил-амина из маточника глазеритового поля. Расход энантата 400 г/т; рН пульпы 6,5:

1 — выход в концентрат; 2 — извлечение хлорида калия; 3 — извлечение шенита; 4 — извлечение хлорида натрия

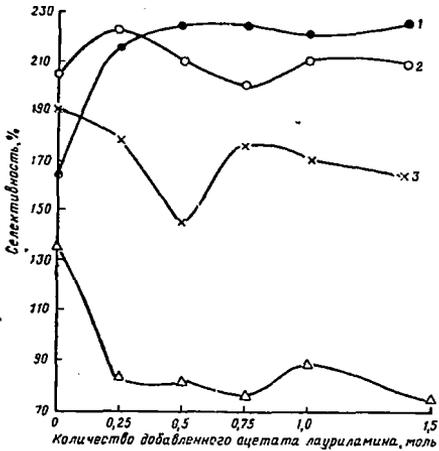


Рис. 51. Зависимость селективности разделения смеси хлорид калия — хлорид натрия — шенит при флотации из маточника глазеритового поля сочетаниями энантата натрия и ацетата лаурил-амина. Расход энантата 400 г/т; рН пульпы 6,5:

1 — селективность по хлориду калия + шенит; 2 — селективность по хлориду калия; 3 — селективность по шениту; 4 — селективность по хлориду натрия.

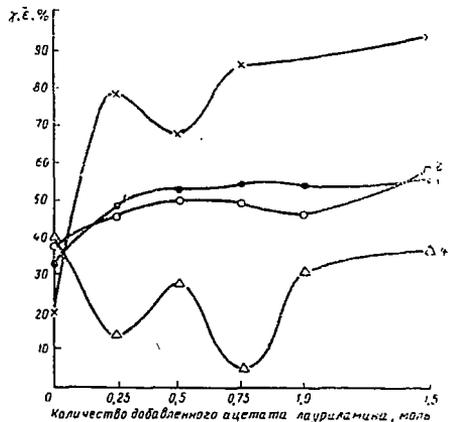


Рис. 52. Результаты флотации смеси хлорид калия — хлорид натрия — шенит сочетаниями энантата натрия с ацетатом лаурил-амина из маточника каинитового поля. Расход энантата 400 г/т; рН пульпы 6,5:

1 — выход в концентрат; 2 — извлечение шенита; 3 — извлечение хлорида калия; 4 — извлечение хлорида натрия.

в сочетании со всеми солями приблизительно на одну и ту же величину. Извлечение хлорида натрия увеличивается на 3%, в системе NaCl — KCl уменьшается на 12%, в системе NaCl — шенит — увеличивается на 11%.

Кривые селективности (рис. 51) показывают, что введение амина не улучшает селективности разделения минералов. С увеличением концентраций добавляемого амина селективность извлечения хлорида натрия уменьшается.

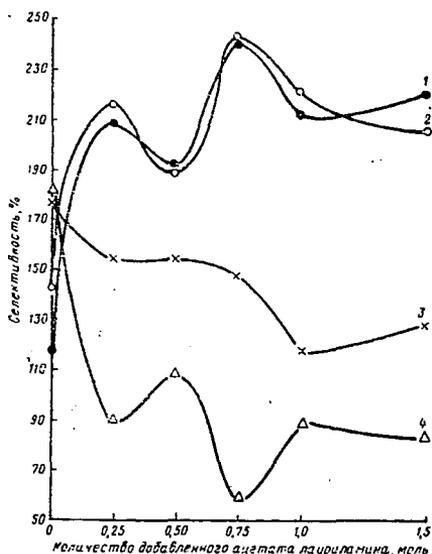


Рис. 53. Зависимость селективности разделения смеси хлорид калия — хлорид натрия — шенит при флотации из маточника каинитового поля сочетаниями энантата натрия с ацетатом лауриламида. Расход энантата 400 г/т; pH пульпы 6,5:

1 — селективность по хлориду калия + шенит; 2 — селективность по хлориду калия; 3 — селективность по шениту; 4 — селективность по хлориду натрия

На рис. 52 приведены кривые извлечения трех солей в маточнике каинитового поля. Добавка 0,25 моля амина увеличивает извлечение шенита и хлорида калия и уменьшает — хлорида натрия. Увеличение концентрации вводимого амина повышает извлечение хлорида калия, немного — шенита и уменьшает — хлорида натрия. Извлечение хлорида калия повышается на 58%, тогда как в системе хлорид калия — хлорид натрия в маточнике каинитового поля извлечение повысилось на 45%, в системе хлорид калия — шенит — на 49%. Извлечение шенита повысилось на 16%, в системе шенит — KCl повысилось на 7%, шенит — NaCl — на 5%. Извлечение хлорида натрия уменьшилось на 26%, в системе NaCl — шенит — увеличилось на 6%, в системе NaCl — KCl — на 13%.

Селективность флотации (рис. 53) при добавлении амина изменяется. Селективность разделения хлорида калия увеличивается, шенита — немного уменьшается, хлорида натрия — резко уменьшается при добавлении 0,25 моля амина. Дальнейшее увеличение концентрации амина в пульпе вызывает появление экстремальных точек на кривых селективности.

Начальные точки на кривых флотации показывают извлечение минералов и селективность их разделения энантатом натрия в обоих маточниках. Как видно из этих данных, абсолютные величины показателей флотации невелики, одним реагентом не удастся получить необходимое разделение минералов. Особенно низкие пока-

затели получены в маточнике с повышенным содержанием ионов магния.

Проведенные исследования по селективности флотации в двух солевых растворах показали, что в случае флотации из маточников с повышенным содержанием ионов магния необходима замена смеси жирных кислот на другой, обладающий большей флотационной активностью.

Дальнейшие исследования были направлены на сравнение собирательных свойств анионных собирателей (карбоновых кислот, органических сульфатов и сульфонов) и их сочетаний с катионными реагентами различной природы с целью поиска достаточно флотоактивных по отношению к сульфатным калийно-магниевым минералам в солевом растворе руды Стебника и солевом растворе с повышенным содержанием ионов магния.

Обзор литературных данных по флотации растворимых солей анионными собирателями

В литературе имеется ряд работ по изучению влияния изменения концентрации ионов магния в солевом растворе на показатели флотации. Изучением физико-химических свойств поверхностно-активных веществ в таких солевых растворах практически никто не занимался.

С. А. Кузин [36, 37] провел большие исследования по изучению влияния ионов солевого раствора на флотируемость растворимых минералов и солей и нашел, что увеличение концентрации ионов магния депрессирует флотируемость хлоридов калия и натрия карбоновыми и алкилсерной кислотами.

Л. Н. Стрёмовский [38] заметил, что в растворах магниевых солей флотируемость полигалита алкилсульфатами натрия уменьшается по сравнению с насыщенным раствором хлоридов калия и натрия. Он объяснил это уменьшением растворимости полигалита в растворе, содержащем магний.

М. И. Баскакова [1] изучала флотируемость шенита, жаинита, лангбейнита и сильвина в зависимости от ионного состава солевого раствора (точнее, от поля этого раствора). Оказалось, что с уменьшением концентрации ионов магния в солевом растворе происходит увеличение флотируемости минералов некалем и жирными кислотами C_{7-9} и уменьшение вязкости солевых растворов.

Л. А. Отрожденнова [39] флотировала хлорид калия кислотами C_{7-9} из насыщенного по хлоридам калия и натрия солевого раствора при переменной концентрации ионов магния. Хлорид калия удалось сфлотировать в пенный продукт при достижении концентрации ионов магния в солевом растворе 3%, дальнейшее увеличение концентрации ионов магния свыше 5% привело к депрессии флотации.

Р. Бахман [40], изучая возможность флотации кизерита сульфонатом, установил, что введение в солевой раствор хлорида или

Литературные данные о влиянии ионов магния в солевом растворе на флотиримость различных минералов

Автор	Литература	Система минералов	Жидкая фаза	Концентрация Mg^{++}	Собиратель	Флотиримость минералов	Влияние Mg^{++} на флотиримость минералов	Объяснение автора
М. М. Павлюченко	[42, 43]	Сильвин	KCl + NaCl	0—7,8%	Амин (C_{18}) Ацетат	Сильвин	Уменьшается	Связано с уменьшением растворимости собирателя
Х. М. Александрович	[44]	KCl	KCl	0—20%	Ацетат октадециламина	KCl	Уменьшается при концентрации Mg^{++} от 15—20%	1. Большое всаливающее действие на амины насыщенных солевых растворов. 2. Повышенная вязкость растворов, отрицательно влияющая на скорость прилипания зерен к пузырькам воздуха
Х. Шуберт, В. Хельбих	[41]	NaCl + KCl	NaCl + KCl; pH = 3 ÷ 4,0	116,2 г $MgCl_2$ /л— 98,1 г $MgCl_2$ + 85,5 г $MgSO_4$ /л	Алкилморфолин	NaCl	Извлечение NaCl требует большого расхода собирателя	Повышенная концентрация сильногидролируемого иона магния и в меньшей степени иона SO_4^{--} . Повышение вязкости раствора

Р. Бахман	[40]	Кизерит	Кизерит		Сернокислые эфиры и сульфонат	Кизерит	После прохождения через оптимум понижение флотиремости	Уменьшение растворимости собирателя
С. А. Кузин	[36]	Шенит—KCl—NaCl	Шенит + KCl + NaCl	Постоянная	Нафтеновые (асидол) и карбоновые (олеиновая и каприловая) кислоты	Шенит	Увеличивается извлечение при увеличении щелочности раствора	
			Шенит + KCl + NaCl	Постоянная	Карбоновые кислоты	KCl; NaCl	Не флотируются	Значительная концентрация ионов магния депрессирует флотиримость минералов карбоновыми кислотами
		NaCl KCl	$MgCl_2$ + NaCl $MgCl_2$ + KCl	7—8% 20%	Карбоновые Унденциловый эфир серной кислоты	NaCl KCl	Уменьшается До 20% хорошо флотируется, затем резко падает	
		Шенит	Шенит	Постоянная	Сульфонафтеновые кислоты в бутиловом и изо-аминовом спиртах (3:1)	Шенит	Хорошо флотируется	
		"	"	"	То же	KCl; NaCl	Не флотируется	—

Автор	Литература	Система минералов	Жидкая фаза	Концентрация Mg^{++}
Л. И. Стрёмовский	[38]	Полигалит		
Л. А. Отроженнова	[39]	$KCl - NaCl$	$KCl + NaCl$	3%
В. А. Кремер, А. М. Боровских, М. С. Марахова	[4]	Каинит + сильвин	Маточники Стебника	1,50% 4,17%
		Шенит Руда	То же "	4,17% 2,44 5,07

Продолжение табл. III.19

Собиратель	Флотируемость минералов	Влияние Mg^{++} на флотируемость минералов	Объяснение автора
R—O— SO ₃ Na	Полигалит	Уменьшается	Уменьшение растворимости полигалита в растворе, содержащем магний
Карбоновые кислоты	KCl	До 3%-ной концентрации Mg^{++} флотации нет, после 3%-ной KCl начинается флотация	—
Карбоновые кислоты и их соли C ₇ -9	Каннит Сильвин	Выход флотации увеличивается	
То же Соли карбоновых кислот C ₆ -10	Шенит Калийно-магниевые минералы	Уменьшается	

сульфата магния вызывает вначале активацию флотации, а затем, после перехода через оптимум, снижение флотуемости кизерита. Это, считает автор, связано с уменьшением растворимости собирателя.

Х. Шуберт и В. Хельбих [41] изучали влияние ионов магния на флотуемость хлорида натрия N-алкилморфолином из насыщенного по хлоридам калия и натрия солевого раствора. Флотуемость соли снижается при увеличении концентрации ионов магния. Авторы объясняют это повышенной концентрацией сильногидролизуемого иона магния и в меньшей степени сульфат-иона, и, кроме того, повышенная концентрация сильногидролизуемых ионов вызывает существенное повышение вязкости.

В Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) АН БССР был проведен ряд исследований по выяснению влияния ионов щелочноземельных металлов на процесс флотации хлорида калия аминами.

М. М. Павлюченко с сотрудниками [42, 43] установили методом минимального времени, необходимого для образования контакта между пузырьком и частицей, что депрессирующее действие хлорида магния при флотации сильвина составляет приблизительно 8%.

Х. М. Александрович с сотрудниками [44] изучали влияние ионов щелочноземельных металлов на сорбционную и флотационную активность аминов жирного ряда. При высокой концентрации ионов магния, близкой к насыщенному по хлориду магния раствору, ухудшается флотуемость хлорида калия аминами. Авторы объясняют это повышением вязкости растворов, отрицательно влияющей на скорость прилипания зерен хлорида калия к пузырькам воздуха, и большим высаливающим действием на амины насыщенных по хлоридам калия, натрия и магния растворов, снижающих их поверхностную активность.

Таким образом, из приведенных литературных данных видно, что увеличение концентрации ионов магния в солевом растворе выше определенной концентрации ведет к депрессии флотации.

Нами были получены аналогичные данные по депрессии флотации карбоновыми кислотами C₇₋₉ при повышенном содержании ионов магния в насыщенном над сульфатной калийно-магниевой рудой Стебниковского месторождения соевом растворе. Литературные данные обобщены в табл. III.19.

Депрессирующее действие ионов магния на флотацию растворимых солей карбоновыми кислотами можно объяснить с точки зрения представлений о гидратации, предложенных Роджерсом и Шульманом [45, 46] на основании данных различных авторов для объяснения специфичности действия собирателей при флотации хлоридов щелочных металлов и аммония. Согласно этим представлениям необходима определенная гидратированность как твердой поверхности, так и растворенного реагента, чтобы произошло взаимодействие за счет водородной связи. При повышенном со-

держании ионов магния в солевом растворе в результате сильной гидратации ионов магния происходит снижение гидратированности остальных ионов и молекул, что приводит к уменьшению вероятности образования флотационного комплекса минерал — карбоновая кислота.

Существуют, однако, реагенты-собиратели, взаимодействующие с минералами по механизму обменной адсорбции, которая значительно меньше подвержена влиянию процессов гидратации и дегидратации. К таким реагентам, согласно имеющимся данным, относятся соли первичных алифатических аминов, а из анионных собирателей — алкилсульфаты и сульфонаты.

Флотация сульфатных калийно-магниевых солей аминами не эффективна [47]. В отличие от аминов алкилсульфаты и сульфонаты имеют достаточную флотационную активность к указанным выше солям.

Так, из литературных данных известно, что сульфатные, калийные и калийно-магниевые соли из своих насыщенных растворов флотировали алкилсульфатами и сульфонатами (Л. Н. Стрёмовский — полигалит [38], Р. Бахман — кизерит [40], Де-Ваней и Кук — лангбейнит [48], С. А. Кузин — сульфат калия и шенит [36, 37], Гийер и Перрен — сульфат калия из смеси с другими солями [49], М. И. Баскакова — каинит, лангбейнит, полигалит, шенит, сильвин и галит [1]), различными сульфированными ПАВ флотировали Х. Шуберт, В. Винклер, Х. Шнайдер [50] кизерит, лангбейнит и полигалит из хвостов сильвинитовой флотации, М. И. Баскакова сульфированным керосином и некалем [1] (натриевая соль смеси моно-, ди- и трибутилнафталинсульфоокислот [51]) — перечисленные выше минералы [1]. С. А. Кузин [36] флотировал шенит асидолом (смесь нафтеновых кислот).

Таким образом, имеющиеся данные подтверждают вывод о пригодности алкилсульфатов и сульфонатов для флотации сульфатных калийно-магниевых минералов. Данные о флотируемости этих минералов из растворов с повышенным содержанием ионов магния различными сульфосоединениями отсутствуют. Представляло практический и теоретический интерес проверить пригодность различных поверхностно-активных сульфатов и сульфонатов в качестве флотационных реагентов для минералов руды Стебниковского месторождения в маточнике каинитового поля.

Второе направление исследований по выбору реагентов, достаточно флотационноактивных в маточнике каинитового поля, может быть основано на установленном нами ранее явлении активации карбоновых кислот небольшими добавками катионных собирателей [33]. Несмотря на недостаточную изученность этой активации, можно предположить, что введение катионных собирателей и в случае маточников каинитового поля повысит собирательные свойства алифатических карбоновых кислот.

Изучение флотуемости минеральных составляющих руды анионоактивными собирателями

Флотация шенита

Результаты флотации шенита различными реагентами в поле каинита приведены на рис. 54—63.

Флотационная активность алкилсульфатов (рис. 54) падает с увеличением длины углеводородного радикала от C_{10} до C_{18} , что, вероятно, связано с уменьшением растворимости реагентов в насыщенном солевом растворе. Суль-

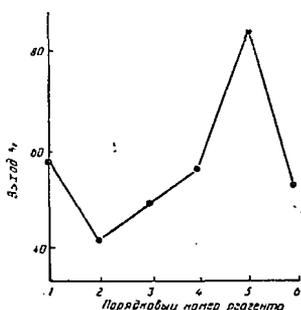


Рис. 54. Результаты флотации шенита алкилсульфатами из маточника каинитового поля. Расход 1000 г/т; рН пульпы 6,5. Реагенты:

1 — каприловая кислота; 2 — алкилсульфат натрия C_{18} ; 3 — алкилсульфат натрия C_{16} ; 4 — алкилсульфат натрия C_{14} ; 5 — лаурилсульфат натрия; 6 — сактипон 20S2, оксиэтилированный натрийлаурилсульфат, 50% активного вещества

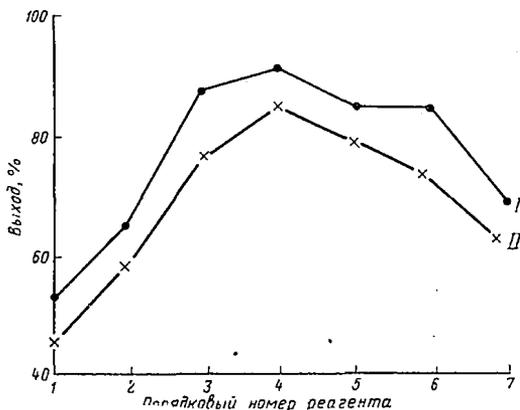


Рис. 55. Результаты флотации шенита фракциями и техническими смесями алкилсульфатов из маточника каинитового поля. Расход 1000 (I) и 500 г/т (II); рН пульпы 6,5. Реагенты:

1 — каприловая кислота; 2 — алкилсульфат натрия Волгоградский C_{10-16} , 98% активного вещества; 3 — паста вторичных алкилсульфатов C_{10-16} , 52% активного вещества; 4 — алкилсульфат натрия C_{10-14} , 55% активного вещества; 5 — алкилсульфат вторичных спиртов C_{10-20} , 50% активного вещества; 6 — продукт сульфирования гликолей, 80% активного вещества; 7 — тринатриевая соль на основе спиртов C_{16-20} , 22,2% активного вещества

фаты C_{10-12} флотуруют шенит лучше, чем каприловая кислота. Флотационная активность остальных сульфатов ниже, чем у каприловой кислоты. Оксиэтилирование натрийлаурилсульфата (сактипон 20S2) ухудшает его флотационные свойства.

Все испытанные фракции и технические смеси алкилсульфатов (рис. 55) и триэтаноламиналкилсульфатов (рис. 56) флотировали шенит лучше каприловой кислоты.

Получаемые результаты флотации шенита зависят от содержания активного вещества в реагенте. Увеличение его процентного содержания в алкилсульфонате (рис. 57) ведет к увеличению выхода минерала.

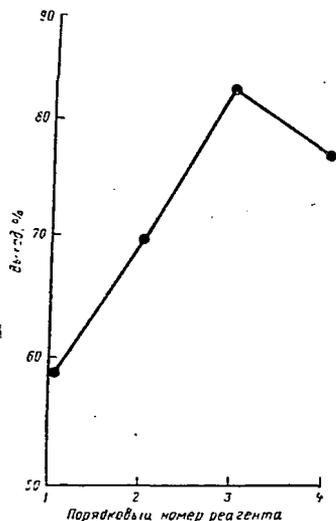


Рис. 56. Результаты флотации шенита техническими смесями триэтаноламиналکیلсульфатов из маточника каинитового поля. Расход 1000 г/т; рН пульпы 6,5.

Реагенты:

1 — каприловая кислота; 2 — триэтаноламиналکیلсульфат C_{10-18} , 31% активного вещества; 3 — триэтаноламиналکیلсульфат C_{10-13} , 40,4% активного вещества; 4 — триэтаноламинлаурилсульфат, 40% активного вещества

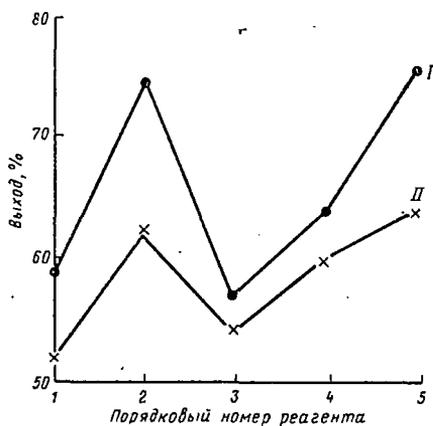


Рис. 57. Результаты флотации шенита техническими смесями алکیلсульфонатов из маточника каинитового поля. Расход 1000 (I) и 500 (II) г/т; рН пульпы 6,5. Реагенты:

1 — каприловая кислота; 2 — сульфонат $A C_{10-18}$, 70% активного вещества; 3 — сульфонат C_{12-18} , 50% активного вещества и 50% хлорид натрия; 4 — алکیلсульфонат $A C_{12-18}$, 89,7% активного вещества; 5 — алکیلсульфонат $A C_{12-18}$

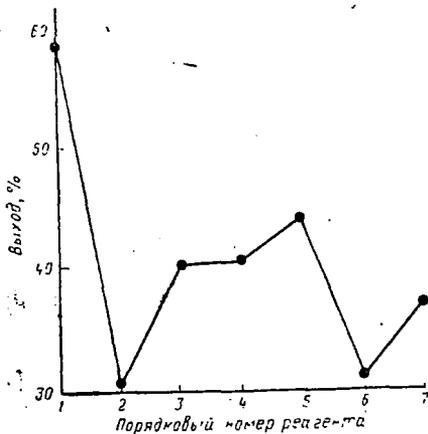
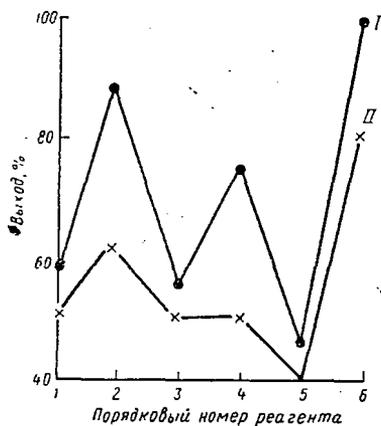


Рис. 58. Результаты флотации шенита алкиларилсульфонатами из маточника каннитового поля. Расход 1000 (I) и 500 (II) г/т; pH пульпы 6,5.

Реагенты: 1 — каприловая кислота; 2 — ДС-РАС C_8 —12,45% активного вещества; 3 — сульфанола C_{10} —12, 25% активного вещества; 4 — сульфанола НП-1 C_{11} —12, соотношение активное вещество: сульфат натрия 1,2:1; 5 — контакт Петрова C_{13} , 50% активного вещества; 6 — алкилбензолсульфонат C_{10} —18

Рис. 59. Результаты флотации шенита сульфонатами, содержащими поликонденсированные ядра, из маточника каннитового поля. Расход реагентов 1000 г/т; pH пульпы 6,5. Реагенты: 1 — каприловая кислота; 2 — натриевая соль флуорантенсульфокислоты, 98% активного вещества; 3 — натриевая соль флуорантен-4,12-дисульфокислоты, 97% активного вещества; 4 — калиевая соль флуорантен-4,12-дисульфокислоты, 99%-ное вещество; 5 — кальциевая соль бутилфлуорантен-4,12-дисульфокислоты, 97% активного вещества; 6 — натриевая соль бутилфлуорантен-4,12-дисульфокислоты, 98% активного вещества; 7 — амниофлуорантен, 95% активного вещества

Среди изученных алкиларилсульфонатов (рис. 58) наибольшей флотационной активностью обладал алкилбензолсульфонат C_{10-18} .

Увеличение числа ядер в арилсульфонатах до четырех вызвало уменьшение выхода шенита в полтора раза по сравнению с каприловой кислотой (рис. 59).

С увеличением длины цепи в β -оксиэтиламинах происходит уменьшение выхода шенита, что, вероятно, как и в случае с алкил-

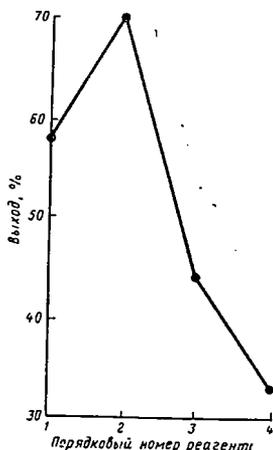


Рис. 60. Результаты флотации шенита β -оксиэтиламинами из маточника каинитового поля. Расход реагентов 1000 г/т; рН пульпы 6,5. Реагенты:

- 1 — каприловая кислота;
- 2 — β -оксиэтиламин C_{10-16} , 99%-ное вещество;
- 3 — β -оксиэтиламин C_{14} , 99%-ное вещество;
- 4 — β -оксиэтиламин C_{16} , 99%-ное вещество

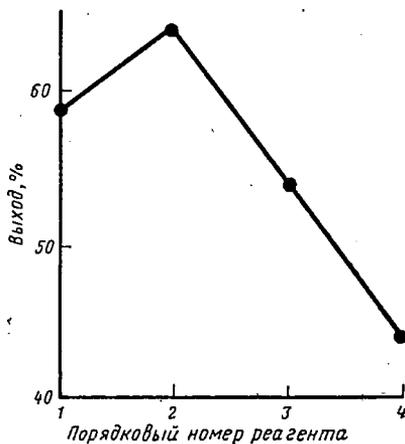


Рис. 61. Результаты флотации шенита соединениями сложного состава из маточника каинитового поля. Расход реагентов 1000 г/т; рН пульпы 6,5. Реагенты:

- 1 — каприловая кислота;
- 2 — тринатриевая соль на основе моноалкиламидов, 32,1% активного вещества;
- 3 — сульфированный синтаמיד C_{10-16} , 20% активного вещества;
- 4 — сульфоурейд, 60,5% активного вещества

сульфатами, связано с уменьшением растворимости реагента в солевом растворе (рис. 60).

