



УДК 543:541.138.3

Оценка термодинамических параметров процессов комплексообразования дибутилдитиофосфата и диизопропилдитиофосфата натрия с ионами железа (II)

Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С., Беккулина Ф.Ж.

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда

Поступила в редакцию 11.07.2011 г.

Аннотация

Проведены исследования комплексообразующей способности флотореагентов по отношению к иону железа (II). Определены константы устойчивости и термодинамические параметры комплексов диалкилдитиофосфатов натрия с ионами железа (II). На основании результатов термодинамических расчетов был проведен анализ данных по термодинамике комплексообразования, в основе которого лежит подход, описанный на представлениях Гэрни.

Ключевые слова: флотореагент, дибутилдитиофосфат натрия, диизопропилдитиофосфат натрия, константа устойчивости, термодинамические параметры

The researches complex formation abilities of flotoreagents in relation to an iron (II) ion are carried out. Constants stability and thermodynamic parametres of complexes sodium dialkyldithiophosphate with iron (II) ions are defined. On the basis of results of thermodynamic calculations the analysis of data on thermodynamics complex formation in which basis the approach described on representations Gerny lays has been carried out.

Keywords: flotoreagent, sodium dibuthyldithiophosphate, sodium diizopropyldithiophosphate, stability constants, thermodynamic characteristics

Введение

Данная статья является продолжением работы [1], в которой потенциометрическим методом были исследованы физико-химические параметры процессов адсорбции дибутилдитиофосфатов щелочных металлов и аммония на границе твердое тело-жидкость, на примере пирита.

В последнее время внимание ведущих ученых в области координационной химии и технологов обогащательной отрасли сосредоточено на вопросах касающихся оценки структуры, физико-химических свойств собирателей и их влияния на комплексообразующую способность [2]. Однако работ посвященных анализу термодинамических функций процессов связывания ионов металлов различными флотореагентами в литературе практически не встречается. Поэтому весьма актуальным является определение термодинамических характеристик процессов

образования комплексов экономически и стратегически важных металлов с серосодержащими собирателями.

Теоретическая часть

Комплексные соединения ионов металлов с собирателями в последнее время стали объектами интенсивных исследований [3]. Ранее было описано комплексообразование Fe^{2+} с N-(карбоксиметил)-аспарагиновой и иминодиянтарной кислотами [4]. А так же было исследовано влияние поверхностно-активных веществ на адсорбцию комплекса Fe (III) с морином [5-7]. В [8] изучены комплексы ионов Fe (II) кверцетином, морином и их сульфоновыми производными. Показано, что в кислой среде (рН 2) комплексы сульфоновых производных с ионами Fe (II) выпадают в осадок из водных растворов. Кверцетин и морин с ионами Fe (II) образуют комплексы в твердом состоянии при рН 5-6. В литературе сведения о комплексообразовании железа (II) с фосфоросодержащими собирателями немногочисленны.

Эксперимент

рН-метрические измерения проводили на рН-метре марки рН МЕТЕР-рН 410 с помощью стеклянного электрода марки ЭСК -10601/7. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М1, потенциал которого уточнялся относительно хингидронного электрода ($E_{х.с.э.} = 0,210$ В). В данном случае использовалась цепь без переноса. Исходный раствор сульфата железа обычно готовили из точной навески соли. Растворы дибутилдитиофосфата натрия (74,3%) и диизопроилдитиофосфата натрия (52,65%) готовили путем разбавления концентрированных растворов. Все стандартные растворы содержали фоновый электролит $NaNO_3$ (0,075-0,75 М). Перемешивание растворов осуществлялось с помощью ротора магнитной мешалки. Для проведения опытов с заданным интервалом температур был использован термостат марки УТУ-2/77 [9].

Свободную концентрацию лигандов $p [A] = - \lg [A]$, предварительные константы образования комплексов (k_n) рассчитывались по методу Бьеррума, с учетом фактора рассеяния x по уравнению [10]

$$k_n = \frac{N - n + 1}{n} k x^{N+1-2n}$$

Далее в зависимости от количества лигандов и заряда иона определяли общие константы образования (K_n).

