

УДК 543.541.1

Ш.К. АМЕРХАНОВ<sup>1</sup>, М. Ж. ЖУРИНОВ<sup>2</sup>, Р.М. ШЛЯПОВ<sup>1</sup>

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССОВ ДИССОЦИАЦИИ КСАНТОГЕНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Определены константы скорости диссоциации ксантогенатных комплексов меди (II), железа (II), никеля (II). Впервые проведена оценка физико-химических параметров процессов окислительно-восстановительного распада ксантогенатных комплексов меди (II). Рассчитаны кинетические характеристики деструкции комплексов ионов d-металлов, такие как энергия активации, энтропия активации

В свете ускорения научно-технического прогресса и перевода экономики на путь интенсификации большую роль играет дальнейшее развитие и совершенствование процессов обогащения руд, и в частности, процесса флотации.

Флотация – основной процесс при обогащении руд цветных и редких металлов. Этот метод широко используется при обогащении горнохимического сырья, занимает особое место при обогащении углей, позволяет вовлечь в переработку бедные, тонковкрапленные и шламистые руды, комплексно извлекать минеральные компоненты многих химических элементов. Совершенствование и оптимизация флотационного процесса на действующих обогатительных фабриках являются основным резервом повышения извлечения металлов и комплексного использования сырья, позволяющим дополнительно получить десятки и сотни тонн металлов без существенных капитальных затрат при небольших эксплуатационных расходах. Условием совершенствования технологии флотационного обогащения, оптимизации и интенсификации этого процесса является глубокое понимание химических и физико-химических процессов, протекающих в объеме пульпы и на поверхности минералов [1].

Основную роль в процессе флотации играют реагенты. От их грамотного и экономически целесообразного применения зависят успех флотации и прогресс в его развитии. Целью работы является оценка кинетических параметров процессов диссоциации комплексов ионов переходных металлов с бутиловым ксантогенатом калия.

### 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 ( $E_{x.c.s.}=0,210$  В). Исходные растворы солей металлов и бутилового ксантогената калия готовились путем растворения точной навески в дистиллированной воде. Концентрация рабочих растворов солей металлов и калий бутилового ксантогената составляла  $10^{-4}$  моль/л. Все стандартные растворы содержали фоновый электролит  $\text{NaNO}_3$  (0,5-0,75 моль/л). Перемешивание растворов осуществлялось с помощью ротора магнитной мешалки. Для проведения опытов с заданным интервалом температур был использован термостат марки UTU-2/77 [2]. Расчет энергии активации и энтропии активации проводили по уравнениям, приведенным в работе [3].

### Обсуждение результатов

В работе по результатам pH-метрических измерений были определены константы скорости процессов распада комплексов ионов металлов с ксантогенат-ионом в водных растворах. Результаты расчетов приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

<sup>1</sup> Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28, тел. 8-7212-341940

<sup>2</sup> АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», 050010, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, тел. 8-727-2915808

Таблица 1 Изменение констант скоростей процесса диссоциации и констант устойчивости комплексов ионов железа (II), никеля (II) с бутилксантогенатом калия

T, K	lgk		lgβ		lgk		lgβ	
	I=0,5	I=0,75	I=0,5	I=0,75	I=0,5	I=0,75	I=0,5	I=0,75
	Fe(II)				Ni(II)			
298	-6,32	-4,05	9,59	9,66	0,50	-0,47	5,27	5,14
303	-5,02	-4,00	9,53	9,61	-	-	-	-
308	-3,79	-3,96	9,47	9,55	1,70	0,39	5,21	5,11
313	-2,61	-3,93	9,41	9,50	-	-	-	-
318	-1,55	-3,89	9,35	9,45	2,84	1,21	5,16	5,09

