

**Термодинамические особенности процессов взаимодействия ионов кобальта(II) с фосфорсодержащими соединениями**

**Thermodynamic features of interaction processes of cobalt (II) ions with phosphor containing compounds**

Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Шауенова Д.

*Кагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: amerkhanova\_sh@mail.ru)*

Мақалада калий және натрий дибутилдитиофосфатының кобальт иондарымен натрий нитраты қатысында әрекеттесу реакциялары потенциометрлік зерттеуінің нәтижелері келтірілген. Тұрақтылық константаларының температуралық тәуелділігі негізінде кобальт иондары түзетін комплекстердің түзілу реакцияларының термодинамикалық сипаттамалары есептелді. Термодинамикалық сипаттамалары және оның калий және натрий дибутилдитиофосфаттарымен комплекстүзуді құратын реакциялары негізінде кобальт иондарының калий және натрий дибутилдитиофосфатымен әрекеттесу үрдістерінің температураға тәуелді және тәуелсіз сипаттамалары зерттелді. Бұл ерітіндінің компоненттері арасындағы таңдамалы өзара әрекеттесулердің болжамын жүргізуге мүмкіндік береді.

This paper presents the results of potentiometric studies of reactions between potassium and sodium dibutyldithiophosphates and cobalt ions (II). There were determined the thermodynamic characteristics of formation reactions of cobalt ions (II) complexes on the basis of the temperature dependence of the stability constants. There were calculated the temperature-dependent and temperature-independent characteristics according to the thermodynamic parameters for complexation of cobalt ions (II) with potassium and sodium dibutyldithiophosphates. This will allow a prediction of the selective interaction between the components of the solution.

На сегодняшний день Казахстан — одна из крупнейших стран мира в области металлургии цветных металлов. Флотация среди методов обогащения полезных ископаемых занимает в настоящее время ведущее место, что определяется ее универсальностью (по отношению к рудам разных типов), значительными технологическими показателями и относительно высокой рентабельностью. Существующие технологии производства цветных и редких металлов в Казахстане не в полной мере соответствуют современным требованиям экологии, экономики и комплексного использования минерального сырья. Поэтому повышение технологического уровня и освоение новых инновационных процессов в этой важной отрасли цветной металлургии имеют стратегическое значение для нашей республики.

Комплексные соединения ионов металлов с собирателями в последнее время стали объектами интенсивных исследований [1]. Ранее [2] было изучено образование комплексных соединений кобальта (II), содержащих диизобутилдитиофосфинат-ионы и азотистые гетероциклы структуры  $[\text{Co}_2(\text{триэтилендиамин})(\text{изо-Bu}_2\text{PS}_2)_4]$ . В то же время диалкил- и диарилдитиофосфинат-ионы ( $\text{R}_2\text{PS}$ ) привлекают внимание как способные к координации лиганды, содержащие два атома серы в составе безуглеродной функциональной группы  $\text{PS}_2^-$ . Координационные соединения с  $\text{R}_2\text{PS}_2^-$ -ионами представляют практический интерес в качестве ускорителей вулканизации, катализаторов, добавок к смазочным маслам и моторным топливам. К числу таких соединений относятся комплексы  $\text{Co}(\text{II})$ . Поэтому исследования процессов взаимодействия ионов кобальта с дибутилдитиофосфатами натрия и

калия, а также определение их термодинамических характеристик являются актуальными и представляют теоретический и практический интерес.

### Экспериментальная часть

pH-метрические измерения проводили на pH-метре марки «pH-Meter pH-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 диизопропилдитиофосфата натрия (52,65 %) готовили путем разбавления концентрированных растворов. Все стандартные растворы содержали фоновый электролит  $\text{NaNO}_3$  (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 [3].

Свободную концентрацию лигандов  $p[A] = -\lg[A]$ , предварительные константы образования комплексов ( $k_n$ ) рассчитывали по методу Бьеррума, с учетом фактора рассеяния  $x$  по уравнению [4]

$$k_n = \frac{N - n + 1}{n} kx^{N+1-2n}.$$

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 [4].

### Обсуждение результатов

В данной работе были получены результаты, касающиеся термодинамических характеристик комплексов серосодержащих собирателей с ионами кобальта (II) в интервале температур 298–318 К и ионных сил 0–0,75 М (табл. 1, 2).

