

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Fe(II)/Ni(II) – ДИБУТИЛДИТИОФОСФАТ АММОНИЯ – ДИИЗООКТИЛДИТИОФОСФАТ АММОНИЯ

© 2015 г. Ш.К. Амерханова, Р.М. Шляпов, А.С. Уали

Карагандинский государственный университет (КарГУ) им. акад. Е.А. Букетова, Республика Казахстан

Статья поступила в редакцию 29.10.13 г., подписана в печать 20.01.14 г.

Потенциометрическим методом изучены процессы формирования осадков дибутылдителиофосфата–диизооктилдителиофосфата никеля (II) и железа (II). Проведены расчеты произведений растворимости для Ni- и Fe-содержащих осадков дибутылдителиофосфата и диизооктилдителиофосфата аммония. Показано, что увеличение температуры по-разному влияет на процесс осаждения: для комплексов ионов Fe(II) во всем интервале ионных сил ( $I = 0 \div 0,75$ ) растворимость уменьшается, тогда как для ионов Ni(II) она снижается только при низких значениях этого показателя ( $I = 0 \div 0,25$ ), а при высоких – осадок растворяется. На основании данных по произведению растворимости рассчитаны термодинамические характеристики процесса образования осадков дибутылдителиофосфата–диизооктилдителиофосфата железа (II) и никеля (II) – изменение энергии Гиббса, энтальпия и энтропия. Показано, что на указанный процесс определяющее влияние оказывает сольватация компонентов, причем в случае ионов железа (II) оно наибольшее в интервале  $I = 0,50 \div 0,75$ , а для ионов никеля (II) – при  $I = 0 \div 0,25$ .

**Ключевые слова:** фосфорсодержащие собиратели, произведение растворимости, изменение энергии Гиббса, энтальпия, энтропия, сольватация.

**Амерханова Ш.К.** – докт. хим. наук, профессор кафедры физической и аналитической химии КарГУ (100028, Респ. Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28). Тел.: +7 (7212) 41-62-18. E-mail: amerkhanova\_sh@mail.ru.

**Шляпов Р.М.** – канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии и экологии КарГУ.

**Уали А.С.** – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: ualiev.a.84@mail.ru.

**Для цитирования:** Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С. Термодинамические функции образования твердой фазы в системе Fe(II)/Ni(II) – дибутылдителиофосфат аммония – диизооктилдителиофосфат аммония // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. С. 10–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-10-14.

*Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S.*

*Thermodynamic functions for the formation of the solid phase in the Fe(II)/Ni(II)–ammonium dibutyldithiophosphate–ammonium diisooctyldithiophosphate system*

The formation of precipitates of dibutyldithiophosphate–diisooctyldithiophosphate of nickel(II) and iron(II) are investigated by the potentiometric method. Solubility products for Ni-containing and Fe-containing precipitates of ammonium dibutyldithiophosphate and diisooctyldithiophosphate are calculated. It is shown that an increase in temperature differently affects the deposition process, notably, solubility for complexes of Fe(II) ions decreases overall the ionic strength range ( $I = 0 \div 0,75$ ), while it decreases for Ni(II) ions only at low values of this characteristic ( $I = 0 \div 0,25$ ), and the precipitate dissolves at a high ionic strength. Thermodynamic characteristics of the precipitate formation of dibutyldithiophosphate–diisooctyldithiophosphate of iron(II) and nickel(II), notably, the variation in the Gibbs energy, enthalpy, and entropy are calculated based on the data on the solubility product. It is shown that the solvation of components exerts the determining effect on the mentioned process, and it is largest in range  $I = 0,50 \div 0,75$  in the case of iron(II) ions and at  $I = 0 \div 0,25$  in the case of nickel (II) ions.

**Keywords:** phosphorus-containing collectors, solubility product, variation in the Gibbs energy, enthalpy, entropy, solvation.

**Amerkhanova Sh.K.** – Dr. Sci.(Chem.), Prof., Department of Physical and Analytical Chemistry, Karaganda State University (KSU) (100028, Republic of Kazakhstan, Karaganda, Universitetskaya str., 28). Tel. : +7 (7212) 41-62-18. E-mail: amerkhanova\_sh@mail.ru.

**Shlyapov R.M.** – Cand. Sci. (Chem.), Associate Prof., Department of Chemical Engineering and Petroleum Chemistry, KSU.