Тринатриевая соль на основе моноалкиламидов, сульфированный синтаמיד, сульфоурейд (рис. 61), смеси нафтеновых кислот и их солей (рис. 62) обладают небольшой флотационной активностью в маточнике каинитового поля по отношению к шениту.

Флотационная активность различных алкилимидазолинов, алкилимидазолинуксусной кислоты, алкилэтилендиамин, оксиаминов и других (рис. 63) проверялась в маточнике шенитового поля. Все изученные реагенты, за исключением амидокислоты C_{10-16} и оксиамина C_{10-16} , флотировали шенит лучше энантата натрия.

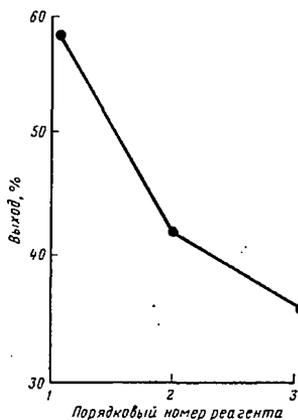


Рис. 62. Результаты флотации шенита нафтеновыми кислотами и их солями из маточника каинитового поля. Расход реагентов 1000 г/т, рН пульпы 6,5. Реагенты:

1 — каприловая кислота; 2 — асидол, 50% активного вещества; 3 — мылонафт (смесь натриевых солей нафтеновых кислот), 43% активного вещества

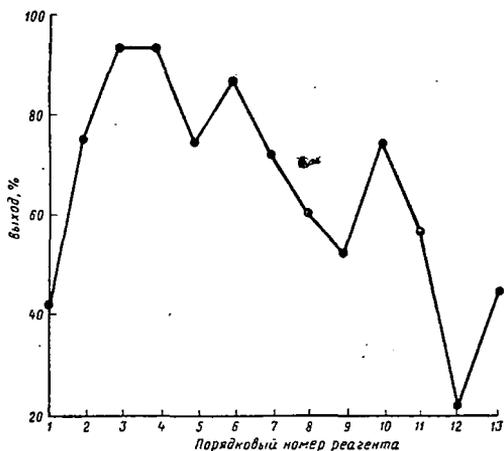


Рис. 63. Результаты флотации шенита азотсодержащими реагентами из маточника шенитового поля. Расход реагентов 400 г/т; рН пульпы 6,5. Реагенты:

1 — энантат натрия; 2 — алкилмидазолин С₇; 3 — алкилмидазолин С₉; 4 — алкилмидазолин С₉₋₁₅; 6 — алкилмидазолиноксусная кислота С₁₃, 30% активного вещества; 7 — алкилмидазолиноксусная кислота С₁₆₋₂₀, 30% активного вещества; 8 — изоамины С₉₋₁₉, 55% активного вещества; 9 — алкилэтилендиамин С₁₀₋₁₈, 30% активного вещества; 10 — алкилглицин С₁₀₋₂₀; 11 — динатриевая соль сульфаминокислоты С₁₀₋₁₆, 40% активного вещества; 12 — амидокислота С₁₀₋₁₆, 80% активного вещества; 13 — оксамины С₁₀₋₁₆, 25% активного вещества

Флотация хлоридов калия и натрия

По отношению к хлоридным солям проверялась флотационная активность лишь некоторых изученных реагентов в маточнике каинитового поля.

Хлорид калия все реагенты (контакт Петрова, асидол, мылонафт и сульфоуренд) флотировали хуже каприловой кислоты. Луч-

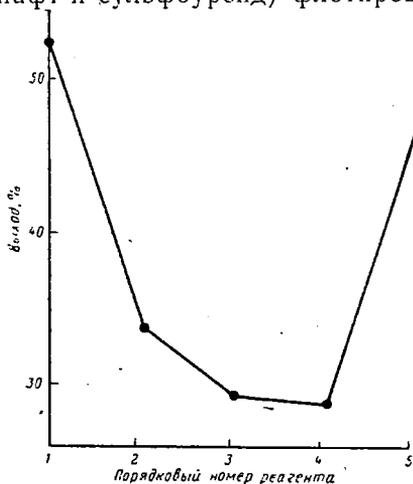


Рис. 64. Результаты флотации хлорида калия анионоактивными реагентами из маточника каинитового поля. Расход реагентов 1000 г/т; рН пульпы 6,5. Реагенты: 1 — каприловая кислота; 2 — контакт Петрова; 3 — асидол; 4 — мылонафт; 5 — сульфоуренд

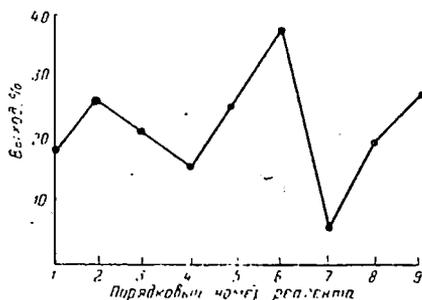


Рис. 65. Результаты флотации хлорида натрия анионоактивными реагентами из маточника каинитового поля. Расход реагентов 1000 г/т; рН пульпы 6,5. Реагенты:

1 — каприловая кислота; 2 — сульфонат А C_{10-18} ; 3 — алкилсульфат C_{10-18} ; 4 — алкилсульфат вторичных спиртов C_{10-20} ; 5 — паста вторичных алкилсульфатов C_{10-16} ; 6 — продукт сульфирования гликолей; 7 — контакт Петрова C_{13} ; 8 — ДС-РАС C_{8-12} ; 9 — алкилбензолсульфонат натрия C_{10-18}

шим среди этих реагентов оказался сульфоуренд, худшими — мылонафт и асидол (рис. 64).

Выход хлорида натрия при флотации анионоактивными реагентами невелик (рис. 65). Меньше всего в концентрат извлекает соль контакт Петрова, больше — продукты сульфирования гликолей.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в насыщенном солевом растворе с повышенным содержанием ионов магния ряд реагентов обладают большей флотационной активностью, чем каприловая кислота по отношению к шениту. Лучшими среди этих реагентов являются алкилбензолсульфонат C_{10-18} , ДС-РАС, алкилсульфаты C_{10} , C_{10-18} , паста вторичных алкилсульфатов C_{10-16} , триэтаноламиналкилсульфат C_{10-13} , алкилимидазолины C_9 и C_{9-15} .

Исследование флотиремости минеральных составляющих руды сочетаниями анион- и катионоактивных реагентов

Опыты по флотации смеси минералов сочетаниями реагентов показали, что добавка аминов к карбоновым кислотам вызывает улучшение показателей флотации. В качестве добавок использо-

вали первичные алифатические амины. Интересно было проверить влияние строения катионоактивных ПАВ на флотационную активность сочетаний реагентов.

Ниже приведены результаты флотации шенита и каинита различными сочетаниями реагентов из маточных растворов каинитового и шенитового полей.

Результаты исследований

Флотация шенита. Сопоставление флотуемости шенита из своего насыщенного раствора сочетаниями капроната и энантата натрия (рис. 66), капроновой и каприловой кислотами (рис. 67)

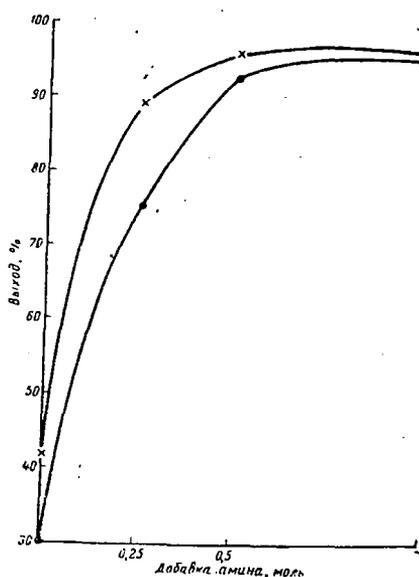


Рис. 66. Результаты флотации шенита сочетаниями капроната и энантата натрия с ацетатом ОДА из насыщенного раствора шенита. Расход мыл 400 г/т; рН пульпы 6,5. Реагенты: 1 — капронат натрия; 2 — энантат натрия

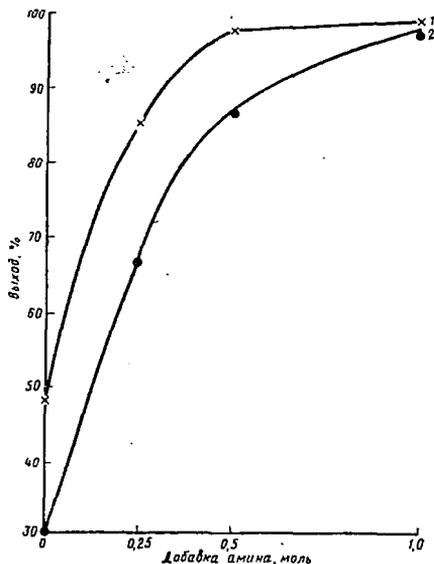


Рис. 67. Результаты флотации шенита сочетаниями капроновой и каприловой кислот с ацетатом ОДА из насыщенного раствора шенита. Расход кислот 400 г/т; рН пульпы 6,5. Реагенты: 1 — каприловая кислота; 2 — капроновая кислота

с различными количествами ацетата ОДА показало, что минерал удается полностью сфлотировать сочетаниями ОДА с каприловой кислотой и энантатом натрия. Поэтому во всех остальных опытах по флотации минералов сочетаниями реагентов использовали в качестве анионоактивных веществ каприловую кислоту и энантат натрия.

Добавка к энантату натрия алкилсульфатов, сульфонов и алкиларилсульфонов (рис. 68) увеличивает выход шенита в кон-

центрат. Наибольшей флотационной активностью обладает сочетание с алкилсульфонатом натрия AS_{10-18} . Кривые зависимости выхода минерала от добавки реагентов проходят через максимум при

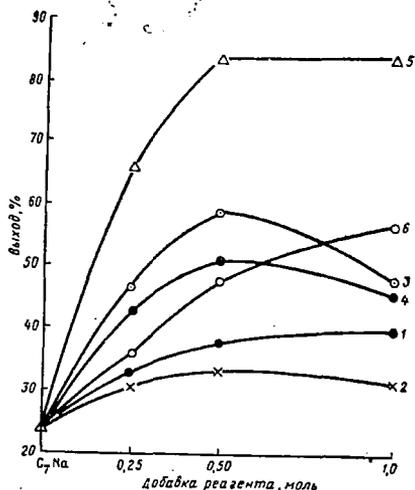


Рис. 68. Результаты флотации шенита сочетаниями энантата натрия с алкилсульфатами и алкиларилсульфонатами из насыщенного раствора шенита. Расход энантата 200 г/т; рН пульпы 6,5. Реагенты:

1 — лаурилсульфат натрия; 2 — паста вторичных алкилсульфатов S_{10-16} ; 3 — алкилсульфат натрия S_{10-18} ; 4 — триэтаноломиналалкилсульфат натрия S_{10-13} ; 5 — алкилсульфонат А S_{10-18} ; 6 — алкилбензолсульфонат S_{10-18}

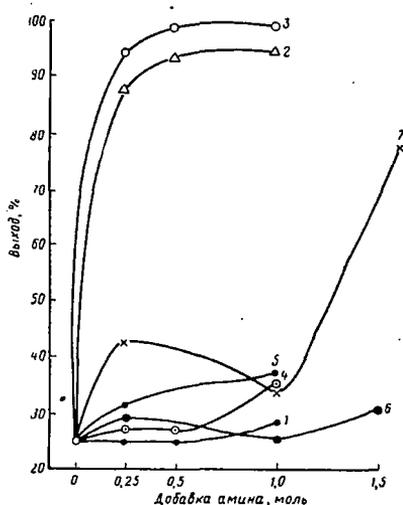


Рис. 69. Результаты флотации шенита сочетаниями энантата натрия с солями аминов из насыщенного раствора шенита. Расход энантата 200 г/т; рН пульпы 6,5.

Реагенты:

1 — ацетат гексиламина, 76% активного вещества; 2 — ацетат лаурилламина, 94,5% активного вещества; 3 — ацетат ОДА, 96% активного вещества; 4 — ацетат β -оксиптиламина S_{10-16} ; 5 — V фракция АБДМ S_{14-16} (алкилдиметилбензиламмоний хлорид), 91% активного вещества; 6 — $[(CH_2)_2-N-(CH_2)_2]^{2+}2Cl^-$;
 $CH_2COOC_8H_{17}$ $CH_2COOC_{14}H_{29}$
 7 — $[(CH_3)_2-N-(CH_2)_2-CH_2COOC_{12}H_{25}]^{2+}2Cl^-$
 $CH_2COOC_{12}H_{25}$

соотношении 1 моль мыла к 0,5 моля добавляемого реагента. Дальнейшая добавка реагента вызывает ухудшение флотации. Исключение составляют алкилсульфонат AS_{10-18} и килбензолсульфонат.

Не все соли амина, добавленные к энантату (рис. 69), дали сочетания, флотационная активность которых намного больше, чем у мыла. Лучшими оказались сочетания с ацетатами лаурил- и октадециламина.

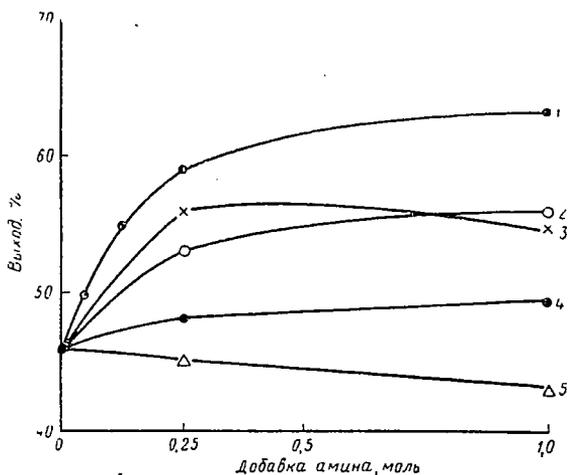


Рис. 70. Результаты флотации каолинита сочетаниями каприловой кислоты с катионактивными реагентами из маточника каолинитового поля. Расход кислоты 200 г/т, рН пульпы 6,5. Реагенты: 1 — ацетат ОДА; 2 — ацетат смеси алифатических аминов С₁₀-16, 95% активного вещества; 3 — ацетат β-оксипропиламина С₁₀-16; 4 — ацетат β-оксипропиламина С₁₄; 5 — ацетат β-оксипропиламина С₁₆

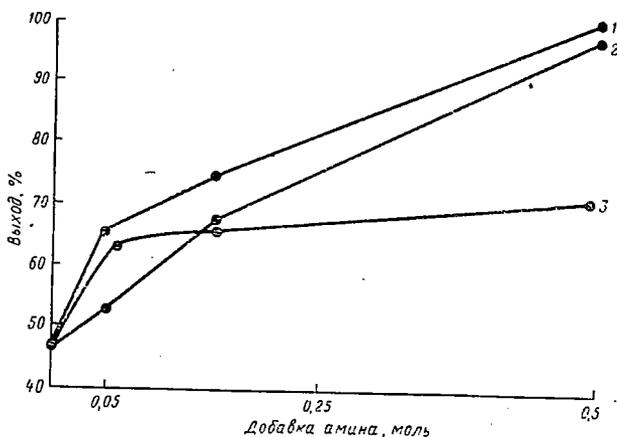


Рис. 71. Результаты флотации каолинита сочетаниями каприловой кислоты с триэтаноламиналکیلсульфатами из маточника каолинитового поля. Расход кислоты 200 г/т, рН пульпы 6,5. Реагенты: 1 — триэтаноламиналکیلсульфат С₁₀-13, 2 — триэтаноламинлаурилсульфат; 3 — триэтаноламиналکیلсульфат С₀-18

Флотация каинита. Результаты флотации каинита из маточника каинитового поля приведены на рис. 70—74.

Добавка солей аминов к каприловой кислоте вызывает увеличение выхода минерала (рис. 70). Это увеличение наиболее существенно для ацетата ОДА. Увеличение концентрации амина в пуль-

пе не вызывает существенного изменения показателей флотации.

Добавка триэтаноламиналکیلсульфатов к кислоте (рис. 71) повышает выход минерала. Соче-

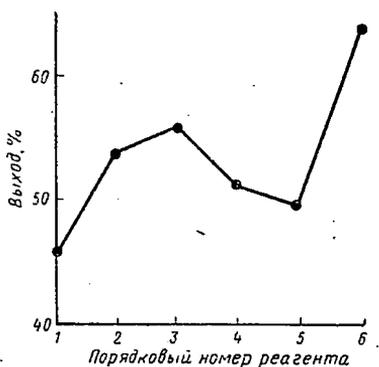


Рис. 72. Результаты флотации каинита сочетаниями каприловой кислоты с алкилдиметилбензиламмоний хлоридами (АБДМ) из маточника каинитового поля. Расход кислоты 200 г/т; расход добавок 0,25 моля на 1 моль кислоты; рН пульпы 6,5. Реагенты:

1 — каприловая кислота; 2 — АБДМ C_{13} ; 3 — АБДМ C_{14} ; 4 — АБДМ C_{16} ; 5 — АБДМ C_{18} ; 6 — V фракция АБДМ C_{16-17} , 91 % активного вещества



Рис. 73. Результаты флотации каинита сочетаниями каприловой кислоты с амидами жирных кислот из маточника каинитового поля. Расход кислоты 200 г/т; расход добавок 0,25 моля на 1 моль кислоты; рН пульпы 6,5. Реагенты:

1 — каприловая кислота; 2 — амид пеларгоновой кислоты, 100%-ное вещество; 3 — амид каприновой кислоты; 4 — амид фракции жирных кислот C_{10-13} ; 5 — амид фракции жирных кислот C_{10-16}

тание кислоты с триэтаноламиналکیلсульфатом C_{10-13} обладает наибольшей флотационной активностью по отношению к каиниту.

Сочетания каприловой кислоты с алкилдиметилбензиламмоний хлоридами (АБДМ) (рис. 72) обладают не очень высокой флотационной активностью по отношению к минералу, хотя и большей, чем сама кислота. Сочетание кислоты с V фракцией АБДМ повышает выход минерала на 30%!

Добавка амидов жирных кислот к каприловой кислоте (рис. 73) практически не влияет на выход минерала, а амид фракции жирных кислот C_{10-13} даже депрессирует флотацию.

Усложнение строения аминов за счет разветвления цепи ухудшает флотационные свойства сочетаний (рис. 74). Введение в молекулу амина вместо алкильной группы бензольного кольца способствует более значительному ухудшению флотационной активности сочетания.

Таким образом, на основании проведенных исследований по изучению флотационной активности сочетаний реагентов можно

сделать вывод о перспективности применения таких сочетаний. Оптимальные результаты получены для сочетаний энантата натрия или каприловой кислоты с алкилсульфонатом AS_{10-18} , лаурил- и октадециламинами, триэтаноламиналкилсульфатом S_{10-13} .

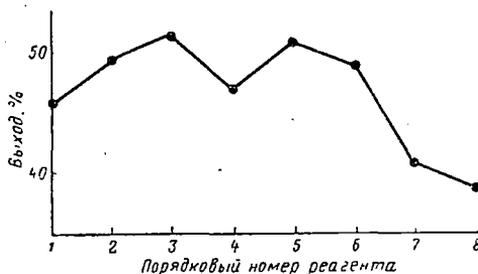


Рис. 74. Результаты флотации каннита сочетаниями каприловой кислоты с катионактивными реагентами из маточника каннитового поля. Расход кислоты 200 г/т; расход добавок 0,25 моля на 1 моль кислоты; рН пульпы 6,5. Реагенты:

1 — каприловая кислота; 2 — солянокислый диоктиламин, 96% активного вещества; 3 — ацетат диметил-октадециламина, 97,2% активного вещества; 4 — октадецил-триметиламмоний хлорид, 76,5% активного вещества; 5 — цетил-триметиламмоний хлорид, 58,7% активного вещества; 6 — алкил-триметиламмоний хлорид C_{14-16} , 69,9% активного вещества; 7 — бензил-триметиламмоний иодид, 96% активного вещества; 8 — дибензил-диметиламмоний иодид, 92% активного вещества

Выводы

1. Исследована селективность флотации солей шенит — хлорид калия — хлорид натрия в двойной и тройной системе из маточных растворов глазеритового и каннитового полей. Установлено, что добавка соли лауриламины к основному собирателю энантату натрия существенно повышает как флотируемость, так и селективность разделения минералов.

2. С целью выбора собирателей для флотации каннито-лангбейнитовой руды из маточных растворов каннитового поля, более эффективных, чем карбоновые кислоты, исследована флотационная активность различных ПАВ, в основном длинноцепочечных сульфатов и сульфонатов. Найдены оптимальные реагенты.

3. Исследовано влияние состава и структуры катионоактивных собирателей на флотационную активность энантата натрия в сочетании с катионактивными реагентами. Аналогичное влияние исследовалось и для длинноцепочечных сульфатов и сульфонатов.

§ 3. ФЛОТАЦИЯ КРУПНОЗЕРНИСТОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ СОЧЕТАНИЯМИ ОКТАДЕЦИЛАМИНА С УГЛЕВОДОРОДАМИ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ИЗ НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА ХЛОРИДОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ

Наиболее прогрессивным в настоящее время методом переработки калийсодержащих минералов является флотационный метод их обогащения с применением в качестве флотационных реагентов-собирателей различных гетерополярных собирателей, особенно солей первичных алифатических аминов с различным молекулярным весом, жирных кислот и их мыл. Основные калийные месторождения СССР Верхнекамское (Березники) и Старобинское (Белоруссия) представлены сильвинитом ($KCl \cdot NaCl$). При флотации сильвина (хлорида калия) основными собирателями являются соли первичных алифатических аминов [40]. В связи с их дефицитностью и токсичностью актуальной является проблема снижения расхода этих реагентов. Один из способов решения этой задачи состоит в применении при флотации сильвинитовых руд сочетаний основного реагента-собирателя с добавками различной природы: гомогенными (поверхностно-активные вещества) и гетерогенными (углеводороды) по отношению к соли октадециламина (ОДА).

Флотация крупнозернистого сильвина требует более сильной гидрофобизации поверхности, чем обычная (мелкозернистая) флотация. Последняя проводится с применением основного реагента-собирателя соли октадециламина. Для крупнозернистой флотации необходимо введение дополнительных реагентов-гидрофобизаторов, так как ОДА не обеспечивает требуемую гидрофобность поверхности хлорида калия.

Одним из классов веществ, применение которых в сочетании с гетерополярными реагентами дает возможность снизить расход основных реагентов и значительно повысить извлечение в пенный продукт крупных классов сильвина [52] и других минералов [53], являются углеводороды различного состава. Эти соединения обладают рядом преимуществ перед гетерополярными реагентами: большим гидрофобизационным эффектом; интенсивностью действия и высокой селективностью при применении в виде эмульсий с гетерополярными реагентами; минимальной растворимостью в воде; дешевизной, доступностью и др. [54].

Закономерности, связанные с особенностями собирательного действия различных углеводородов применительно к флотации солей, по сути не изучены, тогда как для других минералов установлен ряд зависимостей между свойствами реагентов и их флотируемостью. В частности, В. А. Глембоцкий с сотрудниками исследовал влияние вязкости и химического строения масел на извлечение маргита [54], В. И. Классен с сотрудниками изучал влияние окаймления аполярными реагентами площади контакта пузырька воз-

духа с частицей минерала на прочность их слипания при флотации молибденита [55], исследованием факторов, влияющих на прочность прилипания пузырька воздуха к борниту, занимался А. К. Лившиц с сотрудниками [56].

Для определения эффективности углеводов применяются различные методы:

физические — определение смачиваемости минералов [53, 54]; измерение скорости прилипания минеральных частиц к пузырьку воздуха [54]; измерение работы адгезии углеводорода по отношению к минералу [54]; определение объема, при котором медленно образуемый пузырек отрывается от изучаемой подложки [57];

физико-химические — определение электрической характеристики минеральной поверхности [58];

флотационные — оценка флотируемости минералов путем флотационных опытов [53, 54] и др.

Большинство исследователей считает вязкость одним из определяющих факторов в гидрофобизирующем эффекте углеводов [54], однако существует мнение, что флотационная активность аполярных собирателей в большей степени зависит от их химического состава, а изменение вязкости и молекулярного веса сказываются значительно слабее [59]. Флотационную активность аполярных реагентов объясняют также образованием каймы углеводорода по трехфазному периметру смачивания, что приводит к повышению прочности закрепления воздушного пузырька на минералах [55]; уменьшением необходимого для прилипания времени контакта между частицей минерала и пузырьком воздуха [54]; влиянием степени дисперсности капелек углеводорода [60], гидродинамических условий перемешивания [54], изменения формы пузырьков, прилипших к твердой поверхности [61], и др. Некоторые выводы являются противоречивыми (например, о большем влиянии вязкости или химического строения аполярного реагента на его флотационную активность), не все направления разработаны достаточно полно.

Основным источником получения аполярных реагентов является нефть, состоящая главным образом из углеводов различного состава и строения. При выделении из нефти практически невозможно получить фракции индивидуальных углеводов без примесей. В связи с этим в качестве аполярных реагентов применяются смеси углеводов различного строения. Вместе с тем для изучения механизма действия аполярных реагентов целесообразно исследовать флотационные свойства индивидуальных соединений, входящих в состав нефти, а также ее фракции и конденсаты природных газов (с известным групповым составом), которые по содержанию близки к легким фракциям нефти.