Т а б л и ц а 1

**Термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системе  $\text{Co}^{2+}$  – дибутилдитиофосфат калия**

$I$	$-\Delta_r H_{298}^{\circ}$ , 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	32,66	32,65	32,64	32,62	32,61
0,075	31,43	31,42	31,41	31,39	31,38
0,1	31,02	31,01	30,99	30,98	30,97
0,25	28,55	28,54	28,53	28,52	28,51
0,5	24,45	24,44	24,43	24,42	24,41
0,75	20,34	20,33	20,32	20,31	20,30
$I$	$-\Delta_r S_{298}^{\circ}$ , 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	134,14	134,19	134,23	134,27	134,32
0,075	140,58	140,63	140,67	140,71	140,75
0,1	142,73	142,77	142,81	142,85	142,89
0,25	155,61	155,65	155,68	155,72	155,76
0,5	177,07	177,1	177,14	177,17	177,20
0,75	198,53	198,56	198,59	198,61	198,64

Как видно из данных по изменению энтальпии (табл. 1), увеличение ионной силы в интервале  $0 \div 0,75$  приводит к снижению количества выделяемого системой тепла, что является следствием упорядочивания структуры растворителя [5]. Для ионов кобальта снижение экзотермичности при возрастании ионной силы свидетельствует об ослаблении связи металл–лиганд. Данный факт можно объяснить с точки зрения теории ЖМКО, согласно которой ион кобальта (II) является мягкой кислотой, а дибутилдитиофосфат-анион — мягким основанием, поэтому взаимодействие мягкого основания и мягкой кислоты приводит к образованию прочных комплексов. Однако присутствие более мягкого

основания (нитрат-иона) вызывает смещение равновесия в сторону формирования более стабильного комплекса. С другой стороны, наличие неполярной составляющей молекулы, представленной гетероциклом, связанным с алифатическим радикалом, обладающим гидрофобными свойствами, является одним из основных факторов, способствующих протеканию процесса замещения нитрат-ионами связанных с ионом кобальта молекул воды. В то же время слабая зависимость энтальпии от температуры позволяет судить о формировании прочного лабильного комплекса. Более низкие величины энергетического вклада в общую стабильность системы для комплексов кобальта с дибутилдитиофосфатом калия обусловлены прежде всего особенностями электронного строения иона металла комплексообразователя, а также относительно низкой комплексообразующей способностью ионов кобальта [6].

Анализ данных по энтропии свидетельствует об изменении структуры комплекса. Так, в интервале ионной силы  $0 \div 0,75$  комплексы имеют более рыхлую структуру, т.е. нитрат-ионы внедряются во внешнюю сферу комплекса и проявляют стабилизирующую функцию. Показано, что повышение температуры в случае низких ионных сил способствует незначительному уменьшению энтропии, что позволяет судить об удалении молекул растворителя, координационно связанных с ионом металла, приводящим к упрочнению связей металл–лиганд.

Т а б л и ц а 2

**Термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системе  $\text{Co}^{2+}$  – 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	-23,05	-23,29	-23,54	-23,78	-24,03
0,075	-18,96	-19,16	-19,36	-19,56	-19,76
0,1	-17,59	-17,78	-17,96	-18,15	-18,34
0,25	-9,40	-9,50	-9,60	-9,70	-9,80
0,5	4,24	4,28	4,329	4,374	4,42
0,75	17,88	18,07	18,26	18,45	18,64
$I$	$-\Delta_r S_{298}^{\circ}$ , 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	-278,89	-279,73	-280,53	-281,31	-282,07
0,075	-268,79	-269,48	-270,14	-270,78	-271,41
0,1	-265,43	-266,06	-266,68	-267,27	-267,85
0,25	-245,23	-245,57	-245,90	-246,22	-246,53
0,5	-211,57	-211,42	-211,27	-211,12	-210,98
0,75	-177,91	-177,26	-176,64	-176,03	-175,44

Показано, что увеличение ионной силы приводит к увеличению выделения тепла, что способствует возрастанию устойчивости образующихся комплексных соединений. С другой стороны, при высоких ионных силах высокая стабильность комплексов обусловлена присутствием нитрат-ионов [5]. Судя по данным, наблюдаемый переход к отрицательным значениям энтальпии имеет место при концентрации фонового электролита около 0,4 моль/л, что указывает на преобладание энтальпийного вклада (общая энергия связей, в частности, связи M–L) в общую стабильность системы. Увеличение энтальпии с температурой при ионных силах  $0 \div 0,25$  связано с образованием комплекса, обладающего высокой стабильностью (табл. 2). 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. Рассматривая влияние температуры и содержания нитрата натрия на изменение энтропии системы, подчеркнем, что энтропия характеризует как изменение числа частиц в ходе реакции, так и структурные перестройки в системе. В данном случае положительные изменения энтропии позволяют судить о преобладании стерических эффектов при образовании комплекса. При низких ионных силах положительные значения энтропии обусловлены процессами дегидратации, а при высоких — действием электростатического поля нитрат-ионов, которые являются причиной формирования внешнесферных комплексов. На основании данных по изменению величины энтропии выявлено, что формирование более прочного комплекса связано с упорядочением структуры воды второй гидратной оболочки (рис.).

