

УДК 622.7:622.349.42; 544.723

Т.А. ОЛІЙНИК, д-р техн. наук
(Україна, Кривий Ріг, Державний ВНЗ "Криворізький національний університет")

СПЕЦИФІЧНА АДСОРБЦІЯ З ОРБІТАЛЬНИМ КОНТРОЛЕМ НА АПАТИТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Проблема та її зв'язок з науковими або практичними завданнями

На сьогодні виконано досить багато експериментальних і теоретичних досліджень водних розчинів гетерополярних неелектролітів [1, 2]. Вважається, що квантово-хімічними методами принципово можна розрахувати структуру і властивості будь-яких сольватаційних комплексів. Проте математичні труднощі і, як наслідок, великі витрати машинного часу вимушують спрощувати розрахункові схеми і використовувати різні модельні наближення. Внаслідок очевидних математичних труднощів достовірний квантово-хімічний і статистичний аналізи адсорбційних і сольватаційних взаємодій у даний час практично не здійснені. У флотаційних дослідженнях достатньо мати можливість напівкількісного або навіть якісного (але швидкого) прогнозування поверхневої активності речовини. У зв'язку з цим визначення кореляційних залежностей і модельних підходів, що встановлюють зв'язок між молекулярними властивостями речовини і її поверхневою активністю, залишається актуальною проблемою хімії поверхневих явищ у флотації.

Аналіз досліджень та публікацій

Відомо, що виграш в енергії утворення водневих зв'язків тим більший, чим більша відмінність у величинах електронної щільності атомів, які взаємодіють. У літературі подібна взаємодія отримала назву реакцій, контрольованих зарядами [3].

Як відомо, адсорбція з розчинів завжди супроводжується витісненням з поверхні молекул мінералу активних центрів. У рівноважному стані швидкості процесів адсорбції і десорбції стають однаковими, і з погляду термодинаміки систему можна описати сукупністю вільних енергій ряду "умовно незалежних" стадій. Наприклад, для випадку адсорбції з водних розчинів невеликих гетерополярних органічних молекул на гідрофільних поверхнях можна виділити такі елементарні стадії:

- видалення молекул реагенту з поверхні адсорбенту (тобто, десольватація частини поверхні, що відповідає посадковій площадці адсорбованої молекули);
- десольватація "реакційного центру" молекули адсорбату (тобто, десольватація атомів молекули, що безпосередньо беруть участь у реакції з поверхнею);
- утворення адсорбційного зв'язку між молекулою адсорбату і поверхнею адсорбенту.

Тоді експериментально вільна енергія адсорбції, що спостерігається, ($\Delta G_{експ}$) визначається співвідношенням адсорбційних і сольватаційних взаємодій:

$$\Delta G_{експ} = \Delta G_{12} - \Delta G_{13} - \Delta G_{23}, \quad (1)$$

де індексами 1, 2 і 3 позначені, відповідно, адсорбент, адсорбат і колектор; ΔG_{12} – вільна енергія Гіббса взаємодії між адсорбатом і Адсорбентом; ΔG_{13} і ΔG_{23} – енергії сольватації адсорбенту й адсорбату.

Якщо виконується умова $|\Delta G_{12}| > |\Delta G_{13} + \Delta G_{23}|$, то адсорбція даного адсорбату стає термодинамічно дозволеною. Для аналізу ситуацій, коли можливе виконання такої умови, зручно подати міжмолекулярні взаємодії у вигляді суми окремих складових, які мають ясну фізичну сутність. Поширена схема розділення повної енергії, наприклад, має вигляд [4]:

$$E_{int} = E_{es} + E_{ex} + E_{pol} + E_{ct} + E_{disp}, \quad (2)$$

де E_{es} – енергія електростатичної взаємодії; E_{ex} – енергія обмінного відштовхування заповнених електронних оболонок молекул; E_{pol} – поляризаційна енергія; E_{ct} – енергія взаємодії граничних орбіталей з перенесенням заряду; E_{disp} – енергія дисперсійної взаємодії.

Теоретичний розрахунок кожної складової цього рівняння вимагає знання складу і геометрії адсорбційного комплексу та його локального оточення як з боку адсорбенту, так і з боку колектору. Зрозуміло, що такі дослідження дуже трудомісткі. Проте, якщо визначити домінуючі члени рівняння (2) для ΔG_{12} , ΔG_{13} і ΔG_{23} , то можна виділити ті фізико-хімічні властивості адсорбату й адсорбенту, з якими повна енергія взаємодії корелювала б найкращим чином.

Величини ΔG_{12} , ΔG_{13} і ΔG_{23} у рівнянні 1 для гетерополярних сполук, що адсорбуються з водних розчинів на гідрофільних адсорбентах, можна апроксимувати енергіями водневих зв'язків [5]. Згідно з рівнянням 1, необхідною умовою для такої адсорбції є перевищення виграшу в енергії поверхневого водневого зв'язку в порівнянні з енергією водневих зв'язків "реакційних" центрів адсорбенту і частинок адсорбату.

