

Tadeusz Hepel, Maria Hepel,
Andrzej Pomianowski

TERMODYNAMIKA UKŁADÓW WYSTĘPUJĄCYCH W PROCESIE FLOTACJI

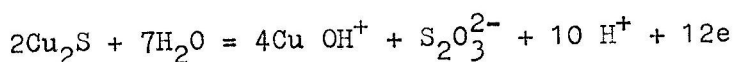
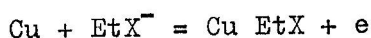
Cz. I: Próba opisu faz adsorpcyjnych w układzie $\text{Hg-KEtX-H}_2\text{O}$

Wprowadzenie

Zgodnie z powszechnie przyjętymi dziś poglądami Langmuira [1] oraz Taggarta i Gaudina [2] uważa się, że do wyflotowania ziaren minerałów nie hydrofobowych konieczne jest i wystarczające utworzenie się na ich powierzchni powłoki zbieracza o grubości rzędu jednej mono-warstwy. Równocześnie mechanizm oddziaływania zbieracza z powierzchnią minerału tłumaczy się adsorpcją jonów lub cząsteczek kolektora, reakcją podwójnej wymiany względnie procesami utleniająco-redukcyjnymi z udziałem utlenionych związków powierzchniowych lub rozpuszczonego w roztworze tlenu. W nowszych pracach uwzględnia się także wpływ półprzewodnikowych własności minerałów [3-5]. Jest rzeczą charakterystyczną, iż mimo założeń o tworzeniu się mono-molekularnych pokryć zbieraczem, do opisu układu stosuje się w wielu pracach dane termodynamiczne odnoszące się do faz makroskopowych o określonej strukturze krystalograficznej. Z drugiej strony już z dawniejszych badań Schuhmanna i Gaudina [6, 7] wynika, iż przy zwiększonych stężeniach kolektora mogą tworzyć się pokrycia kilkucząsteczkowe (badany był układ amyloksantogenian-chalkozyn). Woods [8] w swych badaniach elektrochemicznych wykazał, że reakcje, którym ulegają jony etyloksantogenianowe na elektrodach

sporządzonych z platyny, złota, miedzi i galeny, przebiegają z udziałem procesów adsorpcji - desorpcji kolektora. Wcześniej Pomianowski [9] przeprowadził podobne badania na rtęci, a ostatnio [10] razem z Kowalem rozszerzył je na miedź i chalkozyn. Termodynamiczne traktowanie równowag ustalających się w układach flotacyjnych obejmuje zwłaszcza w ostatnio ukazujących się publikacjach [11-16], [18, 24] nie tylko "fazę" związku kolektora z odnośnym metalem (np.: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_2$, $\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_2$ itp.), ale także fazy powierzchniowe, tworzące się w wyniku utleniania minerałów (np.: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ itd.), zachodzącego w trakcie oddziaływania minerału z roztworem kolektora lub wcześniej, w procesach geochemicznych, czy też podczas wydobywania rudy. Najbardziej rozbudowany system termodynamicznego ujęcia procesu flotacji przedstawił ostatnio Abramow [13-16]. Równowagi termodynamiczne rozważane przez tego autora nie są równowagami stabilnymi. Warto na ten fakt zwrócić uwagę, ponieważ w przypadku posługiwania się opisem stanów równowag metastabilnych, konieczne jest uwzględnienie założeń, dotyczących kinetycznej natury układu, w szczególności zahamowania przebiegu procesów prowadzących do ustalenia się równowag stabilnych. Równocześnie doboru rozważanych równowag metastabilnych należy dokonywać w oparciu o doświadczalne sugestie, świadczące o tym, że mogą one mieć praktyczne znaczenie, tzn. procesy: prosty i odwrotny przebiegają z dostatecznie dużą szybkością. Możliwa jest również inna procedura, zaproponowana w pracy [17], polegająca na tym, że zakłada się przebieg określonych reakcji, a następnie na drodze termodynamicznej analizy wyznacza parametry opisujące poszczególne stany równowag metastabilnych lub stabilnych i rezultaty porównuje z doświadczeniem. Analizę taką najlepiej jest przedstawić w postaci graficznej [17].

We wspomnianych wyżej publikacjach [13-16] Abramow zastosował metodę, polegającą na rozwiązywaniu systemu równań opisujących równowagi reakcji chemicznych i elektrochemicznych oraz równań bilansowych, w wyniku otrzymując szereg interesujących wniosków dotyczących wpływu konkurencji różnych odczynników na zakresy flotowalności minerałów siarczkowych ołowiu, miedzi i żelaza. Autorzy niniejszej pracy sądzą jednak, iż sposób postępowania Abramowa przy doborze równań chemicznych i elektrochemicznych dla opisu procesów zachodzących w realnych układach dopuszcza zbyt wiele dowolności. Przykładowo dla wyznaczenia koniecznego do zajścia flotacji chalkozynu stężenia etyloksantogenianu potasu, Abramow przyrównuje potencjały dwu reakcji:



z których druga wydaje się być w omawianym układzie bardziej prawdopodobną od pierwszej. (Symbolem EtX^- oznaczać będziemy jon etyloksantogenianowy). Autor dodatkowo zakłada stałość iloczynu $[\text{Cu OH}^+][\text{EtX}^-]$ wprowadzając tym samym de facto piątą fazę Cu(OH)EtX współistniejącą w układzie z fazami Cu , Cu_2S , CuEtX i roztworem wodnym. Wartość tego iloczynu oblicza na podstawie zależności eksperymentalnej $[\text{EtX}^-] = f(\text{pH}_{\text{kryt}})$ oraz dowolnego założenia, że $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 10^{-3}$ mola/l. Z pracy [17] wynika, iż kompleks Cu OH^+ nie tworzy obszaru względnej przewagi w całym zakresie pH. Nawet jeśli nie uwzględniać niezdysocjowanego wodorotlenku miedziowego $\text{Cu(OH)}_2(\text{aq})$, to jon Cu OH^+ dominowałby jedynie w przedziale wartości pH od 7,53 do 9,57, natomiast przy wyższych wartościach pH jego stężenie maleje przy wzroście stężeń jonów HCuO_2^- i CuO_2^{2-} . Po-

nieważ ze wzrostem pH konieczne jest dla zajścia flotacji zwiększenie stężenia EtX^- , więc odpowiednio równoważny spadek stężenia Cu OH^+ mógłby utrzymywać stałość iloczynu $[\text{Cu OH}^+][\text{EtX}^-]$. Już jednak dla siarczku miedziowego (kowelinu) Abramow zmuszony jest przyjąć inną wartość iloczynu $[\text{Cu OH}^+][\text{EtX}^-]$. Wydaje się, że eksperymentalną zależność Barsky'ego $[\text{EtX}^-] = f(\text{pH}_{\text{kryt}})$ można również wyprowadzić opierając się na podobnych konstrukcjach dla innych układów równań wyjściowych.

W niniejszej pracy podjęliśmy próbę przedstawienia powierzchniowych faz adsorpcyjnych tworzących się w układzie rtęć - wodne roztwory etyloksantogenianu za pomocą diagramu Langego-Nagela. Przy konstrukcji diagramu oparliśmy się na wynikach wcześniejszych badań eksperymentalnych, wykonanych techniką woltamperometryczną i polarograficzną. Niniejsze rozwiązanie równowag faz adsorpcyjnych stanowi jedynie pierwszą próbę opisu układu flotacyjnego i jako takie nie pretenduje do miana rozwiązania ostatecznego. Przyczyną tego jest z jednej strony brak niektórych danych doświadczalnych, a z drugiej strony trudności interpretacyjne, pojawiające się zwłaszcza w układach o niskiej koncentracji jonów ksantogenianowych.

Konstrukcja diagramów

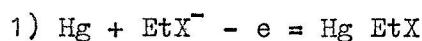
Fuerstenau, Kuhn i Elgillani [11] przeprowadzili w 1968 roku analizę oddziaływania pirytu z roztworami etyloksantogenianu potasu posługując się diagramem potencjał -pH dla układu $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}$. W 1969 roku Majima [18] opierając się na sporządzonych diagramach dla układów $\text{Fe-S-H}_2\text{O}$, $\text{Pb-S-H}_2\text{O}$ i $\text{Zn-S-H}_2\text{O}$ przedstawił propozycję wytłumaczenia trudności selektywnej flotacji kompleksowych rud siarczkowych zawierających żelazo, ołów i cynk. W tym samym czasie Toperi i Tolun [12] opublikowali próbę interpretacji wyników badań elektrochemicznych konstruując niepełny diagram

dla układu galena - ksantogenian - tlen. Bliższa analiza diagramów Toperiego i Toluna prowadzi, jak się zdaje, do nieco innego rozwiązania. Autorzy niniejszej pracy nie zgadzają się także z przyjętą przez tych badaczy wartością swobodnej entalpii tworzenia etylodwuksantogenu w temperaturze 25°C , równą zeru, jak również innymi wartościami (dla EtX^- i $\text{Pb}(\text{EtX})_2$). Istnieje bowiem tylko formalna zbieżność w traktowaniu pary EtX^- , $(\text{EtX})_2$ i np. Cl^- , Cl_2 .

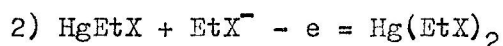
Nieodwracalny rozpad kwasu ksantogenowego do alkoholu i dwusiarczku węgla oraz jonów ksantogenianowych w środowiskach alkalicznych do węglanów, siarczków i innych jeszcze substancji, świadczy o metatrwałości układu ksantogenowego. Można co prawda przyjąć G_{tw}° dla etylodwuksantogenu jako punkt odniesienia, ale jest to mylące i może prowadzić do nieporozumień.

Przed rozwiązaniem systemu równowag faz adsorpcyjnych dla układu $\text{Hg-KEtX-H}_2\text{O}$ opracowaliśmy diagram potencjał-pH dla powyższego układu z uwzględnieniem tworzenia się tylko faz objętościowych (tzn. takich, których własności termodynamiczne są takie same, jak dla makroskopowych faz danych związków). Wartości iloczynu rozpuszczalności dla $\text{Hg}(\text{EtX})_2$ wzięto z pracy [22], a dla Hg EtX obliczono go z danych Kakowskiego [19]. Do wyznaczenia równowag chemicznych i elektrochemicznych wykorzystano także dane termodynamiczne obliczone w pracy [17]. Poniżej omówiono równania reakcji oraz przedstawiono równania równowag, opracowane dla skonstruowania diagramów układu $\text{Hg-KEtX-H}_2\text{O}$, w tym również uwzględniając tworzenie się faz adsorpcyjnych. Odpowiednie równania dla tych ostatnich stanowią dopasowanie do danych doświadczalnych.

