

Науки о Земле

УДК 669.21.053.4

Е.И. ПОНОМАРЕВА, М.Р. БИСЕНГАЛИЕВА,
А.С. МУКУШЕВА, А.К. КОЙЖАНОВА, Л.Л. ОСИПОВСКАЯ

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЛЬВАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы

Рассмотрены комплексные соединения серебра смешанного состава с цианид-, роданид- и тиосульфат-ионами. Расчеты комплексных соединений серебра проводились с помощью полуэмпирического метода РМ6, входящего в состав пакета программ квантово-химического расчета МОРАС. Составлены всевозможные варианты структур комплексных ионов серебра с рассматриваемыми лигандами. Для этих соединений рассчитаны теплоты образования в газовой фазе и в водной среде, а также энергии гидратации. На основе результатов расчетов этих параметров были определены наиболее устойчивые структуры комплексных соединений золота и серебра с цианид-, роданид- и тиосульфат-ионами

Основной тенденцией развития работ в гидрометаллургии благородных металлов является снижение объемов использования и отказ от ядовитого цианида, замена его на менее токсичное соединение. Затраты на полное уничтожение цианидов в стоках предприятий сравнимы с затратами на осуществление основного процесса. Высокая токсичность цианистых растворов, их вредное воздействие на окружающую среду и дороговизна обуславливают необходимость поиска эффективных альтернативных реагентов-растворителей золота и серебра. Исключение цианистых солей из процесса добычи золота в ближайшей перспективе малореально, и это сохраняет актуальность вопроса поиска новых эффективных заменителей цианидов.

Для определения наиболее стабильных продуктов выщелачивания золота и серебра различными комплексообразующими агентами в первую очередь требуется определить степень устойчивости возможных образующихся комплексных соединений, с которыми следует проводить дальнейшие расчеты [1-4]. При проведении поиска в литературных источниках было установлено, что для ряда комплексных соединений благородных металлов известны их термодинамические характеристики, однако для соединений с двумя и более типами лигандов, как правило, эти данные отсутствуют. Расчеты энергетических характеристик комплексных ионов производились с помощью программы МОРАС полуэмпирическим методом РМ6 в свободном состоянии для газовой фазы и для водной среды с помощью процедуры COSMO.

Квантово-химический расчет комплексных соединений Ag(I) линейного строения

Комплексные соединения серебра (I) по своему строению схожи с комплексными ионами одновалентного золота. Квантово-химические расчеты энергий образования и гидратации были произведены для 15 изомеров комплексных соединений Ag(I) линейной конфигурации с лигандами, представленными цианид-, роданид- и тиосульфат-ионами в различных комбинациях [5-9].

Расчетные термодинамические свойства рассматриваемых комплексных ионов серебра (I) приведены в таблице. По результатам проведенных расчетов установлено, что комплексные соединения серебра в степени окисления (I) линейной конфигурации с рассматриваемыми лигандами проявляют достаточно высокую устойчивость геометрии. Для всех рассчитываемых молекул не наблюдалось никакого искажения конфигурации ни в газовой фазе, ни в водной среде. Однако дополнительной координации и достройки до октаэдрической структуры также не наблюдалось (рисунок).

Для всех вариантов исследуемых комплексных ионов рассчитанные значения энергии образования в водной среде составляли отрицательную величину, то есть полученные конфигурации рассматриваемых ионов являются энергетически выгодными.

При включении в молекулу рассматриваемых комплексных соединений, помимо цианидных лигандов, еще и роданид- либо тиосульфат-ионов, в большинстве случаев наблюдается увеличение расчетного значения энергии гидратации исследуемых комплексов.