В качестве гомогенных добавок к основному реагенту-собирателю при флотации сильвинитовых руд применяются различные поверхностно-активные вещества. Так, было изучено влияние пер-

вичных алифатических спиртов на собирательное действие высших алифатических аминов [62] и установлено, что добавка спиртов C_5-C_7 к аминам повышает эффективность и позволяет снизить их расход. Применение сочетаний солей жирных аминов $C_{16}-C_{18}$ с первичными алифатическими амидами $C_{10}-C_{20}$ дает хорошие результаты при флотации крупнозернистых сильвинитовых руд [63]. Предложены также сочетания высших и низших жирных аминов [52], аминокамиды, образующиеся в результате щелочного гидролиза алкильных замещенных имидазолинов [64]. Для повышения скорости флотации калийных солей предлагается добавлять к смеси обычных солей алкиламинов с алифатическими добавками следующие вещества: первичные жирные одноатомные спирты с 12—20 атомами углерода, углеводородная цепь которых короче на 2—4 атома углерода углеводородной цепи алкиламина; нитрил жирной монокарбоновой кислоты, углеводородная цепь которого содержит на 1—2 атома углерода меньше, чем углеводородная цепь алкиламина; жирный алкилбромид или тиол, углеводородная цепь которых содержит 10—20 атомов углерода [65]. До настоящего времени не существует единой теории действия и применения реагентов при флотации, их выбор осуществляется эмпирически для каждой конкретной системы. В то же время для оптимального выбора флотационных реагентов и правильного ведения флотационного процесса необходимо знание механизма взаимодействия флотационных реагентов с компонентами пульпы. В связи с этим целесообразно изучить влияние физико-химических свойств, состава и строения флотационных реагентов и их сочетаний на гидрофобизирующее действие при флотации сильвина.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования флотационных и некоторых других свойств сочетаний октадециламина с гомогенными и гетерогенными по отношению к ОДА соединениями. Изучены следующие системы: двойные — соль ОДА + углеводород (I), соль ОДА + поверхностно-активное вещество (II); тройные — соль ОДА + поверхностно-активное вещество + углеводород (III), соль ОДА + углеводород + поверхностно-активное вещество (IV).

Для определения связи гидрофобизирующего действия сочетаний реагентов с их физико-химическими свойствами, полученные флотационные характеристики были сопоставлены с указанными свойствами. Физические характеристики исследованных индивидуальных соединений были взяты из монографий [66, 67] и справочной литературы [68]. Параметры, отсутствующие в литературе, в особенности для смесей реагентов, были определены или рассчитаны нами по общеизвестным методикам и формулам.

Методика исследования

Характеристика минералов и солевых растворов. При изучении взаимодействия сочетаний аминов и гидрофобизаторов различной

природы с твердой фазой пульпы крупнозернистой сильвинитовой руды был применен хлорид калия в виде вакуумного кристаллизата крупностью — $1,0+0,5$ мм, приготовленный в секторе обогащения полезных ископаемых Белорусского филиала ВНИИГа (г. Солигорск). По данным работы [69], удельная адсорбционная активность для крупных классов хлорида калия ($-1,6+0,25$ мм) по отношению к октадециламину тождественна, на основании чего для изучения крупнозернистой фракции сильвинитовых руд был применен хлорид калия крупностью — $1,0+0,5$ мм.

Насыщенный солевой раствор (маточник) готовили исходя из растворимостей хлоридов калия и натрия в воде соответственно 312 и 361 г/л [68]. Эти соли квалификации «чистые» в количествах, несколько превышающих величины их растворимостей, встряхивали с подогретой до температуры $80-90^{\circ}\text{C}$ дистиллированной водой, добавляли небольшое количество сильвинитовой руды и вновь встряхивали до полного насыщения. Плотность полученного солевого раствора составляла $1,235-1,236$ г/см³; $\text{pH}=5,0$. Перед проведением флотационных опытов насыщенный солевой раствор дополнительно насыщали реактивным хлоридом калия.

Реагентный режим. В качестве реагентов использовали водные и ацетоновые растворы гидрохлорида, ацетата и некоторых других солей октадециламина и ацетоновые растворы реагентов-модификаторов.

Количества реагентов варьировали в зависимости от объектов исследования в следующих пределах: солей ОДА — от 20 до 100 г/т; углеводов — от 200 до 800 г/т. Соли ОДА применяли в виде $0,1-0,4\%$ -ных растворов, реагенты-модификаторы — в виде 4% -ного раствора.

Оценка эффективности сочетаний реагентов как собирателей и гидрофобизаторов произведена различными методами: беспенной флотацией хлорида калия в модифицированной пробке Халлимонда [70], применяемой для определения флотационной активности как ионогенных [71], так и аполиарных [72] флотационных реагентов; определением сорбируемости гидрохлорида октадециламина хлоридом калия в присутствии различных реагентов [73]; измерением краевых углов смачивания, образованных углеводородами на поверхности хлорида калия, предварительно обработанного солевым раствором [74].

Метод беспенной флотации. При проведении опытов методом беспенной флотации явления, происходящие во флотационных аппаратах, в значительной мере схематизированы. Однако эта схематизация вполне допустима и обеспечивает хорошее качественное совпадение между данными, полученными методами беспенной и непосредственной флотации [53].

Результаты параллельных испытаний флотиремости чистых минералов на монопузырьковом аппарате и во флотационной машине как по литературным [53], так и по нашим данным (см.

рис. 86 и 88) показывают, что в обоих случаях сохраняется одна и та же последовательность флотационной активности испытываемых минералов и реагентов.

При беспенной флотации более четко проявляются свойства флотационных реагентов, меньше оказывается столкновение пузырьков с минеральными частицами и больше — прочность слипания частиц с пузырьками. Этот способ исследования получает все более широкое применение [53, 71, 72].

Наши исследования показали, что наиболее перспективным методом оценки гидрофобизирующих свойств сочетаний реагентов,

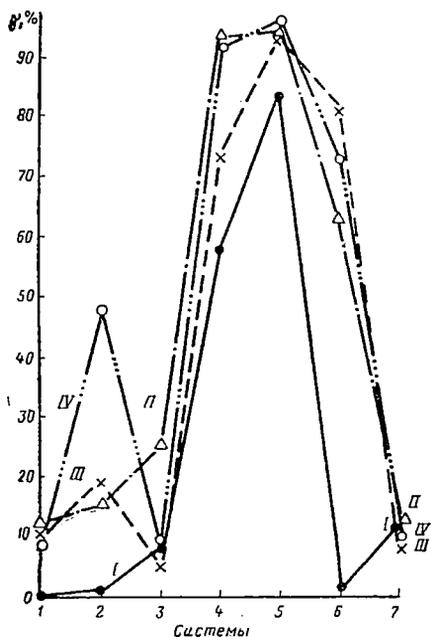


Рис. 75. Результаты флотации хлорида калия при различных способах введения реагентов (собирателя и гидрофобизатора). Порядок введения реагентов: маточник + КСл + реагент. Расход солей амина 100 г/т; мазута 800 г/т:

I — холостые опыты с ОДА; *II* — ОДА + мазут; *III* — мазут + ОДА; *IV* — смесь ОДА + мазут; *1* — ОДА — основание в диоксане; *2* — ОДА·НСл в воде; *3* — ОДА·НСл в изопропанолe; *4* — ОДА·НСл в ацетоне; *5* — ОДА·НСл в метаноле; *6* — ОДА·НСл в диоксане; *7* — ОДА·НСл в изопропанолe.

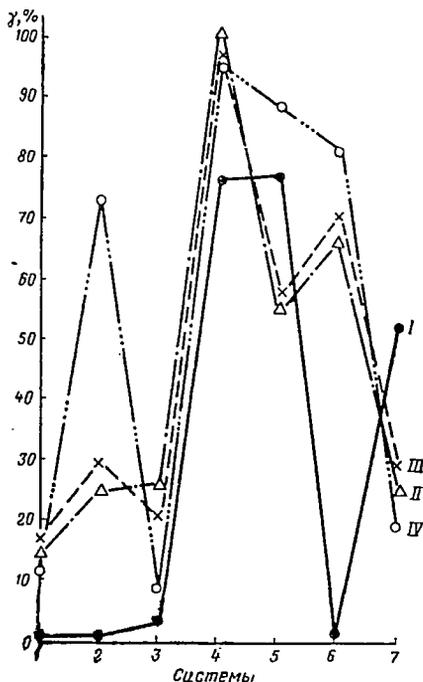


Рис. 76. Результаты флотации хлорида калия при различных способах введения реагентов (собирателя и гидрофобизатора). Порядок введения реагентов: маточник + реагент + КСл. Расход солей амина 100 г/т, мазута 800 г/т:

I — холостые опыты с ОДА; *II* — ОДА + мазут; *III* — мазут + ОДА; *IV* — смесь ОДА + мазут; *1* — ОДА — основание в диоксане; *2* — ОДА·НСл в воде; *3* — ОДА·НСл в изопропанолe; *4* — ОДА·НСл в ацетоне; *5* — ОДА·НСл в метаноле; *6* — ОДА·НСл в диоксане; *7* — ОДА·НСл в изопропанолe.

применяемых при флотации крупнозернистого хлорида калия из насыщенного солевого раствора, является метод беспенной флотации в трубке Халлимонда при использовании специальной методики обработки минерала реагентами.

Для установления тонких различий между реагентами, например в гомологических рядах углеводородов и других, указанный метод потребовал исследования и усовершенствования. Было изучено влияние различных факторов на результаты флотации: способа и порядка введения реагентов; присутствия маточника при кондиционировании хлорида калия с реагентами; длительности кондиционирования реагентов с минералом; расхода соли ОДА; условий введения реагента; крупности хлорида калия; скорости подачи воздуха; конструкции трубки Халлимонда.

Методика проведения опытов и расход реагентов те же, что и при определении гидрофобизирующего действия реагентов (флотация в модифицированной трубке Халлимонда). В опытах варьировали последовательность введения реагентов. Были испытаны варианты: маточник — хлорид калия — реагент; маточник — реагент — хлорид калия; хлорид калия — реагент — маточник. Реагент, представляющий, в свою очередь, сочетание ОДА и углеводорода, вводили также в трех вариантах последовательно: ОДА — углеводород; углеводород — ОДА и смесь ОДА с углеводородом. Для определения влияния воды, вводимой с реагентом, соль ОДА вводили в виде растворов в апротонных (ацетон, диоксан) и амфотерных (метанол, изопропанол) растворителях, где растворимость хлоридов натрия и калия ниже, чем в воде.

Методика проведения опытов и расход реагентов те же, что и при определении гидрофобизирующего действия реагентов (флотация в модифицированной трубке Халлимонда). В опытах варьировали последовательность введения реагентов. Были испытаны варианты: маточник — хлорид калия — реагент; маточник — реагент — хлорид калия; хлорид калия — реагент — маточник. Реагент, представляющий, в свою очередь, сочетание ОДА и углеводорода, вводили также в трех вариантах последовательно: ОДА — углеводород; углеводород — ОДА и смесь ОДА с углеводородом. Для определения влияния воды, вводимой с реагентом, соль ОДА вводили в виде растворов в апротонных (ацетон, диоксан) и амфотерных (метанол, изопропанол) растворителях, где растворимость хлоридов натрия и калия ниже, чем в воде.

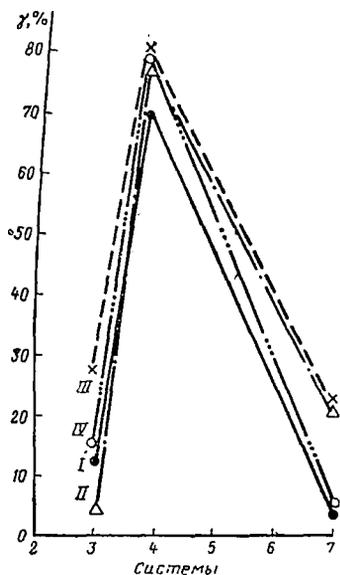


Рис. 77. Результаты флотации хлорида калия при различных способах введения реагентов (собираателя и гидрофобизатора). Порядок введения реагентов: КСl + реагент + маточник. Расход солей амина 100 г/т, мазута 800 г/т:

I — холостые опыты с ОДА; II — ОДА + мазут; III — мазут + ОДА; IV — смесь ОДА + мазут; 3 — ОДА · НСl в изопропанол; 4 — ОДА · Нас в ацетоне; 7 — ОДА · Нас в изопропанол

На рис. 75—77 приведены результаты этих исследований. На указанных рисунках I—IV — кривые, соответствующие последовательности введения реагентов: I — холостые опыты с ОДА; II — ОДА + мазут; III — мазут + ОДА; IV — смесь ОДА + мазут. 1—7 —

Системы: 1 — ОДА-основание в диоксане; 2 — ОДА·НСI в воде; 3 — ОДА·НСI в изопропанолe; 4 — ОДА·НАс в ацетоне; 5 — ОДА·НАс в метаноле; 6 — ОДА·НАс в диоксане; 7 — ОДА·НАс в изопропанолe. Из них следует (см. рис. 75), что при последовательности введения компонентов маточник — хлорид калия — реагент наиболее стабильные результаты с максимальным гидрофобизационным эффектом дают системы ОДА·НАс (в ацетоне или метаноле) + углеводород или смесь этих реагентов. При последовательном смешении: маточник — реагент — хлорид калия (см. рис. 76) оптимальной оказалась система ОДА·НАс (в ацетоне) + углеводород. При этом показатели флотации практически не зависят от того, введен ли ОДА·НАс до углеводорода или после, или в смеси с ним. Иначе говоря, этот случай показал большую стабильность флотации, чем предыдущий.

При введении реагентов в отсутствие жидкой фазы (маточника) с последующим ее прибавлением (см. рис. 77) выход флотации оказался ниже, чем в двух предыдущих случаях. И в этом случае реагент ОДА·НАс в ацетоне оказался наиболее эффективным. Существенно то, что гидрофобизационный эффект от введения углеводорода в данном случае оказался небольшим и, как и в предыдущем случае, не зависящим от порядка введения: ОДА — углеводород; углеводород — ОДА или ОДА + углеводород.

На рис. 75—77 отчетливо прослеживается влияние растворителя на флотационную активность вводимых реагентов. Растворители, обладающие значительной поверхностной активностью (изопропанол) или экстракционными свойствами по отношению к малополярным соединениям (диоксан), дают пониженную флотиримость. Введение ОДА·НАс в виде растворов в метаноле, а еще лучше — в ацетоне, полностью смешивающихся с солевыми растворами, дает оптимальный эффект.

Дальнейшее исследование системы маточник — хлорид калия — реагент с применением ацетоновых растворов ацетата ОДА и тетрадекана позволило сделать следующие выводы:

Введение реагентов в виде смеси способствует значительному повышению выхода флотации в сравнении с отдельной подачей их.

В отсутствие маточника при кондиционировании реагентов с минералом выход значительно снижается. Изменение соотношения Ж : Т при кондиционировании в пределах 0,1—0,5 не влияет на выход беспенной флотации.

Изменение длительности кондиционирования хлорида калия с реагентами в пределах 1—5 мин. в случае применения вакуумного кристаллизата не оказывает влияния на выход флотации. При использовании реактивного хлорида калия с увеличением длительности кондиционирования от 3 мин и более выход флотации резко снижается, по-видимому, из-за различия в механических свойствах поверхности минерала.

Снижение расхода соли ОДА ниже 20 г/т приводит к уменьшению воспроизводимости результатов флотации.

Результаты флотации остаются стабильными при изменении объема вводимых растворов реагентов (при постоянном их расходе).

Выход и скорость флотации существенно зависят от крупности хлорида калия и способа его приготовления, в частности хлорид калия в виде вакуумного кристаллизата флотируется с большей скоростью, с большими и более стабильными выходами, чем реактивный хлорид калия той же крупности.

Скорость подачи воздуха в пределах 26—125 см³/мин не влияет на выход флотации.

Высота трубки Халлимонда в пределах 6—22 см не влияет на выход хлорида калия в виде вакуумного кристаллизата.

На основании изложенного для исследований была принята методика проведения опытов по беспенной флотации, заключающаяся в следующем. В стеклянный стаканчик емкостью 5 мл помещают 1 г вакуумного кристаллизата хлорида калия крупностью —1,0+0,5 мм и 0,5 мл насыщенного раствора хлоридов калия и натрия. Вносят реагенты в виде смеси их ацетоновых растворов калиброванными капиллярными пипетками в объеме 0,01 мл и кондиционируют с минералом в течение 2 мин. Содержимое стаканчика тщательно переносят в камеру трубки Халлимонда [75], смывая маточником стенки стаканчика и трубки. Вставляют ловушку, добавляют маточник до полного объема трубки, открывают зажим для подачи воздуха из микрокомпрессора. Флотируют 3 мин., затем переносят хлорид калия, осевший в ловушке, на бумажный фильтр. Для удаления маточника из концентрата последний высушивают между листами фильтровальной бумаги и переводят на заранее взвешенный фильтр. Сушат на воздухе в течение суток, затем взвешивают осадок с фильтром. Выход минерала

(γ , вес. %) рассчитывают по формуле $\gamma = \frac{a - \beta}{p} 100$, где a — вес фильтра с осадком, г; β — вес фильтра, г; p — навеска минерала, г.

Сорбционный метод. Для определения влияния строения углеводородов на сорбируемость соли ОДА хлоридом калия был применен обычный сорбционный метод, заключающийся в следующем.

1 г вакуумного кристаллизата хлорида калия крупностью —1,0+0,5 мм помещали в стаканчик емкостью 5 мл, добавляли 0,5 мл солевого раствора, перемешивали. Вносили калиброванными капиллярными микропипетками одну каплю 1%-ного водного раствора гидрохлорида ОДА (0,01 мл; 100 г/т) и сразу на то же место одну каплю 16%-ного ацетонового раствора углеводорода (0,005 мл; 800 г/т), тщательно перемешивали 2 мин. Затем хлорид калия промывали три раза солевым раствором, заливая и сливая одинаковые его объемы. Оставив постоянный объем от третьей

промывки, хлорид калия количественно переносили в делительную воронку с 50 мл дистиллированной воды, растворяли в ней, добавляли 50 мл солевого раствора и определяли количество гидрохлорида ОДА, адсорбировавшегося на хлориде калия, по методу Сильверштейна [73]: к 100 мл полученного водного раствора добавляли 4 мл ацетатного буфера, 1—2 мл 0,05%-ного раствора метилоранжа, 20 мл хлороформа и встряхивали в делительной воронке 5 мин. Давали отстояться 3 мин, отделяли хлороформен-

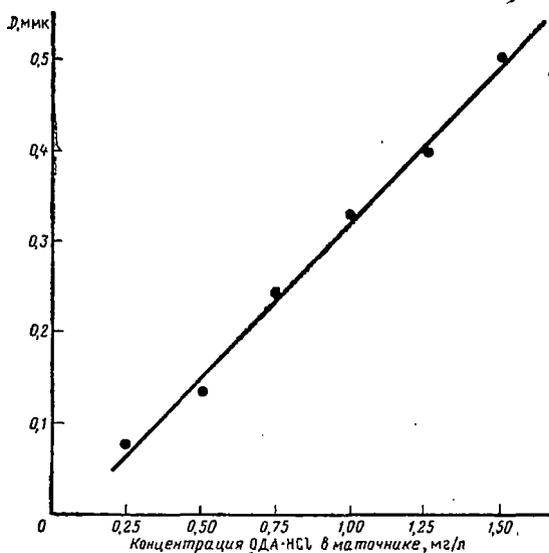


Рис. 78. Зависимость светопоглощения растворов солянокислого октадециламина от его концентрации в солевом растворе.

ный раствор, центрифугировали его в настольной центрифуге ЦЛН-2 в течение 4 мин, после чего определяли светопоглощение окрашенного хлороформенного раствора с помощью фотоэлектрического колориметра-нефелометра ФЭК-56.

Перед определением сорбируемости гидрохлорида ОДА была найдена зависимость между концентрацией ОДА·НСl в пробах и светопоглощением хлороформенных растворов. По полученным данным построен калибровочный график (рис. 78), который показывает прямолинейную зависимость между концентрацией ОДА·НСl и светопоглощением в пределах изученных концентраций.

Перед определением влияния углеводов на сорбируемость ОДА·НСl хлоридом калия делали холостые опыты по определению содержания ОДА·НСl в водном солевом растворе и адсорбируемости ОДА·НСl хлоридом калия в отсутствие углеводов.

Метод измерения краевых углов смачивания. В последнее время многие исследователи применяют измерение краевых углов смачивания для изучения физико-химических характеристик поверхности минералов [76], количественной характеристики флотационной активности собирателей, практической возможности закрепления аполярных собирателей на поверхности сульфидных, окисленных и гидрофильных минералов, адгезионного взаимодействия углеводородов с поверхностью минералов, определения поверхностного натяжения гидрофобных тел и др. В перечисленных работах измерение краевых углов осуществляется в водной среде с применением гидрофобных или окисленных минералов. Данных об определении краевых углов в среде насыщенных солевых растворов на растворимых солевых минералах в литературе не обнаружено.

Нами сделана попытка измерить краевые углы смачивания, образованные углеводородами на поверхности сильвина и галита, предварительно обработанной ацетатом октадециламина в насыщенном солевом растворе хлоридов, и применить метод измерения краевых углов смачивания для определения гидрофобизирующего действия углеводородов различного строения и состава по отношению к минералам сильвину и галиту.

Краевые углы были измерены на приборе X-13 (рис. 79) в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова¹.

Измерениям краевых углов смачивания предшествовала значительная экспериментально-методологическая подготовка: были изготовлены шлифы из монокристаллов хлоридов калия и натрия спектральной степени чистоты, для нанесения капель реагентов приспособлены шприцы со специально обработанными иглами, найдена форма введения и применения раствора ацетата октадециламина совместно с соевым раствором, решены вопросы полировки, промывки шлифов, нанесения капель на шлифы и др.

Для измерения краевых углов была применена следующая методика. Монокристалл хлорида калия или натрия размером $12 \times 12 \times 2$ мм, отколотый по плоскостям спайности от монолита, брали пинцетом за торцы и промывали последовательно в этаноле, ацетоне, дистиллированной воде, после чего шлифовали обе плос-

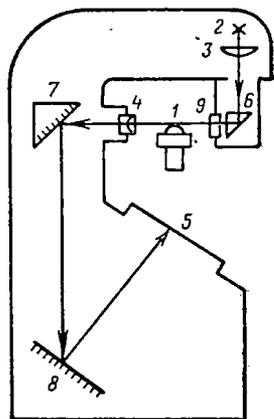


Рис. 79. Схема прибора X-13 для измерения краевых углов смачивания: 1 — капля жидкости; 2 — лампа; 3 — конденсор; 4 — объектив; 5 — экран; 6, 7 — призма; 8 — зеркало; 9 — теплофильтр

¹ Авторы выражают благодарность профессору В. Н. Измайловой за помощь в выполнении экспериментальной части работы.

кости на стекле, обернутом калькой, смоченной дистиллированной водой. Промывали шлиф солевым раствором и помещали в стаканчик емкостью 5 мл, куда было налито 2 мл маточника. При весе шлифа 0,6—0,7 г Т : Ж = 1 : 3. Маточник над шлифом перемешивали, вносили калиброванной капиллярной пипеткой необходимое количество 0,1%-ного раствора ОДА·НАс и агитировали

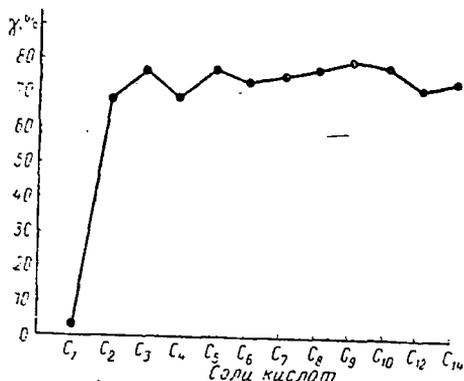


Рис. 80. Результаты флотации хлорида калия солями ОДА с карбоновыми кислотами C₁—C₁₄ в сочетании с тетрадеканом при эквимольном расходе солей ОДА, равном $2,53 \cdot 10^{-5}$ моль/л

1 мин. Шлиф вынимали пипеткой, вставляли в держатель, который опускали в кювету с солевым раствором, установленную на предметном столике прибора. Затем шприцем с изогнутой иглой помещали каплю углеводорода под нижний шлиф кристалла, погруженного в солевой раствор. При помощи оптической системы прибора фокусировали изображение капли на освещенный экран и измеряли краевые углы, образованные каплей углеводорода, с двух сторон (отсчет вели

ка в кювету с солевым раствором, установленную на предметном столике прибора. Затем шприцем с изогнутой иглой помещали каплю углеводорода под нижний шлиф кристалла, погруженного в солевой раствор. При помощи оптической системы прибора фокусировали изображение капли на освещенный экран и измеряли краевые углы, образованные каплей углеводорода, с двух сторон (отсчет вели

измеряли также диаметр изображения капли в самой широкой ее части и в месте соприкосновения с кристаллом.

Зависимость флотационных свойств солей ОДА в солевом растворе от строения аниона

С целью изыскания оптимального по флотационной активности сочетания катиона и аниона в соли октадециламина была изучена флотационная активность солей ОДА с анионами, образованными жирными карбоновыми кислотами с углеводородными цепочками, содержащими от 1 до 14 атомов углерода, и фракциями жирных кислот C₇₋₉ Шебекинского и Волгодонского химкомбинатов в сочетании с мазутом и тетрадеканом.

Некоторые полученные результаты приведены на рис. 80. В обеих сериях опытов — с мазутом и тетрадеканом — наиболее высокой флотационной активностью обладают соли, образованные ОДА и кислотами C₈—C₁₀, шебекинской и волгодонской фракциями кислот C₇₋₉. Наименее флотационно активен формиат ОДА (соль муравьиной кислоты). Ацетат ОДА проявляет более высокую флотационную активность, особенно в сочетании с тетрадеканом.