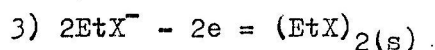
Jeśli w rozpatrywanym układzie $\text{Hg-KEtX-H}_2\text{O}$ tworzyły się wyłącznie związki o własnościach faz makroskopowych, to układ można by scharakteryzować następującym zespołem reakcji i równań opisujących równowagi:



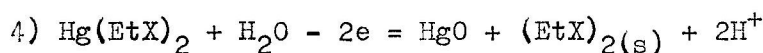
$$E = - 0,296 - 0,0591 \lg\{\text{EtX}^-\}$$



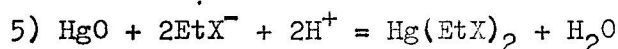
$$E = - 0,234 - 0,0591 \lg\{\text{EtX}^-\}$$



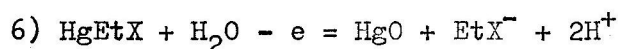
$$E = - 0,070 - 0,0591 \lg\{\text{EtX}^-\}$$



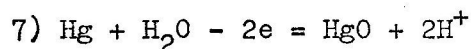
$$E = + 1,120 - 0,0591 \text{ pH}$$



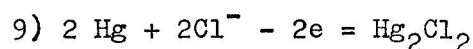
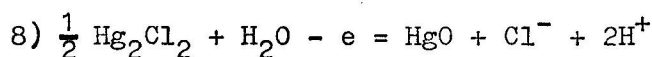
$$\text{pH} = 20,15 + \lg\{\text{EtX}^-\}$$



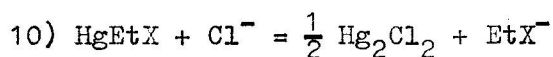
$$E = + 2,147 + 0,0591 \lg\{\text{EtX}^-\} - 0,1182 \text{ pH}$$



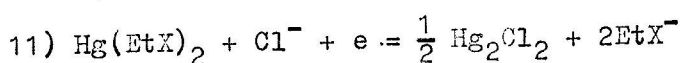
$$E = + 0,926 - 0,0591 \text{ pH}$$



$$E = 0,268 - 0,0591 \lg\{\text{Cl}^-\}$$



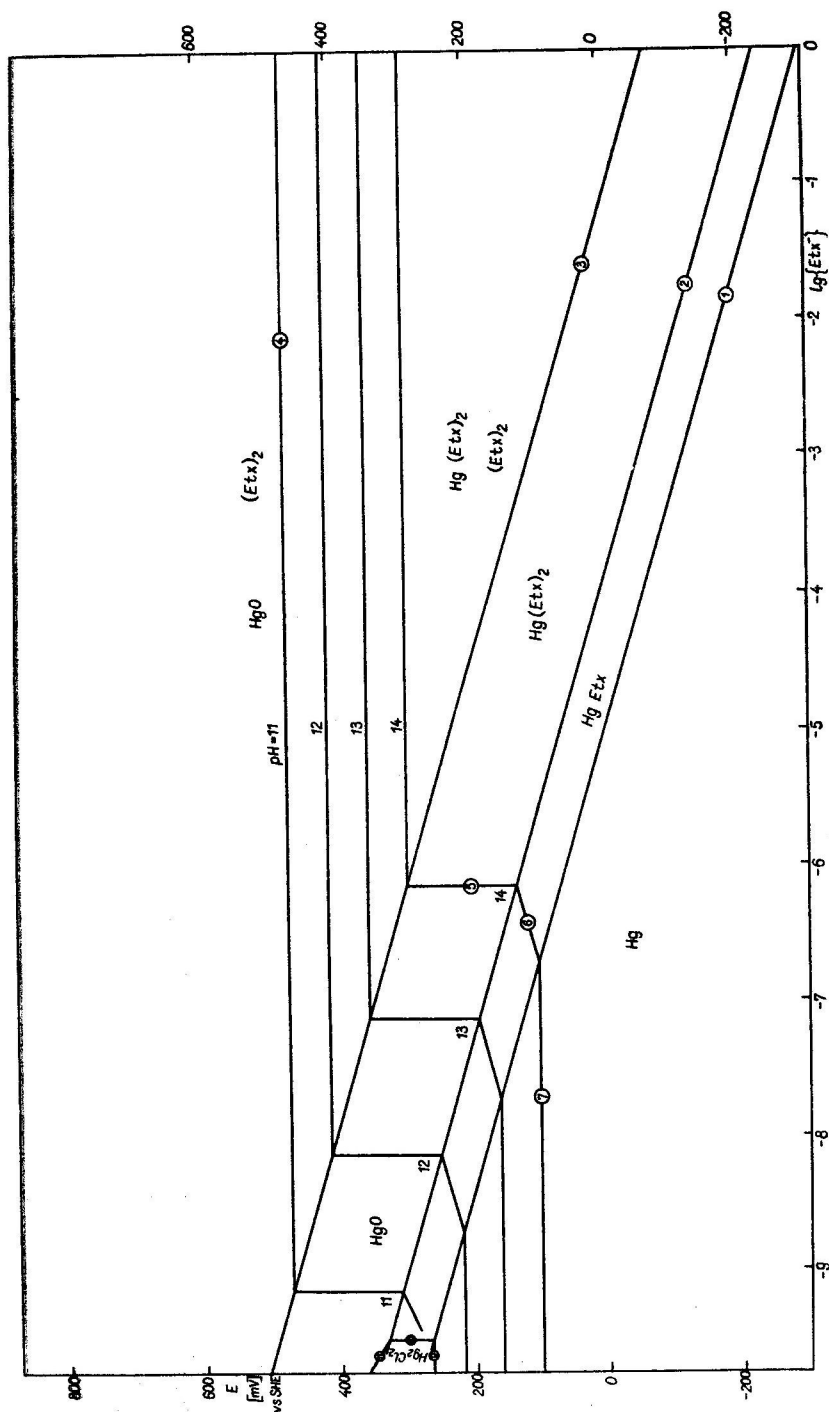
$$\lg\{\text{EtX}^-\} = - 9,53 + \lg\{\text{Cl}^-\}$$



