

О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО СОБИРАТЕЛЯ ИМ-50 С ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА ФЛОТАЦИОННОЙ ПУЛЬПЫ

С. И. Горловский, И. Д. Устинов

Гидроксамовые кислоты рекомендовали широко использовать в качестве реактивов для количественного и качественного анализа металлов, их экстракционного выделения, а также в качестве собирателей в процессах флотационного обогащения руд редких и цветных металлов [1—4, 11]. Благодаря простой технологии синтеза алкилгидроксамовых кислот с использованием водных растворов гидроксиламинсульфата [5], на обоганительных фабриках СССР нашел применение реагент ИМ-50, состоящий из гидроксамовых кислот фракции C_7 — C_9 или их натриевых солей. Изучение действия гидроксамовых кислот при флотации показало, что их взаимодействие с ионами железа, находящимися в объеме пульпы и на поверхности минералов, оказывает существенное, а иногда и определяющее влияние на результаты обогащения [4, 6].

Способность гидроксамовых кислот давать малорастворимые в воде комплексы с ионами железа можно использовать для очистки сточных вод от реагента ИМ-50.

Рассмотрим особенности взаимодействия с ионами железа основных кислот нормального строения — от валериангидроксамовой до капригидроксамовой, — входящих в состав реагента ИМ-50. Эти алкилгидроксамовые кислоты дают с ионами железа (III) водорастворимые (окрашенные в красно-фиолетовый цвет) и малорастворимые в воде (желто-бурые) соединения. Области значений pH, в которых существуют различные комплексы железа (III) и алкилгидроксамовых кислот, определяли методом «замораживания» реакции [7], экстракционно-оптическими измерениями методом молярных отно-

шений (с экстракцией в бензол) и изомолярных серий. Соответствующие комплексы получали при различных значениях pH смешением водных растворов хлорного железа и гидроксамовых кислот. С увеличением относительного количества гидроксамовых кислот (ГК) резко сужается область значений pH, в которой существует водорастворимая форма гидроксамата железа (III).

Анализ приведенного в качестве примера рисунка с точки зрения практического применения алкилгидроксамовых кислот, входящих в реагент ИМ-50, показывает следующее.

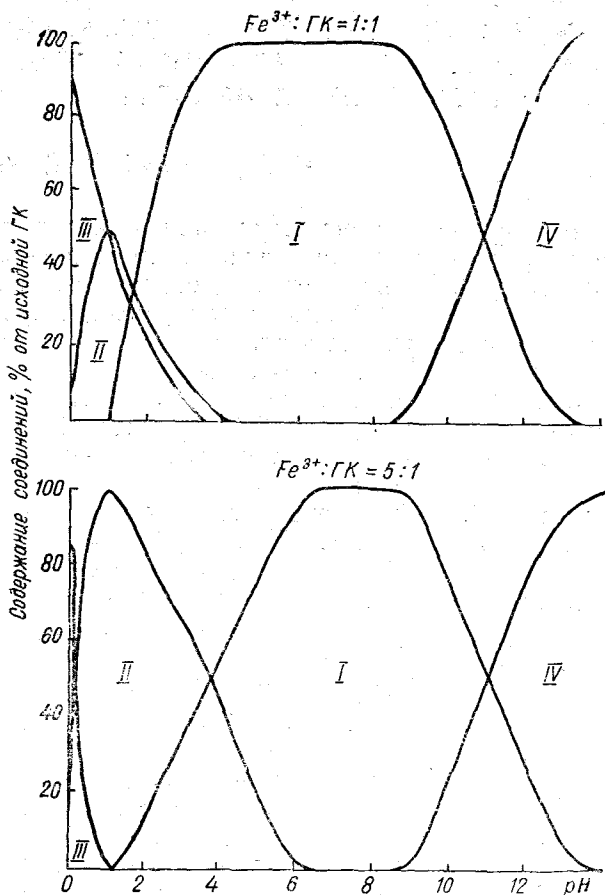
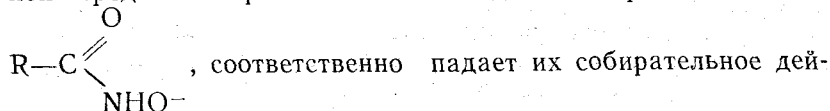


Диаграмма состояний системы капрингидроксамовая кислота — железо (III) в зависимости от pH среды. Области: I, II — существования соответственно малорастворимых и растворимых в воде комплексов; III, IV — разрушения комплексов

1. Гидроксаматы железа разрушаются в сильнощелочной среде с образованием свободных гидроксамат-ионов



ствие по отношению к железосодержащим минералам.