Следовательно, наивысшей флотационной активностью обладают соли ОДА, анион которых содержит углеводородный радикал средней величины.

Растворимость некоторых солей ОДА в углеводородах различного строения

Методика определения. В стеклянную пробирку емкостью 15 мл с воздушным холодильником в виде стеклянной трубки длиной 20—25 см помещали навеску октадециламина в количестве 0,02—0,04 г, вносили исследуемый углеводород в количестве 0,2—0,6 мл в зависимости от плотности углеводорода и расхода реагентов. Нагревали содержимое пробирки при встряхивании до растворения амина, затем давали остыть и визуально отмечали состояние амина в остывшем растворе углеводорода. Снова нагревали до 40—50° С, добавляли рассчитанное количество кислоты (0,007—0,024 мл), перемешивали до охлаждения и фиксировали состояние соли амина в остывшем растворе углеводорода.

При определении растворимости соотношение солей ОДА и углеводородов было таким, как при флотации: соли ОДА 130 г/т, углеводорода 800 г/т. В некоторых случаях количество углеводорода понижали до 400 г/т. Количество кислот варьировали: 1 и 2 моля от стехиометрии к амину.

Полученные данные приведены в табл. III.20. Из них видно, что октадециламин — основание в испытанных углеводородах: парафиновых — октане, гексадекане; ароматическом — бензоле и машевском конденсате при комнатной температуре находится в виде осадка.

Соли октадециламина имеют различную растворимость. Хуже всего растворяется гидрохлорид ОДА, который почти во всех углеводородах образует сплошной гель. Лучше гидрохлорида растворяется ацетат ОДА и наилучшую растворимость имеет соль из ОДА и шебекинской фракции алифатических жирных кислот C_{7-9} . В растворимости солей ОДА в различных растворителях не наблюдается определенной системы — каждая соль по-разному растворяется в различных растворителях, однако можно сделать вывод, что лучше остальных солей во всех углеводородах растворяется соль ОДА · C_{7-9} и лучше других углеводородов все соли растворяют машевский конденсат и циклогексан.

Добавка двойного количества кислоты при приготовлении соли ОДА в случаях ацетата и шебекинской фракции C_{7-9} почти всегда способствует улучшению растворимости соли ОДА.

Исходя из полученных данных о растворимости солей ОДА в различных углеводородах, было определено оптимальное по растворимости и образованию гомогенной системы сочетание: соль ОДА · C_{7-9} машевский конденсат как доступная и дешевая природная смесь углеводородов с известным групповым составом. Далее были проделаны опыты по определению возможности полу-

Определение растворимости октадециламина и его солей в углеводородах различного строения. Соотношение количеств ОДА, его солей и углеводородов такое же, как и при флотации: соли ОДА 130 г/г, углеводорода 800 г/г

Углеводород	Количество соли амина по отношению к кислоте					
	ОДА	ОДА·НС1		ОДА·НС2		ОДА·С ₇₋₉
		1:1	1:2	1:1	1:2	
						1:2

Порядок загрузки углеводородов: ОДА + углеводород + кислота (при нагревании)

Октан	Осадок	Сплошной гель	Сплошной гель	Обильный осадок	Раствор мутный	Раствор мутный, есть осадок	Раствор мутный, есть осадок
Гексадекан	"	Обильный осадок, есть жидкая фаза	Обильный осадок, есть жидкая фаза	Вся соль закристаллизовалась	Мелкий осадок, есть жидкая фаза	Раствор слегка мутноватый	Раствор менее мутный
Циклогексан	"	Сплошной гель	Сплошной гель	Раствор прозрачный	Раствор прозрачный	То же	Раствор прозрачный
Машевский конденсат	"	То же	То же	Небольшой осадок	Раствор мутный	*	Раствор почти прозрачный
					То же	Раствор чуть мутный	То же

Порядок загрузки реагентов: углеводород + кислота + ОДА (без нагревания)

Машевский конденсат						Раствор прозрачный	Раствор прозрачный
Нефть нефтяных каменных фракция 320—330°						Раствор мутный	Раствор мутный
						Раствор прозрачный	Раствор прозрачный

Примечание*. Соотношение реагентов: соли ОДА 130 г/г, углеводородов 400 г/г.

чения гомогенной системы без нагревания по несколько видоизмененной методике. В пробирку помещали аполярный реагент, добавляли кислоту, перемешивали и вносили навеску ОДА. Смесь перемешивали до растворения. Полученные результаты приведены в табл. III.20, из которой видно, что ОДА·С₇₋₉ при перемешивании растворяется в машевском конденсате и фракции нефти Нефтяных камней с образованием прозрачного раствора. Длительность растворения в конденсате 10 мин, во фракции нефти 10—15 мин. Добавка двойного количества кислоты С₇₋₉ способствует уменьшению длительности растворения ОДА·С₇₋₉ до 5—8 мин.

Экстрагируемость некоторых солей ОДА углеводородами различного строения

Методика определения. В делительную воронку емкостью 100—250 мл помещали 50 мл солевого раствора, вносили 0,25 мл 0,1%-ного раствора (0,25 мг) соли октадециламина, добавляли 1—5 мл углеводорода и взбалтывали 5 мин. Давали отстояться 3 мин, разделяли водную и углеводородную фазы при помощи стеклянной трубки с оттянутым носиком и определяли в солевом растворе количество непроэкстрагированной соли ОДА по методу Сильверштейна [73], заключающемуся в следующем.

К 50 мл исследуемого солевого раствора добавляли 50 мл дистиллированной воды, 4 мл ацетатного буфера, 1—2 мл 0,05%-ного раствора метилоранжа, 20 мл хлороформа и продолжали анализ, как описано на стр. 200. Перед каждой серией опытов делали холостой опыт по определению соли ОДА из солевого раствора без экстракции углеводородами.

Экспериментальные данные приведены на рис. 81. Из них видно, что ацетат ОДА экстрагируется лучше его гидрохлорида октаном, гексадеканом и бензолом при количестве соли

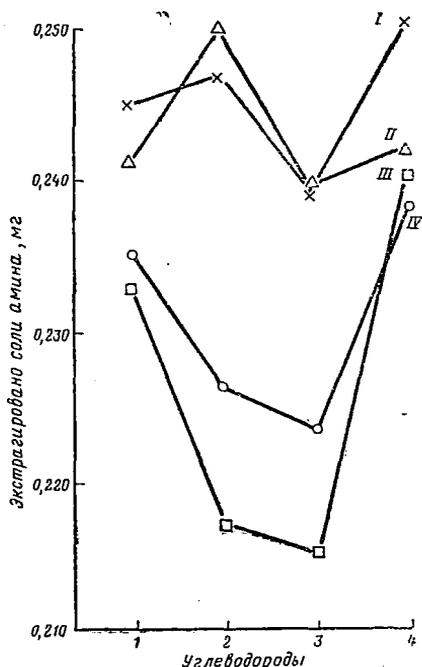


Рис. 81. Экстрагируемость некоторых солей ОДА различными углеводородами:

I — ОДА·Нас в 5 мл углеводорода (50 мг/л); II — ОДА·НСI в 5 мл углеводорода; III — ОДА·НСI в 1 мл углеводорода (250 мг/л); IV — ОДА·Нас в 1 мл углеводорода; 1 — октан; 2 — гексадекан; 3 — бензол; 4 — циклогексан

ОДА 250 мг на 1 л углеводорода. Циклогексаном гидрохлорид экстрагируется лучше ацетата ОДА при количестве соли 50 и 250 мг на 1 л циклогексана (кривые I—IV). Лучше всего испытанные соли при количестве 250 мг/л экстрагируются циклогексаном и октаном, хуже — бензолом.

Дополнительно были проделаны опыты по несколько видоизмененной методике с фильтрацией маточника и углеводорода и последующим определением солей ОДА в обеих фазах. Полученные результаты совпадают с приведенными выше и свидетельствуют о довольно высокой экстрагируемости ацетата и гидрохлорида ОДА испытанными углеводородами различного строения.

Исследование флотационных и других свойств сочетаний ОДА — углеводород — ПАВ в двойных и тройных системах

Система I. Соль ОДА + углеводород

Метод беспенной флотации

Система: ОДА · НАс — индивидуальные углеводороды

Углеводороды парафинового ряда

Ниже приведены флотационные характеристики сочетаний ОДА · НАс и углеводородов парафинового ряда с числом углеродных атомов 6—14. Результаты эксперимента, как и в дальнейшем, сопоставлены с физико-химическими характеристиками реагентов: вязкостью, показателем преломления, мольной рефракцией, плотностью, температурами кипения, плавления и другими характеризующими их величинами.

Парафиновые углеводороды, как и остальные индивидуальные реагенты, имели квалификацию «ч». Экспериментальные данные приведены на рис. 82. Из них следует, что величины молекулярного веса M , плотности d , вязкости η , температуры кипения $t_{\text{кип}}$ возрастают, а температуры плавления $t_{\text{пл}}$ понижаются с увеличением числа углеродных атомов в молекуле парафинового углеводорода. Кривая флотации γ не следует этой зависимости. Величины показателя преломления n_D^{20} располагаются на кривой, которая по своей конфигурации более близка к кривой выхода флотации γ . Еще ближе по характеру к кривой выхода флотации кривая мольной рефракции R , величины которой обусловлены свойствами молекул исследуемых веществ — являются мерой поляризуемости электронной оболочки молекулы. Из кривой выхода флотации видно, что парафины, имеющие нормальную углеводородную цепочку, являются лучшими гидрофобизаторами, чем их изомеры. Между гидрофобизирующими свойствами углеводородов с четным и нечетным числом углеродных атомов не наблюдается однозначной зависимости.

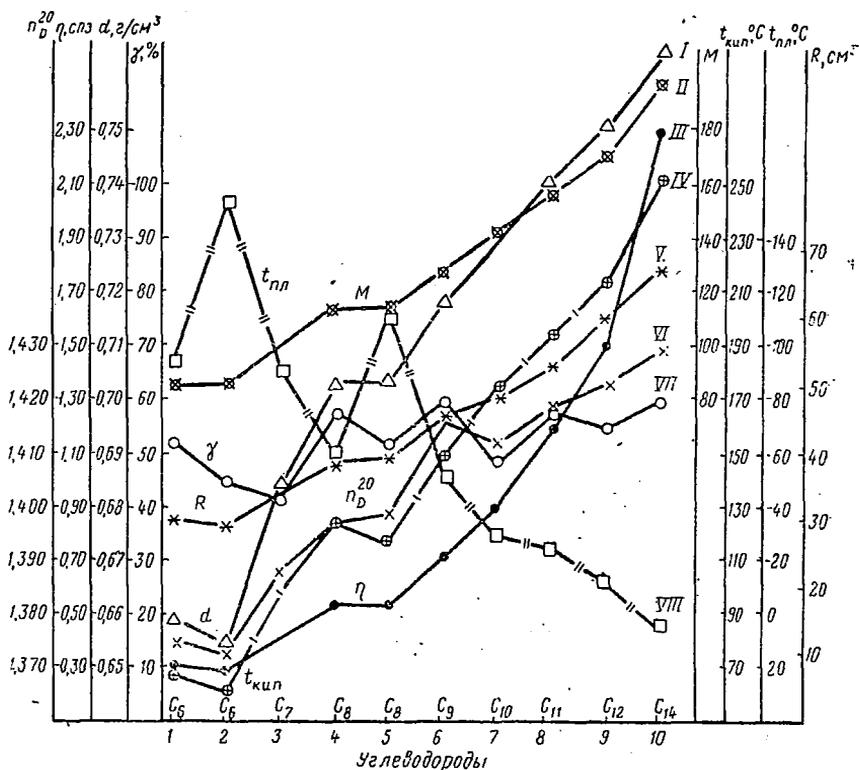


Рис. 82. Физико-химические характеристики углеводородов парафинового ряда и результаты флотации хлорида калия уксуснокислым ОДА в сочетании с указанными углеводородами. Расход ОДА · НАс 25 г/т, углеводородов 470 г/т:

I — плотность (d , г/см³); *II* — молекулярный вес (M); *III* — вязкость (η , спз); *IV* — температура кипения ($t_{\text{кип}}$, °C); *V* — мольная рефракция (R , см³); *VI* — показатель преломления (n_D^{20}); *VII* — выход флотации (γ , %); *VIII* — температура плавления ($t_{\text{пл}}$, °C); *1* — гексан (n); *2* — гексан (*изо*); *3* — гептан; *4* — октан (n); *5* — октан (*изо*); *6* — нонан; *7* — декан; *8* — ундекан; *9* — додекан; *10* — тетрадекан

Углеводороды нафтенового ряда

Из данных эксперимента (рис. 83) следует, что кривая флотации по своей конфигурации отличается от кривых молекулярного веса M , плотности d , вязкости η , величины которых возрастают с увеличением числа углеродных атомов в молекуле. Выход флотации увеличивается у алкильных замещенных циклогексана по сравнению с незамещенным циклогексаном и понижается у фенилциклогексана, т. е. у ароматизированного замещенного. Кривая показателей преломления n_D^{20} и особенно кривая мольной рефрак-

ции R по конфигурации более близки к кривой флотации, чем вышеуказанные кривые.

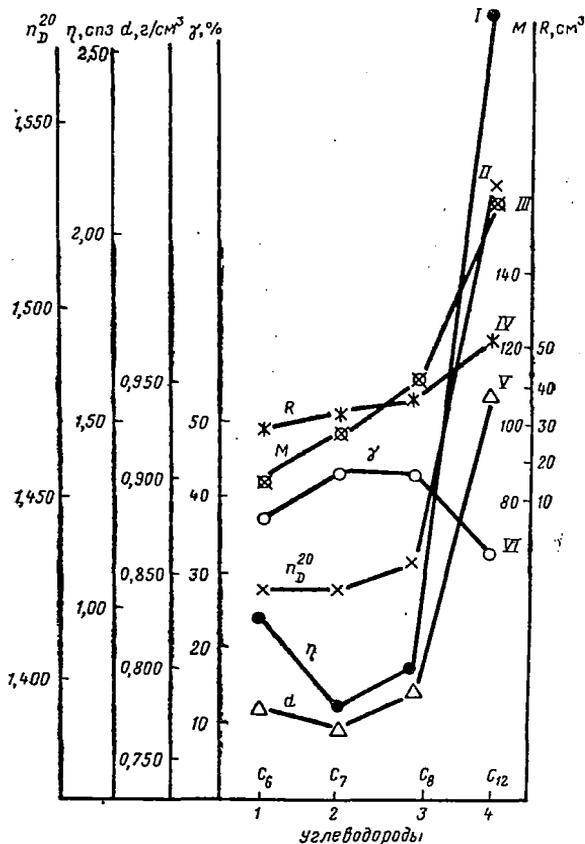


Рис. 83. Физико-химические характеристики углеводородов нафтенового ряда и результаты флотации хлорида калия уксуснокислым ОДА в сочетании с указанными углеводородами. Расход ОДА · НАс 25 г/т, углеводородов 470 г/т:

I — вязкость (η , спз); II — показатель преломления (n_D^{20}); III — молекулярный вес (M); IV — мольная рефракция (R , см^3); V — плотность (d , $\text{г}/\text{см}^3$); VI — выход флотации (γ , %); 1 — циклогексан; 2 — метилциклогексан; 3 — этилциклогексан; 4 — фенилциклогексан

Углеводороды ароматического ряда

Результаты флотационных опытов приведены на рис. 84. Как и в случае углеводородов парафинового и нафтенового рядов, величины молекулярного веса M , плотности d , вязкости η , темпера-

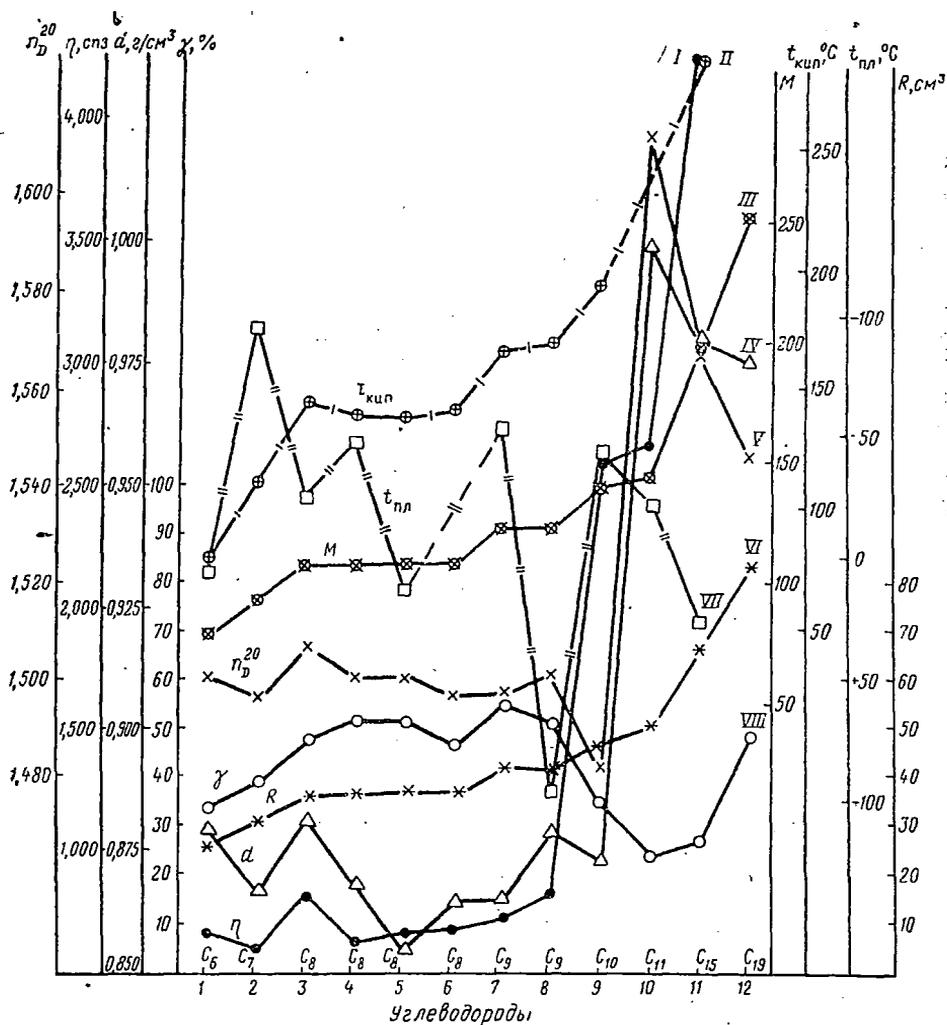


Рис. 84. Физико-химические характеристики углеводородов ароматического ряда и результаты флотации хлорида калия уксуснокислым ОДА в сочетании с указанными углеводородами. Расход ОДА · Нас 25 г/т, углеводородов 470 г/т: I — вязкость (η , спз); II — температура кипения ($t_{\text{кип}}$, °C); III — молекулярный вес (M); IV — плотность (d , г/см³); V — показатель преломления (n_D^{20}); VI — мольная рефракция (R, см³); VII — температура плавления ($t_{\text{пл}}$, °C); VIII — выход флотации (γ , %); 1 — бензол; 2 — толуол; 3 — ксилол (o); 4 — ксилол (m); 5 — ксилол (p); 6 — ксилолы (смесь); 7 — мезитилен; 8 — псевдокумол; 9 — декалин; 10 — 1-метилнафталин; 11 — дитолилметан; 12 — дикумилметан.

туры кипения $t_{кип}$ возрастают с увеличением числа углеродных атомов в молекуле ароматического углеводорода. Для величин выхода флотации наблюдается иная зависимость. У алкильных замещенных бензола с увеличением молекулярного веса (от бензола до мезитилена) повышается выход флотации. Кривые показателей преломления n_D^{20} и мольной рефракции R по характеру более близки к кривой флотации, чем кривые вышеперечисленных величин.

Алкилированные ароматические углеводороды с конденсированными бензольными ядрами

Продукты алкилирования нафталина, антрацена, пирена, флуорантена и их характеристики были получены в лаборатории сырья

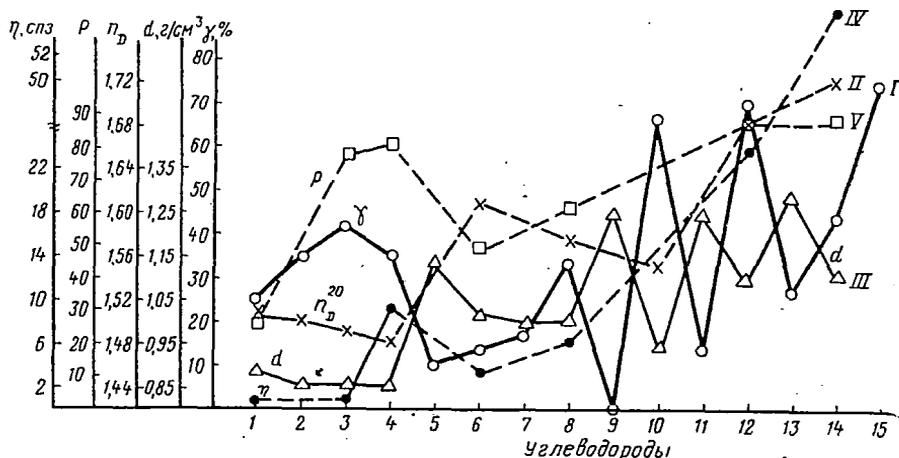


Рис. 85. Результаты флотации хлорида калия уксуснокислым ОДА в сочетании с алкилированными ароматическими углеводородами и некоторые физико-химические характеристики указанных углеводородов. Расход ОДА · НАс 20 г/т, углеводородов 200 г/т.

I — выход флотации (γ , %); II — показатель преломления (n_D^{20}); III — плотность (d , г/см³); IV — вязкость (η , спз); V — молекулярная поляризуемость (P); 1 — бензол; 2 — ксилол; 3 — цимол (n); 4 — додецилбензол; 5 — нафталин; 6 — 1-метилнафталин; 7 — 2-метилнафталин; 8 — 1-метил-4-изопропилнафталин; 9 — антрацен; 10 — пропилизопропилантрацен; 11 — флуорантен; 12 — этилфлуорантен; 13 — пирен; 14 — изопропилпирен; 15 — гексадекан

и полупродуктов для производства пластмасс Украинского научно-исследовательского углехимического института (г. Харьков) и любезно предоставлены нам для изучения их гидрофобизирующего действия в сочетании с солями аминов при флотации крупнозернистого хлорида калия. Полученные данные показаны на рис. 85.

Проведенные исследования дают возможность сделать некоторые обобщения о гидрофобизирующем действии сочетаний инди-

видуальных углеводов различного состава и строения с алифатическими аминами по отношению к твердой фазе пульпы крупнозернистой сильвинитовой руды.

Для испытанных парафиновых углеводов наблюдается более высокое гидрофобизирующее действие соединений с нормальной углеводородной цепью, чем изомеров с тем же числом углеводородных атомов (см. рис. 82).

Углеводороды нафтенового ряда характеризуются большей флотационной активностью метильных и этильных замещенных циклогексана по сравнению с незамещенным циклогексаном (см. рис. 83). Декалин — конденсированная система из двух циклогексановых колец — проявил пониженную флотационную активность, а фенилциклогексан (ароматизированный бензольным ядром) — еще более низкую, чем циклогексан и его алкильные замещенные.

Замещенные бензола с одной, двумя и тремя метильными группами в ядре показали большую флотационную активность по сравнению с незамещенным бензолом, причем выход флотации увеличивается в ряду бензол < толуол < ксилолы (*o*-, *m*-, *n*-) < мезитилен, т. е. с увеличением числа метильных групп (см. рис. 84). Флотационная активность повышается с увеличением длины алкильного радикала (додецилбензол). Среди дизамещенных бензола наибольшее гидрофобизирующее действие проявляют соединения с заместителями в *n*-положении (*n*-ксилол, *n*-цимол), в котором они находятся в состоянии сопряжения.

Соединения, включающие в себя два бензольных ядра, разделенных метиленовой группой, проявили более высокое флотационное действие, чем 1-метилнафталин (конденсированная система из двух бензольных ядер), причем флотационная активность выше у дикумилметана, содержащего две изопропильные группы в *n* и *n'*-положениях, вместо метильных групп в тех же положениях у дитоллилметана. Для алкильных замещенных нафталина, как и для подобных замещенных бензола, наблюдается повышение флотационной активности по сравнению с незамещенным нафталином. Среди 1- и 2-дизамещенных нафталина большей флотационной активностью обладают соединения с заместителями в I положении, которое характеризуется наибольшей реакционной способностью и состоянием сопряжения (1- и 2-метилизопропилнафталины, 1-метил-изобутилнафталин и смесь 1- и 2-метилизобутилнафталинов). Гидрофобизирующее действие повышается с удлинением алкильного радикала как для монозамещенных (метил- и изобутилнафталины), так и для дизамещенных нафталина (1-метил-4-изопропил- и 1-метилизобутилнафталины). Антрацен — конденсированная система из трех бензольных ядер — проявляет нулевую флотационную активность, а при введении алкильных заместителей флотационная активность резко повышается (пропилизопропилантрацен). Подобная зависимость при введении алкильных заместителей наблюдается также для флуорантена (этилфлуорантен) и пирена (изопропилпирен, смесь изобутилпирена и изобутилфлуорантена).

Флотационная активность ароматических соединений, состоящих из одного, двух и трех конденсированных бензольных ядер, понижается в ряду бензол > нафталин > антрацен, т. е. с увеличением числа ядер. Флуорен, в котором два ароматических ядра разделены пятичленным кольцом, вследствие чего снижена ароматичность соединения, проявляет более высокое гидрофобизирующее действие, чем нафталин, состоящий из двух конденсированных ядер. Подобная зависимость наблюдается для флуорантена и антрацена.