$$E = -0,798 + 0,0591 \lg\{\text{Cl}^-\} - 0,1182 \lg\{\text{EtX}^-\}$$

Diagram Langego-Nagela dla układu Hg-KEtX-KCl-H₂O bez uwzględniania faz adsorpcyjnych przedstawiono na rys. 1.

W przypadku występowania specyficznej adsorpcji jonów ulegających elektrochemicznej reakcji utleniania-redukcji sytuacja komplikuje się, ze względu na złożoną zależność stałych charakterystycznych opisujących równowagi adsorpcyjne od potencjału, a także trudności w określeniu stopnia pokrycia powierzchni elektrody oraz grubości powłok adsorpcyjnych. Z badań polarograficznych wynika, iż często przy niższych nad napięciach (dodatnich lub ujemnych) aniżeli wynikałoby to z obliczeń termodynamicznych, pojawiają się "przedfale" którym przypisuje się reakcje adsorpcji na powierzchni elektrody substratów reakcji. Czasem przed reakcją termodynamicznie wyznaczoną obserwuje się nawet więcej niż jedną przedfalę adsorpcyjną. Na przykład polarogramy wykonane dla roztworów o różnym stężeniu etyloksantogenianu potasu przy użyciu kroplowej elektrody rtęciowej (Szicho [20]), składają się z czterech fal, z których dwie pierwsze określane są jako "adsorpcyjne". Badania woltamperometryczne, które mogą być stosowane przy niższych zakresach stężeń depolaryzatora wykazały [9], że w układzie Hg-KEtX-H₂O może zachodzić pięć różnych procesów, przy czym nie uwzględniano tu jeszcze reakcji tworzenia się dwuksantogenu. Według interpretacji Pomianowskiego trzy z tych procesów są adsorpcyjne, jeden prowadzi do reorientacji zaadsorbowanych indywiduów i jeden jest zgodny z termodynamicznymi obliczeniami (tabela, proces V). Dla omawianych procesów przyjmuje się oznaczenia przedstawione w tabeli.



Rys. 1. Diagram Langego-Nagela o współrzędnych $E - \lg EtX^-$ dla układu $Hg-KEtX-KCl-H_2O$ w temp. $25^\circ C$

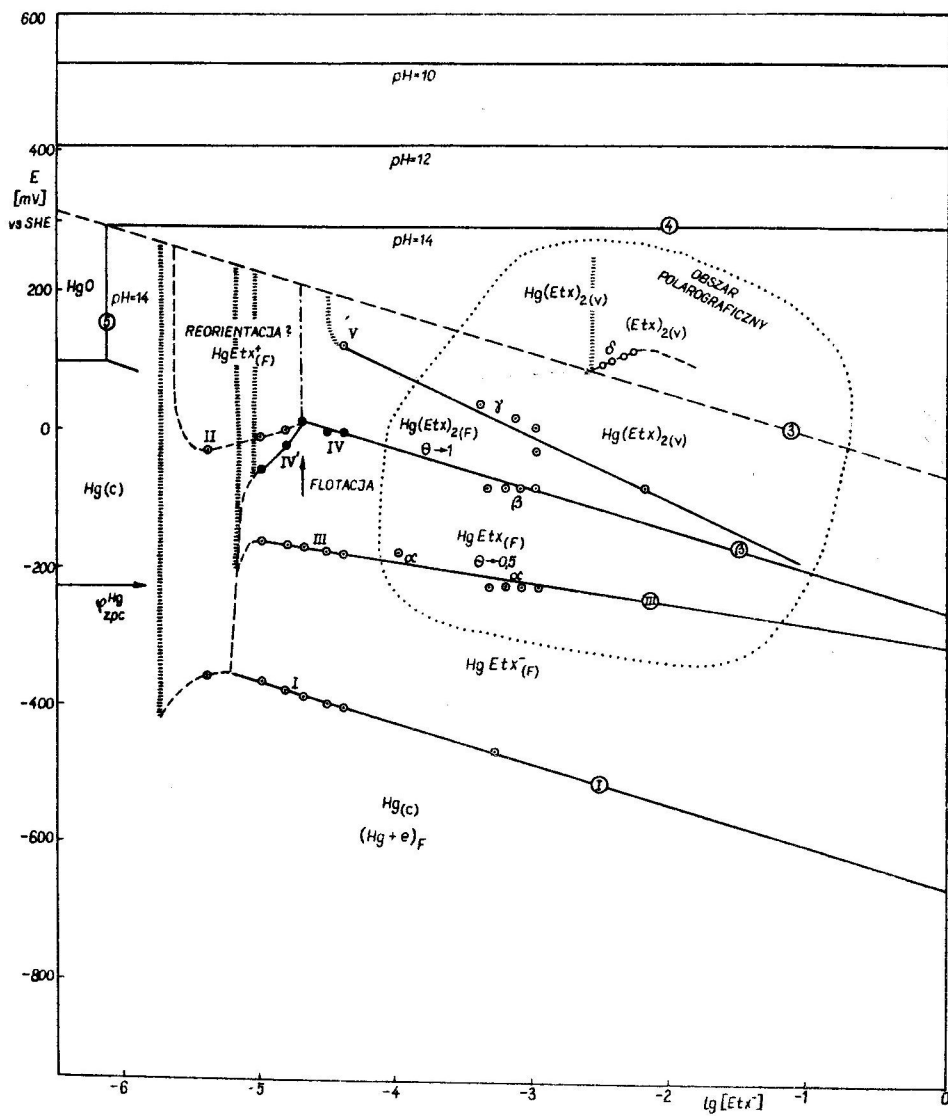
Tabela (wg [9])