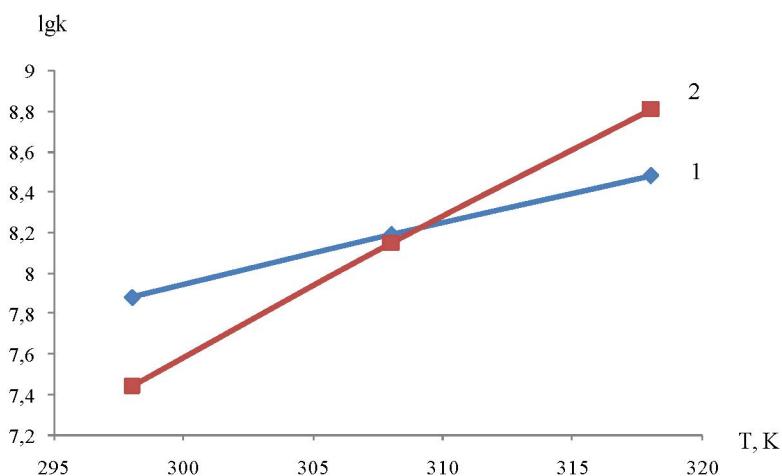
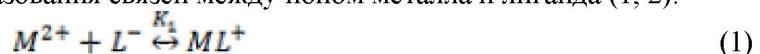


Рис. 1. Константы скорости процесса диссоциации комплексов ионов меди (II) с калий бутиловым ксантогенатом в водных растворах

Известно, что скорость реакции может определяться как медленным диффузионным движением, необходимым для сближения партнеров по реакции, после чего реакция протекает почти мгновенно, так и процессом образования связей между ионом металла и лиганда (1, 2).



где  $K_1$ ,  $K_2$  – общие константы образования комплексов по первой и второй ступени соответственно. В целом суммарное уравнение процесса связывания металла приведено ниже (3).



В данном случае наблюдается избыток лиганда, поэтому реакция имеет первый порядок по иону металла ( $Fe(II)$ ,  $Ni(II)$ ), однако такого рода реакции протекают с большой скоростью и относятся к классу быстрых реакций, непосредственное изучение которых затруднено. Поэтому необходимо рассматривать процесс диссоциации образованного комплекса по второй ступени, который протекает с определенной скоростью (4).



где  $k_{-1}$  – константа скорости реакции диссоциации комплекса.

Так, для ионов железа и кобальта (II) характерна низкая степень диссоциации комплекса, вследствие высокого сродства к атомам серы ксантогенат-аниона и комплексообразующей способности.

В отличие от ионов металлов подгруппы железа ионы меди (II) характеризуются высокими величинами констант скорости, что связано с каталитическими свойствами металла по отношению к ксантогенатам щелочных металлов [4]. В связи с этим для ионов меди избыток лиганда не играет существенной роли, а скорость реакции зависит как от концентрации иона металла, так и от концентрации лиганда, т.е. константа скорости реакции имеет общий второй порядок. Процесс диссоциации как для ионов металлов подгруппы железа, так и для ионов меди имеет первый порядок.

В целом изменение констант скорости реакций с температурой подчиняется уравнению Аррениуса. На основании данных таблицы 1 установлена антибатная зависимость между константами скорости диссоциации и константами устойчивости комплексов ионов металлов подгруппы железа во всем интервале температур. Следовательно, процессу распада (диссоциации) более устойчивого комплекса соответствует меньшая константа скорости. Далее были рассчитаны энергетические характеристики исследуемых процессов (таблица 2).

Таблица 2. Изменение кинетических характеристик процессов диссоциации ксантогенатных комплексов ионов переходных металлов

I	$M^{2+} - C_4H_9OCS_2^-$						
	$M^{2+}$	Еа, кДж/ моль	lnA	$\Delta S^\#$ , Дж/(моль·К)			
				298	303	308	313
0,5	$Fe^{2+}$	439,53	162,50	1248,21	1248,15	1248,09	1248,03
0,75		14,60	-3,44	-135,17	-135,23	-135,29	-135,34
0,5	$Ni^{2+}$	210,61	86,18	609,97	609,91	609,85	609,79
0,75		152,47	60,43	395,86	395,80	395,74	395,69
0,5	$Cu^{2+}$	53,67	39,82	224,52	224,46	224,40	224,34
0,75		124,13	67,23	452,46	452,40	452,34	452,28

Исходя из данных по энергии активации для диссоциации ксантогенатного комплекса меди (II) видно, что лимитирующей стадией является образование комплекса состава M:L 1:1 в результате внутримолекулярного окислительно-восстановительного процесса [5].