**Uali A.S.** – Cand. Sci. (Chem.), Associate Prof., Department of Chemical Engineering and Petroleum Chemistry, KSU. E-mail: ualiev.a.84@mail.ru.

**Citation:** Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. Termodinamicheskie funktsii obrazovaniya tverdoi fazy v sisteme Fe(II)/Ni(II) – dibutilditiofosfat ammoniya – diizooktilditiofosfat ammoniya. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 6. P. 10–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-10-14.

## Введение

В работе [1] показано, что адсорбция поверхностно-активных неорганических веществ на минеральной поверхности зависит от свойств адсорбента, а также протекания различных реакций осаждения, комплексо- и мицеллообразования. Хемосорбция в данном случае может рассматриваться как процесс осаждения на поверхности. Тип поведения осадков в межфазной области контролируется произведением растворимости в объеме раствора. Авторами был проведен сравнительный анализ электрокинетических и флотационных свойств в условиях осаждения для кислородсодержащих минералов и собирателей.

С другой стороны, в формировании поверхностных соединений собирателей особую роль играют окисление поверхности и реакции замещения, в результате которых формируются катионы металлов, адсорбционные комплексы металлов с собирателями [2]. Поэтому весьма важным вопросом является термодинамическая устойчивость осадков в объеме раствора для фосфорсодержащих собирателей по отношению к ионам металлов сульфидных руд.

Цель настоящей работы состояла в определении термодинамических параметров образования малорастворимых осадков, образуемых ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  с дибутилдитиофосфатом ( $L_1$ ) и диизооктилдитиофосфатом аммония ( $L_2$ ), и влияния ионной силы на процесс их растворения.

## Методика экспериментов

Исходные растворы сульфата железа (II) и хлорида никеля (II) (по  $10^{-3}$  моль/л) были приготовлены растворением точной навески в дистиллированной воде. Рабочие растворы и растворы дибутилдитиофосфата и диизооктилдитиофосфата аммония, выступающие в роли титранта, получены путем их разбавления до концентрации  $10^{-4}$  моль/л. Все они содержали фоновый электролит ( $\text{NaNO}_3$ ) различных концентраций (0,075–0,75 моль/л).

pH-метрические измерения проводились на приборе pH-METER-410 с помощью стеклянного электрода ЭСК-10601/7. Стационарные потенциалы определялись милливольтметром pH-121. Для проведения опытов в заданном интервале температур (298–318 К) был использован термостат марки UTU-2/77. Точность термостатирования составляла  $\pm 0,1$  °С [3].

Потенциометрические измерения осуществлялись на иономере И-500 с использованием ионоселективных электродов на основе пирита и хизлеудита. Электролитический мостик был заполнен гелем агар-агара, выдержанным в растворе нитрата натрия. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод марки ЭСЛ-1М. Потенциал рабочего электрода пересчитывался относительно нормального водородного электрода.

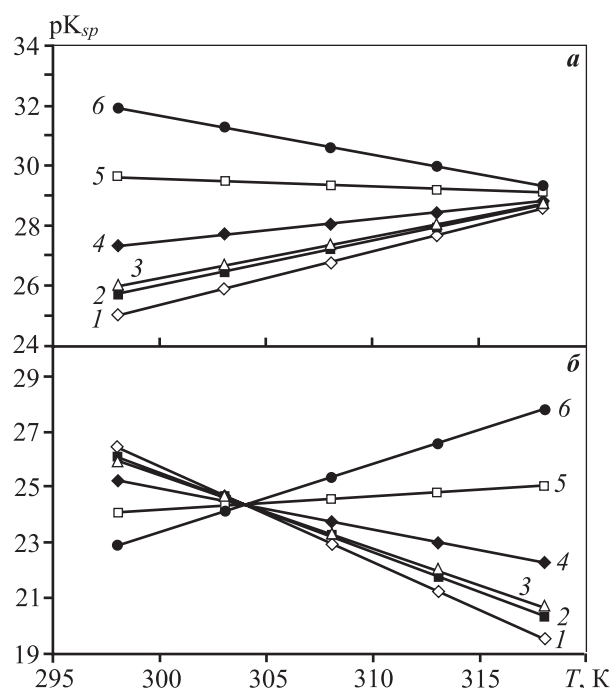
Обработка результатов потенциометрического титрования состояла в определении конечной точки титрования и концентрации компонентов раствора по методике, описанной в работе [4].

Расчет произведения растворимости осуществлялся согласно [5].