R e a k c j a	Oznaczenia fali pola- rograficz- nej wg [20]	Oznaczenie piku wolt- amperometr. wg [9]
$\text{EtX}^- + \text{Hg} = \text{Hg} - \text{EtX}_\text{F}^-$	-	I
reorientacja	..	II
$\text{Hg} - \text{EtX}_\text{F}^- = \text{Hg} - \text{EtX}_\text{F} + \text{e}$	α	III
$\text{Hg} - \text{EtX}_\text{F} + \text{EtX}^- = \text{Hg} \text{ EtX}_{2,\text{F}}^+ + \text{e}$	β	IV
$\text{Hg} + 2\text{EtX}^- = \text{Hg} \text{ EtX}_2 + 2\text{e}$	γ	V
$2\text{EtX}^- = \text{EtX}_2 + 2\text{e}$	δ	-

Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na fakt, że reakcja I zapisana jest jako proces chemiczny, a nie elektrochemiczny, a reakcja II nie jest bliżej sprecyzowana. Przedstawione w tabeli reakcje były badane również metodą wyznaczania pojemności różniczkowych [9].

Na zamieszczonym na rysunku 2 diagramie Langego-Nagela o współrzędnych potencjał - logarytm z aktywności (stężenia) jonów ksantogenianowych przedstawiliśmy szereg danych eksperymentalnych uzyskanych metodą polarograficzną oraz woltamperometryczną. Dla określonych stężeń jonów etyloksantogenianowych w roztworze, punkty oznaczone cyframi rzymskimi odpowiadają potencjałom leżącym w środku odległości między pikami anodowymi i katodowymi, otrzymanymi techniką woltamperometryczną [9], natomiast punkty oznaczone literami alfabetu greckiego przedstawiają polarograficzne potencjały półfali [20, 21].

Należy zaznaczyć, iż dane polarograficzne w większości nie są zbyt dokładne, ponieważ wyznaczaliśmy je nie z oryginalnych wykresów doświadczalnych, lecz z rysunków opu-



Rys. 2. Próba przedstawienia obszarów stabilności faz adsorpcyjnych w układzie Hg-KEtX-KCl-H₂O w temp. 25°C (objaśnienia w tekście)

blikowanych w różnych pracach. Równocześnie interpretacja potencjału półfali dla reakcji, której równania nie można napisać z całą pewnością, nie jest jednoznaczna. Z drugiej strony wyodrębnienie z wyników badań woltamperometrycznych dwu procesów: II i IV jest obarczone prawdopodobnie nieco większym błędem niż trzech pozostałych.

Dla reakcji adsorpcji-desorpcji kolektora zachodzącej przy najbardziej ujemnych potencjałach (I) punkty pomiarowe układają się na wykresie wzdłuż linii prostej o współczynniku kierunkowym $\frac{\partial E}{\partial \ln[EtX^-]}$, wynoszącym $-0,059$ mV. Można by więc przypisać temu procesowi równanie reakcji elektrochemicznej, w której stechiometryczne współczynniki przy jonach EtX^- i elektronach byłyby sobie równe: $\nu_{EtX^-} = \nu_e$. Ogólnie można by więc równanie tej reakcji zapisać jako:

$$\begin{aligned} \nu_{EtX^-} \cdot EtX^- + \nu_{Hg} \cdot Hg_F - \nu_e \cdot e^- = \\ = \left(\nu_{Hg} \nu_{EtX} \right)_F^{\nu_e - \nu_{EtX}}, \end{aligned} \quad (I)$$

gdzie symbol Hg_F - oznacza powierzchniowy atom rtęci wchodzący w reakcję z jonem ksantogonianowym, a formuła