В то же время, процесс распада комплексов ионов металлов подгруппы железа носит диффузионный характер, т.е. изменение координационной сферы происходит путем отщепления лиганда с последующей диффузией во вторую гидратную сферу, что подтверждают высокие положительные значения энтропии активации при ионной силе 0,5. Исключением являются отрицательные значения энтропии активации для комплексов ионов железа (II) при ионной силе 0,75, что связано с протеканием конкурирующих реакций с участием нитрат-ионов, которые усиливают процесс лигандного обмена. Известно, что значения энергии активации выше 200 кДж/моль отвечают реакциям, контролируемым стерическим фактором, согласно этому ксантогенатные комплексы ионов железа (II) в большей степени подвергаются влиянию растворителя, по сравнению с ионами никеля (II) [6].

С другой стороны процесс диссоциации комплекса подчиняется равновесию характерному для слабых кислот или оснований, поэтому для ионов никеля процесс вторичной диссоциации определяется прочностью связи металл-лиганд, а для ионов железа обменом органических лигандов на молекулы воды вследствие октаэдрической структуры комплекса [7].

Для ионов кобальта определение констант скорости реакций по данным pH растворов затруднено, вследствие протекания множества побочных реакций. Поэтому для дальнейшего анализа процессов диссоциации ксантогенатных комплексов необходимо применить метод отношений и метод разностей в сочетании с методом двойного сравнения [8], а именно для оценки констант скорости при ионной силе равной нулю. Результаты приведены в таблице 3.

Показано, что величины констант скорости процесса диссоциации ксантогенатного комплекса кобальта (II) при расчете по величине потенциала ионизации выше, чем для однотипных комплексов ионов железа (II), однако это не является достаточно верным. Поскольку более

устойчивый комплекс диссоциирует в меньшей степени, поэтому должен иметь более низкую константу скорости. Далее были рассчитаны энергия активации и энтропия активации изученных процессов (таблица 4).

Таблица 3. Изменение констант скоростей  $\lg k$  процесса диссоциации комплексов ионов кобальта (II) с бутилкантогенатом калия

T, K	Исходные данные		Уравнение № 1		$\lg k_{CoL_2}$	Уравнение № 2		
	I=0		$\lg k_{CoL_2} = aI^{2+} + b$			$\lg k_{CoL_2} = \lg \frac{\beta_{FeL_2} \cdot k_{FeL_2}}{\beta_{CoL_2}}$		
	Fe (II)	Ni(II)	a	b				
298	-10,86	2,44	6,75	- 120,10	-4,99		-19,40	
308	-3,45	4,32	3,94	- 67,27	-0,02		-9,93	
318	3,13	6,10	1,51	- 21,26	4,44		-1,39	

Таблица 4. Оценка энергетических составляющих процесса распада комплекса иона кобальта (II) с бутиловым ксантогенатом калия при I=0

Уравнение	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A$	$\Delta S^\#$ , Дж/(моль·К)				
			298	303	308	313	318
№ 1	855,89	334,04	2670,65	2670,59	2670,53	2670,47	2670,41
№ 2	710,76	267,51	2117,48	2117,42	2117,36	2117,3	2117,24

Из данных таблицы 4 следует, что процесс диссоциации комплекса протекает в диффузионном режиме, следовательно, основополагающей характеристикой является расположение иона металла комплексообразователя и лигандов в пространстве по отношению друг к другу. На основании данных таблиц 3 и 5 был получен ряд кинетической стабильности комплексов ионов переходных металлов с бутиловым ксантогенатом калия:  $CoL_2 > FeL_2 > NiL_2$ . Данный ряд согласуется со значениями энтропии гидратации катионов металлов в водном растворе, что подтверждает преобладающее влияние стерического фактора [9].