Неемпіричні квантовохімічні розрахунки останніх років переконливо показали, що основний внесок в енергію не дуже сильних водневих зв'язків дають електростатичні сили взаємодії. Саме вони визначають відносну стійкість і рівноважну конфігурацію комплексів. Встановлено, наприклад, що для багатьох молекулярних комплексів з водневим зв'язком енергія електростатичної складової на відстанях понад $\sim 0,3$ нм практично повністю співпадає з величиною загальної енергії взаємодії. Взаємна поляризація і перенесення заряду (тобто E_{pol} і E_{ct} у рівнянні 2) вносять порівняно невеликий внесок в енергію і відіграють помітну роль тільки в таких ефектах, як зростання дипольного моменту комплексу.

У теорії ВМО (вищих молекулярних орбіталей) величина E_{es} фактично є енергією класичної електростатичної взаємодії незбурених молекул, яку розраховують як кулонівську взаємодію дискретного набору точкових зарядів або диполів.

У даний час загальноприйнято вважати, що опис водневого зв'язку в рамках методу МО (молекулярних орбіталей) є найбільш відповідним наближенням. Згідно з квантовохімічним розрахунком, граничні орбіталі молекули води подані $O2p(n)$ - та σ_{OH}^* - орбіталями [6]. На нашу думку, унікальність водневого зв'язку обумовлена властивостями цих граничних орбіталей. Як відомо, дві $O2p(n)$ -орбіталі атома кисню утворюють зі зв'язками O–H приблизно тетраедричну структуру. Головна вісь симетрії нижчої вільної σ_{OH}^* - орбіталі співпадає з напрямом O–H зв'язку і тому просторово співпадає з положенням атома водню. Внаслідок цього, взаємодія граничних орбіталей двох молекул води буде найбільш ефективною (тобто буде досягнуто найбільший вииграш в енергії), якщо молекули набудуть чітку конфігурацію. Ступінь перекриття $O2p(n)$ - та σ_{OH}^* - орбіталей двох молекул води буде найбільшим, якщо їх атоми кисню й атом водню розташуються на одній прямій: O–H–O. Оскільки енергії граничних орбіталей молекули води відрізняються майже на 8 eV [7], то вииграш в енергії їх обмінної взаємодії можна описати через величини електронної щільності на реагуючих атомах. Через відмінність в електровід'ємностях атомів кисню і водню вони мають різні знаки заряду, внаслідок чого кулонівська взаємодія між ними має характер притягання. Отже, взаємодії атомів кисню і водню при утворенні водневого зв'язку одночасно сприяють як електростатична, так і ковалентна складові повної енергії взаємодії.

Слід зробити висновок, що утворення водневого зв'язку між молекулами води можна розглядати як реакцію із зарядовим контролем. Тому кращим параметром кореляції повної енергії взаємодії з електронною будовою молекул води повинна бути величина електронної щільності на взаємодіючих атомах. У літературі неодноразово розглядалися подібні кореляції. Наприклад, автори [8] встановили, що довжини водневих зв'язків $X-H\cdots Y$ (де $X = NH_2, OH, F$ і $Y = NH_3, H_2O, HF$) є, перш за все, функціями ступеня позитивного заряду на атомі водню. Однак при досягненні рівноважних міжмолекулярних відстаней зростає роль неподілених електронних пар: ступінь їх локалізації стає визначальним чинником для повної енергії зв'язку, а також визначає перерозподіли зарядів в молекулярному комплексі [9].

Постановка завдання

На нашу думку, сольватація гетерополярних органічних молекул у водних розчинах також може бути описана як реакція із зарядовим контролем. З метою спрощення теоретичного опису нами розглянуто модель сольватаційного комплексу в припущенні адитивності енергії взаємодії розчиненої молекули з електричним полем мінералу.

Мета цих досліджень – виявити закономірності адсорбції органічних речовин (які виконують функції колекторів) на апатиті, за рахунок вивчення їх поверхневих властивостей, визначити зв'язок селекції флотації й адсорбції та довести, що модель адсорбційних взаємодій на мінеральних поверхнях відноситься до механізмів, що відбуваються за зарядовим контролем.

Викладення матеріалу та результати

Розчинність речовини визначається співвідношенням сил міжмолекулярних взаємодій у чистій фазі речовини і в його розчині:

$$\Delta G_p = \Delta G_{\text{сольв}} - \Delta G_{\text{ОВ}} - \Delta G_{\text{пол}}, \quad (3)$$

де ΔG_p – зміна енергії Гиббсу при розчиненні одного моля речовини; $\Delta G_{\text{сольв}}$ – енергія сольватаційного комплексу; $\Delta G_{\text{ОВ}}$ – енергія міжмолекулярних зв'язків у чистій фазі речовини; $\Delta G_{\text{пол}}$ – енергія утворення порожнини в розчиннику.