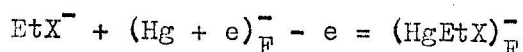
$\left(\nu_{Hg} \nu_{EtX} \right)_F^{\nu_e - \nu_{EtX}}$ opisuje utworzony powierzchniowy

związek adsorpcyjny. Wobec stwierdzenia równości współczynników stechiometrycznych EtX^- i elektronów, ładunek tego związku winien być równy zeru. Trzeba tu jednak zwrócić jeszcze uwagę na fakt, że proces przebiega przy tak ujemnych potencjałach, że nawet w nieobecności jonów ksantogonianowych w roztworze, powierzchnia rtęci naładowana jest ujemnie. Można więc, formalnie rzecz biorąc, uważać [23], że niektóre atomy rtęci na powierzchni zaadsorbowa-

ły po jednym elektronie, tworząc "powierzchniowy związek adsorpcyjny" $(\text{Hg} + \text{e})_{\text{F}}^-$. Wówczas reakcja (I) przekształciłaby się w reakcję:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{EtX}} \cdot \text{EtX}^- + \nu_{\text{Hg}} \cdot (\text{Hg} + \text{e})_{\text{F}}^- - \nu_{\text{e}} \cdot \text{e}^- = \\ = \left(\text{Hg} \nu_{\text{Hg}} \text{EtX} \nu_{\text{EtX}} \nu_{\text{F}} \right)^{\nu_{\text{e}} - \nu_{\text{EtX}} - \nu_{\text{Hg}}} \end{aligned} \quad (\text{I})$$

Jak wynika z dokładniejszej analizy mechanizmu procesu I, przedstawionej w pracy [23], reakcja powyższa przebiega prawdopodobnie w dwu etapach, a równanie (I) opisuje tylko proces sumaryczny. Zakładając, że proces adsorpcyjny I zachodzi jedynie pomiędzy jednym atomem powierzchniowym rtęci i jednym jonem EtC^- , można równanie (I) przepisać w postaci:



a równanie Nernsta opisujące równowagę tego procesu w formie:

$$E = E^{\circ} + 0,0591 \lg \frac{\{(\text{HgEtX})_{\text{F}}^-\}}{\{(\text{Hg} + \text{e})_{\text{F}}^-\}} - 0,0591 \lg \{\text{EtX}^-\}$$

Oczywiście określenie z osobna wartości potencjału standardowego E° oraz wyrazu zawierającego aktywności związków powierzchniowych jest trudne, można jednak wprowadzić nową stałą, potencjał adsorpcyjny E_{t}^{A} - prawdziwy, zdefiniowany równaniem:

$$E^{\text{A}} = E_{\text{t}}^{\circ} + 0,0591 \lg \frac{\{(\text{HgEtX})_{\text{F}}^-\}}{\{(\text{Hg} + \text{e})_{\text{F}}^-\}},$$

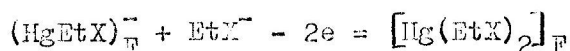
i dla wygody - realny: E_r^A , zawierający dodatkowo człon ze współczynnikiem aktywności jonów EtX^- :

$$E_r^A = E_t^A - 0,0591 \lg f_{EtX^-}$$

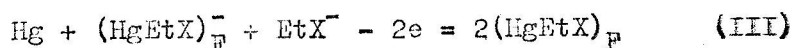
(Jeśli pomiary są wykonywane w nadmiarze elektrolitu objętego o ustalonym stężeniu, co zwykle jest spełnione w badaniach elektrochemicznych, to f_{EtX^-} winien zachowywać stałą wartość).

W ten sposób, niezależnie od tego, czy obserwowany w doświadczeniach woltamperometrycznych proces I prowadzi do powstania powierzchniowego związku adsorpcyjnego typu $(HgEtX)_F^-$ lub też $(HgEtX)_F$, można temu procesowi przypisać doświadczalną wartość potencjału adsorpcyjnego E_r^A , która wynosi - 667 mV względem normalnej elektrody wodoro-
rowej.

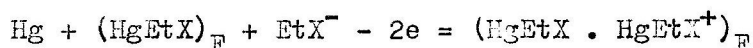
Pojawiające się przy stężeniach $KEtX$ w roztworze, wyższych od 10^{-5} mola/l, prądy pochodzące od drugiego procesu adsorpcyjnego oznaczonego odpowiednio symbolami: II) w woltamperometrii i α w polarografii układają się (w większymi już odchyleniami niż przy procesie I) wzdłuż prostej o nachyleniu - 0,0295 mV na dziesięciokrotną zmianę stężenie jonów EtX^- . Świadczyłoby to o tym, że stosunek współczynników stechiometrycznych $\frac{\nu_{EtX^-}}{\nu_e}$ jest równy 0,5, a prawdopodobne reakcje są następujące:



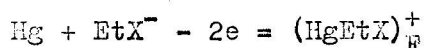
lub



oraz



lub

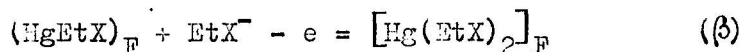


Z reakcji tych wynika, że produktem drugiego procesu adsorpcyjnego mogą być zarówno połączenia rtęci jedno- jak i dwuwartościowej. Wydaje się jednak, że tylko równanie oznaczone symbolem (III) odpowiada omawianemu procesowi adsorpcyjnemu. Należy nadmienić, iż według roboczej hipotezy postawionej w pracy [9], w reakcji III nie biorą udziału jony ksantogenianowe z roztworu. Linia procesu III ekstrapolowana do jednostkowego stężenia KETX daje wartość realnego potencjału adsorpcyjnego, wynoszącą -315 mV wzgl. NEW.