Термодинамические параметры рассчитывались на основании температурной зависимости констант устойчивости комплексов по уравнениям Улиха, Гиббса, Гиббса-Гельмгольца [10].

Обсуждение результатов

В данной работе были получены результаты касающиеся констант устойчивости комплексов серосодержащих собирателей с ионами железа (II) в интервале температур 298-318 К и ионных сил 0-0,75 М (рис. 1, 2).

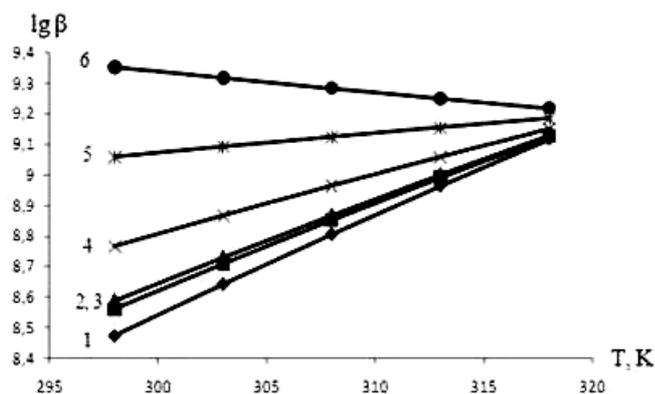


Рис. 1. Зависимость констант стабильности комплексов ионов Fe^{2+} с дибутилдитиофосфатом натрия от температуры и ионной силы: $[\text{NaNO}_3] = 0$ (1); 0.075 (2); 0.1 (3); 0.25 (4); 0.5 (5) и 0.75 М (6)

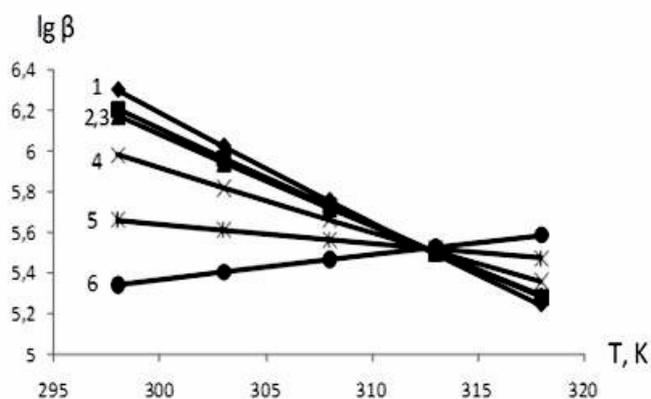


Рис. 2. Зависимость констант стабильности от температуры и ионной силы комплексов ионов Fe^{2+} с диизопротилдитиофосфатом натрия: $[\text{NaNO}_3] = 0$ (1); 0.075 (2); 0.1 (3); 0.25 (4); 0.5 (5) и 0.75 М (6)

Из данных, представленных на рис. 1 следует, что с возрастанием ионной силы константы равновесия процессов комплексообразования повышаются. Это показывает, что нитрат-ионы достраивают гидратную оболочку комплекса стабилизируя ион металла комплексообразователя. При увеличении температуры так же наблюдается повышение констант устойчивости комплексов при ионной силе 0-0,5 М. Это показывает, что для образования комплекса необходимо дополнительное количество энергии для формирования более устойчивого соединения, которое восполняется за счет прироста энтропии. В то же время при ионной силе 0,75 наблюдается понижение констант устойчивости, следовательно, имеет место процесс дегидратации комплекса, в котором молекулы растворителя играют роль стабилизатора. На рис. 2 показано, что с повышением ионной силы в интервале температур 298-308 К уменьшается константа устойчивости комплексов. Это свидетельствует о том, что нитрат ионы участвуют в образовании комплексов и связываются непосредственно с ионом металла.

Как известно [10] константа устойчивости комплексов – это лишь критерий направления процесса, а воздействия энергетических и структурных особенностей комплексов в растворе не учитывается. В связи с этим были проведены расчеты термодинамических параметров (табл. 1, 2).