Определение термодинамических параметров выполнено по методике [6].

## Результаты и их обсуждение

Результаты расчетов произведения растворимости для систем  $\text{Ni(II)}-(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_4-(i-\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_4$  и  $\text{Fe(II)}-(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_4-(i-\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_4$  приведены на рисунке.



Влияние температуры и ионной силы на процесс формирования осадков дибутилдитиофосфата и диизооктилдитиофосфата никеля (II) (а) и железа (II) (б)

1 –  $I=0$ ; 2 – 0,075; 3 – 0,1; 4 – 0,25; 5 – 0,5; 6 – 0,75

Известно, что повышение температуры затрудняет сольватацию [7]. Таким образом, оба процесса (распад на ионы и их сольватация) по-разному зависят от температуры, поэтому суммарно растворимость электролита увеличивается с ее ростом в меньшей мере, чем это наблюдалось бы при отсутствии сольватации.

С другой стороны, если в энергетическом отношении сольватационные процессы преобладают над ионизацией, то возможно даже уменьшение растворимости с повышением температуры. Однако во многих аналитически значимых случаях она увеличивается ( $I = 0,075 \div 0,25$ ).

Показано [8, 9], что в подобных системах сольватационные процессы преобладают над процессами образования осадка преимущественно при высоких ионных силах ( $I = 0,5 \div 0,75$ ), что может быть связано с более интенсивным взаимодействием осаждаемого комплекса с растворителем, в состав которого входят нитрат-ионы фонового электролита. В то же время данные ионы способствуют увеличению активности исходных соединений, что приводит к возрастанию ионного произведения и смещению равновесия влево, т.е. увеличивается растворимость осадка. Более интенсивно первичный солевой эффект проявляется для органических осадков Fe(II), чем для ионов Ni(II) [7].

По данным работы [10] термодинамические характеристики процесса осаждения галогенидов серебра зависят от теплоты гидратации катиона и аниона, входящих в состав осадка. Большинство реакций образования осадков неорганических солей протекают с выделением тепла, поскольку для простых катионов и анионов характерны малые значения теплоты гидратации [11]. В то же время для сложных анионов и крупных поливалентных катионов совокупность величин энтальпии гидратации превышает энергию кристаллической решетки твердой фазы, что приводит к изменению знака энтальпии образования осадка [12].

Как видно из данных табл. 1, при низких значениях ионной силы гетерогенное равновесие смещается в сторону образования твердой фазы, тогда как для ионов железа (II) процесс осаждения более интенсивно протекает при высоких температурах и ионных силах.

Рассчитанные величины энтальпии и энтропии процесса осаждения комплексов дибутилдитиофосфата—диизооктилдитиофосфата железа (II) и никеля (II) приведены в табл. 2. Видно, что для осадков,

Таблица 1  
Изменение энергии Гиббса ( $-G_T^0$ , кДж/моль) осаждения комплексов дибутилдитиофосфата—диизооктилдитиофосфата никеля (II) и железа (II) в зависимости от температуры и ионной силы

I	Температура, К				
	298	303	308	313	318
Ni(II)–(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> –(i-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>					
0	142,95	150,41	158,05	165,85	173,81
0,075	146,86	153,52	160,31	167,24	174,31
0,1	148,17	154,55	161,06	167,7	174,47
0,25	156	160,76	165,59	170,49	175,46
0,5	169,06	171,11	173,14	175,14	177,11
0,75	182,11	181,46	180,68	179,78	178,76
Fe(II)–(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> –(i-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>					
0	150,94	143,46	135,653	127,51	119,04
0,075	148,93	143,13	137,056	130,71	124,09
0,1	148,26	143,02	137,524	131,77	125,77
0,25	144,23	142,35	140,331	138,17	135,86
0,5	137,52	141,24	145,009	148,82	152,68
0,75	130,81	140,13	149,687	159,48	169,5

Таблица 2  
Результаты расчетов энтальпии и энтропии осаждения комплексов дибутилдитиофосфата—диизооктилдитиофосфата никеля (II) и железа (II) в зависимости от ионной силы (T = 298 К)