Таким образом, при сопоставлении флотационных характеристик индивидуальных углеводородов парафинового, нафтенowego и ароматического рядов видно, что наиболее флотационно активными по отношению к крупнозернистому хлориду калия являются парафиновые углеводороды, за ними следуют незамещенные нафтеновые и наименее флотационно активные незамещенные ароматические углеводороды, причем активность понижается с увеличением числа конденсированных бензольных ядер. Введение алкильных радикалов как в нафтеновые, так и в ароматические углеводороды приводит к повышению их флотационной активности, наиболее значительному в случае конденсированных ароматических соединений. Введение фенильных радикалов, т. е. повышение ароматичности соединений, вызывает понижение их флотационной активности. Диалкилзамещенные более активны, чем монозамещенные, и наиболее активны соединения, у которых заместители находятся в *п*-положении (для замещенных бензола) и *1*-положении (для замещенных нафталина).

Из приведенных данных следует, что алкилированием ароматических соединений, особенно многокольчатых, можно значительно повысить их флотационную активность по отношению к крупнозернистому хлориду калия.

Из сопоставления флотационных характеристик изученных индивидуальных углеводородов с их физико-химическими свойствами следует, что гидрофобизирующее действие парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов в большей мере коррелируется с величинами показателей преломления и мольной рефракции изученных соединений, чем с каким-либо из других параметров (молекулярного веса, плотности, вязкости, температур кипения и плавления). Это дает возможность предположить, что гидрофобизирующее действие углеводородов зависит в большей степени от электронного состояния и поляризуемости их молекул.

Для изученных индивидуальных углеводородов не наблюдается прямой зависимости флотационной активности от вязкости при значениях ее приблизительно до 1,5 спз. При увеличении вязкости флотационная активность понижается (см. рис. 82 и 84). Для нафтеновых углеводородов найдена обратная зависимость между флотационной активностью и вязкостью (см. рис. 83).

Система: ОДА·НАс — смеси углеводородов различного строения с известным групповым составом

Конденсаты природного газа.

Изучена флотационная активность сочетаний ОДА·НАс со сложными природными смесями углеводородов — конденсатами природного газа 12 месторождений Украины. Образцы конденсатов и данные об их физико-химических свойствах и групповом составе были любезно предоставлены нам лабораторией газоконденсатных исследований УкрНИИГаза (зав. лабораторией С. Е. Бараненко, г. Харьков). Полученные результаты сопоставлены с физико-химическими характеристиками конденсатов: плотностью, вязкостью, молекулярным весом, показателем преломления, мольной рефракцией, температурой кипения, а также с данными об их фракционном и групповом составех (рис. 86). Из них следует, что с увеличением молекулярного веса конденсатов природного газа возрастают величины их плотности и вязкости. Кривая выхода флотации γ не следует этой зависимости, по конфигурации она более близка к кривым показателей преломления, мольной рефракции и температуры кипения. Наиболее эффективными гидрофобизаторами из изученных являются конденсаты природного газа Машевского, Ефремовского и Солоховского месторождений. Проверка данных о гидрофобизирующем действии конденсатов, полученных при флотации крупнозернистого хлорида калия в трубке Халлимонда, была произведена в Белорусском филиале ВНИИГа (г. Солигорск) в лабораторной флотационной машине объемом 1,5 л с кипящим слоем конструкции ГИГХСа с «плавающим» импеллером. Флотация осуществлялась на обесшламленной сильвинитовой руде крупностью $-3,0+0,5$ мм. Время кондиционирования с солянокислым октадециламином (ОДА·НС1) 1 мин, с конденсатами — 2 мин, соотношение Ж : Т при кондиционировании равно 0,35. Расход ОДА·НС1 130 г/т, соснового масла 15 г/т, конденсатов 800—900 г/т. Результаты этих исследований приведены на рис. 86 (кривые извлечения ϵ и эффективности флотации E). Из них видно, что данные, полученные в лабораторной флотационной машине, подтвердили выводы, сделанные на основании флотационных опытов в трубке Халлимонда о том, что наиболее флотационно активными являются конденсаты Машевского, Солоховского, Ефремовского месторождений.

Следует отметить сходимость результатов, полученных методами беспенной и пенной флотации, учитывая, что при флотации в лабораторной флотационной машине действие реагентов-гидрофобизаторов нивелируется благодаря сложным аэродинамическим условиям и применению реагента-вспенивателя, в то время как при беспенной флотации проявляются индивидуальные свойства реагентов в более чистом виде. Сопоставление гидрофобизирующих

свойств смесей углеводородов, сложных по составу, какими являются конденсаты природного газа, с их физическими и физико-химическими свойствами (см. рис. 86) показало, что так же, как и в случае индивидуальных углеводородов, вязкость не является показателем, определяющим флотационную активность конденсатов природных газов. В данном случае величины выхода флотации в большей мере коррелируются с показателем преломления и мольной рефракцией, являющимися функцией поляризуемости и, сле-

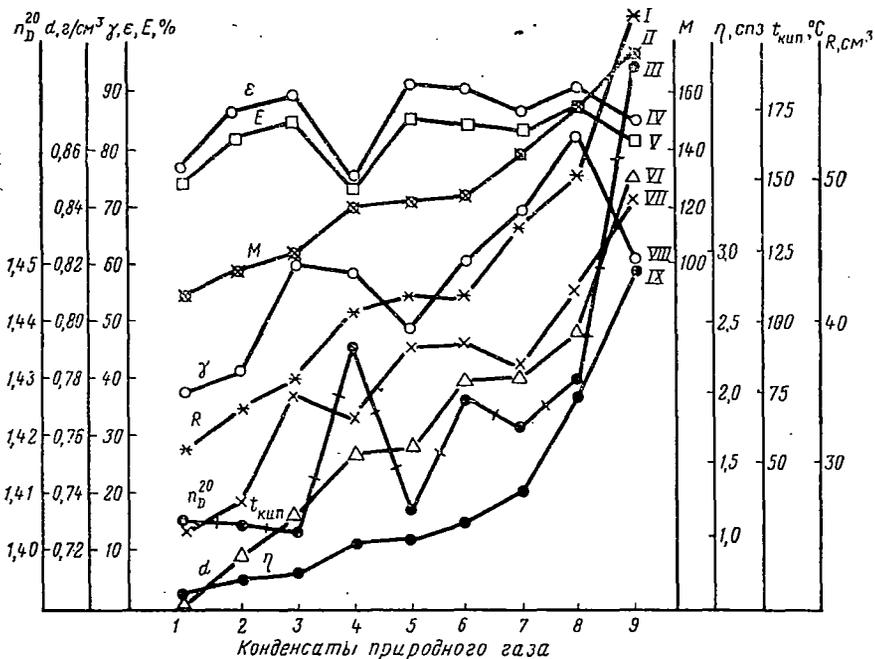


Рис. 86. Физико-химические характеристики конденсатов природных газов некоторых месторождений Украины и результаты флотации хлорида калия уксуснокислым ОДА в сочетании с указанными конденсатами. Расход ОДА · НАс 100 г/т, конденсатов — 800 г/т:

I — мольная рефракция (R , см³); II — молекулярный вес (M); III — температура кипения ($t_{\text{кип}}$, °C); IV — извлечение (ϵ , %), данные Белорусского филиала ВНИИГа; V — эффективность (E , %), данные Белорусского филиала ВНИИГа; VI — плотность (d , г/см³); VII — показатель преломления (n_D^{20}); VIII — выход беспенной флотации (γ , %); IX — вязкость (η , спз); 1 — глебовский; 2 — перещепинский; 3 — гнединцевский; 4 — боровской; 5 — глиньско-розбишевский; 6 — кегичевский; 7 — ефремовский; 8 — машевский; 9 — солоховский

довательно, состава и строения молекул реагента. Наблюдаемая зависимость менее отчетливая, чем для индивидуальных углеводородов. В результате произведенной нами обработки данных о температурах выкипания конденсатов природного газа ряда месторождений Украины получены диаграммы фракционного состава

этих конденсатов (рис. 87). При сопоставлении группового углеводородного состава некоторых конденсатов природных газов (табл. III.21) с диаграммами их фракционного состава видно, что в наиболее эффективном из конденсатов — машевском — наивысшее содержание парафиновых углеводородов (62,8%) и наимень-

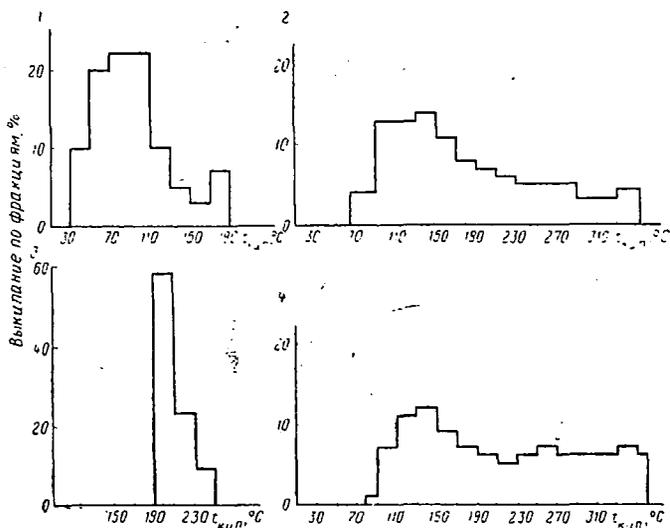


Рис. 87. Диаграммы фракционного состава конденсатов природного газа:
1 — глебовского; 2 — ефремовского; 3 — солоховского; 4 — машевского

шее — нафтеновых (22,4%); выкипание углеводородов растянуто почти равномерно в широком интервале температур (от 90° до 360° С).

Конденсат Солоховского месторождения в основном состоит из нафтеновых углеводородов (86,4%). Содержание парафиновых углеводородов в нем самое низкое (13,6%) и отсутствуют ароматические углеводороды (0,0%). Этот конденсат выкипает в узком интервале при высоких температурах (190—250° С). Наименее эффективный конденсат Глебовского месторождения состоит из тех же классов углеводородов, что и Машевского месторождения, в нем содержится парафиновых 59,9%, нафтеновых 32,1%. Однако диаграмма фракционного состава этого конденсата отличается от диаграмм остальных конденсатов тем, что конденсат Глебовского месторождения выкипает в более узком интервале при самых низких температурах (30—190° С).

Причина различия в эффективности гидрофобизирующего действия исследованных конденсатов при близком содержании в них упомянутых углеводородов заключается, очевидно, в более узком составе самих парафиновых, нафтеновых и ароматических углево-

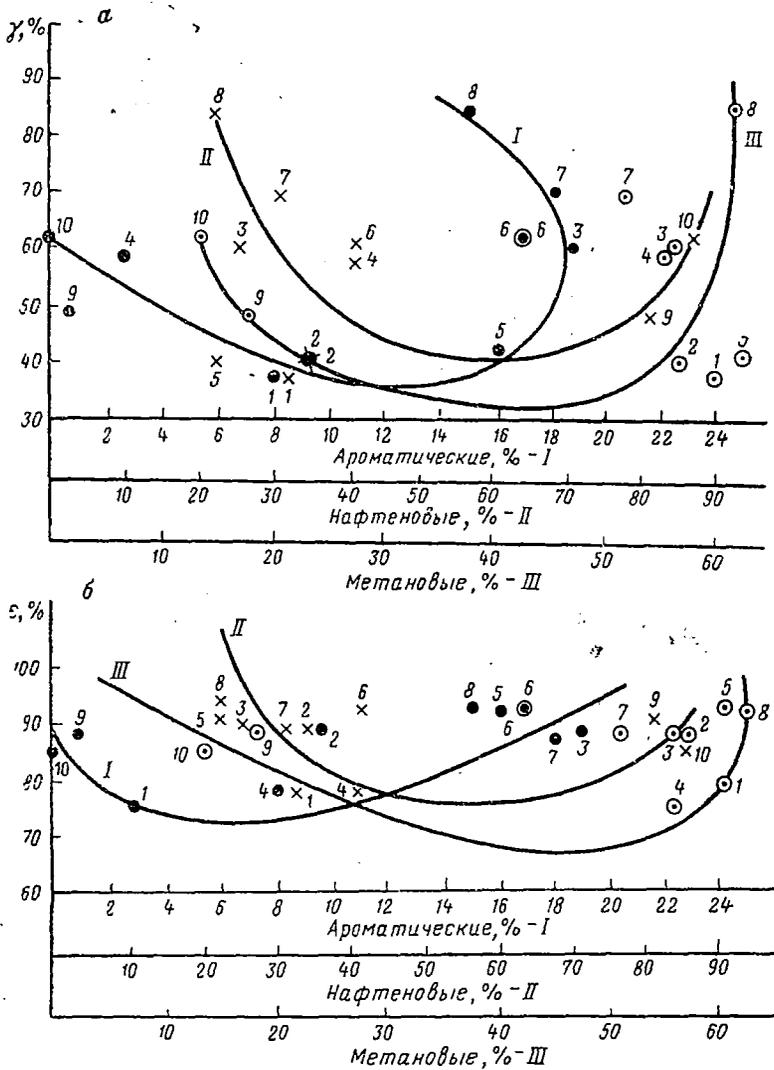


Рис. 88. Зависимость выхода КСl при флотации в трубке Халлимонта от группового состава конденсатов (а) и зависимость извлечения КСl при флотации сильвинитовой руды в лабораторной флотационной машине (по данным Белорусского филиала ВНИИГА) от группового состава конденсатов (б). Номера точек на кривых соответствуют конденсатам:
 1 — глебовскому; 2 — перещепинскому; 3 — гнединцевскому; 4 — борзовскому; 5 — глиско-розбышевскому; 6 — кегичевскому; 7 — ефремовскому; 8 — машевскому; 9 — рыбальскому; 10 — солоховскому

Групповой углеводородный состав конденсатов природного газа
некоторых месторождений Украины

Месторождение	Содержание углеводородов, вес. %		
	ароматических	нафтенowych	метановых
Глебовское	8,0	32,1	59,9
Перещепинское	9,2	34,0	56,8
Гнединцевское	18,7	25,4	55,9
Боровское	2,7	40,9	56,4
Глинско-Розбышевское	16,1	23,1	60,8
Кегичевское	16,9	41,4	41,7
Ефремовское	18,0	30,4	51,6
Машевское	14,8	22,4	62,8
Рыбальское	0,7	81,4	17,9
Солоховское	0,0	86,4	13,6

дородов. Подтверждением этому служат диаграммы фракционного состава конденсатов, из которых видны различия в составе таких близких по общему количеству парафиновых и нафтенowych углеводородов как Машевского месторождения (62,8% парафинов) и Глебовского месторождения (59,9% парафинов), но отличающихся тем, что в глебовском конденсате в основном содержатся низкокипящие (низкомолекулярные), а в машевском — высококипящие (более высокомолекулярные) парафиновые углеводороды.

По-видимому, часть углеводородов в каждом конденсате не является гидрофобизатором, а скорѐе балластом. В связи с этим для изыскания оптимальных реагентов-гидрофобизаторов необходимо исследовать влияние углеводородного состава на гидрофобизирующее действие узких температурных фракций конденсатов.

На рис. 88 показана зависимость показателей флотации от группового состава конденсатов. Зависимость имеет сложный характер, однако прослеживается тенденция к увеличению выхода при повышенных и пониженных концентрациях каждой из групп углеводородов в конденсатах. Зависимость, таким образом, имеет оптимальный характер. Для выдвигения каких-либо гипотез необходимы дальнейшие исследования. Существенным является то, что данные, полученные при флотации в трубке Халлимонта, в общем совпали с данными флотации в лабораторной флотационной машине, выполненными Белорусским филиалом ВНИИГа (см. рис. 88).

Фракции некоторых конденсатов
природного газа

Изучена флотационная активность сочетаний ОДА·НАс и узких фракций наиболее флотационно активных конденсатов — машевского, ефремовского и солоховского, а также наименѐе актив-

Таблица III.22

Физические характеристики и групповой углеводородный состав фракций газового конденсата Ефремовского месторождения

Температурные пределы отбора фракций, °С	Выход фракций, вес. % на конденсат	Исходная фракция		Содержание углеводородов, вес. %					
				ароматические		нафтеновые		метановые	
		d_4^{20}	n_D^{20}	на фракцию	на конденсат	на фракцию	на конденсат	на фракцию	на конденсат
До 60	2,2	—	—	—	—	—	—	100,0	2,2
60—95	11,1	0,7315	1,4110	16,0	1,8	47,9	5,3	36,1	4,0
95—122	20,2	0,7616	1,4270	21,8	4,4	52,0	10,5	26,2	5,3
122—150	17,6	0,7756	1,4370	25,4	4,5	56,7	10,0	17,9	3,1
150—175	11,6	0,7812	1,4395	24,6	2,9	34,0	3,9	41,4	4,8
175—200	9,4	0,7847	1,4410	19,7	1,8	33,7	3,2	46,6	4,4
200—250	10,6	0,8003	1,4485	12,9	1,4	22,1	2,3	65,0	6,9
250—300	12,0	0,8147	1,4535	10,1	1,2	42,7	5,1	47,2	5,7
Выше 300	5,3	—	—	—	—	—	—	—	5,3
Итого					18,0	—	40,3	—	41,7

Таблица III.23

Физические характеристики и групповой углеводородный состав фракций газового конденсата Машевского месторождения

Температурные пределы отбора фракций, °С	Выход фракций, вес. % на конденсат	Исходная фракция		Содержание углеводородов, вес. %					
				ароматические		нафтеновые		метановые	
		d_4^{20}	n_D^{20}	на фракцию	на конденсат	на фракцию	на конденсат	на фракцию	на конденсат
До 60	2,6	—	—	—	—	—	—	100,0	2,6
60—95	6,7	0,7247	1,4065	12,6	0,8	46,2	3,1	41,2	2,8
95—122	12,0	0,7530	1,4215	17,0	2,0	49,7	6,0	33,8	4,0
122—150	9,4	0,7643	1,4302	20,0	2,0	51,6	4,8	28,4	2,6
150—175	7,6	0,7788	1,4365	17,6	1,3	42,1	3,2	40,3	3,1
175—200	7,6	0,7899	1,4468	25,3	1,9	41,5	3,2	33,2	2,5
200—250	13,2	0,8179	1,4565	16,1	2,1	6,3	0,8	77,6	10,2
250—300	22,4	0,8340	1,4649	21,1	4,7	5,8	1,3	73,1	16,4
Выше 300	18,5	—	—	—	—	—	—	—	18,5
Итого					14,8	—	22,4	—	62,8

ного — глебовского. Образцы фракций и некоторые данные об их физико-химических свойствах и групповом составе (табл. III.22—III.24) были нам любезно предоставлены для исследования

Таблица III.24

Физические характеристики и групповой углеводородный состав фракций газового конденсата Глебовского месторождения

Температурные пределы отбора фракций, °С	Выход фракций, вес. % на конденсат	Исходная фракция		Содержание углеводородов, вес. %					
				ароматические		нафтеновые		метановые	
		α_4^{20}	n_D^{20}	на фракцию	на конденсат	на фракцию	на конденсат	на фракцию	на конденсат
Газообразование	13,4	—	—	—	—	—	—	100,0	13,4
До 60	15,6	—	—	—	—	—	—	100,0	15,6
60—95	29,9	0,7021	1,3953	1,8	0,6	44,9	13,4	53,3	15,9
95—122	18,6	0,7433	1,4142	8,8	1,6	48,1	9,0	43,1	8,0
122—150	14,2	0,7638	1,4310	25,6	3,6	41,1	5,9	33,3	4,7
Выше 150	8,3	0,7931	1,4450	27,0	2,3	46,2	3,8	26,8	2,2
Итого				8,1		32,1		59,8	

Групповой углеводородный состав фракций Солоховского газового конденсата: нафтеновых углеводородов 86,4% и метановых углеводородов 13,6%.

лабораторией газоконденсатных исследований УкрНИИГаза (г. Харьков).

Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 89. Из них следует, что общим и характерным для фракций всех изученных конденсатов является повышение флотационной активности с повышением температурных пределов отбора фракций. Фракции с более низкими температурными пределами менее эффективны как гидрофобизаторы, следовательно, являются балластом. При рассмотрении группового состава фракций конденсатов видно, что наиболее эффективный машевский конденсат в основном состоит из парафиновых и нафтеновых углеводородов с небольшой примесью ароматических углеводородов. Наиболее высокой флотационной активностью облада-

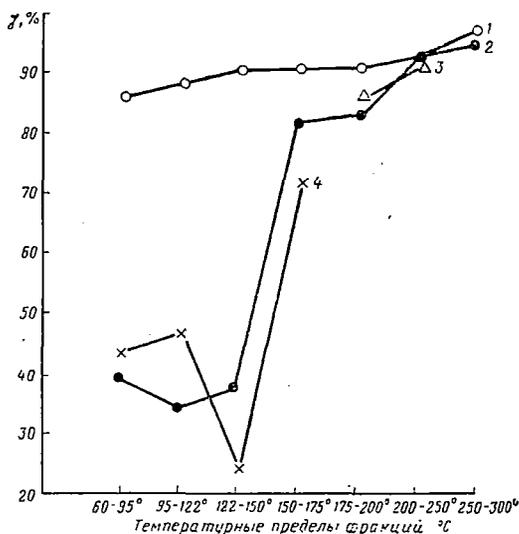


Рис. 89. Результаты флотации хлорида калия уксуснокислым ОДА в сочетании с фракциями конденсатов природных газов некоторых месторождений Украины. Расход ОДА . НАс 100 г/т, фракций 800 г/т: фракции конденсатов 1 — ефремовского; 2 — машевского; 3 — солоховского; 4 — глебовского

ют фракции с температурными пределами от 200° С и выше, содержащие в своем составе 73,1—77,6% парафиновых углеводородов.

Наименее эффективный глебовский конденсат содержит гораздо меньше парафиновых и больше ароматических углеводородов по сравнению с машевским конденсатом и состоит в основном из балластных низкокипящих фракций.

Солоховский конденсат состоит из 86,4% нафтеновых углеводородов, 13,6% парафиновых и имеет высокие пределы выкипания (190—250° С). Он проявляет гораздо большую флотационную активность по сравнению с глебовским конденсатом, но несколько

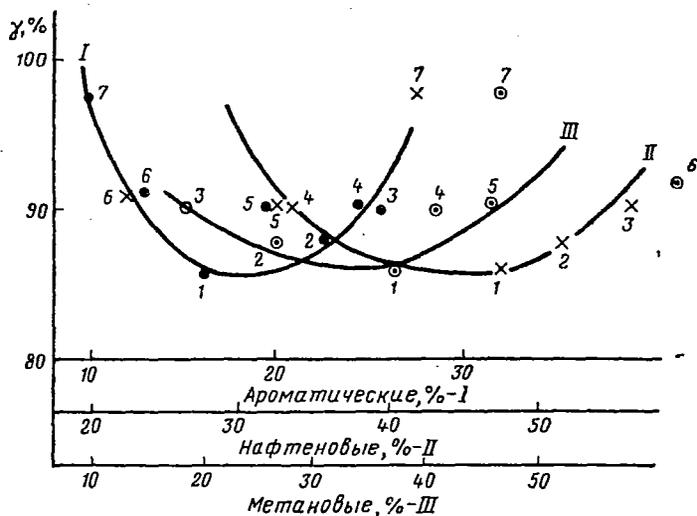


Рис. 90. Зависимость выхода флотации хлорида калия от группового состава фракций ефремовского конденсата. Номера точек на кривых соответствуют фракциям, °С: 1 — 60—95°; 2 — 95—122°; 3 — 122—150°; 4 — 150—175°; 5 — 175—200°; 6 — 200—250°; 7 — 250—300°.

меньшую, чем у соответствующих температурных фракций машевского конденсата, состоящих преимущественно из парафиновых углеводородов.

Выше было установлено, что индивидуальные углеводороды по увеличению гидрофобизирующего действия располагаются в последовательности: ароматические < нафтеновые < парафиновые. Следовательно, полученные результаты о флотационной эффективности узких фракций конденсатов природного газа — сложных смесей углеводородов определенного состава — полностью согласуются с данными о флотационной активности индивидуальных углеводородов различного строения.

На рис. 90 показана зависимость показателей флотации от группового состава узких фракций ефремовского конденсата. Как и в случае конденсатов природного газа, зависимость имеет опти-

мальный характер. Наблюдается тенденция к увеличению выхода при повышенных и пониженных концентрациях каждой из групп углеводородов в узких фракциях конденсатов.