Таблица 1. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системе Fe^{2+} - дибутилдитиофосфат натрия.

I	$-\Delta_r H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{303}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{313}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^{\circ}$, кДж/моль
0	-57.16	-58.37	-59.58	-60.79	-62.01
0.075	-50.26	-51.32	-52.39	-53.45	-54.52
0.1	-47.95	-48.97	-49.99	-51.01	-52.02
0.25	-34.15	-34.87	-35.60	-36.32	-37.05
0.5	-11.14	-11.38	-11.62	-11.85	-12.09
0.75	11.86	12.11	12.36	12.62	12.87
I	$-\Delta_r S_{298}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{303}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{308}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{313}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{318}^{\circ}$, Дж/(моль·К)
0	-354.04	-354.98	-355.96	-356.97	-358
0.075	-332.56	-333.39	-334.25	-335.13	-336.04
0.1	-325.40	-326.19	-327.01	-327.86	-328.73
0.25	-282.44	-283.01	-283.59	-284.19	-284.81
0.5	-210.85	-211.03	-211.22	-211.42	-211.62
0.75	-139.26	-139.06	-138.86	-138.65	-138.43

Из данных табл. 1 по изменению энтальпии реакции образования комплексов железа с дибутилдитиофосфатом натрия видно, что данный процесс протекает с поглощением тепла, которое уменьшается при увеличении ионной силы раствора, и является следствием разрушения структуры растворителя [11,12]. На основании данных по изменению величины энтропии выявлено, что формирование более прочного комплекса связано с упорядочиванием структуры воды второй гидратной оболочки. Комплексы железа (II) стабилизированы нитрат – ионами, которые структурируют молекулы воды и способствуют упрочнению связей металл-лиганд.

Таблица 2. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системе Fe^{2+} - диизопропилдитиофосфат натрия

I	$-\Delta_r H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{303}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{313}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^{\circ}$, кДж/моль
0	210.28	151.79	93.29	34.80	-23.69
0.075	184.39	133.10	81.81	30.51	-20.78
0.1	175.76	126.87	77.98	29.09	-19.80
0.25	123.98	89.49	55.00	20.52	-13.97
0.5	37.67	27.19	16.71	6.23	-4.24
0.75	-48.64	-35.11	-21.58	-8.05	5.48
I	$-\Delta_r S_{298}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{303}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{308}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{313}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{318}^{\circ}$, Дж/(моль·К)
0	584.97	385.58	192.67	5.91	-174.96
0.075	499.92	325.08	155.92	-7.83	-166.44
0.1	471.57	304.92	143.67	-12.42	-163.60
0.25	301.47	183.92	70.18	-39.92	-146.56
0.5	17.979	-17.74	-52.29	-85.75	-118.15
0.75	-265.52	-219.40	-174.78	-131.58	-89.75

Как видно из данных по изменению энтальпии увеличение ионной силы в интервале $0 \div 0,75$ приводит к снижению количества выделяемого системой тепла, что является следствием упрочнения структуры растворителя за счет присутствия нитрат ионов. Это показывает, что комплекс стабилизирован растворителем или ионами фонового электролита. Увеличение энтальпии с температурой при ионных силах $0-0,5$ связано с образованием комплекса обладающего высокой стабильностью. С другой стороны, положительное влияние ионной силы обусловлено присутствием нитрат ионов во внешней гидратной сфере комплекса, при котором имеет место ослабление связей составляющих компонентов комплекса с молекулами растворителя. Как видно из данных приведенных в таблице 2 преобладающее влияние на устойчивость комплекса оказывает стерический фактор, который количественно может быть охарактеризован изменением энтропии или же энтропийного вклада в энергию Гиббса. Из данных таблицы видно, что для ионов железа (II) увеличение концентрации фонового электролита приводит к образованию более сложного комплекса образованного нитрат-ионами и диизопропилдитиофосфатом.