I	Ni <sup>2+</sup> –L <sub>1</sub> –L <sub>2</sub>		Fe <sup>2+</sup> –L <sub>1</sub> –L <sub>2</sub>	
	$\Delta_r H_T^0$ , кДж/моль	$\Delta_r S_T^0$ , кДж/моль	$\Delta_r H_T^0$ , кДж/моль	$\Delta_r S_T^0$ , кДж/моль
0	–317,131	1543,3	626,67	–1595,29
0,075	–262,204	1372,2	519,42	–1242,34
0,10	–243,895	1315,2	483,67	–1124,69
0,25	–134,041	973,06	269,17	–418,779
0,50	49,048	402,8	–88,33	757,73
0,75	232,14	–167,5	–445,8	1934,2

содержащих в качестве центрального иона Ni(II), при  $I = 0,5 \div 0,25$  процессы гидратации преобладают, т.е. сумма энтальпий гидратации катиона и аниона превышает величину энергии решетки [13]. Для ионных сил 0,5—0,75 энергия решетки твердой фазы выше, чем вклад энергии гидратации в энтальпию процесса осаждения, а следовательно, образуемый малорастворимый комплекс является гидрофобным [14].

Для ионов Fe(II) аналогичные процессы наблюдаются при  $I = 0,5 \div 0,75$ , что обусловлено их высокой степенью гидратации в водном растворе. Следовательно, для ионов Ni(II) при  $I = 0,5 \div 0,75$  и ионов Fe(II) при  $I = 0,075 \div 0,25$  наиболее вероятно образование внутрисферных комплексов [15], которые в дальнейшем переходят из раствора в осадок, сохраняя состав.

## Выводы

1. Проведены расчеты произведения растворимости смешанно-лигандных комплексов ионов железа (II) и никеля (II). Показано, что растворимость осадков уменьшается с ростом температуры и ионной силы.

2. Рассчитаны энтропия, энтальпия и свободная энергия Гиббса процессов осаждения дибутилдифосфата-диизооктилдифосфата железа (II) и никеля (II). Установлено, что величиной, определяющей прочность комплекса, является теплота осаждения, в изменение которой вносит вклад энтальпия гидратации катионов (Ni(II) и Fe(II)) и аниона (дибутилдифосфат- и диизооктилдифосфат-иона).

3. Показано, что для осадков, полученных дибутилдифосфатом и диизооктилдифосфатом никеля (II), теплота образования твердой фазы превышает энтальпию гидратации комплекса при ионной силе 0,5—0,75, а для осадков из аналогичных комплексов с ионами железа (II) — при  $I = 0,075 \div 0,25$ . Для снижения влияния гидратации в присутствии Ni-содержащих руд следует повысить температуру до 303 К, а для Fe-содержащих данный эффект достигается при 298 К, что будет способствовать более высокой хемосорбции, и соответственно, флотации.

## Литература

1. *Ananthapadmanabhan K.P., Somasundaran P.* Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation // *Coll. and Surf.* 1985. Vol. 13. P. 151—167.

2. *Smart R.St.C., Amarantidis J., Skinner W., Prestige C. A., LaVanier L., Grano S.* Surface analytical studies of oxidation and collector adsorption in sulfide mineral flotation // *Scanning Microscopy*. 1998. Vol. 12. No. 4. P. 553—583.
3. *Амерханова Ш.К.* Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика. Караганда: Профобразование, 2002.
4. *Шлефер Г.Л.* Комплексообразование в растворах. М.-Л.: Химия, 1964.
5. *Чеботарев В.К., Щербаклова Л.В., Краев Ю.К., Мосунова А.Е.* Способ определения произведений растворимости и ионных произведений малорастворимых солей и комплексных соединений: Пат. 2240555 (РФ). Заяв. 29.08.2002. Опубл. 20.11.2004.
6. *Смирнова Л.Г., Михайлов И.Н., Севрюгин В.А., Павлов В.И.* Термодинамика сорбции ионов на синтетических катионитах // *Структура и динамика молекулярных систем*. 2007. Вып. 1. С. 475—478.
7. *Бакеев М.И.* Теория гидратации и свойства растворов электролитов. Караганда: КарГУ, 2007.
8. *Tan Z., Tan F., Zhao L., Li J.* The synthesis, characterization and application of ciprofloxacin complexes and its coordination with copper, manganese, and zirconium ions // *J. Crystalliz. Proces. Technol.* 2012. Vol. 2. No. 2. P. 55—63.
9. *Zaid A. A., Mohsin M., Farooqui M., Janrao D.M.* Effect of ionic strength on the stabilities of ciprofloxacin – Metal complexes // *J. Saudi Chem. Soc.* 2013. Vol. 17. P. 43—45.
10. *Wagman D.D., Kilday M.V.* Enthalpies of precipitation of silver halides; entropy of the aqueous silver ion // *J. Res. National Bureau Standards. A. Phys. and Chem.* 1973. Vol. 77A. No. 5. P. 569—579.
11. *Мищенко К.П., Равдель А.А.* Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1974.
12. *Лотов В.А.* Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий // *Изв. ТПУ*. 2007. Т. 311. No. 3. С.84—88.
13. *Фримантл М.* Химия в действии. В 2 ч. М.: Мир, 1998. Ч. 1.
14. *Kuz'min V.I., Gudkova N.V.* Extraction of Certain Metals of Transient Group with Monodendant Cation-Exchange Extractant — 2-Thionaphthol // *J. Siberian Federal University. Chemistry*. 2010. Vol. 2. No. 3. P. 145—152.
15. *Кукушкин Ю.Н.* Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985.