Для фазового переходу молекули з газу в розчин величиною $\Delta G_{\text{ОВ}}$ можна знехтувати, оскільки міжмолекулярні відстані в газі у нормальних умовах значно більші, ніж у рідині, тобто $|\Delta G_{\text{ОВ}}| \ll |G_{\text{сольв}}|$.

Подамо енергію сольватації у вигляді суми двох складових:

$$\Delta G_{\text{сольв}} = \Delta G_{\text{ел}} + \Delta G^*, \quad (4)$$

де $\Delta G_{\text{ел}}$ – гідрофільна складова, обумовлена електростатичною взаємодією гетерополярних атомів; ΔG^* – частина енергії сольватації, обумовлена гідрофобними силами і дисперсійною взаємодією.

Очевидно, що $\Delta G_{\text{ел}}$ визначається величинами і геометрією розподілу зарядів молекули та її сольватної оболонки. Величина ΔG^* визначається, як мінімум, розмірами гідрофобної частини молекули і не залежить від величин зарядів атомів сольватного комплексу.

Для визначення величини $\Delta G_{\text{сольв}}$ необхідно знати енергії розчинення й утворення порожнини в об'ємі мінералу. Енергію розчинення можна визначити на підставі даних про рівноважні концентрації речовини у розчині (C_p) і газовій фазі (C_2) (за умови $C_p \rightarrow 0$) [2]:

$$\Delta G_p = -R T \ln C_p / C_2. \quad (5)$$

Із зіставлення величин ΔG_p випливає, що при фазовому переході "газ – розчин" розчинність кисневовмісних сполук, як правило, вище, ніж азотовмісних, та її величина симбатно збільшується зі зростанням числа полярних замісників у молекулі. У наближенні дискретної (мікроскопічної) моделі розчину гетерополярність молекули зручно описати за допомогою величин ефективних зарядів її атомів [1]. Ефективний заряд атома (Q_i) у даний час широко використовується

Флотация

у квантовій хімії і визначається як різниця між зарядом ядра атома та ефективним числом електронів, що належать йому.

Величини зарядів Q_i і геометрія їх розподілу визначають енергію електростатичної взаємодії розчиненої молекули з електростатичним полем, яке утворюється частинками розчину. Величина цієї енергії визначається інтегралом:

$$E = \int \rho(r) \cdot V(r) \cdot d\tau, \quad (6)$$

де $\rho(r)$ – щільність заряду молекули; $V(r)$ – потенціал електростатичного поля сольватаційного комплексу.

За умови адитивності взаємодії кожного атома розчиненої молекули з електростатичним полем розчинника щільність заряду молекули подамо у вигляді сукупності N ефективних зарядів Q_i її атомів та замінимо інтеграцію підсумовуванням:

$$E = \sum Q_i V_i(r_i), \quad (7)$$

де $V_i(r_i)$ – потенціал, що створюється всіма зарядами системи, виключаючи заряд Q_i .

Припустимо також, що $V_i(r_i)$ для однотипних за складом молекул можна описати за допомогою деякої питомої середньої величини V_{cp} :

$$V_i(r_i) = \alpha_i S V_{cp}, \quad (8)$$

де V_{cp} – середнє значення потенціалу, що припадає на одиницю поверхні розчиненої молекули; α_i – коефіцієнт погодження V_i і V_{cp} ; S – площа поверхні порожнини, яку зазвичай розраховують на підставі ефективного радіуса молекули, збільшеного на радіус молекули води.

Тоді рівняння (7) можна переписати у вигляді:

$$E = V_{cp} S \sum Q_i \alpha_i. \quad (9)$$

Енергія утворення порожнини в розчиннику за даними [10] може бути обчислена, як енергія мікроскопічного натягу на поверхні мінералу:

$$\Delta G_{пол} = \gamma_{мкр} S N_A, \quad (10)$$

де $\gamma_{мкр}$ – мікроскопічний поверхневий натяг, N_A – число Авогадро.

Об'єднавши рівняння (2)-(10) і розділивши вираз на площу поверхні порожнини, отримаємо:

$$\Delta G_p / S = V_{cp} \cdot \sum Q_i \alpha_i - N_A \cdot \gamma_{мкр} + \Delta G^* / S. \quad (11)$$

Результати зіставлення питомої енергії розчинення вивчених сполук з сумою ефективних зарядів атомів їх молекул подано на рис. 1 і 2.

Величини Q_i розраховували за допомогою ітеративного розширеного методу Хюккеля і MINDO/3. Обидва методи є напівемпіричними і відрізняються один від одного способом параметризації. Розраховані з їх допомогою Q_i відрізняються за абсолютною величиною, проте відносний порядок у величинах $\sum|Q_i|$ у РХМ і MINDO/3 для вивченого ряду органічних сполук досить добре співпадає (рис. 1, 2.). Найбільш істотна відмінність спостерігається для Q_i азотовмісних сполук, розрахованих методом MINDO/3 (точки в інтервалі $\sum|Q_i| = 0,5 \div 1$ на рис. 2).