Термодинамические характеристики и их составляющие реакций комплексообразования с диалкилдитиофосфатами натрия, позволяют проверить применимость развиваемых представлений на более широком экспериментальном материале (табл. 3).

Таблица 3. Температурно-зависимые и температурно-независимые характеристики процессов взаимодействия ионов железа с аэрофлотами

L	$Fe^{2+} + 2L = FeL_2$				
	$-\Delta_r G_3^o$	$-\Delta_r H_3^o$	$-\Delta_r G_{H3}^o =$ $= -\Delta_r H_{H3}^o$	$-\Delta_r S_3^o$	A
	кДж/моль			Дж/моль·К	
$(C_4H_9O)_2PS_2Na$	133.73	47.42	-65.482	607.86	34510.9
$(i-C_3H_7O)_2PS_2Na$	-125.17	-44.38	181.04	-568.97	-32302.9

Анализ результатов показывает, что ион железа (II) с дибутилдитиофосфатом образует преимущественно комплексы с ковалентным характером связи металл – лиганд [13]. В то же время низкое по модулю значение температурно-независимого вклада в энергию Гиббса и более высокое температурно-зависимого позволяет предположить формирование координационных соединений электростатической природы, т.е. наиболее прочными являются связи металл-сера, тогда как донорно-акцепторное взаимодействие с другим атомом серы не приводит к существенным изменениям в прочности.

По уменьшению комплексообразующей способности лиганды располагаются следующим образом: дибутилдитиофосфат натрия, диизопропилдитиофосфат натрия. Диизопропилдитиофосфат натрия образует донорно-акцепторные комплексы с ионами железа, а дибутилдитиофосфат натрия комплексы с ионными связями. Максимальной способностью образованию электростатических комплексов имеет дибутилдитиофосфат натрия. Указанные выше эффекты можно объяснить с точки зрения принципа ЖМКО, согласно которому диизопропилдитиофосфат анион будет являться более жестким основанием по сравнению с дибутилдитиофосфат- анионом.

Поскольку комплексообразование является следующим этапом после адсорбции, ранее в работе [2] были приведены результаты потенциометрического изучения адсорбционного равновесия в системе пирит-диалкилдитиофосфат натрия.

Известно что, чем выше устойчивость комплексов, которые образует флотореагент с ионами металла кристаллической решетки в объеме раствора, тем больше прочность адсорбционных соединений на поверхности минерала [14]. Однако следует учитывать возможность окисления и гидратирования минеральной поверхности, в частности для ионов железа имеет место образование гидроксокомплексов, которые в дальнейшем переходят в комплексы диалкилдитиофосфорных кислот, склонность к окислению последних ниже чем у ксантогенатов, поэтому вероятность образования дисульфидов меньше [15]. Следовательно, адсорбция в случае дибутилдитиофосфата натрия будет определяться прочностью связи металл – лиганд и протекать по электрон-донорно-акцепторному механизму, а для диизопропилдитиофосфата натрия процесс связывания заканчивается на стадии замещения, причем возможно отслоение образуемого комплекса. В связи с этим, степень гидрофильности поверхности в первом случае выше, а во втором ниже, что находится в соответствии с данными по адсорбции.

Заключение

Таким образом, были рассчитаны константы устойчивости комплексов ионов железа с различными флотореагентами и их термодинамические параметры, а также температурно-зависимые и температурно-независимые характеристики реакций комплексообразования. Анализ данных показал, что с увеличением концентрации фонового электролита для диизопропилдитиофосфатных комплексов Fe (II) наблюдается снижение констант устойчивости в интервале температур 298-308 К, а для дибутилдитиофосфатных – увеличение. Это говорит о том, что нитрат ионы участвуют в образовании комплексов, образуют связи как с ионами металла, так и с молекулами растворителя гидратной сферы. Показано, что повышение температуры в случае дибутилдитиофосфата натрия приводит к незначительному изменению термодинамических характеристик, в частности энтальпии. Это свидетельствует об образовании комплекса с устойчивой структурой. Установлено, что процесс закрепления флотореагента на поверхности минерала в случае дибутилдитиофосфата заключается в обмене гидроксид-ионов и окислении полученного соединения, а в случае диизопропилдитиофосфата только в ионном обмене. Указанный выше факт служит подтверждением результатов исследований адсорбционного равновесия, а критерием флотационной способности в данном случае является структура радикала связанного с кислотным остатком ортофосфорной кислоты.