## References

1. *Ananthapadmanabhan K.P., Somasundaran P.* Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation. *Coll. and Surf.* 1985. Vol. 13. P. 151—167.

2. *Smart R.St.C., Amarantidis J., Skinner W., Prestige C. A., LaVanier L., Grano S.* Surface analytical studies of oxidation and collector adsorption in sulfide mineral flotation. *Scanning Microscopy*. 1998. Vol. 12. No. 4. P. 553–583.
3. *Amerkhanova Sh.K.* Khal'kogenidy metallov v potentsiometrii. Teoriya, metodika, praktika [Metal chalcogenides in potentiometry. Theory, methodology, practice]. Karaganda: Profobrazovanie, 2002.
4. *Shlefer G.L.* Kompleksoobrazovanie v rastvorakh [Complexation in solutions]. M.-L.: Khimiya, 1964.
5. *Chebotarev V.K., Scherbakova L.V., Kraev Yu.K., Mosunova A.E.* Sposob opredeleniya proizvedenii rastvorimosti i ionnykh proizvedenii malorastvorimyykh solei i kompleksnykh soedinenii [A method for determining solubility products and works poorly soluble ionic salts and complex compounds]: Pat. 2240555 (RF). 2004.
6. *Smirnova L.G., Mikhailov I.N., Sevryugin V.A., Pavlov V.I.* Termodynamika sorptsii ionov na synteticheskikh kationitah [Thermodynamics of ion sorption on synthetic cation exchangers]. *Struktura i dinamika molekulyarnykh system*. 2007. Vol. 1. P. 475–478.
7. *Bakeev M.I.* Teoriya gidratatsii i svoystva rastvorov elektrolitov [The theory of hydration and properties of electrolyte solutions]. Karaganda: KarGU, 2007.
8. *Tan Z., Tan F., Zhao L., Li J.* The synthesis, characterization and application of ciprofloxacin complexes and its coordination with copper, manganese, and zirconium ions. *J. Crystallization Process and Technology*. 2012. Vol. 2. No. 2. P. 55–63.
9. *Zaid A.A., Mohsin M., Farooqui M., Janrao D.M.* Effect of ionic strength on the stabilities of ciprofloxacin – Metal complexes. *J. Saudi Chem. Soc.* 2013. Vol. 17. P. 43–45.
10. *Wagman D.D., Kilday M.V.* Enthalpies of precipitation of silver halides; entropy of the aqueous silver ion. *J. Res. National Bureau Standards. A. Phys. and Chem.* 1973. Vol. 77A. No. 5. P. 569–579.
11. *Mischenko K.P., Ravdel' A.A.* Kratkii spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin [Reference Book of physical-chemical quantities]. Leningrad: Khimiya, 1974.
12. *Lotov V.A.* Nanodispersnye sistemy v tehnologii stroitelnykh materialov i izdelii [Nanoparticulate system in construction materials and items]. *Izvestiya TPU*. 2007. Vol. 311. No. 3. P. 84–88.
13. *Frimantl M.* Khimiya v deistvii [Chemistry in Action]. Moscow: Mir, 1998.
14. *Kuz'min V.I., Gudkova N.V.* Extraction of Certain Metals of Transient Group with Monodendant Cation-Exchange Extractant – 2-Thionaphthol. *J. Siberian Federal University. Chemistry*. 2010. Vol. 2. No. 3. 145–152.
15. *Kukushkin Yu.N.* Khimiya koordinatsionnykh soedinenii [Coordination compounds chemistry]. Moscow: Vyshaya shkola, 1985.