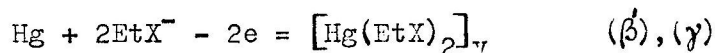
Równanie Nernsta przybiera więc postać:

$$\text{III}_E = -0,315 - 0,0295 \lg [\text{EtX}^-]$$

Dla przypadku procesu β przyjmiemy zgodnie z [9] reakcję:



o potencjale adsorpcyjnym E_{r}^A wynoszącym -265 mV. Potencjał ten jest dokładnie równy potencjałowi normalnemu reakcji:

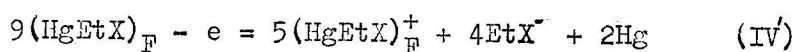


prowadzącej do powstawania fazy objętościowej (makroskopo-
 wej) związku $[\text{Hg}(\text{EtX})_2]_{\text{v}}$. Ze względu jednak na krótki
 czas prowadzenia procesu, ograniczony stosowaną meto-
 dyką pomiarową wydaje się celowe uznanie, iż procesowi β
 odpowiada reakcja (β) . Jak wynika z tabeli, adsorpcyjny
 proces polarograficzny β utożsamiany jest z woltampero-
 metryczną reakcją IV (na rysunku 2 punkty pomiarowe reak-
 cji IV oznaczono zaczernionymi kółkami). Z wykresu widać,
 że charakter zależności potencjału od stężenia etyloksan-
 togenianu w roztworze dla procesu IV ulega zmianie w miej-
 scu, gdzie kończy się proces II określony w pracy [9] ja-
 ko reorientacja zaadsorbowanych jonów ksantogenianowych.
 Jednocześnie przy stężeniu KEtX odpowiadającym punktowi
 przecięcia się linii reakcji II i IV rtęć zaczyna floto-
 wać. Zgodność jest zaskakująca. Wydaje się, że początko-
 wa, odpowiadająca niższym stężeniom KEtX w roztworze,
 część krzywej IV opisuje inny proces, niż przedstawiony
 równaniem (β) . Oznaczmy go symbolem IV' . Istniejące w li-
 teraturze opis stabilności makroskopowych faz ksanto-
 genianów metali [22] podają, że czarny osad HgEtX jest
 nietrwały i rozpada się drogą dysproporcjonacji na meta-
 liczną rtęć i wyższy ksantogenian rtęci. Ponieważ jednak
 zmiana swobodnej entalpii reakcji

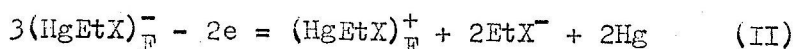


wynosząca + 1,44 kcal jest większa od zera, wydaje się,
 że rozpad ten zachodzi na nieco bardziej złożonej drodze,
 albo też, że użyte potencjały termodynamiczne tworzenia ob-
 liczone z danych Szeki [22] i Kakowskiego [19] nie są zbyt
 dokładne. Tak czy owak, jeśli osad ksantogenianu rtęcio-
 wego wykazuje skłonność do dysproporcjonowania, to powierz-
 chniowy związek $(\text{HgEtX})_{\text{f}}$, chociaż jest stabilizowany si-
 łami adsorpcyjnymi wiążącymi go z powierzchnią elektrody,

również powinien w pewnych warunkach ulegać rozpadowi. Jak wynika z pracy [23], przyjęcie przez związek $(\text{HgEtX})_{\text{F}}$ ładunku ujemnego stabilizuje jeszcze bardziej ten układ. W związku z powyższym, a także faktem, iż w roztworach o bardzo niskich stężeniach ksantogenianu potasu i krótkich czasach trwania doświadczeń ilość zaadsorbowanych jonów nie wystarcza do całkowitego pokrycia powierzchni elektrody, można postawić hipotezę o rozpadzie powierzchniowych związków adsorpcyjnych $(\text{HgEtX})_{\text{F}}$ oraz $(\text{HgEtX})_{\text{F}}^{-}$ w roztworach rozcieńczonych z utworzeniem się częściowo zdysocjowanego wyższego ksantogenianu rtęci: $(\text{HgEtX})_{\text{F}}^{+}$ według reakcji:



oraz



Potencjały adsorpcyjne tych reakcji mają wysokie wartości dodatnie i dlatego reakcje te mogą zachodzić jedynie w rozcieńczonych roztworach. Przy wyższych stężeniach KEtX tworzy się związek $[\text{Hg}(\text{EtX})_2]_{\text{F}}$. Równania równowag dla procesów IV' i II przedstawiają się następująco:

$$\text{IV}'_{\text{E}} = \text{IV}'_{\text{E}_{\text{r}}}^{\text{A}} + 0,236 \lg [\text{EtX}^{-}]$$

i

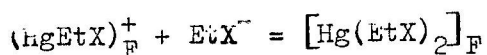
$$\text{II}_{\text{E}} = \text{II}_{\text{E}_{\text{r}}}^{\text{A}} + 0,0591 \lg [\text{EtX}^{-}]$$

przy czym:

$$\text{IV}'_{\text{E}_{\text{r}}}^{\text{A}} = + 0,885 \text{ V} \quad \text{II}_{\text{E}_{\text{r}}}^{\text{A}} = + 0,282 \text{ V}$$

Oczywiście powyższe wartości wyznaczone są z małą dokładnością.