Якщо не враховувати дані для цих сполук при визначенні коефіцієнтів лінійної регресії $\Delta G_p / S = a \sum|Q_i| + b$, то обидва методи приводять до однакової величини b ($\gamma_{\text{мкр}} - \Delta G^* / SN_A = 3 \cdot 10^{-23}$ Дж/Å²). Аналогічний результат можна отримати, якщо розглядати кореляції $\Delta G / S$ і $\sum|Q_i|$ окремо для різних класів сполук: азотовмісних і кисневовмісних (на рис. 2 не показано).

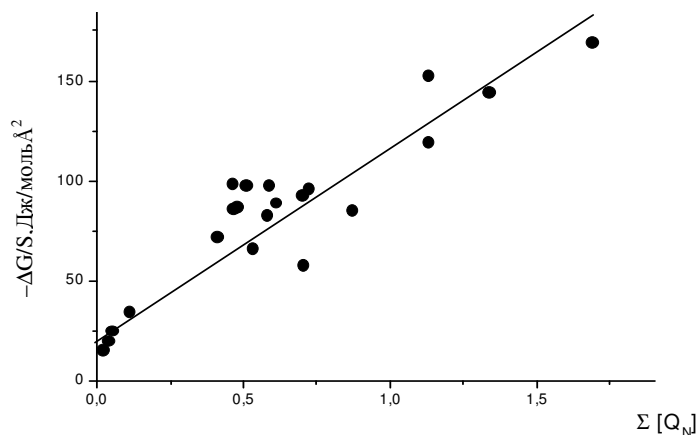


Рис. 1. Зіставлення питомої енергії розчинення органічних сполук із сумою ефективних зарядів атомів молекул, розрахованих ітеративним РХМ

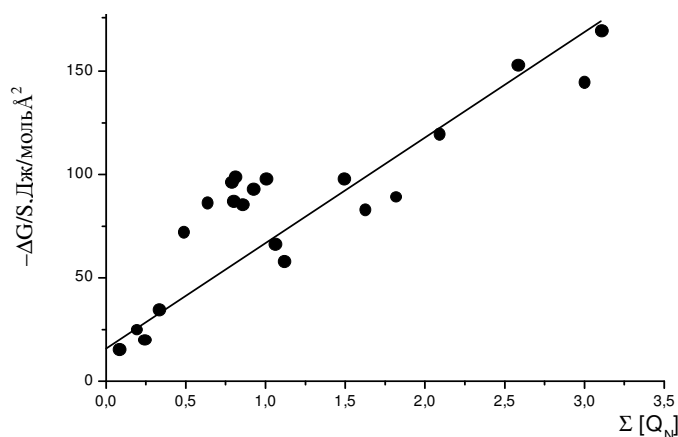


Рис.2. Зіставлення питомої енергії розчинення органічних сполук із сумою ефективних зарядів атомів молекул, розрахованих методом MINDO/3

На нашу думку, відмінність у кутових коефіцієнтах кореляцій $\Delta G_p / S$ і $\sum Q_i$ для атомів кисню й азоту може бути обумовлена неоднаковими значеннями коефіцієнтів погодження між V_i та $V_{сер}$. У літературі відомо ряд прикладів, які підтверджують цей висновок. Наприклад, домінуюча роль величин зарядів у міцності водневих зв'язків відзначалася авторами [1]. Було показано, що міжатомні відстані й енергії зв'язків Х–Н...У визначаються величиною заряду на атомі водню і характером розподілу електронної щільності на атомі акцептора. Оскільки атом кисню має дві неподілені пари електронів, а атом азоту – одну, то геометрія їх сольватних оболонок і, як наслідок, коефіцієнти α_i різні.

Величина $\Delta G^* / SN_A$ є енергією гідрофобного виштовхування і дисперсійного притягання, що припадають на одиницю поверхні розчиненої молекули. Знаки цих складових у ΔG^* протилежні, а тому можна припустити, що ΔG^* близька до нуля і тому $\gamma_{мікр} \leq 3 \cdot 10^{-23}$ Дж/А².

Згідно з моделлю зарядового контролю адсорбції гетерополярних органічних сполук на широкозонних гетерополярних адсорбентах [11], енергія адсорбції визначається стеричною доступністю атомів, що беруть участь в утворенні поверхневих водневих або координаційних зв'язків, і величинами їх ефективних зарядів. Оскільки поверхневі іони Са²⁺ характеризуються вищим ефективним зарядом, ніж атоми водню поверхневих РОН-груп апатиту, то слід припустити, що органічні основи повинні утворювати міцніші зв'язки не з РОН-групами, а з катіонами кальцію. Експериментальні дані свідчать про зворотну закономірність: іони кальцію апатиту не беруть участі в адсорбції органічних основ. Причини такої вибіркової адсорбції до цих пір залишаються незрозумілими.

З метою з'ясування можливості застосування до апатиту моделі зарядового контролю нами у цій роботі вивчено ізотерми адсорбції та визначено адсорбційні константи для ряду ароматичних амінів, спиртів, а також піридинів і хінолінів. Результати досліджень зіставлено з аналогічними даними для адсорбції органічних сполук на силікагелі й оксиді алюмінію, які моделюють поверхню кварцу та алюмосилікатів, присутніх у комплексних корінних титан-апатитових рудах України. Показано, що модель зарядового контролю адсорбції дозволяє пояснити всю сукупність відомих експериментальних даних.