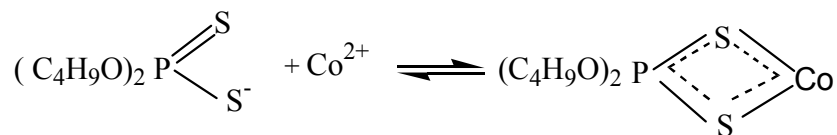


Рис. Схема взаимодействия ионов кобальта с дибутилдитиофосфатом натрия в водных растворах

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

Т а б л и ц а 3

**Температурно зависимые и температурно независимые характеристики процессов взаимодействия ионов кобальта с дибутилдитиофосфатами калия и натрия**

L	$\text{Co}^{2+} + 2\text{L} = \text{CoL}_2$				
	$-\Delta_r G_3^o$	$-\Delta_r H_3^o$	$-\Delta_r G_{\text{HЗ}}^o = -\Delta_r H_{\text{HЗ}}^o$	$-\Delta_r S_3^o$	A
	кДж/моль			Дж/моль·К	
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{K}$	-25,99	-9,26	118,53	-118,143	-6707,48
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$	64,88	23,00	15,09	294,89	16742,26

Среди ионов *d*-металлов максимальной комплексообразующей способностью обладает ион кобальта. Дибутилдитиофосфат калия образует донорно-акцепторные комплексы с ионами кобальта, а дибутилдитиофосфат натрия, в равной мере, — комплексы с донорно-акцепторными и ионными связями [7]. Максимальную способность к образованию электростатических комплексов имеет дибутилдитиофосфат натрия, что подтверждает ранее высказанное предположение о взаимодействии веществ сходной природы, а именно мягкого основания и мягкой кислоты согласно ЖМКО Пирсона. В данном случае особую роль играет делокализация электронной плотности донорного атома серы при образовании связи с ионом натрия, имеющим меньший радиус, а следовательно, большую полярность связи, соответственно, и активность.

Таким образом, были проведены расчеты термодинамических параметров процессов связывания ионов кобальта (II) молекулами серосодержащих собирателей. В случае дибутилдитиофосфата калия для ионов кобальта снижение экзотермичности при возрастании ионной силы свидетельствует об ослаблении связи металл–лиганд. В то же время слабая зависимость энтальпии от температуры позволяет судить о формировании прочного лабильного комплекса. В случае дибутилдитиофосфата натрия положительные изменения энтропии позволяют судить о преобладании стерических эффектов при образовании комплекса. Рассчитаны температурно зависимые и температурно независимые характеристики реакций комплексообразования ионов кобальта с дибутилдитиофосфатом натрия и диизопротилдитиофосфатом натрия, позволяющие проводить прогноз избирательного взаимодействия между компонентами раствора.

## References

1. Zharmenov A.A. The complex processing of mineral raw material of Kazakhstan. — Vol. 2. — Astana, 2003. — 415 p.
2. Kokina T.E., Klevcova R.F. et al. Complex compounds of cobalt (II) containing diisobutyl-dithiophosphinate-ions and nitrous heterocycles of structure  $[\text{Co}_2(\text{triethylenediamine})(\text{iso.Bu}_2\text{PS}_2)_4]$  // Russian Journal of General chem. — 2004. — Vol. 49. — № 4. — P. 593–601.
3. Amerkhanova Sh.K. Metal chalcogenides in a potentiometry. Theory, methods, practice: Monograph. — Karaganda: Publ. «Profobrazovanie», 2002. — 141 p.
4. Vasil'ev V.P. Thermodynamics properties of electrolyte' solutions. — M.: High shk., 1982. — 320 p.
5. Vasil'ev V.P., Volkov A.V. et al. Standard enthalpy of formation of crystalline glicil-L-asparagin and its aqueous solutions // Russian Journal of Phys. Chem. — 2001. — Vol. 75. — P. 590–593.
6. Bakeev M.I. Theory of hydratation and properties of electrolyte' solutions. — Karaganda: KarSU Publ., 2007. — 221 p.
7. Ryaboi V.I. About the superficial reactions of flotoreagents with minerals on the basis of their donor-acceptor interaction // The enrichment of ore. — 2008. — № 6. — P. 24–30.