Фракции нефти

Определена флотационная активность сочетаний некоторых высококипящих фракций азербайджанских (Нефтяных камней и Сан-

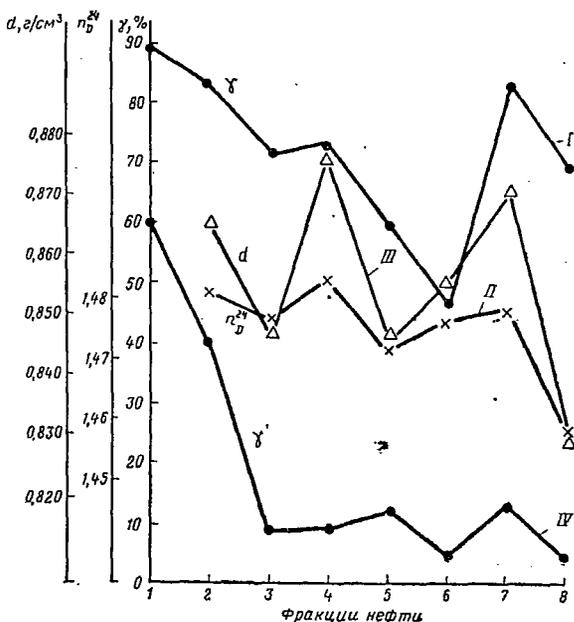


Рис. 91. Результаты флотации хлорида калия уксуснокислым ОДА в сочетании с фракциями нефти и некоторые физико-химические характеристики фракций:

I — выход флотации ($\gamma, \%$) при расходе ОДА · НАс 60 г/т, фракций 600 г/т; II — показатель преломления (n_D^{20}); III — плотность ($d, \text{г/см}^3$); IV — выход флотации ($\gamma, \%$) при расходе ОДА · НАс 20 г/т, фракций 200 г/т; 1 — гексадекан; 2 — Нефтяные камни, фракция 320—330° С; 3 — сангачальская нефть, фракция 200—300° С; 4 — сангачальская нефть, фракция 340—350° С; 5 — депарафинизированная нефть Нефтяных камней, фракция ~ 300° С; 6 — депарафинизированная сангачальская нефть, фракция ~ 300° С; 7 — деароматизированная нефть Нефтяных камней, фракция 200—300° С; 8 — нафтенная фракция 200—300° С из туркменской нефти

гачальской) и туркменской нефтей с ОДА · НАс по отношению к крупнозернистому хлориду калия (рис. 91). Там же для сравне-

ния приведена флотационная характеристика парафинового углеводорода гексадекана, полученная в одной серии с фракциями нефти. Наиболее флотационно активным является чистый парафиновый углеводород. Из испытанных фракций нефтей (смесей парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов) ближе всех к гексадекану по флотационной активности фракция Нефтяных камней с температурными пределами отбора 320—330° С и де-

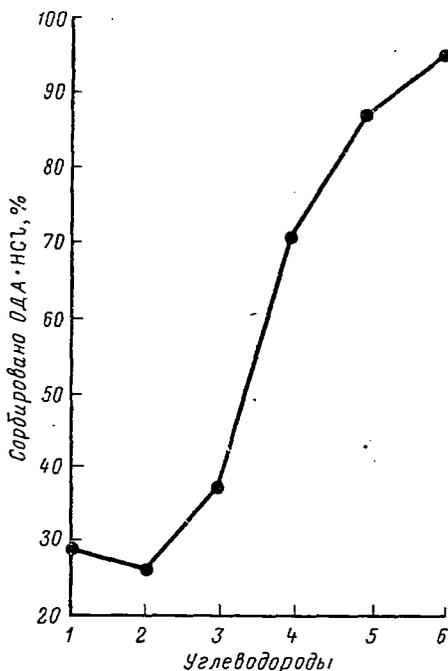


Рис. 92. Зависимость сорбируемости гидрохлорида ОДА хлоридом калия в присутствии различных углеводородов от их строения:

1 — холостой опыт без углеводородов; углеводороды: 2 — бензол; 3 — циклогексан; 4 — октан; 5 — додекан; 6 — гексадекан

ароматизированная фракция этой же нефти с более широкими температурными пределами 200—300° С. Следовательно, удаление ароматических углеводородов из фракции Нефтяных камней (т. е. повышение в ней содержания парафиновых и нафтеновых углеводородов) позволяет повысить флотационную активность сравнительно низкокипящей фракции (200—300° С) до уровня фракции с температурными пределами 320—330° С. Депарафинизация фракции Нефтяных камней даже при высоких температурных пределах (около 300°) приводит к значительному снижению ее флотационной активности. Для фракций менее эффективной сангачальской нефти наблюдается такая же зависимость флотационной активности от их группового состава. Нафтеновая фракция туркменской нефти (температурные пределы 200—300° С) менее эффективна,

чем деароматизированная (т. е. с повышенным содержанием парафинов) фракция Нефтяных камней с теми же температурными пределами отбора. Эти результаты полностью согласуются с данными о зависимости флотационной активности фракций конденсатов природного газа от их группового состава и индивидуальных углеводородов от их строения.

Сорбционный метод

Система: ОДА·НСl + индивидуальные углеводороды различного строения

Экспериментальные данные приведены на рис. 92. Из них видно, что различные углеводороды по-разному влияют на сорбируемость гидрохлорида ОДА хлоридом калия. Ароматический углеводород — бензол оказывает депрессирующее действие на сорбцию ОДА·НСl по сравнению с холостым опытом по определению сорбции на хлориде калия в отсутствие углеводородов. Нафтеновый углеводород — циклогексан способствует небольшому повышению сорбции по сравнению с холостым опытом. В присутствии парафиновых углеводородов — октана, додекана и гексадекана сорбция ОДА·НСl хлоридом калия значительно увеличивается, причем она повышается с увеличением длины углеводородного радикала и составляет для гексадекана 94%. Следовательно, по данным сорбционных исследований, по увеличению положительного влияния на сорбируемость ОДА·НСl хлоридом калия углеводороды различных классов располагаются в той же последовательности, что и по флотационной активности: ароматические < нафтеновые < парафиновые.

Метод измерения краевых углов смачивания

Система: ОДА·НAc + углеводороды различного состава и строения

Данные, полученные при определении избирательной смачиваемости сивьина указанными углеводородами (рис. 93), свидетельствуют о том, что парафиновые углеводороды и парафинизированные (алкилированные) ароматические углеводороды обладают лучшей смачиваемостью по отношению к поверхности сивьина, чем непарафинизированные ароматические и нафтеновые углеводороды. Это согласуется с полученными флотационным методом результатами о флотационной активности углеводородов различного строения. Нафтеновые углеводороды показали более низкую смачиваемость, чем ароматические, а конденсаты природных газов — такую же, как ароматические углеводороды. Полученные величины краевых углов смачивания являются значительными, что свидетельствует о довольно сильном взаимодействии молекул углеводородов с поверхностью хлорида калия.

Представляло интерес также влияние расхода соли амина на смачиваемость хлоридов калия и натрия углеводородами различного строения. Полученные данные для представителей парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов — декана, циклогексана и бензола — подтверждают сделанный ранее вывод о повышенном гидрофобизирующем действии насыщенных парафиновых углеводородов, особенно при малых расходах соли амина.

Поверхность хлорида калия характеризуется большей смачиваемостью всеми изученными углеводородами по сравнению с хлоридом натрия при расходе ацетата октадециламина в пределах 20—150 г/т. Из сравнения результатов исследования гидрофобизирующего действия сочетаний солей ОДА с углеводородами различного строения методами беспенной флотации, сорбционным и измерения краевых углов смачивания можно сделать следующее заключение: данные, полученные всеми перечисленными методами, согласуются между собой; индивидуальные углеводороды по гидрофобизирующему действию на крупнозернистый хлорид калия

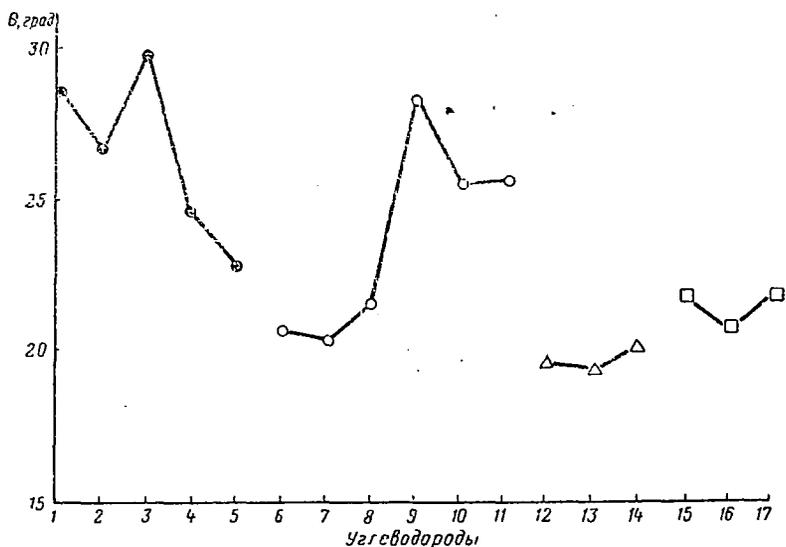


Рис. 93. Величины краевых углов при определении избирательного смачивания хлорида калия углеводородами и насыщенным раствором хлоридов калия и натрия в воде. Расход ОДА·НАс 20 г/т: углеводороды; 1 — пентан; 2 — октан; 3 — декан; 4 — додекан; 5 — гексадекан; 6 — бензол; 7 — толуол; 8 — бутилбензол; 9 — додецилбензол; 10 — ксилол (n); 11 — цимол (n); 12 — циклогексан; 13 — этилциклогексан; 14 — фенилциклогексан; конденсаты: 15 — глебовский; 16 — машевский; 17 — соловховский

располагаются в последовательности: парафиновые > нафтеновые > ароматические; гидрофобизирующее действие природных и промышленных смесей углеводородов с известным групповым составом (фракций нефти и конденсатов природного газа) согласуется с аналогичным действием индивидуальных углеводородов; флотационная активность ароматических углеводородов значительно повышается при введении в них алкильных радикалов; метод измерения краевых углов смачивания по сравнению с беспенной флотацией для изученной системы является менее чувстви-

тельным критерием для определения зависимости гидрофобизирующего действия углеводов от их строения.

Методом беспенной флотации изучены флотационные свойства трех следующих систем.

Система II. Соль ОДА + поверхностно-активное вещество

При исследовании этой системы применяли 0,4%-ные растворы уксуснокислого ОДА в ацетоне, в которые вводили добавляемые ПАВ в количествах 0,1; 1,0; 10,0 стехиометрии по отношению к ОДА·НАс. Растворы реагентов загружали калиброванными капиллярными пипетками. Расход ОДА·НАс составлял 40 г/т. В холодном опыте определяли флотационную характеристику раствора ОДА·НАс без добавки ПАВ.

В качестве добавок использовали неионогенные и гетерополярные кислородсодержащие (карбоновые кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, фенолы), азотсодержащие (амины, амиды, четвертичные соли аммония), серусодержащие (сульфокарбоновая кислота) и другие соединения.

Катионактивные поверхностно-активные вещества (амиды, третичный амин и четвертичные соли аммония) были синтезированы в Волгодонском филиале Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института жирозаменителей (г. Волгодонск) и любезно предоставлены нам для исследования.

Все вещества имели квалификацию «хч», лишь четвертичная соль аммония была использована в виде 50%-ного раствора в изопропанол.

Сульфолауриновая кислота была применена в качестве добавки к ОДА·НАс (позиция 12 на рис. 94) и как составная часть соли ОДА (позиция 13 на том же и рисунках 95, 96). Результаты исследования наиболее характерных представителей различных классов соединений показаны на рис. 94 в относительных единицах. Из рисунка видно, что лучшими активаторами ОДА·НАс являются фенол (при трех концентрациях) и триэтаноламин (при введении в количестве 0,1 моля). Значительно меньшими активаторами оказались третичный амин C_{17-20} , гексилтолилкетон и гексиловый спирт. Остальные ПАВ или не влияют на флотационные свойства, или являются сильными депрессорами ОДА·НАс, что в значительной степени зависит от концентрации добавляемого ПАВ.

Система III. (Соль ОДА + ПАВ) + углеводород

Готовили два типа растворов: 0,4%-ные растворы ОДА·НАс в ацетоне с добавкой тех же ПАВ и в тех же количествах по отношению к ОДА·НАс, что и в системе II, и 4%-ный раствор тетрадекана в ацетоне. Растворы реагентов загружали в виде смеси. Расход ОДА·НАс 40 г/т, тетрадекана — 400 г/т.

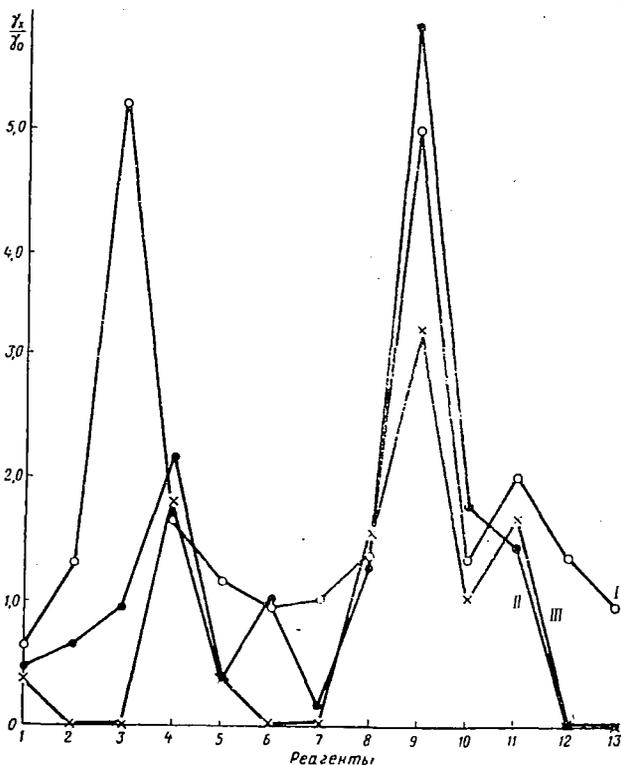


Рис. 94. Зависимость выхода флотации КСl уксусно-кислым ОДА в относительных единицах от количества различных реагентов и технических смесей, добавляемых в раствор ОДА·НАс. Расход ОДА·НАс 40 г/т; количество добавляемого реагента по отношению к основному собирателю, моль: I — 0,1; II — 1,0; III — 10,0; γ_x — выход флотации для системы ОДА·НАс+добавка, %; γ_0 — выход флотации для ОДА·НАс, %; реагенты: 1 — семикарбазид; 2 — гексаметилендиамин; 3 — триэтаноламин; 4 — третичный амин C₁₇₋₂₀; 5 — амид C₁₀₋₁₃; 6 — амид C₁₇₋₂₀; 7 — четвертичная соль аммония АБДМ C₁₄₋₁₆; 8 — гексиловый спирт; 9 — фенол; 10 — лауриновый альдегид; 11 — гексилтолилкетон; 12 и 13 — сульфолауриновая кислота

В качестве холостого опыта служила флотационная характеристика системы ОДА·НАс + тетрадекан без ПАВ. Флотационные характеристики изученных систем приведены на рис. 95 в тех же единицах.

Как и в предыдущей системе, активатором ОДА·НАс является триэтаноламин, но в значительно меньшей степени, чем в отсутст-

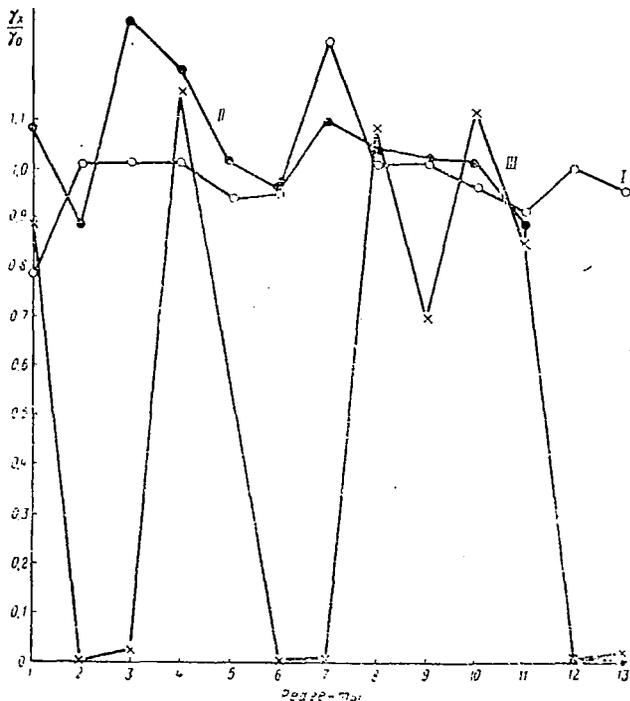


Рис. 95. Зависимость выхода флотации КС1 уксуснокислым ОДА в сочетании с тетрадеканом (в относительных единицах) от количества различных реагентов и технических смесей, добавляемых в раствор ОДА·НАс. Расход ОДА·НАс 40 г/т, тетрадекана 400 г/т; количество добавляемого реагента по отношению к основному собирателю, моль: I — 0,1; II — 1,0; III — 10,0; γ_x — выход флотации для системы ОДА·НАс+тетрадекан+добавка, %; γ_o — выход флотации для системы ОДА·НАс+тетрадекан, %; реагенты: 1 — семикарбазид; 2 — гексаметилендиамин; 3 — триэтаноламин; 4 — третичный амин C_{17-20} ; 5 — амид C_{10-13} ; 6 — амид C_{17-20} ; 7 — четвертичная соль аммония АБДМ C_{14-16} ; 8 — гексиловый спирт; 9 — фенол; 10 — лауриновый альдегид; 11 — гексилтолилкетон; 12 и 13 — сульфоллауриновая кислота

вне углеводорода. В этой системе активирующее действие проявилось у четвертичной соли аммония (V фракция алкилдиметилбензиламмонийхлорида — АБДМ C_{14-16}) и незначительное — у

третичного амина C_{17-20} и лауринового альдегида. Введение ПАВ в количестве 10,0 стехиометрии по отношению к ОДА·НАс в большинстве случаев приводит к сильной депрессии последнего.

Система IV. Соль ОДА+(углеводород+ПАВ)

Для исследования этой системы применяли: 0,4% -ный раствор ОДА·НАс и 4% -ные тетрадекана, в которые вводили добавки тех же ПАВ и в тех же относительных количествах (0,1; 1,0; 10,0 стехиометрии) по отношению к тетрадекану. Растворы загружали в виде смеси с теми же расходами ОДА·НАс и тетрадекана, что и

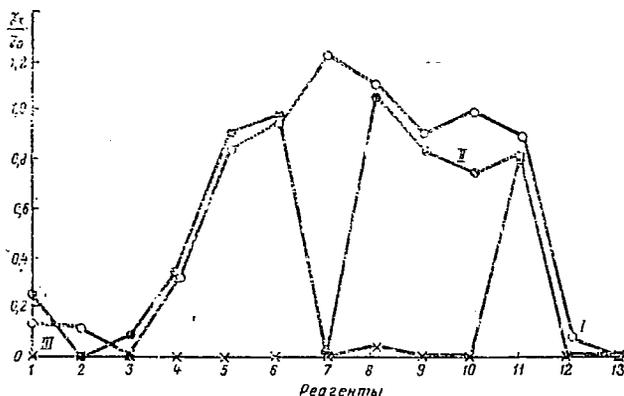


Рис. 96. Зависимость выхода флотации КСІ уксуснокислым ОДА в сочетании с тетрадеканом (в относительных единицах) от количества различных реагентов и технических смесей, добавляемых в раствор тетрадекана. Расход ОДА·НАс 40 г/т, тетрадекана 400 г/т:

количество добавляемого реагента по отношению к основному собирателю, моль: I — 0,1; II — 1,0; III — 10,0; γ_x — выход флотации для системы ОДА·НАс + тетрадекан + добавка, %; γ_0 — выход флотации для системы ОДА·НАс + тетрадекан, %, реагенты: 1 — семикарбазид; 2 — гексаметилендиамин; 3 — триэтаноламин; 4 — третичный амин C_{17-20} ; 5 — амид C_{10-13} ; 6 — амид C_{17-20} ; 7 — четвертичная соль аммония АБДМ C_{14-16} ; 8 — гексиловый спирт; 9 — фенол; 10 — лауриновый альдегид; 11 — гексилтолилкетон; 12 и 13 — сульфолауриновая кислота

в системе III. Холостой опыт аналогичен таковому в предыдущей системе.

Результаты эксперимента (рис. 96) свидетельствуют о еще меньшей активации поверхностно-активными веществами данной системы по сравнению с предыдущей. Активаторами тетрадекана являются четвертичная соль аммония АБДМ C_{14-16} , гексиловый спирт в двух концентрациях и лауриновый альдегид. Характерно, что эти же соединения проявили себя как активаторы ОДА·НАс в сочетании с тетрадеканом (система III) в противоположность системе II, где тетрадекан отсутствовал.

Интересно отметить, что серия опытов с применением растворов тетрадекана с добавками тех же ПАВ и в тех же количествах по отношению к тетрадекану, в отсутствие ОДА·Нас показала нулевую флотационную активность.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что ряд поверхностно-активных веществ активизирует флотацию, т. е. усиливает действие основных реагентов — соли амина и углеводорода, другие же оказывают депрессирующее действие. Депрессирующее и активизирующее действие ПАВ зависит как от функциональной их принадлежности, величин углеводородного радикала, исследуемой системы, так и от расхода. ПАВ, введенные в количестве 0,1 стехиометрии к основным реагентам, в большинстве случаев способствуют получению более высоких выходов флотации, чем при добавке их в количестве 1,0 стехиометрии. Расход ПАВ в количестве 10,0 стехиометрии, за редкими исключениями, приводит к депрессии действия основных флотационных реагентов.

На основании проведенного исследования можно сделать заключение о веществах, активизирующих и депрессирующих флотацию крупнозернистого силвина. Следовательно, оказывается возможным введением соответствующих ПАВ и подбором углеводородов регулировать показатели флотационного обогащения.

Выводы

1. Исследована флотационная активность по отношению к крупнозернистому хлориду калия сочетаний октадециламина с гидрофобизаторами различной химической природы, гомогенными и гетерогенными по отношению к ОДА в насыщенном солевом растворе хлоридов калия и натрия. Дана оценка активизирующего и депрессирующего действия ПАВ в сочетаниях с ОДА в качестве первичного реагента-собираателя, в отсутствие и в присутствии углеводородов-гидрофобизаторов. Полученные данные относятся к системам четырех типов: ОДА+углеводород (I); ОДА+ПАВ (II); (ОДА+ПАВ)+углеводород (III) и ОДА+(углеводород+ПАВ) (IV).

2. В системе (I) изучена флотационная активность индивидуальных парафинов (с числом углеродных атомов 6—16), нафтеновых и ароматических углеводородов с различным числом ядер и разной степенью алкилирования (моно- и диалкилзамещенные с различной длиной углеводородных радикалов нормального и изостроения).

Найдено, что по активизирующему действию углеводороды располагаются в последовательности: парафиновые > нафтеновые > ароматические. Замещенные бензола с одной, двумя и тремя метильными группами показали большее активизирующее действие по сравнению с незамещенным бензолом, причем выход флотации увеличивается в ряду бензол < толуол < ксилолы (o-, m-, p-). Для углеводородов нафтенового ряда, как и для ароматических, харак-

терна большая флотационная активность алкильных замещенных циклогексана в сравнении с незамещенным циклогексаном. С увеличением числа конденсированных ядер активирующее действие снижается в ряду бензол—нафталин—антрацен и может быть повышено введением алкильных заместителей. При этом флотационная активность повышается с увеличением алкильного радикала.

Аналогичные зависимости найдены для природных смесей углеводов — конденсатов природного газа, среди которых были выделены наиболее активные (парафинизированные) и применены для крупнозернистой флотации в сочетании с ацетатом ОДА.

3. Установлено, что на показатели флотации в системе (I) преобладающее влияние оказывают химический состав и строение углеводов, но не такие физические свойства, как плотность, вязкость, температура плавления и др.

4. В качестве ПАВ в остальных трех системах были испытаны соединения, включающие первичный алифатический радикал с различным числом углеродных атомов: карбоновые и сульфокрбоновые кислоты ($C_1—C_{14}$); спирты ($C_1—C_{16}$); третичные амины ($C_{17—20}$); амиды ($C_{10—13}$; $C_{17—20}$); четвертичные ($C_{14—16}$) и дичетвертичные соли аммония (C_4 ; C_{12}); алкилимидазолины ($C_9—15$); амидокислоты $C_{10—16}$). Была также исследована флотационная активность (в сочетании с другими реагентами) отдельных представителей длинноцепочечных альдегидов и кетонов, фенола, семикарбазида и др.

5. Установлено, что среди испытанных ПАВ имеются как активаторы, так и депрессоры флотации. Эффект зависит от способа введения реагента, его концентрации (соотношение ОДА—ПАВ) и в меньшей степени — от природы углеводорода (система IV).

Во всех случаях ПАВ, для которых установлено диспергирующее действие по отношению к ОДА (спирты), активируют флотацию. Активация, однако, имеет место и в ряде систем, для которых механизм взаимодействия ОДА—ПАВ является более сложным: эффект активации в гомогенной системе (II) больше, чем в присутствии углеводорода (IV).

§ 4. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ ИЗ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Флотационное обогащение растворимых солей происходит из солевого раствора сложного ионного состава. Контроль технологического режима процесса включает методики быстрого определения остаточных концентраций тех поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые применяются при флотации (соли аминов, карбоновые кислоты — собиратели, полиакриламид, кремниевая кислота — депрессоры).

Известно, что при добавлении неводных растворителей, смешивающихся с водой, к солевым растворам, происходит резкое умень-

шение растворимости солей вследствие изменения химического состава растворителя и они выпадают в осадок. Было замечено, что скорость оседания осадка, его объем зависят от большого числа факторов: количества спирта, способа смешения его с солевым раствором, температуры, присутствия поверхностно-активных веществ и др. Если смешение производится в одинаковых условиях и при одинаковой температуре, то скорость оседания осадка и его объем зависят только от вида и содержания ПАВ в растворе. Эти наблюдения позволили предложить новый метод [77] количественного определения флотационных реагентов в обратном растворе.

В настоящем параграфе описаны результаты опытов по изучению влияния вида и количества флотационных реагентов на объем осадков при действии метилового спирта на насыщенные солевые растворы калийных руд.

Цель этих опытов — подбор оптимальных условий и получение необходимых данных для разработки методов количественного определения флотационных реагентов.

Солевыми растворами служили насыщенные растворы солей квалификации «хч» хлориды калия, натрия, магния и др., а также обратные маточные растворы.

В качестве флотационных реагентов изучали карбоновые кислоты C_7 — C_9 , полиакриламид (ПАА) и соль октадециламина.

К солевым растворам добавляли метиловый и этиловый спирты. Эксперимент проводили в градуированных бюретках, объемом 30 мл с притертыми пробками. Цена деления составляла 0,1 мл.

Опыты были проведены при температуре 10—24° С.

Методика исследований

Пробу исследуемого солевого раствора при температуре 12—18° С (3 мл раствора) помещали в калиброванную бюретку, емкостью 30 мл с притертой пробкой. Приливали метиловый или этиловый спирт до общего объема 30 мл, закрывали пробкой и перемешивали 1—2 минуты. Бюретку устанавливали вертикально и по мере оседания осадка через каждые 30 секунд записывали его объем.