#### Заключение

Таким образом, рассчитаны константы скорости процессов диссоциации комплексов ионов меди (II) и металлов подгруппы железа с калий бутиловым ксантогенатом. Показано, что для ионов меди (II) реализуется второй порядок при образовании ксантогенатных комплексов, первый – для процесса их диссоциации. В случае ионов металлов первого переходного ряда реакции образования и распада комплексов протекают по первому порядку. На основании температурной зависимости констант скорости рассчитаны энергия активации, энтропия активации процессов распада комплексов ионов металлов. Установлен режим протекания реакций, для комплексов ионов меди (II) преобладает кинетический, который обусловлен внутримолекулярным окислением лиганда и восстановлением иона меди (II). Для комплексов ионов железа (II), кобальта (II) и никеля (II) имеет место диффузионный режим. Выявлена корреляция изменений энергии активации процесса диссоциации комплексов ионов металлов триады железа и энтропии гидратации катионов металлов комплексообразователей в растворе.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Абрамов А. А. Флотационные методы обогащения. М.: Недра, 1984. -225 с.
- Амерханова Ш. К. Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика. Караганда: Изд-во «Профобразование», 2002. – 124 с.
- Журинов М. Ж., Амерханова Ш. К., Шляпов Р. М. Использование электрофлотации для очистки сточных вод // Известия НАН РК. Сер. Хим.- 2011.- №5.- С. 42-47.
- Флотационные реагенты. Механизм действия, физико-химические свойства, методы исследования и анализа/ Под ред. Кремера В. А. М.: Недра, 1974.-228с.

5. Воскресенская О. О., Скорик Н. А. Термодинамические и кинетические аспекты образования и редокс-распада комплексов церия (IV) с рядом гидроксилсодержащих органических лигандов.- Томск: Изд-во НТЛ, 2011.- 220 с.
6. Краснов К. С., Воробьев Н. К., Годнев И. Н. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2 Электрохимия. Химическая кинетика и катализ.- М.: Выш. шк., 2001.- 319 с.
7. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов. – М.: Химия, 2001 – 472с.
8. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.- М.: Химия, 1975.- 536 с.
9. Васильев В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов.- М.: Выш.школа, 1982.- 320 с.

*Әмірханова Ш.К., Жұрынов М.Ж., Шляпов Р.М.*

**АУЫСПАЛЫ МЕТАЛДАРДЫҢ КСАНТОГЕНАТТЫ КЕШЕНДЕРІНІҢ  
ДИССОЦИАЦИЯЛАНУ ҮРДІСТЕРІНІҢ КИНЕТИКАЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРИ**

Мыс (II), темір (II), никель (II) ксантоценатты кешендөрі диссоциациясының жылдамдық константалары анықталды. Мыстың (II) ксантоценатты кешендөрінің тотығу-тотықсыздану ыдырауының физика-химиялық параметрлерінің бағалануы жүргізілді. d-металдар иондарының кешендөрі деструкциясының белсендену энергиясы, белсендену энтропиясы сияқты кинетикалық сипаттамалары есептелді.

*Amerkhanova SH.K., Zhurinov M.ZK, Shlyapov R.M.*

**KINETIC PARAMETRS OF DISSOCIATE PROCESSES OF XANTHATE COMPLEXES  
OF TRANSITION METALS**

The rate constants of dissociation of xanthate complexes of copper (II), iron (II), nickel (II) were determined. Firstly the estimation of physical-chemical parameters of the redox decomposition processes of xanthate complexes of copper (II) were carried out. The kinetic characteristics of decomposition of complexes of d-metals ions such as activation energy, entropy of activation were calculated.