Elektrochemiczne reakcje (IV') i (II) poprzedzają prawdopodobnie następujący proces chemiczny: łączenia przeciwnie naładowanego powierzchniowego kompleksu $(\text{HgEtX})_F^+$ z jonem EtX^- :



przy czym reakcja ta nie zachodzi do całkowitej neutralizacji dodatnio naładowanej powierzchni rtęci i flotacja nie zachodzi. Dopiero przy nieco wyższych stężeniach KETX gdy reakcje (IV') i (II) już nie zachodzą, natomiast przebiega reakcja (β), prowadząca do pokrycia powierzchni obojętym związkem $[\text{Hg}(\text{EtX})_2]_F$, proces flotacji rtęci może zachodzić bez przeszkód.

Przy przedstawionej wyżej interpretacji zarówno proces II jak i IV' można by określać jako reorientacyjne.

Na rysunku 2 zaznaczono odpowiednimi formułami chemicznymi przypuszczalne obszary stabilności faz adsorpcyjnych. W roztworach rozcieńczonych o stężeniach KETX niższych od około $2 \cdot 10^{-5}$ mola/l określenie obszarów stabilności nie jest jednoznaczne. Trudno ocenić, czy w warunkach pomiarowych w tym przypadku ustalają się równowagi adsorpcyjno-desorpcyjne.

Autorzy zdają sobie sprawę z faktu, że zamieszczone w niniejszej pracy rozważania mają charakter hipotez przyjętych dla wytłumaczenia danych eksperymentalnych, a nie twierdzeń ostatecznych. Przyczynia się do tego również brak pełnych danych doświadczalnych. Przytoczone jednak analiza pokazuje, że nie można w sposób bezpośredni korzystać z danych termodynamicznych dla faz makroskopowych przy określaniu warunków przebiegu flotacji, gdy nie ma pewno-

ści, że w wyniku oddziaływania kolektora z powierzchnią flotowanego ziarna powstaje wyłącznie hydrofobowa faza o znanej swobodnej entalpii tworzenia.

LITERATURA

1. Langmuir I., Gen. Elec. Rev., 24, 1025 (1921), Trans. Faraday Soc., 15, 1 (1920).
2. Taggart A.F., Gaudin A.M., Trans. AIMME, 68, 479 (1923).
3. Plaksin I.N., Safeev R.S., Bull. Inst. Min. Met., 72, 715 (1963).
4. Plaksin I.N., Safeev R.S., DAN SSSR, 128, 777 (1957).
5. Plaksin I.N., Proc. Int. Congr. Surface Activ. 2nd, 3, 355 (1957).
6. Gaudin A.M., Schuhmann R., J. Phys. Chem., 40, 257 (1936).
7. Schuhmann R., Praca doktorska, Montana School of Mines (1935).
8. Woods R., J. Phys. Chem., 75, 354 (1971).
9. Pomianowski A., Praca habilitacyjna, Kraków, 1967.
10. Pomianowski A., Kowal A., Zesz. Nauk. UJ, Prace Chem. Nr 18 (1973).
11. Fuerstenau M.C., Kuhu M.C., Elgillani D.A., Trans AIME 241, 148 (1968).
12. Toperi D., Tolun R., Trans. Inst. Min. Metall. 78, C191 (1969).
13. Abramow A.A., Obogasc. rud, Nr 1-2, 66 (1970).
14. Abramow A.A., Obogasc. rud, Nr 3, 26 (1970).

15. Abramow A.A., Trudy naucno-tech. Konf. Inst. Mecha-
nabr posvjasc. 50-letiju Viel. Okt. Soc. Rev., 1, 279
(1968).
16. Abramow A.A., Braun V.I., i in. VIII Mezdunar. Kongr.
po obogasc. poleznych iskopaemych, t. 2, 409, Lenin-
grad 1969.
17. Hepel T., Praca doktorska, Uniwersytet Jagielloński,
1973.
18. Majima H., Can. Met. Quart. 8, 269 (1969).
19. Kakovskij I.A., Araskevic V.M., VIII Mezdunar. Kongr.
po obogasc. poleznych iskopaemych, t. 2, 300, Lenin-
grad, 1969.
20. Sicho V., Vys. skol. Chem.-technol. v Praze, 7 (1957).
21. Pomianowski A., Zesz. Nauk. UJ, Prace Chem., Nr 8, 87
(1963).
22. Seka Z.A., Kriss E.E., Raboty po chimii rastvorov i
kompl. soedinenij, AN USSR, Kiev 1959, s. 135.
23. Hepel T., w przygotowaniu.
24. Majima H., Takeda M., Trans. AIME, 241, 431 (1968).