При дослідженні адсорбції азотовмісних сполук у розчин додатково вводили 0,01М КН₂РО₄, а для азотовмісних сполук – 0,01М СаСl₂. Концентрації розчинів визначали спектрофотометрично і за їх зміною розраховували величини адсорбції. Відтворюваність адсорбційних вимірювань перевіряли шляхом паралельних експериментів. Було знайдено, що гранична відносна погрішність визначення величин адсорбції не перевищувала 12%, для адсорбційних констант рівняння ізотерми Ленгмюра ($B = \Gamma / (\Gamma_M - \Gamma)C$) – 26%, для вільної енергії адсорбції ($\Delta G = -RT \ln 55,6B$) – 3%. Найбільші можливі відносні стандартні відхилення для трьох паралельних вимірювань не перевищували 14,5% для величин адсорбції, 31,5% для адсорбційних констант і 3,5% для вільних енергій адсорбції.

Органічні сполуки перед експериментами піддавали додатковому очищенню, використовуючи перегонку або перекристалізацію. Оскільки органічні кис-

лоти й основи адсорбуються на апатиті за участю різних адсорбційних центрів, то загальна питома поверхня вивченого апатиту складає $\sim 11 \text{ м}^2/\text{г}$. Всі вимірювання виконано при температурі $18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Згідно з даними [12], фосфат-іони й іони кальцію на поверхні апатиту у водних розчинах не тільки гідратуються, але і вступають у кислотно-основні взаємодії. У результаті цього кількісно та якісно змінюються склад адсорбційних центрів апатиту і, відповідно, адсорбованість органічних сполук. Щоб порівняти адсорбованість в однакових умовах, ми досліджували їх адсорбцію у присутності відносно великих надлишків іонів Ca^{2+} і фосфат-іонів, які є потенціало визначальними для апатиту. Дослідження проводили при близьких рівноважних значеннях рН розчинів, що відповідають рН точки нульового заряду апатиту. У цьому випадку поверхня апатиту характеризується приблизно однаковим складом і постійними параметрами подвійного електричного шару [13].

У результаті проведених досліджень встановлено, що ізотерми адсорбції більшості вивчених сполук (аніліну, піридину, піколінів, хінолінів, фенолу, п-крезолу, резорцину, пірогалолу, пірокатехіну, α -нафтолу, бензойної, нітробензойної і саліцилової кислот) мають форму ленгмюрівських кривих і досить добре підкоряються лінійній залежності в координатах зворотної адсорбції $1/\Gamma$ від зворотної концентрації $1/c$. На підставі отриманих ізотерм адсорбції нами були розраховані адсорбційні константи й енергії адсорбції органічних сполук. При зіставленні знайдених адсорбційних констант органічних основ зі значеннями ефективних зарядів Q_N їх атомів азоту було знайдено симпатну кореляцію: чим більший ефективний заряд атома азоту, тим більша адсорбованість сполуки (рис. 3). Для порівняння на рис. 3 також наведено аналогічні літературні дані, взяті з [14], для силікагелю та α -оксиду алюмінію.

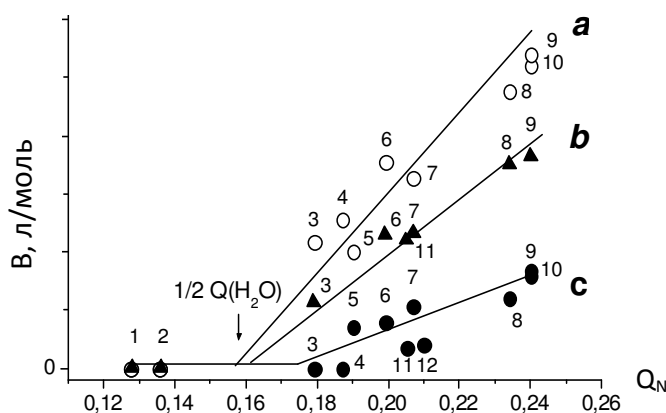


Рис. 3. Зіставлення адсорбційних констант ароматичних і гетероциклічних амінів для силікагелю (а), гідроксоapatиту кальцію (b) та α -оксиду алюмінію (с) з ефективними зарядами їх атомів азоту:

- 1 – бензамід; 2 – індол; 3 – 2-амінопіридин; 4 – α -нафтиламін;
5 – дифеніламін; 6 – м-толуїдин; 7 – анілін; 8 – піридин; 9 – α -піколін;
10 – γ -піколін; 11 – хінолін; 12 – 2,8-диметилхінолін

Спостережувана симбатна залежність між адсорбційними константами та Q_N добре узгоджується з моделлю зарядового контролю адсорбції й гідратації гетерополярних органічних сполук, згідно з якою енергія міжмолекулярної взаємодії прямо пропорційна величинам ефективних зарядів взаємодіючих атомів.