2. В сильноокислой среде гидроксаматы железа разрушаются с образованием гидроксамовых кислот. В кислой среде существует водорастворимый комплекс ($\lambda_{\text{max}} \sim 500 \text{ нм}$), находящийся в равновесии с гидроксамовой кислотой и малорастворимыми в воде комплексами железа (III). Благодаря этому, понижая pH до области максимального перехода гидроксаматов железа в водорастворимую форму и свободную гидроксамовую кислоту, вероятно и удается достигнуть селективного разделения минералов в циклах доводки [4].

3. В области pH, соответствующей максимальному переходу гидроксаматов железа в малорастворимую форму, можно ожидать максимальной степени очистки сточных вод.

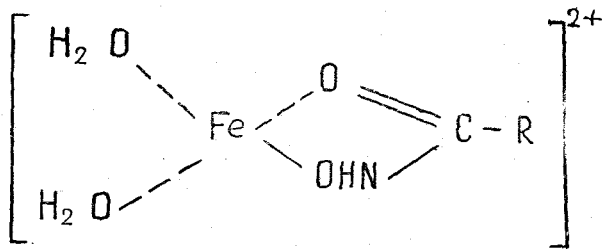
Строение различных гидроксаматов железа (III) определяли магнетохимическим методом с использованием весов Гюи. Изучали комплексы, экстрагированные в бензол, с отношением металла к реагенту: 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3. Выбор бензола в качестве растворителя обусловлен его инертностью относительно исследуемых соединений и отсутствием полярных групп, которые могли бы участвовать в образовании других химических связей. Установлено, что все комплексы гидроксаматов железа (III) парамагнитны. По экспериментально измеряемой величине удельной магнитной восприимчивости раствора, с привлечением метода [8], основанного на последовательном вычислении молярной магнитной восприимчивости χ и магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитали число неспаренных электронов n иона железа в изучаемых гидроксаматах. По числу неспаренных электронов определили число электронов, участвующих в образовании химической связи, и координационное число иона-комплексобразователя.

На примере капрингидроксамата железа (III) получены следующие экспериментальные и расчетные данные:

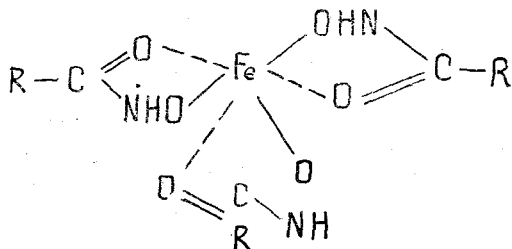
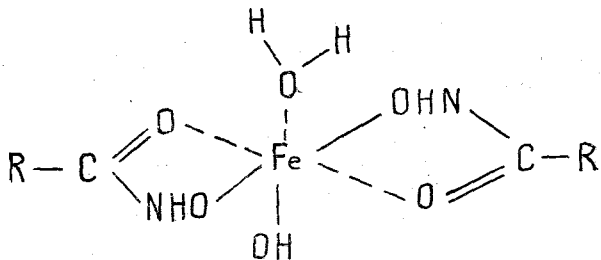
Соотношение металл : реагент в комплексе	1 : 1	1 : 2	1 : 3
χ , см ³	$0,59 \cdot 10^{-2}$	$0,17 \cdot 10^{-2}$	$0,14 \cdot 10^{-2}$
$\mu_{\text{эфф}}$ экспериментальное . . .	3,7	2,0	1,8
ближайшее теоретическое [9]	3,87	1,73	1,73
Полный спин	3/2	1/2	1/2
n ,	3	1	1
Координационное число	4	6	6

Электрофоретические измерения на установке для горизонтального электрофореза ОЕ-201 (на бумаге Filtrak FN-3) показали, что водорастворимые комплексы алкилгидроксаматов железа имеют положительный заряд и уже при напряжении 60—80 в полностью перемещаются в катодную область. Тонкодисперсные суспензии малорастворимых в воде комплексов при $\text{pH} \sim 7$ даже при напряжении около 1500 в остаются на «стартовой» полосе.