Флотационные реагенты вводили в солевые растворы в количествах, соответствующих принятому режиму флотации (ПАА—40 г/т, карбоновые кислоты — 200—400 г/т, гидрохлорид октадециламина 130 г/т).

Результаты опытов

На рис. 97—101 приведены результаты опытов с насыщенным солевым раствором, содержащим полиакриламид и не содержащим его.

Опыты проводились при разных температурах: 10, 12, 14, 16 и 18° С.

Представленные данные показывают, что, начиная с 12 мин, объем осадка почти не изменяется, следовательно, опыт можно прекратить на 12—14 минутах.

В дальнейшем мы будем говорить только о конечных объемах осаждаемых осадков, т. е. объемах на 12—14 мин. опыта.

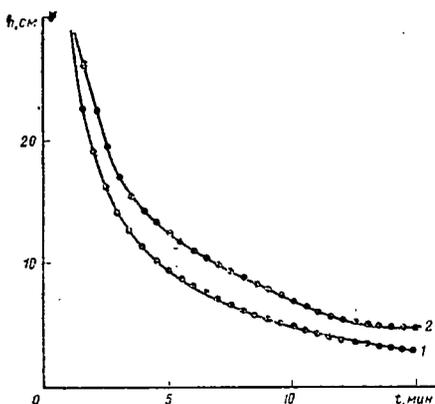


Рис. 97. Кинетика осаждения солей из маточного раствора в отсутствии (1) и в присутствии (2) полиакриламида. Температура 10°С. Расход ПАА 40 г/т. Плотность маточного раствора 1,285 г/см³

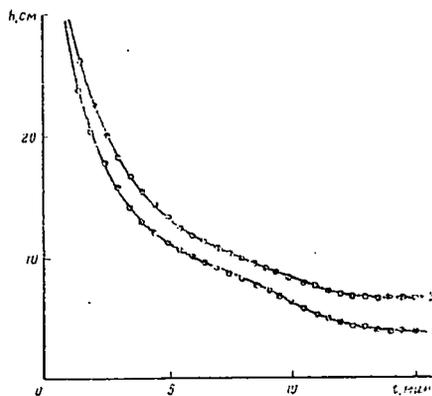


Рис. 98. Кинетика осаждения солей из маточного раствора в отсутствии (1) и в присутствии (2) полиакриламида. Температура 12°С. Расход ПАА 40 г/т. Плотность маточного раствора 1,285 г/см³

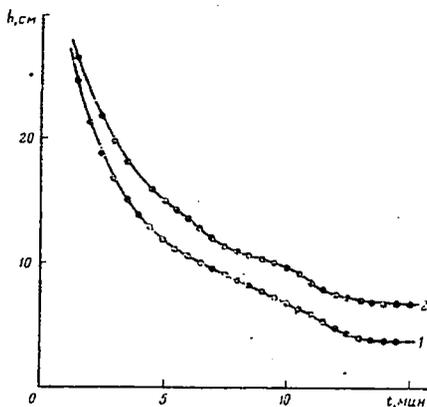


Рис. 99. Кинетика осаждения солей из маточного раствора в отсутствии (1) и в присутствии (2) ПАА. Температура 14°С. Расход ПАА 40 г/т. Плотность маточного раствора 1,285 г/см³

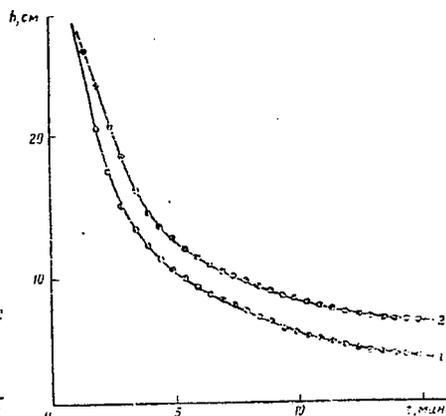


Рис. 100. Кинетика осаждения соли из маточного раствора в отсутствии (1) и в присутствии (2) ПАА. Температура 16°С. Расход ПАА 40 г/т. Плотность маточного раствора 1,285 г/см³

Изучая влияние различных факторов на скорость оседания и объем осадков, особое внимание было уделено вопросу влияния температуры.

В табл. III.25 и на рис. 102 приведены результаты замеров объемов осадков на 15 мин опыта при разных температурах.

Таблица III.25

Влияние температуры на объемы осадков солей, осажденных из маточного раствора. Время осаждения 15 мин

Температура раствора, °C	Объем осадка, см ³	
	с ПАА	без ПАА
10	7,0	—
10	7,0	3,9
12	6,9	3,8
12	7,0	3,8
17	6,8	3,6
14	6,7	3,6
16	4,8	3,3
16	4,8	3,3
18	3,8	3,0
18	3,9	3,0
19	3,8	3,1
19	3,8	3,0

Конечный объем осадка зависит от температуры. Влияние содержания ПАА в растворе на объем осадка наиболее существенно проявляется при температуре 10—14°С. Это очень важно учесть при возможном использовании описываемых явлений для анализа ПАВ.

Нами исследовалось влияние разных концентраций смеси полиакриламида в солевом растворе на объем осаждаемого осадка. Концентрация ПАА менялась в пределах 0,1—10 мг/л.

Результаты эксперимента приведены в табл. III.26 и на рис. 103.

В табл. 27—29 приведены данные о влиянии других поверхностно-активных веществ на объем осаждаемого осадка.

Проведенные исследования по изучению влияния поверхностно-активных веществ на состояние осадков, осаждаемых из флотаци-

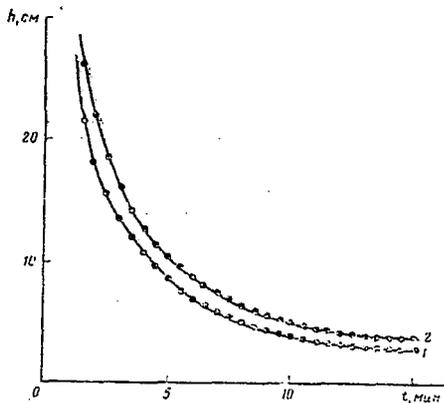


Рис. 101. Кинетика осаждения солей из маточного раствора в отсутствие (1) и в присутствии (2) ПАА. Температура 18°С. Расход ПАА 40 г/т. Плотность маточного раствора 1,285 г/см³

Таблица III.26

Влияние концентрации полиакриламида на объемы осадков солей, осаждаемых из насыщенных растворов. (концентрация полиакриламида приведена в мг/л, объем осадков — в см³)

Время с момента приливания спирта, мин	Без ПАА	Концентрация ПАА, мг/л							
		0,1	0,5	1,0	2,0	4,2	6,0	8,3	10,0
15	3,8	4,0	4,1	4,1	4,2	4,8	5,6	6,8	7,5
15	3,7	3,9	4,0	4,1	4,2	4,8	5,6	6,8	7,5
15	3,7	3,9	4,0	4,1	4,2	4,8	5,6	6,8	7,5
15	3,7	3,9	4,0	4,1	4,2	4,7	5,6	6,7	7,4

Таблица III.27

Влияние концентрации октадециламина солянокислого на объемы солей, осаждаемых из насыщенных растворов (концентрация амина приведена в мг/л, объем — в см³)

Время с момента приливания спирта, мин	Без ПАВ	Концентрация октадециламина, мг/л							
		0,1	0,5	1,0	2,0	4,2	6,0	8,3	10,0
15	3,8	4,0	4,4	4,8	5,0	5,2	5,6	6,0	6,2
15	3,7	4,0	4,3	4,8	5,0	5,1	5,5	5,8	6,1
15	3,8	4,0	4,4	4,7	5,0	5,2	5,6	6,0	6,2
15	3,8	4,0	4,4	4,8	5,0	5,1	5,6	6,0	6,2

Таблица III.28

Влияние концентрации каприловой кислоты на объемы осадков солей, осаждаемых из насыщенных растворов (концентрация жирной кислоты приведена в мг/л, объем осадков — в см³)

Время с момента приливания спирта, мин	Без жирной кислоты	Концентрация растворов каприловой кислоты, мг/л					
		0,05	0,10	0,15	0,2	0,5	1,0
15	4,5	4,4	4,0	3,7	3,5	3,0	2,2
15	4,5	4,4	4,0	3,7	3,5	3,0	2,1
15	4,5	4,3	4,0	3,6	3,5	3,0	2,2
15	4,5	4,4	4,0	3,6	3,5	3,0	2,2

онной пульпы, позволили предложить способ количественного определения ПАВ непосредственно в маточном растворе [77].

По сравнению с существующими методами [91] предложенный нами отличается высокой чувствительностью, простотой, не требует специальной аппаратуры. Метод обладает избирательностью по отношению к различным ПАВ.

Таблица III.29

Влияние концентрации энантовой кислоты на объемы осадков солей, осаждаемых из насыщенных растворов (концентрация энантовой кислоты приведена в мг/л, объем осадков — в см³)

Время с момента приливания спирта, мин	Без жирной кислоты	Концентрация энантовой кислоты, мг/л					
		0,05	0,10	0,15	0,2	0,5	1,0
15	4,5	4,3	4,0	3,6	3,2	3,0	2,0
15	4,5	4,3	4,0	3,5	3,2	3,0	1,1
15	4,5	4,2	4,0	3,6	3,1	3,0	2,0
15	4,5	4,3	4,0	3,6	3,2	3,0	2,0

Определение выполняется следующим образом. К маточному раствору, содержащему ПАВ, добавляют растворитель, смешиваю-

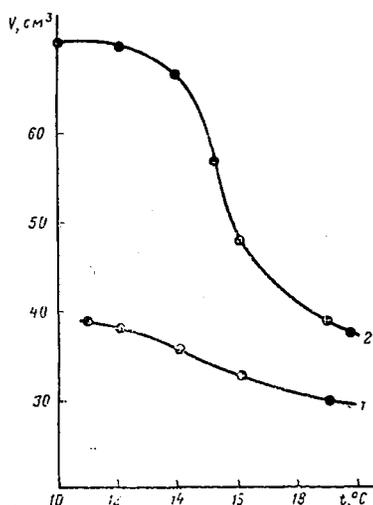


Рис. 102. Зависимость объема осадка солей от температуры (1) и присутствия полиакриламида (2)

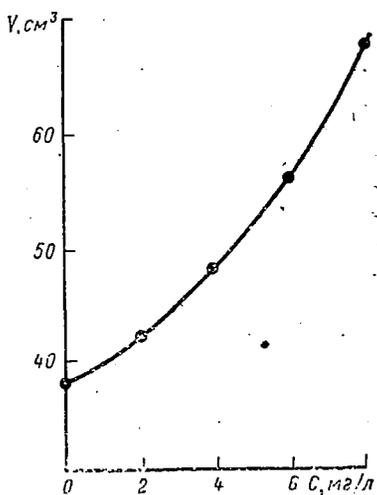


Рис. 103. Зависимость объема осадка от концентрации полиакриламида. Концентрация ПАА 1—10 мг/л. Температура 12° С. Плотность маточного раствора 1,285 г/см³

щийся с водой, например метиловый или этиловый спирт. После перемешивания смеси дают отстояться и замеряют объем осадка.

Предварительно строят калибровочный график зависимости объема осадка от концентрации анализируемого ПАВ.

Ошибка метода не более 5%. Минимальная концентрация определяемого ПАВ зависит от вида ПАВ, условий проведения анализа и может быть доведена до 0,05 мг/л.

Обсуждение результатов

Как известно, добавление спирта и других растворителей, смешивающихся с водой, приводит к резкому уменьшению растворимости солей. Условия образования кристаллов ярко выражено неравновесные, так как степень пересыщения резко увеличивается. В этих условиях образуется много мелких кристаллов, имеющих большую поверхность. Большая поверхность кристаллов и стремление ее к уменьшению позволяют проследить влияние поверхностно-активных веществ даже в небольших количествах. В этом и состоит преимущество метода.

В литературе имеются данные о влиянии разных примесей на зародышеобразование и рост кристаллов.

Примесь, присутствующая в кристаллизующемся растворе, изменяя энергию активации зародышеобразования, меняет всю картину процесса кристаллизации [79].

Можно предположить два механизма влияния примесей на отдельные стадии кристаллизации — изменение поверхностного натяжения на грани трехмерного и двумерного зародыша и изменение энергии активации образования зародыша за счет адсорбции примеси на растущей поверхности.

С влиянием примесей на зародышеобразование тесно связан эффект изменения устойчивости пересыщенных растворов в присутствии примесей. С ростом концентрации растворимой примеси вследствие ее адсорбции на твердой примеси, а также с изменением поверхностного натяжения и энергии образования двумерного зародыша [81, 82] увеличивается устойчивость пересыщенных растворов [80]. Пересыщение раствора может расти [83] и проходить через минимум [84] с ростом содержания примеси в нем.

Присутствие примеси может приводить как к укрупнению [85—87], так и к измельчению [81] кристаллов, получаемых при кристаллизации.

Многие ученые объясняют влияние примесей на кристаллизацию избирательной адсорбцией примеси на гранях растущего кристалла. В результате адсорбции может меняться поверхностное натяжение на границе кристалл—раствор и вследствие этого меняться энергия образования двумерного зародыша [88].

В согласии с теорией Фольмера [78] это приведет к изменению скорости роста грани растущего кристалла. Вследствие различной поверхностной энергии граней растущего кристалла возможна избирательная адсорбция примеси пранью, имеющую большую поверхностную энергию, снижение ее поверхностной энергии и, как следствие, ее преимущественный рост [80]. Скопление примеси возле грани с более высокой поверхностной энергией может привести к созданию слоя, препятствующего проникновению строительного материала к растущей грани и увеличивающего энергию активации образования двумерного зародыша, что неизменно приведет к замедлению роста данной грани.

Следовательно, примеси, изменяя адсорбционный потенциал граней, влияют на скорость роста кристалла [89].

Авторами ряда работ [84, 90] влияние примесей объясняется увеличением плотности дислокаций на растущих гранях кристалла и вследствие этого, увеличением скорости зародышеобразования.

Как видно из приведенного обзора, в литературе не существует единого мнения о влиянии ПАВ различной природы на процесс кристаллизации. Поэтому для оценки влияния ПАВ в каждом случае необходима постановка эксперимента.

На рис. 97—101 показаны результаты опытов по кинетике осаждения солей в отсутствие (кривая 1) и в присутствии (кривая 2) полиакриламида для установления времени проведения опыта.

Данные этих экспериментов приведены в табл. III.27—III.29. Эти результаты показывают, что действие ПАВ на объем осадка зависит от вида ПАВ. Данные согласуются с теорией образования сростков, предполагающей два типа зависимостей между концентрацией ПАВ и размером сростков.

Выводы

1. Изучено влияние некоторых факторов на осаждение солей из водных растворов калийных руд добавлением растворителей, уменьшающих растворимость солей.

2. Установлено, что с повышением температуры уменьшается объем осадков.

3. Найдено, что содержание поверхностно-активных веществ изменяет объем осадков в зависимости от концентрации ПАВ.

4. На основании изученных явлений предложен метод количественного анализа поверхностно-активных веществ в оборотных солевых растворах.

5. Метод может быть использован как для контроля ПАВ, так и для сравнения поверхностно-активных свойств различных ПАВ, так как в методе используются поверхностно-активные свойства ПАВ и влияние этих свойств на процессы кристаллизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К главе I

1. Льюис Дж. Н., Рендалл М. Химическая термодинамика. Л., Химтеоретиздат, 1936.
2. Рабинович В. А. О выборе стандартного состояния электролитов в растворе. Мат. Всесоюз. симпозиума по термохимии растворов электролитов и неэлектролитов. МВССО РСФСР. Иваново, 1971, с. 140.
3. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков, изд. ХГУ, 1959.
4. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов, М., Изд. иностр. лит., 1963.
5. Микуллин Г. И. Термодинамика смешанных растворов сильных электролитов. Сб. «Вопросы физической химии растворов электролитов». Л., «Химия», 1968.
6. Розен А. М., Ионин М. В. Физико-химическая интерпретация абсолютных нулевых коэффициентов активности и констант экстракции электролитов. «Радиохимия», 1971, 13, № 2, с. 287.
7. Brönsted I. N. «Transactions of the Faraday Society», 23, 430, 1927.
8. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М., «Мир», 1965.
9. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. М.—Л., «Химия», 1964.
10. Rosenthal D., Dwyer I. S. «Canadian Journal of Chemistry», 41, 80, 1963.
11. Rosenthal D., Dwyer I. S. «Journal of Physical Chemistry», 66, № 12, 2687—91, 1962.
12. Dwyer J. S., Rosenthal D. «Journal of Physical Chemistry», 67, № 4, 779—82, 1963.
13. Rosenthal D., Dwyer J. S. «Analytical Chemistry», 35, № 2, 161—166, 1963.
14. Rosenthal D., Oiwa J. T., Saxton A. D., Lieto L. R. «Journal of Physical Chemistry», 69, № 5, 1588—1595, 1965.
15. Proudlack W., Rosenthal D. «Journal of Physical Chemistry», 73, № 6, 1695—1701, 1969.
16. Александров В. В., Бурахович А. А. Определение кислотности в ацетоне и смесях ацетон—вода. «Журнал физической химии», 1970, 44, № 8, с. 2047.
17. Lucas M. «Bulletin de la socié'te' chimique de France», № 9, 2767—2775, 1966.
18. Lucas M. «Bulletin de la socié'te' chimique de France». № 2. 665—71. 1967.
19. Long F. A.; McDevit W. F. «Chemical Reviews», 51, № 1, 119, 1952.
20. Кремер В. А., Боровских А. М. Растворимость, кислотно-основные и поверхностно-активные свойства карбоновых кислот C_7-C_9 и их мыл в соле-

вых растворах. Сб. «Контроль и автоматизация в процессах обогащения полезных ископаемых», М., «Недра», 1969, с. 40—52.

21. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., «Химия», 1968.

22. Денуайе Ж., Жоликер К. Гидратация и термодинамические свойства ионов. Сб. «Современные проблемы электрохимии», вып. 5, М., «Мир», 1971, с. 11—97.

23. Кремер В. А., Евецкий Е. Г. Испытание флотуемости природных калийно-магневых сульфатных солей. Сб. «Контроль и технология процессов обогащения полезных ископаемых», вып. 1, М., «Недра», 1971, с. 3—6.

24. Кремер В. А., Боровских А. М., Марахова М. С. Исследование флотации руды Стебника и ее основных минеральных составляющих алифатическими карбоновыми кислотами C_7-10 . Сб. «Контроль и технология процессов обогащения полезных ископаемых», вып. 1, М., «Недра», 1971, с. 47—61.

25. Rogers G. «Bulletin of the Institute Mining Metallurgy», 69, 540, 1957.

26. Кремер В. А., Мирошник А. Я. Определение растворимости сульфидов тяжелых металлов методом потенциометрического титрования с применением индикаторных сульфидных электродов. Сб. «Контроль и автоматизация в процессах обогащения полезных ископаемых», М., «Недра», 1969, с. 148—151.

27. Бейтс Р. Определение рН. Л., «Химия», 1972.

28. Кремер В. А. Измерение активности и концентрации ионов при помощи сульфидных электродов. Сб. «Современное состояние и задачи селективной флотации руд». М., «Наука», 1967.

29. Кремер В. А., Сахно В. С. Потенциометрическое исследование кинетики разложения этилового ксантогената калия в кислых буферных растворах при температурах 20—70°С с применением индикаторного ксантогенат-серебряного электрода. Сб. «Контроль и технология процессов обогащения полезных ископаемых», вып. 2, М., «Недра», 1971, с. 120—128.

30. Кремер В. А., Никифорова З. П. Потенциометрическое определение тяжелых металлов в виде диэтилдитиокарбаматов. Сб. «Технология и автоматизация производственных процессов в горнообогатительной промышленности». М., «Недра», 1968, с. 123—127.

31. Кремер В. А., Зареченский М. А. Потенциалы сульфидсеребряного электрода в щелочных растворах с различной ионной силой. Вторая константа диссоциации сероводорода и стандартный потенциал сульфидно-серебряного электрода при 25°С. Сб. «Контроль и технология процессов обогащения полезных ископаемых», вып. 3, М., «Недра», 1971, с. 34—48.

32. Кремер В. А., Зареченский М. А. Электродная функция сульфидсеребряного электрода в щелочных растворах. Сб. «Контроль и технология процессов обогащения полезных ископаемых», вып. 2, М., «Недра», 1971, с. 109—120.

33. Кремер В. А., Вайль Е. И. Потенциометрический способ непрерывного определения концентрации ионов в растворах. Авт. свид. № 180397 от 3/05, 1963 г. «Бюллетень изобретений», 1966, № 7.

34. Кремер В. А., Затучная Л. А. Расчеты констант диссоциации и кинетических характеристик реакций разложения ксантогеновых кислот в слабых водных растворах. Сб. «Контроль и автоматизация в процессах обогащения полезных ископаемых». М., «Недра», 1969, с. 3—12.

К главе II

1. Halban H., Hecht W. «Zeitschrift für Electrochemie», 24, 65, 1918.
2. Iwasaki J., Cooke S. R. B. «Journal American Chemical Society», 80, 285, 1958.
3. Zahradnik R. «Zeitschrift Physikalische Chemie», 213, 318, 1959.
4. Cranendonk A. C. «Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas», 70, 431, 1951.
5. King C. V., Dublon E. «Journal American Chemical Society», 54, 2177, 1932.

6. Кремер В. А., Затучная Л. А. Расчеты констант диссоциации и кинетических характеристик реакций разложения ксантогеновых кислот в слабокислых водных растворах. Сб. «Контроль и автоматизация в процессах обогащения полезных ископаемых». М., «Недра», 1969, с. 3.

7. Hantsch A., Bucirius W. «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft», 59, 793, 1926.

8. Iwasaki J., Cooke S. R. B. «Journal Physical Chemistry», 63, 1321, 1959.

9. Majima H. «Scientific Reports of Research Institute of the Tohoku University», ser. A, 13, 433, 1961.

10. Klein E., Bosarge J. K., Norman J. «Journal Physical Chemistry», 64, 1666, 1960.

11. Iwasaki J., Cooke S. R. B. «Journal Physical Chemistry», 68 (7), 2031, 1964.

12. Гавриш А. П. Константы диссоциации некоторых ксантогеновых кислот в водных растворах. «Украинский химический журнал», 1963, № 9, с. 900.

13. Hejl V., Pechar F. «Chemické Zvěsti», 21, 261, 1967.

14. Carl Du Reitts «Svensk Kemisk Tidskrift», 69, 310, 1957.

15. Cook M. A., Nixon J. C. «Journal Physical Chemistry», 54, 445, 1950.

16. Törnneil B. «Papperstidning», 69, (19), 658, 1966.

17. De Witt C. C. «Journal American Chemical Society», 64, 445, 1932.

18. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. М., «Мир», 1966.

19. Кремер В. А., Сахно В. С. Потенциометрическое исследование кинетики разложения этилового ксантогената калия в кислых буферных растворах при температурах 20—70°С с применением индикаторного ксантогенат—серебряного электрода. Сб. «Контроль и технология процессов обогащения полезных ископаемых», М., «Недра», вып. 2, 1971, с. 120.

20. Кремер В. А., Затучная Л. А. Спектры поглощения и кинетика разложения этилового ксантогената в водных растворах с различной кислотностью. Сб. «Контроль и технология процессов обогащения полезных ископаемых», вып. 3, М., «Недра», 1971, с. 116.

21. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.—Л., «Химия», 1964.

22. Глембоцкий В. А., Классен В. И., Плаксии И. Н. Флотация. М., Гортехиздат, 1961.

23. Стары И. Экстракция хелатов. М., «Мир», 1966.

24. Подчайнова В. Н. Аналитическое применение дитиокарбаматов. «Тр. комиссии по аналитической химии», Изд. АН СССР, 1960, с. 146.

25. Zahradnik R., Zuman P. «Collection Czechoslovak Chemical Communications», 24, 1132, 1959.

26. Joris S. I., Aspila K. I., Chakrabarty C. L. «Journal of the Physical Chemistry», 74, 3625, 1970.

27. Miller D. M., Latimer R. A. «Canadian Journal of Chemistry», 40, 246, 1962.

28. Joris S. J., Aspila K. I., Chakrabarty C. L. «Analytical Chemistry», 41, 1441, 1969.

29. Soni K. P., Trivedi A. M. «Journal of Indian Chemical Society», 17, 349, 1960.

30. Aspila K. I., Sastry V. S., Chakrabarty C. L. «Talanta», 16, 1099, 1969.

31. Hulanic A. «Talanta», 14, 1371, 1967.

32. Тулюпа Ф. М., Баркалов В. С., Усатенко Ю. И. О силе некоторых дитиокарбаминных кислот и их устойчивости в кислых средах. «Химическая технология», вып. 12, Харьков, ХГУ, 1969, с. 61.

33. Справочник химика, т. 3, М., «Химия», 1965, с. 77.

34. Sartori, Calzolari. «Chemical Abstracts», 46, 6968, 1953.

35. Тулюпа Ф. М., Ткачева Л. М., Усатенко Ю. И. Амперометрическое определение ртути пиперидин- и гидроксилэтилпиперазиндитиокарбаматом калия. «Химическая технология», вып. 7, 1967.