Для водних розчинів розчинник описаний двома ефективними зарядами Q_3 та Q_3^* , що відповідають зарядам атомів кисню і водню.

Коефіцієнт селективності адсорбенту (α) в цьому випадку також залежить від співвідношення ефективних зарядів атомів сполук, що розділяються, та його адсорбційних центрів [11, 15, 18]. Чим більший ефективний заряд у атомів адсорбційних центрів адсорбенту, тим краща селективність флотаційного розділення.

Розглянемо адсорбцію молекул на поверхні апатиту.

Відповідно до моделі зарядового контролю, відмінність в адсорбційних властивостях апатиту (А), силікагелю й оксиду алюмінію можна пояснити відмінністю ефективних зарядів атомів водню їх поверхневих ОН-груп, які є адсорбційними центрами для азотовмісних молекул. Згідно з даними рис. 3, слід зробити висновок, що ефективні заряди поверхневих атомів водню в ОН-групах для даних адсорбентів змінюються в ряду: $Q_H(\text{SiO}_2) > Q_H(\text{A}) > Q_H(\text{Al}_2\text{O}_3)$.

При зіставленні значень електровід'ємностей атомів Р, Si та Al слід було б чекати, що в $\equiv \text{РОН}$ групах ефективний заряд на атомі водню повинен бути вищий, ніж у $\equiv \text{SiOH}$ та $= \text{AlOH}$ групах [16]. Справа у тому, що більш електронегативний атом фосфору повинен у більшій мірі відтягувати на себе електронну щільність із сусідніх атомів, ніж в аналогічних сполуках атоми кремнію або алюмінію. Мабуть, порушення даної залежності обумовлене впливом негативного заряду аніона H_2PO_4^- , оскільки $\equiv \text{РОН}$ групи на поверхні апатиту подані переважно цими іонами. Для перевірки цього припущення нами було проведено квантово-хімічне моделювання молекули H_3PO_4 та аніона H_2PO_4^- . Результати розрахунків методом MNDO показали, що у порівнянні з молекулою кислоти надмірний негативний заряд в аніоні зменшує величини ефективних зарядів атомів водню у групах $\equiv \text{РОН}$ с + 0,246 до + 0,182 од. зар.е.

Цікаво відзначити, що запропонована модель специфічної адсорбції та гідратації гетерополярних молекул дозволяє пояснити, чому в адсорбції на апатиті беруть участь його поверхневі ОН-групи, а не іони кальцію. Очевидно, що ефективний заряд атомів кальцію апатиту вищий, ніж у атомів водню в ОН-групах. У наближенні моделі зарядового контролю це означає, що іони кальцію повинні досить сильно взаємодіяти з електронегативними атомами як молекул води, так і органічних сполук. Оскільки ефективний заряд атомів кисню в молекулах води більший, ніж у атомів азоту вивчених нами ароматичних амінів, то слід зробити висновок, що молекули азотовмісних органічних основ не можуть витіснити молекули води з оболонок гідратів іонів кальцію і, відповідно, не адсорбуються. При цьому слід враховувати, що взаємодія іонів кальцію з молекулами води має переважно електростатичний характер, і тому у взаємодії беруть

участь одночасно дві $O2p(n)$ -орбітали атома кисню молекул води [17]. Навпаки, при утворенні водневих зв'язків з ОН-групами адсорбенту у взаємодії бере участь переважно одна $O2p(n)$ -орбіталь атома кисню [12]. Оскільки заряд на атомі азоту більший за абсолютним значенням, ніж половина величини заряду атома кисню в молекулі води, то азотовмісні молекули можуть конкурувати з молекулами води і вибірково адсорбуватися на гідроксильних групах апатиту. Ці висновки добре пояснюють сукупність експериментальних даних і зроблений нами висновок, що азотовмісні органічні сполуки адсорбуються на апатиті переважно унаслідок утворення водневих зв'язків з $\equiv \text{РОН}$ групами.

Згідно з розглянутим вище модельним уявленням, слід чекати, що адсорбція на апатиті киснево-вмісних сполук повинна проходити переважно за участю його поверхневих іонів кальцію. Це припущення добре підтверджується результатами досліджень адсорбції ароматичних спиртів і кислот залежно від рН і надлишків у розчинах іонів Ca^{2+} та H_2PO_4^- . Встановлено, що у присутності надлишку дигідрофосфат-іонів адсорбція як аніонів карбонових кислот, так і молекул ароматичних спиртів зменшується та зі зростанням рН наближається до нуля. В 0,01 М розчинах CaCl_2 надлишок іонів кальцію зміщує точку нульового заряду апатиту до 6,0 та обумовлює надмірний позитивний заряд поверхні апатиту в широкому інтервалі значень рН. Тому можна вважати, що розраховані адсорбційні константи для ізотерм адсорбції органічних сполук у присутності 0,01 М CaCl_2 характеризують взаємодію вивчених сполук переважно з іонами кальцію апатиту.