Исходя из значений координационных чисел иона-комплексобразователя, состава молекул и диаграммы состояний, а также электрофоретических измерений, наиболее вероятным строением водорастворимого комплекса с соотношением металла к реагенту 1 : 1 представляется катионная форма типа:



Однако, учитывая полосу 500 нм в электронном спектре поглощения, нельзя исключить возможность образования катионного комплекса с четырьмя координированными молекулами воды. Комплексы с соотношением металла к реагенту 1 : 2 и 1 : 3 представляют собой соединения типа:



Константы диссоциации водорастворимых комплексов 1 : 1 для различных алкилгидроксамовых кислот, определенные методом изомольных серий при $pH=1$ в 0,2 н водном растворе хлористого калия:

Кислота	$K_a \times 10^{12}$	pK_a
Валериангидроксамовая	1,10	12,0
Капронгидроксамовая	0,89	12,1
Энантогидроксамовая	0,70	12,2
Каприлгидроксамовая	0,52	12,3
Пеларгонгидроксамовая	0,38	12,4
Капрингидроксамовая	0,26	12,5

При расчете констант диссоциации были использованы константы диссоциации гидроксамовых кислот [10], а средний коэффициент активности принят равным единице.

В условиях флотации при низкой концентрации реагента и наличии кислорода гидроксаматы двухвалентного железа чрезвычайно быстро переходят в комплексы железа (III), поэтому практический интерес для флотационной пульпы представляют лишь последние.

Выводы

1. При взаимодействии алкилгидроксамовых кислот и ионов железа (III) в зависимости от pH среды и соотношения компонентов образуются комплексные соединения различных типов. Координационное число железа (III) в водорастворимом комплексе равно четырем или шести, а в малорастворимых — шести.

2. Константа диссоциации водорастворимых гидроксаматов железа (III) в ряду валериангидроксамовая — капрингидроксамовая кислоты изменяется от $1,1 \cdot 10^{-12}$ до $2,6 \cdot 10^{-13}$.

3. Гидроксаматы железа (III) образуются в широком диапазоне значений pH среды, однако практически полный перевод алкилгидроксамовых кислот в малорастворимые гидроксаматы железа возможен в области значений pH , близких к семи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И. П. и др. Гидроксамовые кислоты как аналитические реагенты. ЖАХ, т. XVIII, вып. 3, 1963.
2. Стары И. Экстракция хелатов. Мир, 1966.
3. Горловский С. И. и др. Способ флотации пироксеновых руд. Бюлл. изобр., 1961, № 4, № 135841.
4. Горловский С. И. и др. Совершенствование технологии обогащения некоторых руд редких металлов на основе использования особенностей действия комплексообразующих алкилгидроксамовых кислот. Тр.

VIII Международного конгресса по обогащению полезных ископаемых. Т. I. Изд. Механобр, Л., 1969.

5. Горловский С. И. и др. Синтез поверхностноактивных комплексообразующих гидроксамовых кислот и их применение при обогащении руд редких металлов. III Всесоюзн. совещ. по синтетическим жирозаместителям, поверхностноактивным веществам и моющим средствам. Тезисы и краткие сообщения ВНИИСИНЖ, Шебекино, 1965.

6. Колтунова Т. Е. Схема обогащения вольфрамсодержащих гравитационных шламов с применением реагента ИМ-50. Обогащение руд, 1970, № 6.

7. Колдин Е. Быстрые реакции в растворах. Мир, 1969.

8. Селвуд П. Магнетохимия. ИЛ, 1949.

9. Паулинг Л. Природа химической связи. Химиздат, 1947.

10. Рябой В. И. и др. Использование реагента ИМ-50 при флотации руд. Бюлл. Цветметинформация. Цветная металлургия, 1971, № 4.

11. Rao S. R. Separation Sci., 1969, № 4 (5).