Таблица. Термодинамические свойства комплексных соединений серебра (I) линейной конфигурации

№ п/п	Комплекс	$\Delta H_{\text{обр.}}(\text{газ.})$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{обр.}}(\text{водн.})$, кДж/моль	Эн-я гидр-и, кДж/моль
1	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	237.80	-3.484	241.28
2	$[\text{Ag}(\text{CN})(\text{SCN})]^-$	131.01	-96.46	227.48
3	$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	20.41	-197.32	217.73
4	$[\text{Ag}(\text{CN})(\text{NCS})]^-$	131.20	-100.80	232.00
5	$[\text{Ag}(\text{NCS})_2]^-$	38.45	-198.56	237.00
6	$[\text{Ag}(\text{SCN})(\text{NCS})]^-$	28.87	-197.42	226.30
7	$[\text{Ag}(\text{CN})(\text{S}_2\text{O}_3)]^{2-}$	-538.68	-1334.25	795.57
8	$[\text{Ag}(\text{CN})(\text{O}_3\text{S}_2)]^{2-}$	-446.54	-1260.37	813.82
9	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	-1145.56	-2694.21	1548.65
10	$[\text{Ag}(\text{O}_3\text{S}_2)_2]^{3-}$	-987.64	-2501.68	1514.04
11	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{O}_3\text{S}_2)]^{3-}$	-1072.15	-2597.46	1525.31
12	$[\text{Ag}(\text{SCN})(\text{S}_2\text{O}_3)]^{2-}$	-679.04	-1444.34	765.30
13	$[\text{Ag}(\text{NCS})(\text{S}_2\text{O}_3)]^{2-}$	-681.83	-1424.36	742.52
14	$[\text{Ag}(\text{SCN})(\text{O}_3\text{S}_2)]^{2-}$	-578.38	-1373.09	794.71
15	$[\text{Ag}(\text{NCS})(\text{O}_3\text{S}_2)]^{2-}$	-577.97	-1347.31	769.35

Примечание: Жирным шрифтом выделены наиболее устойчивые комплексы

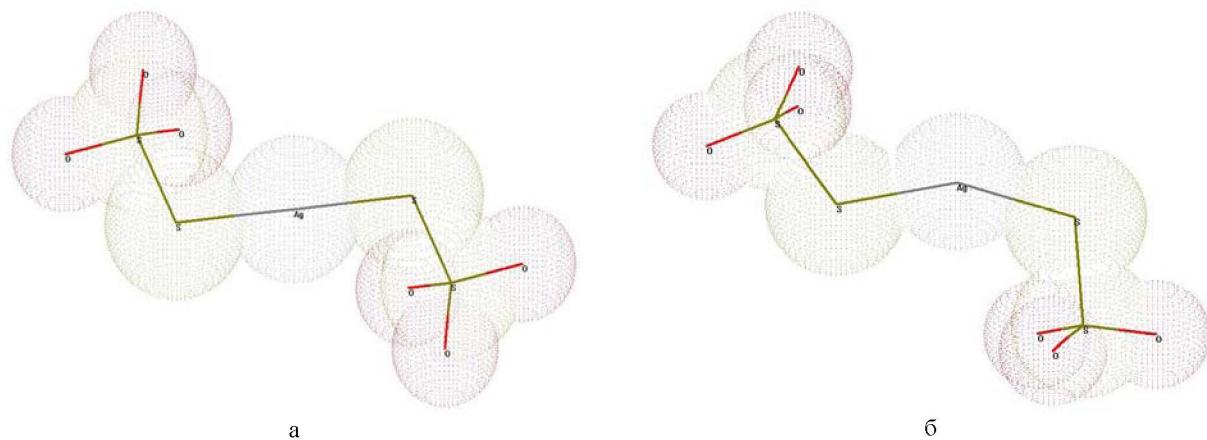


Рис. Комплексный ион $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$: а) структура в газовой фазе; б) структура в водной среде

Данный факт положительно сказывается на устойчивости комплексного соединения в растворе. Среди комплексных ионов серебра (I) с лигандами из цианид- и роданид-ионов наибольшей величиной энергии гидратации обладает соединение состава $[\text{Ag}(\text{CN})(\text{SCN})]^-$. Для смешанных комплексных соединений серебра с тиосульфат-ионами наибольшие значения энергий образования в водной среде и в газовой фазе показывают соединения, в состав которых входят роданид- и тиосульфат-ионы. Однако наибольшие для этих веществ этого типа величины энергий гидратации наблюдаются для комплексных соединений, лигандами у которых являются одновременно цианид- и тиосульфат-ионы. Для соединений серебра (I) с лигандами,