Ароматичні спирти і кислоти, згідно з моделлю зарядового контролю, відносяться до третьої групи адсорбатів, для яких виконується умова: $|Q_O(\text{РОН})| < |Q_O(\text{H}_2\text{O})|$, але $Q_H(\text{РОН}) > Q_H(\text{H}_2\text{O})$ [18]. Такі сполуки у водних розчинах утворюють міцніші водневі зв'язки тільки у випадку участі у цих зв'язках атомів водню їх ОН-груп і не можуть адсорбуватися за допомогою своїх атомів кисню (такій взаємодії перешкоджає надлишок молекул води). Слід також відзначити, що величина Q_H у молекулах ароматичних спиртів більша $Q_H(\text{H}_2\text{O})$ лише на $\sim 0,01e$. Цим пояснюється низька поверхнева активність цих сполук на гідратованих оксидних адсорбентах (наприклад, під час адсорбції на силікагелі фенолу або пірокатехіну $\Delta G_{\text{адс}}$ не перевищує 17 кДж/моль). У випадку адсорбції на апатиті, наприклад, пірокатехіну або пірогалолу величини адсорбційних констант досягають 200 л/моль, що відповідає 22,7 кДж/моль. Щоб пояснити можливість адсорбції фенолів на апатиті з такими великими енергіями адсорбції, слід припустити, що ці сполуки адсорбуються в іонній формі. Мабуть, при утворенні внутрішньосферних комплексів з катіонами кальцію молекули ароматичних спиртів піддаються дисоціації. Підтвердженням даної точки зору є дані спектроскопічних досліджень. Вище було знайдено, що смуги поглинання адсорбованої бензойної кислоти на апатиті випробовують сильний зсув у короткохвильову область. Якщо в електронному спектрі бензойної кислоти, адсорбованої на SiO_2 , спостерігаються дві смуги поглинання при 43320 та 36400 cm^{-1} , характерні для аніонів кислоти, то на поверхні апатиту смуги поглинання бен-

Збагачення корисних копалин, 2017. – Вип. 67(108)

зоат-аніона розташовані при 44400 і 38000 см^{-1} . Таку сильну зміну енергій вертикальних електронних переходів можна пояснити поляризуючим впливом катіонів кальцію поверхні апатиту, здатних утворювати з карбоксильними групами відносно міцні іонні зв'язки.

Додатковим доказом адсорбції кисневомісних сполук на апатиті в іонній формі є лінійна кореляція енергії адсорбції з рК їх молекул, що подана на рис. 4.

На нашу думку, таку кореляцію $\Delta G(\text{pK})$ можна пояснити, якщо подати енергію адсорбції як результат двох процесів: іонізації молекул адсорбату та їх подальшої адсорбції:

$$\Delta G_{\text{адс}} = \Delta G_{\text{дійсна}} - \Delta G_{\text{іоніз}}, \quad (12)$$

де $\Delta G_{\text{дійсна}}$ – "дійсна" енергія адсорбції частинок адсорбату, що визначена сукупністю міжмолекулярних взаємодій з адсорбентом.

У цьому випадку енергія адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}$), що експериментально спостерігається, тим менша, чим більші витрати енергії на депротонізацію молекул фенолів.

Отже, проведені дослідження дозволяють зробити висновок, що адсорбція гетерополярних органічних сполук на апатиті добре описується моделлю зарядового контролю адсорбції. Вперше вдалося пояснити як причини вибірковості адсорбції органічних сполук, так і причини адсорбції азото- і кисневомісних сполук на різних адсорбційних центрах апатиту.

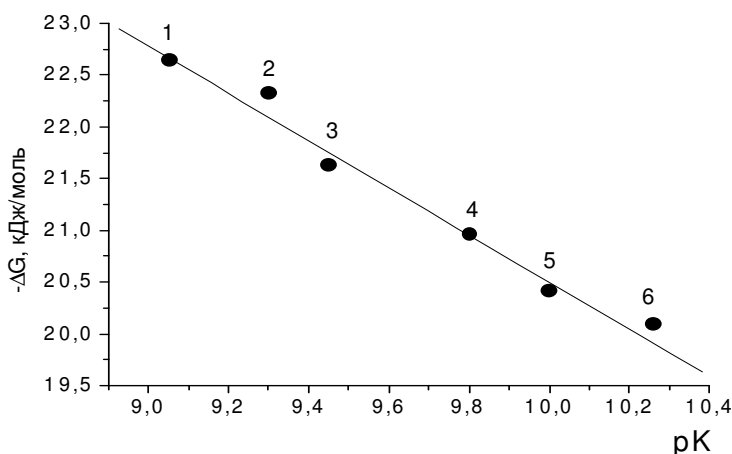


Рис. 4. Зіставлення вільної енергії адсорбції з рК органічних сполук:

1 – пірогалол; 2 – резорцин; 3 – пірокатехін;
4 – α -нафтол; 5 – фенол; 6 – п-крезол

Висновки та напрямки подальших досліджень

Отже, кореляція між $\Delta G_p / S$ і $\sum Q_i$ дозволяє оцінити енергію сольватації на підставі експериментальних даних про коефіцієнт розподілу речовини між розчином і газовою фазою та величин ефективних зарядів його атомів.