Список литературы

1. Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С. Физико-химические параметры процессов адсорбции дибутилдитиофосфатов щелочных металлов и аммония на границе твердое тело-жидкость // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 5. С. 20-25
2. Горгер Ю. А., Классен В. И., Рыскина Н. И. Новые методы повышения эффективности обогащения полезных ископаемых - М.: Гостортехиздат, 1968.-188с.
3. Жарменов А. А. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. // Т. Астана. 2003.

4. Н.Е. Князева, В.М. Никольский, В.Г. Алексеев, С.С. Рясенский, И.П. Горелов. Комплексообразование Fe^{2+} с N-(карбоксиметил)-аспарагиновой и иминодиянтарной кислотами // ЖНХ. 2002. Т. 47. С. 262-265
5. Hernandez H.F., Medina E.J., Marin S.R., Roig Barreda M.C. // Anal.Chem.1986.Т.111. №9. P. 1045. Ch.A.V. 106. 27007b. 1987.
6. Guo Gangping, Zhao Yongging // Hebei Shifan Daxiue Xuebao, Ziran Kexueban. 1988. №4. P. 59. Ch. A. V. 110. 241747u. 1989.
7. Wei X., Zhu Y., Yao X., Chen Q. // Lihua Jianyan, Huaxue Fence. 1995. V. 31. №4. P. 205. Ch. A.V. 124. 75005u. 1996
8. М. Копач, Д. Новак, А. Кузнец, Э. Возьницка, С. Копач // Комплексы ионов Fe (II) кверцетином, морином и их сульфоновыми производными. ЖНХ. 2002. Т. 47. №9. С. 1471-1474
9. Амерханова Ш. К. Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика/Монограф. – Караганда: Изд-во «Профобразование», 2002.- 141 с.
10. Васильев В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов. – М.: Высш. школа, 1982.- 320 с.
11. Бакеев М. И. Гидратация и физико-химические свойства растворов электролитов. Алма-Ата: Наука. 1978.
12. Chaberek S., Martell A. E. Organic Sequestering Agents N. Y. London, 1959.
13. Васильев В. П., Волков А. В., Горболетова Г. Г. Кочергина А. А. Стандартные энтальпии образования кристаллического глицил-L-аспарагина и его водных растворов. // ЖФХ. 2001. Т. 75. С. 590-593.
14. Рябой В. И. О поверхностных реакциях флотореагентов с минералами на основе их донорно-акцепторного взаимодействия. // Обогащение руд. Москва. 2008. № 6.
15. Хан Г. А., Анисимович Г., Габриелова Л. И., Власова Н. С. Флотационные реагенты и их применение. М.: Недра,-1986.-270 с.

Амерханова Шамшия Кенжегазиновна – д.х.н., профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда

Шляпов Рустам Маратович – к.х.н., ст. преподаватель, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда

Уали Айтолкын Сайлаубеккызы – к.х.н., ст. преподаватель, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда

Беккулина Фарид Жумагельдыевна – магистрант 2 года обучения, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда

Amerkhanova Shamshiya K. – the Doctor of Chemistry, professor, the Karaganda state university named after E.A. Buketov, Kazakhstan, Karaganda

Shlyapov Rustam M. – Cand.Chem.Sci., The Karaganda state university named after E.A. Buketov, the senior lecturer, Kazakhstan, Karaganda

Uali Aitolkyn S. – Cand.Chem.Sci., The Karaganda state university named after E. A.Buketov, the senior lecturer, Kazakhstan, Karaganda

Bekkulina Farida Zh. – master student, The Karaganda state university named after E. A.Buketov, the senior lecturer, Kazakhstan, Karaganda