представленными только тиосульфат-ионами, максимальное значение энергии гидратации рассчитано для комплексного иона состава $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

Таким образом, для комплексных соединений серебра (I) с цианид-, роданид- и тиосульфат-лигандами было составлено 15 вариантов, для которых с использованием методов квантово-химического расчета проводились вычисления их структуры и свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. – Ростов-на-Дону: Феникс. 1997. – С. 188.
2. Минкин В.И., Миняев Р.М. Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983.
3. Кобзев Г.И. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах. – Оренбург, 2004.- 150 с.
4. Курышева А.С. и др. // Журн.физич.химии. – 2004. – Т. 78. – № 2. – С.229-233.
5. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. – М.: «Мир», 1969. – Т. 3. – 592 с.
6. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. – М.: «Мир», 1972. – Т. 2. – 872 с.
7. Химическая энциклопедия. Редкол.: Зефиров Н.С. (гл. ред.) и др. – М.: «Большая Российская энциклопедия», 1995. – Т. 4. – 639 с.
8. <http://OpenMOPAC.net>. James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry. MOPAC2009, Version 10.288W.
9. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // J. Mol. Mod. – 2007. – Vol. 13 – P. 1173-1213.

REFERENCES

1. Minkin V. I, Simkin B. Ja, Minyaev P.M. The theory of molecular structure. – Rostov-on-Don: Phoenix. 1997. – P. 188.
2. Minkin V. I, Minyaev R.M. Physical chemistry. Modern problems. M: Chemistry, 1983.
3. Kobzev G. I. Application of not empirical and semiempirical methods in quantum-chemical calculations. – Orenburg, 2004. – 150 p.
4. Kuryshova A.S., etc Journalism of physical chemistry. – 2004.– 78. – № 2. – С.229-233.
5. Kotton F, Wilkinson Dzh. Modern inorganic chemistry. – M: "World", 1969. – T. 3. – 592 with.
6. Ripan R, Chetyanu I. Inorganic chemistry. – M: "World", 1972. – T. 2. – 872 p.
7. Chemical encyclopedia. The editor-in-chief: Zefirov N.S., etc. – M: «the Big Russian encyclopedia», 1995. T. 4. – 639 p.
8. <http://OpenMOPAC.net>. James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry. MOPAC2009, Version 10. 288 W.
9. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // J. Mol. Mod. – 2007. – Vol. 13 – P. 1173-1213.

*Пономарева Е.И., Бисенгалиева М.Р.,
Мукышева А.С., Коижанова А.К., Осиповская Л.Л.*

КҮМІСТІҢ СОЛЬВАТТЫ КЕШЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫң ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЕСЕПТЕУЛЕРИ

Күмістің аралас құрамының цианид, роданид және тиосульфат иондарымен кешенді қосылыстары қарастырылған. Күмістің кешенді қосылыстарының есебі, жартылай эмпирикалық PM-6 әдісінің көмегімен, бұл бағдарламаның құрамына квантты-химиялық MOPAC әдісі кірген. Қарастырылған лигандтармен күміс иондарының барлық кешенді құрылымдары байланыстырылған. Осы қосылыстарға газды және сулы ортада жылу түзілудің, жылу гидратациясы есептелген. Осы есептеудің нәтижесінде алтын мен күмістің кешенді қосылыстарының цианид, роданид және тиосульфат иондарымен тұракты құрылымдары анықталған.

*Ponomaryova E.I., Bisengalieva M.R.,
Mukusheva A.S., Koizhanova A.K., Osipovskaya L.L.*

CALCULATION OF THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SOLVATE SILVER COMPLEXES

In the article are considered complex silver compound of the mixed structure with cyanide rodanid and thiosulfate ions. Calculations of complex silver compounds were carried out using the semiempirical method PM6, which is part of the software package of quantum-chemical calculations MOPAC. There are made all possible structures variants of complex ions of silver with the considered ligands. For these compounds are calculated heats of formation in the gas phase and in aqueous medium, as well as the energy of hydration. Based on the results of calculations of these parameters have been determined the most stable structures of complexe gold compound and silver with cyanide, rodanid and thiosulfate ions.