Розглянуті вище експериментальні й теоретичні дані дозволяють зробити висновок, що процеси сольватації гетерополярних органічних молекул у водних розчинах, як і утворення водневих зв'язків між молекулами води, можуть бути описані як реакції із зарядовим контролем. Необхідною умовою таких реакцій є чимала відмінність в енергіях орбіталей, що перекриваються.

Запропонована модель адсорбції дозволяє пояснити всю сукупність експериментальних даних і може бути використана для прогнозування поверхневих властивостей апатиту і вибору реагентного режиму флотації. При цьому селективність флотації апатиту, вибірковість адсорбції на ньому органічних сполук і адсорбційні властивості мінералу, поверхнева активність якого визначаються стеричною доступністю атомів, що беруть участь в утворенні водневих або координаційних зв'язків, характеризуються відмінністю у величинах ефективних зарядів атомів реагентів, молекул води та адсорбційних центрів поверхонь апатиту і непостійністю їх кількостей на мінеральній поверхні.

Список літератури

1. Николенко Н.В. Исследование адсорбции органических соединений на основании изучения материального баланса // Коллоидный журнал. – 2001. – Т.63, № 4. – С. 486-489.
2. Breeuwsma A., Lyklema J. Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite // J. Colloid and Interface Sci. – 1973 – Vol.43, № 2. – P. 437-448.
3. Нечаев Е.А., Голованова Т.В. Специфическая адсорбция и строение двойного электрического слоя на окиси алюминия // Коллоидный журнал. – 1974. – Т.36, №5. – С. 889-894.
4. Morokuma K., Kitaura K. Energy decomposition analysis of molecular interactions. In: Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials/Ed. by P.Politzer, D.G.Truhlar. – N.Y.: Plenum Press, 1981. – P. 215-242.
5. Николенко Н.В. Адсорбция ионов Au(I,III) из хлоридных растворов и гетероадагуляция дисперсного золота на неорганических адсорбентах: Автореф. дисс ... канд. хим. наук: 02.00.11. – М., 1987. – 15 с.
6. Jorgensen W.L., Salem L. The organic chemist's book of orbitals. – N.Y.: Academic press, 1973. – 305 p.
7. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Расчеты эффектов сольватации // Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник / Под. ред. Я.М.Колотыркина. – М.: Химия, 1983. – С.148-179.
8. Kollman P., Allen L.C. The nature of the hydrogen bond. Dimers involving electronegative atoms of the first row // J. Amer. Chem. Soc. – 1971. – Vol.93. – P. 4991-4999.
9. Duijneveldt-Rijdt J.G., Duijneveldt F.B. Perturbation calculations on the hydrogen bonds between some first-row atoms // J. Amer. Chem. Soc. – 1971. – Vol.93. – P. 5644-5653.
10. Нечаев Е.А., Кан Э.В. Адсорбция двухвалентных ионов на кремнеземе//Коллоидный журнал. – 1979. – Т.41, №1. – С. 71-76.
11. Николенко Н.В., Таран И. Б., Плаксиенко И.Л., Воробьев Н.К., Олейник Т.А. Адсорбция органических соединений из водных растворов на силикагеле и α -оксиде алюминия: Модель зарядового контроля // Коллоидный журнал. – 1999. –Т.61, № 4. – С. 525-529.
12. Олейник Т.А., Николенко Н.В. Поверхностные свойства апатита // Вісник Криворізького технічного університету. – Кривий Ріг: КТУ, 2007. – Вип. 19. – С. 53-59
13. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с англ. – К.: Наукова думка, 1998. – 297 с.
14. Tossell J.A. Self-consistent-field- $X\alpha$ study of one-electron energy levels in Fe_3O_4 // Phys-

ical Review B. – 1978. – Vol.17, № 2. – P. 484-487.

15. Николенко Н.В., Таран И. Б., Плаксиенко И.Л., Воробьев Н.К., Олейник Т.А. Адсорбция органических соединений из водных растворов на силикагеле и α -оксиде алюминия: Анализ взаимодействий граничных орбиталей // Вопросы химии и хим. технологии. – 1998. – № 1. – С. 15-17.

16. Тарасевич Ю.И. Физико-химические принципы создания новых материалов на основе силикатных дисперсных минералов // Теорет. и эксп. химия. – 1996. – Т.32, № 5. – С. 265-278.

17. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наукова думка, 1975. – 352 с.

18. Koutsoukos P.G., Mumme-Young S.A., Norde W., Lyklema J. Effect of the nature of the substrate on the adsorption of human plasma albumin // Colloids. And Surfaces. – 1982. – Vol.5, №2. – P. 93-104.

© Олійник Т.А., 2017

*Надійшла до редколегії 22.09.2017 р
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*