36. Усатенко Ю. И., Уварова К. А. Амперометрическое титрование раствором пиперидиндитиокарбамата натрия. «Заводская лаборатория», 1960, 26, с. 1098.
37. Усатенко Ю. И., Уварова К. А. Применение дитиокарбаматов в амперометрическом анализе. «Украинский химический журнал», 1962, 28, № 3.
38. Gregg E. C., Tyler W. P. «Journal of the American Chemical Society», 72, 4561, 1950.
39. Bode H., Tusche K. J. «Zeitschrift für analytische Chemie», 157, 414, 1957.
40. Bode H. «Zeitschrift für analytische Chemie», 142, 414, 1954.
41. Carlov M. «Journal of the American Chemical Society», 90, 6795, 1968; «Chemical Society», 90, 6795, 1968.
42. Preti C., de Filippo. «Gazzetta chimica italiana», 97, 819, 1967.
43. Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И., Баркалов В. С. Об электронных спектрах дитиокарбаматов. «Журнал прикладной спектроскопии», 1968, 9, с. 27.
44. Бусев А. И., Бырчко В. М., Квеситадзе А. Г., Кошель З. М. Обменные реакции некоторых пиразолидиндитиокарбаматов тяжелых металлов. «Журнал аналитической химии», 1971, № 11, с. 2225.
45. Винник М. И. Функция кислотности водных растворов сильных кислот. «Успехи химии», 1966, 35, с. 1922.
46. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М.—Л., «Мир», 1966.
47. Комарь Н. П., Хухрянский А. К. Спектрофотометрия диэтилдитиокарбамината натрия в воде и четыреххлористом углероде. «Журнал неорганической химии», 1966, 11, вып. 5, с. 1148.
48. Пустынный Е. И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений М., «Наука», 1968.
49. Jørgis S. J., Aspila K. I., Chakrabarty C. L. «Journal of the Physical Chemistry», 74, 860, 1970.
50. Новиков Е. Г., Кондратов В. К. Потенциометрическое титрование некоторых пиридилзамещенных производных угольной кислоты как оснований в уксусном ангидриде. «Журнал аналитической химии», 1968, 23, с. 955.
51. Jenkins D. A., Latham J. L. «Journal of the Chemical Education», 43, 82, 1966.
52. Thorn G. D., Ludwig R. A. The dithiocarbamates and related compounds. Amsterdam-New York, 1962.
53. Gamsjager H. «Mikrochemie vereinigt mit Mikrochemica Acta», 98, 1793, 1967.
54. Кремер В. А., Зареченский М. А. Электроды второго и третьего рода в автоматическом потенциометрическом анализе производственных растворов. Сб. «Контроль и автоматизация в процессах обогащения полезных ископаемых», М., «Недра», 1969, с. 72.
55. Никольский Н. К. Автоматический контроль и регулирование процессов сульфидизации и сульфидной депрессии минералов при флотации. М., «Недра», 1969.
56. Кремер В. А. Определение активности ионов и концентраций растворов при помощи сульфидных электродов. Сб. «Современное состояние и задачи селективной флотации руд», М., «Наука», 1967.
57. Golging R. I. «Journal of the Chemical Society», May, 1838, 1959.
58. Sillen L. G. «Stability Constants of Metal-ion Complexes». Special Publication, N 17, London, 1964.
59. Ellis A. I., Giggensbach W. «Geochimica et Cosmochimica Acta», 35, 247, 1971.
60. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1955.
61. Кремер В. А., Вайль Е. И., Мирошник А. Я. Потенциометрическое определение концентраций сульфидной серы. Сб. «Материалы VI научно-технической конференции». Харьков, изд. ХГУ, 1966, с. 160.
62. Goates I., Cole A., Grau E., Faux N. «Journal of the American Chemical Society», 73, 707, 1951.

63. Karustinsky A. F., Makolkin I. A. «Acta Physicochimica URSS», 10, 245, 1939.
64. Noyes A. A., Freed E. S. «Journal of the American Chemical Society», 42, 476, 1920.
65. Ходаковский И. Л., Жогина В. В., Рыженко Б. Н. О константах диссоциации сероводородной кислоты при повышенных температурах, «Геохимия», 1965, 7, с. 827.
66. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968.
67. Крестов Г. А., Кобенин В. А. Энтропии и теплоемкость одноатомных водных ионов в интервале 0—100°С. Сб. «Материалы всесоюзного симпозиума по термохимии растворов электролитов и неэлектролитов». 165. Иваново, 1971.
68. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. «Химия», 1968.
69. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя Л., «Химия», 1967.
70. Кремер В. А., Мирошник А. Я. Определение растворимости сульфидов тяжелых металлов методом потенциометрического титрования с применением индикаторных сульфидных электродов. Сульфиды серебра и меди в аммиачных буферных растворах при 25°С. Сб. «Контроль и автоматизация в процессах обогащения полезных ископаемых. М., «Недра», 1969.
71. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
72. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М., изд-во иностр. лит., 1961.
73. Кремер В. А., Зареченский М. А. Потенциалы сульфид-серебряного электрода в щелочных растворах с различной ионной силой. Вторая константа диссоциации сероводорода и стандартный потенциал сульфид-серебряного электрода при 25°С. Сб. «Контроль и технология процессов обогащения полезных ископаемых», вып. 3, М., «Недра», 1971, стр. 48.
74. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
75. Goats J. R., Gordon M. B., Faux N. D. «Journal of the American Chemical Society», 74, 835, 1952.
76. Schwarzenbach G., Gübeli O. and Züst H. «Chimia», 12, 84, 1958.
77. Мелентьев В. Н., Иваненко В. В., Памфилова Л. А. Растворимость некоторых рудообразующих сульфидов в гидротермальных условиях. М., «Наука», 1968.
78. Капустинский А. Ф. Производство растворимости и растворимость в воде сернистых металлов. «Доклады АН СССР», 28, 144, 1940.
79. Czamansky G. K. «Economic Geology», 54, N 1, 57, 1959.
80. Ravitz S. F. «Journal of Physical Chemistry», 40, 61, 1936.
81. Treadwell W. D., Hепенстрик и. «Helvetica Chimica Acta», 3, 363, 1950.
82. Аксельруд Н. В., Сливаковский В. Б. О производстве растворимости и растворимость. «Украинский химический журнал», 1959, т. 25, вып. 1, с. 14—17.
83. Туманова Т. А., Мищенко К. П., Флис И. Е. О диссоциации сероводорода в водных растворах при разных температурах. «Журнал неорганической химии», 2, вып. 9, 1990, 1957.
84. Verhoogen G. «Economic Geology», 33, N 1, 34, 1938.
85. Ringbom A. «Solubilities of Sulfides Report to Analytical Section JUPAS», July, 1953.
86. Рафальский Р. П. Растворимость сульфидов тяжелых металлов в воде при повышенных температурах. «Геология рудных месторождений». 8, № 4, 31, 1966.
87. Meeks F. R., а Kosenkranjus H. «Journal Colloid Science», 17, 1, 1962.

88. Kolthoff J. M. «Journal of Physical Chemistry», 35, 2711, 1931.
89. Garrels M. «Economic Geology»,
90. Неницеску К. Общая химия. М., «Мир», 1968.
91. Kraft W., Gamsjaeger H., Schwarzberkamp E. «Monatshefte für Chemie», 97, (4), 1134, 1966.
92. Kivalo P., Ringbom A. «Suomen Kemistilehti», 29, 109, 1956.
93. Ste-Marie J., Torma A. E., Gübeli O. A. «Canadian Journal of Chemistry», 42, N 3, 1964.
94. Oliver J. W. and Hume A. «Analytical Chemistry», 20, 559, 1959.
95. Мирошник А. Я., Кремер В. А. Растворимость сульфида оwinца в растворах NaOH при 25°С. Сб. «Контроль и технология процессов обогащения полезных ископаемых», в. 2, М., «Недра», 1968, с. 78.
96. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. «Справочник термодинамических величин», Атомиздат, М., 1971.

К главе III

1. Баскакова М. И. Влияние состава среды на флотуемость сернокислых и хлористых солей канинто-лангбейнитовых пород. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. М., ГИГХС, 1956.
2. Желнин А. А. Обогащение сернокислых калийно-магневых руд флотацией. Сб. «Вопросы механического обогащения калийных солей». М.—Л., «Химия», 1966, с. 72—85.
3. Кремер В. А., Евецкий Е. Г. Испытание флотуемости природных калийно-магневых сульфатных солей. Сб. «Контроль и технология процессов обогащения полезных ископаемых», вып. 1. М., «Недра», 1971.
4. Кремер В. А., Боровских А. М., Марахова М. С. Исследование флотации руды Стебника и ее основных минеральных составляющих алифатическими карбоновыми кислотами C₇—₁₀. Сб. «Контроль и технология процессов обогащения полезных ископаемых», вып. 1. М., «Недра», 1971, с. 47—62.
5. Кремер В. А., Боровских А. М. Растворимость, кислотно-основные и поверхностно-активные свойства карбоновых кислот C₇—C₉ и их мыл в солевых растворах. Сб. «Контроль и автоматизация в процессах обогащения полезных ископаемых». М., «Недра», 1969, с. 40.
6. Вант-Гофф У. Океанические соляные отложения. М., Изд. АН СССР, 1937.
7. Ralston A. W., Hoerr C. W. «Journal of the Organical Chemistry», 7, 546, 1942.
8. Robb I. D. «Australian Journal of Chemistry», N 12, 2281, 1966.
9. Справочник по растворимости, т. I, кн. 2, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1962.
10. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков, изд. ХГУ, 1959.
11. Черный В. С., Красноперова А. П. Влияние температуры на растворимость некоторых солей серебра в неводных растворителях. «Журнал физической химии», 1969, т. 43, № 10, с. 2658.
12. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М., «Мир», 1966.
13. Christensen J. G., Lzatt R. M., Wrathall D. P., Hansen L. D. «Journal of the American Chemical Society», A, N 8, 1212, 1969.
14. Long F. A., McDevit W. F. «Chemical Reviews», 51, N 1, 1952, p. 119.
15. Сергеева В. Ф. О высаливании и всаливании неэлектролитов. Сб. «Химия и химическая технология», вып. 1, 1970, с. 114—122.
16. Ж. Денуайе, Жаликкер К. Гидратация и термодинамические свойства ионов. Сб. «Современные проблемы электрохимии», вып. 5. М., «Мир», 1971, с. 11—97.
17. Самойлов О. Я. К теории высаливания из водных растворов. «Журнал структурной химии», 1966, т. 7, № 1, с. 15; то же, № 2, с. 175; 1960, т. 11, № 6, с. 990.

18. Виноградов Е. Е., Яшкичев В. И. Влияние взаимной ориентации молекул воды и неэлектролита на высаливание из водных растворов. «Журнал структурной химии», 1966, т. 7, № 1, с. 103.
19. Ковригина Л. П., Богданов Л. И. Определение дипольных моментов молекул жирных кислот. «Журнал физической химии», 1970, т. 44, № 6, с. 1571.
20. Siedell A. «Solubility of anorganic, metalorganic and organic compounds». 3 Ed. New York, 1940.
21. Измайлов Н. А., Черный В. С. О растворимости серебряных и цезневых солей органических кислот в ряду спиртов и кетонов. «Тр. комиссии по аналитической химии», 9, (12). М., Изд. АН СССР, 44, 1958.
22. Markley K. S. «Fatty acids, their Chemistry, Properties, Production and Uses», N-Y, 1960.
23. Зиновьев А. А. Химия жиров. М., «Химия», 1952.
24. Шафрин Е., Цисман У. Образование гидрофобных мономолекулярных слоев при адсорбции из водных растворов. В кн. «Мономолекулярные слои», М., Изд-во иностр. лит., 1956.
25. Войткевич С. А. Поверхностное натяжение и давление пара жидких органических соединений II. Галонидные алкилы, карбоновые кислоты и спирты ациклического ряда. «Журнал физической химии», 1963, т. 37, № 6.
26. Омельченко Ф. С. Энтропия и изобарно-изотермический потенциал жирных кислот. «Изв. вузов. Пищевая технология», 1965, № 6, 43.
27. Коренман И. М., Гурьев И. А., Гладкова Л. И. Распределение алифатических кислот между гексанолом и водой. «Труды по химии и химической технологии», вып. 2, г. Горький, 1965, с. 121.
28. Ветрова Г. А., Зелизный А. М., Литковец Е. А. Адсорбция жирных кислот на силикагеле из растворов в бензоле. «Журнал физической химии», 1970, 44, № 10, с. 2573.
29. Шелудко А. Коллоидная химия. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
30. Ребиндер П. А., Липец М. Е., Римская М. М., Таубман А. Б. Физико-химия флотационных процессов. М., Metallurgizdat, 1933.
31. Липатов С. М. Физико-химия коллоидов. М., Госхимиздат, 1948.
32. Боровских А. М. Влияние ионного состава маточного раствора руды Стебника на показатели флотации минеральных составляющих руды карбонатыми кислотами С7-9 и их солями. «Материалы Всесоюзной научно-технической конференции молодых галургов. 27—29 мая 1969 г.» (Краткие сообщения), Л., «Химия», 1969.
33. Кремер В. А., Боровских А. М., Соловьев Е. И. Механизм действия сочетаний реагентов-собирателей различной природы при флотации калийных солей. I. Алифатические карбоновые кислоты и амины. Сб. «Контроль и технология процессов обогащения полезных ископаемых», вып. 3, М., «Недра», 1971, с. 77—90.
34. Справочник по растворимости. Т. II, М.—Л., «Химия», 1965.
35. Митрофанов С. И. Селективная флотация. М., Metallurgizdat, 1958.
36. Кузин С. А. Разделение смесей кристаллов шенита $\text{NaCl} + \text{KCl}$ по методу флотации. «Журнал прикладной химии», 1939, 12, № 6, с. 836.
37. Кузин С. А. Применение метода флотации для разделения калийных и натриевых солей. «Калий», 1936, № 8, с. 18—28.
38. Стрёмовский Л. И. Разделение солей флотацией. Сб. «Обогащение неметаллических полезных ископаемых методом флотации», М., Изд. АН СССР, 1952, с. 127—137.
39. Отрожденова Л. А. Исследование процесса и разработка условий флотации смешанных сильвинито-карналлитовых руд Верхнекамского месторождения. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук, Л., ВНИИГ, 1966.
40. Bachman R. Патент ФРГ № 959541 от 7/III 1957 г.
41. Schubert H., Helbich V. «Bergakademie», 1965, № 7, с. 428—431.
42. Павлюченко М. М., Акулович В. М., Мазель М. И., Александрович Х. М. Основные закономерности разделения калийных солей флотацией. Сб. «Тр. совещания по использованию и обогащению калийных солей Белоруссии», Минск, Изд. АН БССР, 1961, с. 108.

43. Павлюченко М. М., Мазель М. И., Кныш В. Н. О природе депрессирующего действия ионов щелочно-земельных металлов при флотационном разделении щелочных галондов. Сб. «Калийные соли и методы их переработки». Минск, Изд. АН БССР, 1963. с. 44—47.

44. Александрович Х. М., Коршук Э. Ф., Литвиненко Э. Е., Акулович В. М. Влияние некоторых ионов щелочно-земельных металлов на сорбционную и флотационную активность амина при флотации калийных руд. «Изв. АН СССР. Серия химических наук», 1967, № 4, с. 109—112.

45. Rogers J., Schulman J. H. «Angewandte Chemie», 607, 439—452, 1957.

46. Rogers J. «Bulletin of the Institute Mining Metallurgy», 69, 540, 1957.

47. Мочульская Ю. Ч., Семеняк Б. И. Обогащение кайнито-лангбейнитовой руды Стебниковского месторождения. «Химическая промышленность», 1962, № 6, с. 454—456.

48. De Vanej, Cuk. «U. S. Bureau of Mines, Reporting of Investigations», N 3300, 1936.

49. Guer A., Perren R. Trennung von wasserlöslichen Salzen durch Flotation. «Helvetica chimica Acta», 25, N 2, 1179, 1942.

50. Shubert H., Winkler V., Schneider H. «Internationales Kali-symposium», 199—211, 1965.

51. Технические нормы на нефтепродукты (справочная книга). Под ред. Н. Г. Пучкова. М., Гостоптехиздат. 1957.

52. Shubert H., Schneider H. III Internationalis Kali-Symposium Teil I, s. 161—182, Leipzig, 1967.

53. Классен В. И., Мокроусов В. А. Введение в теорию флотации Изд. 2-е, М., Госгортехиздат, 1959.

54. Глембоцкий В. А., Дмитриева Г. М., Сорокин М. М. Аполярные реагенты и их действие при флотации. М., «Наука», 1968.

55. Классен В. И., Крохин С. И., Тихонов С. А. Влияние окаймления аполярным реагентом площади контакта пузырька с частицей минерала на прочность их слипания при флотации. «Цветные металлы», 1962, № 4, с. 9.

56. Шубов Л. Я., Кузькин А. С., Лившиц А. К. Теоретические основы и практика применения аполярных масел при флотации. М., «Недра», 1969.

57. Мелик-Гайказян В. И., Ворончихина В. В. К методикам оценки влияния аполярных реагентов на прочность прилипания частиц к пузырькам при флотации. Сб. «Современное состояние и задачи селективной флотации руд». М., «Наука», 1967, с. 56.

58. Барышников Ф. А., Попов И. В., Федосова В. Я. Зависимость электрохимического потенциала, адсорбции и флотирруемости лимонита от pH раствора. «Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых», 1965, № 2, с. 102.

59. Есепкин В. А., Шохин В. Н. Изучение совместного действия сульфгидрильных и аполярных собирателей на флотирруемость сульфидов различной крупности. «Науч. тр. Магнитогорского горнометаллургического института». Магнитогорск, 1965, с. 81.

60. Классен В. И. Проблемы теории действия аполярных собирателей при флотации. Сб. «Физико-химические основы действия аполярных собирателей при флотации руд и углей». М., «Наука», 1965, с. 3.

61. Мелик-Гайказян В. И. Исследование механизма действия аполярных реагентов при флотации частиц с гидрофобными и гидрофобизированными поверхностями. Сб. «Физико-химические основы действия аполярных собирателей при флотации руд и углей». М., «Наука», 1965, с. 22.

62. Александрович Х. М., Коршук Э. Ф. Влияние спиртов на собирательное действие высших алифатических аминов при флотации калийных руд. «Химическая промышленность», 1969, № 5, с. 40—44.

63. Berthon R., Mames M., Zimmermann J. P. Французский патент № 1516906 от 5.02.68.

64. Keen J. L., Orie J. W. Патент США № 3009575 от 21.11.61.
65. Kohh H., Schlesier G. Патент ГДР № 72228 от 1.03.68.
66. Реутов О. А. Теоретические основы органической химии. М., изд. МГУ, 1964.
67. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии, тт. I и II. М., Химиздат, 1953.
68. Справочник химика. Тт. I, II и III. Госхимиздат, Л.—М., 1963.
- Словарь органических соединений. Тт. I, II и III. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
69. Александрович Х. М., Махлянкин И. Б. Адсорбционные и флотационные свойства хлористого калия различной крупности. ДАН БССР. Серия химическая. Минск, 1971.
70. Рыскин М., Самыгин В. Прибор для беспенной флотации малых навесок минерала «Цветная металлургия», 1964, № 17, с. 262.
71. Pusch G. «Bergakademie», 17, N 12, 750—753, 1965.
72. Мелик-Гайказян В. И., Байченко А. А., Ворончихина В. В. К установлению параметров, характеризующих флотоактивность реагентов масел. «Кокс и химия», 1962, № 8, с. 13—16.
73. Silverstein R. M. «Analytical Chemistry», 35, 2, 1963.
74. Ребиндер П. А., Липец М. Е., Римская М. М., Таубман А. Б. Физикохимия флотационных процессов. М., Металлургиздат, 1933.
75. Кремер В. А., Марахова М. С., Мочульская Ю. Ч., Махлянкин И. Б., Скитикова Л. П. Механизм действия сочетаний реагентов-собирателей различной природы при флотации калийных солей II. Флотация хлорида калия сочетаниями ацетата октадециламина с углеводородами. Сб. «Контроль и технология процессов обогащения полезных ископаемых», вып. 3. М., «Недра», 1971, с. 90—100.
76. Hejl V. Sb. VS ČHT. Praha D 11, 135—152, 1969.
77. Сахаров Б. П., Кремер В. А., Чернышева А. Г. Способ количественного определения поверхностно-активных веществ в воде. Авт. свид. № 304492 от 25/V—71 г. «Бюлл. изобр.», 1971, № 17.
78. Uolmer M. Kinetik der Phasenbildung. V. L. Dresden—Leipzig; 1939, s. 220.
79. Френкель Я. Н. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд. иностр. лит., 1946.
80. Michaels A., Tausch F. «Journal of Physical Chemistry», 65, N 10, 1730—1737, 1961.
81. Miura Masaji, Naono Hiromitsu, Hara Mitunori. «Bulletin of the Chemical Society Japan», 39, N 2, 344—347, 1966.
82. Crawford G., Smith B. «Journal of Colloid Science», 21, N 6, 623—625, 1966.
83. Batsaris C. D., Mason E. C., Reid R. C. «Journal of Chemical Physics», 45, N 6, 1839—1899, 1966.
84. Markalous R., Nyvlt J. «Chemicky pr umysl», 15, N 10, 619—620.
85. Bauer W. C., Melue A. P., Rule K. C. Патент США № 3072466/26—30 от 12/VIII 1960 г.
86. Commer H. J., Stahcy A. B. Патент США № 3245755/26—63 от 7/II 1962 г.
87. Herihk J., Waggener R. Патент США № 3248182/23—30 от 21/II 1962 г.
88. Hill M., Stranski I. N. «Zeitschrift fur Elektrochemie», 65, N 9, 789—792, 1962.
89. Czevwinski Z., Kminikowski J., Szuszkko J. «Studia Souch Scien ce Iorym», 6136, N 1, 63, 1966.
90. Michaels A., Brian P., Sperry P. «Journal of Applied Chemistry», 37, N 13, 46—49, 1966.
91. Шварц А., Перри Дж., Берч Дж. Поверхностно-активные вещества и моющие средства, М., Изд-во иностр. лит., 1960, 248—253, 254—258.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Введение	3
Глава I. О количественной характеристике состояния флотационных реагентов кислотно-основного характера в солевых растворах (В. А. Кремер)	4
§ 1. Постановка задачи	4
§ 2. Расчеты концентрационных констант кислотно-основного равновесия	7
§ 3. Расчеты коэффициентов активности ионных форм	15
§ 4. О влиянии солевого раствора на свойства гомологов	20
§ 5. Другие методы определения констант диссоциации и коэффициентов активности слабых электролитов в солевых растворах	22
§ 6. Кинетический метод	28
Выводы	34
Глава II. Равновесные и кинетические характеристики серусодержащих флотационных реагентов в водных растворах	35
§ 1. Исследование равновесных и кинетических свойств этилксантогеновой кислоты струевыми и кинетическими методами (В. А. Кремер, Л. А. Затучная, В. С. Сахно)	35
Определение константы диссоциации этилксантогеновой кислоты струевым методом	37
Определение константы диссоциации этилксантогеновой кислоты кинетическим методом в водных буферных растворах	39
Определение константы диссоциации этилксантогеновой кислоты кинетическим методом в водных небуферных растворах	43
Выводы	56
§ 2. Диссоциация дитиокарбаминовых кислот и кинетика их разложения в водных растворах (Г. Ф. Цвиндина, В. А. Кремер)	57
Обзор литературных данных	57
Экспериментальная часть	71
Результаты и их обсуждение	72
Выводы	86
§ 3. Исследование кислотно-основных равновесий с участием различных форм сульфидной серы в водных растворах и их термодинамических характеристик методом рS-метрии (В. А. Кремер, М. А. Зареченский)	86
Сульфидные электроды	87
Методика эксперимента	88
Результаты эксперимента	90
Выводы	109
§ 4. Определение растворимости сульфидов тяжелых металлов методом рS-метрии. Расчеты произведений растворимости и констант комплексообразования в щелочных растворах (В. А. Кремер,	

А. Я. Мирошник	109
Сущность метода	110
Постановка задачи	114
Исследование растворимости сульфидов серебра, меди (I), меди (II), цинка, кадмия, кобальта (II), никеля (II) в аммиачно-нитратных буферных растворах при температуре 25° С	114
Расчеты произведений растворимости	114
Расчеты состава и констант образования гидроксокомплексов свинца и цинка из данных о растворимости их сульфидов в щелочных растворах при температуре 25° С	123
Растворимость сульфида свинца в растворах едкого натра моляльностью 0,5—10 при температуре 25—70° С. Константы образования и термодинамика гидроксокомплексов $Pb(OH)_3^-$ при различных температурах	130
Выводы	133
Глава III. Физико-химические и флотационные свойства некоторых реагентов-собирателей в солевых растворах	134
§ 1. Состояние карбоновых кислот в солевых растворах, их сорбционные и флотационные свойства (В. А. Кремер, А. М. Боровских)	134
Растворимость карбоновых кислот, их щелочных и серебряных солей в солевых растворах	136
Константы диссоциации карбоновых кислот в солевых растворах	143
Сорбционные и флотационные свойства молекулярных и ионных форм карбоновых кислот в солевых растворах	153
Флотация различных солей и минералов карбоновыми кислотами из маточных растворов каинито-лангбейниговой руды	161
Выводы	164
§ 2. Сочетание карбоновых кислот с катионными собирателями в магнийсодержащих солевых растворах (А. М. Боровских, В. А. Кремер, Н. А. Бенедис, Е. И. Соловьев)	164
Влияние минералов, вносимых в насыщенные солевые растворы, на их ионный состав	167
Исследование селективности флотации смеси нескольких минералов в маточниках глазеритового и каинитового полей сочетаниями анион- и катионоактивных реагентов	169
Обзор литературных данных по флотации растворимых солей анионными собирателями	175
Изучение флотиремости минеральных составляющих руды анионоактивными собирателями	181
Исследование флотиремости минеральных составляющих руды сочетаниями анион- и катионоактивных реагентов	186
Выводы	191
§ 3. Флотация крупнозернистого хлорида калия сочетаниями октадециламина с углеводородами и поверхностно-активными веществами из насыщенного раствора хлоридов калия и натрия (М. С. Марахова, В. А. Кремер, Л. П. Скитикова, И. Б. Махлянкин)	192
Методика исследования	194
Исследование флотационных и других свойств сочетаний ОДА — углеводород — ПАВ в двойных и тройных системах	206
Выводы	229
§ 4. Влияние природы и концентрации флотационных реагентов на кристаллизацию минеральных солей из солевых растворов (Б. П. Сахаров, А. Г. Чернышева)	230
Выводы	237
Список литературы	238

1р.76к.

1160

НЕДРА • 1973