

5. Фрумкин А.Н., Городецкая А.В., Кабанов Б.Н., Некрасов Н.И. // Журн. физ. химии. 1932. Т. 3, № 5-6. С. 351.
6. The proceedings of the second international congress of surface activity. London: Butterworth, 1957. Vol. 3. Discussion. P. 187.
7. Leja J., Poling G.W. International mineral processing congress. London, 1960. P. 325.
8. Smolders C.A. Contact angles, wetting and de-wetting of mercury. Netherland: Univ. of Utrecht, 1961.
9. Мелик-Гайказян В.И., Ворончихина В.В. // Электрохимия. 1969. Т. 5, № 4. С. 418.
10. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2007. № 4. С. 4.
11. Сазерленд К.Л., Уорк И.В. Принципы флотации. М.: Цв. металлургия, 1958.
12. Hoover T.J. Concentrating ores by flotation. 3-rd ed. London: The Mining Magazine, 1916.
13. Мелик-Гайказян В.И., Абрамов А.А., Рубинштейн Ю.Б. и др. Методы исследования флотационного процесса. М.: Недра, 1990.
14. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Методы решения задач теории и практики флотации. М.: Горная книга, 2013.

УДК 543 : 541.138.3

О ВЗАИМОСВЯЗИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КОМПЛЕКСОВ d -МЕТАЛЛОВ С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

© 2014 г. Ш.К. Амерханова, Р.М. Шляпов, А.С. Уали

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

Статья поступила в редакцию 29.08.12 г., доработана 25.01.13 г., подписана в печать 31.01.13 г.

Рассчитаны потенциалы окисления-восстановления комплексов металлов, величины рефракции и показатели поляризуемости донора – органического лиганда. Установлены корреляционные зависимости констант перехода внешнесферных комплексов во внутрисферные с потенциалами окисления-восстановления комплексов, учитывающие структурные и энергетические особенности лигандов и ионов металлов.

Ключевые слова: окислительно-восстановительный потенциал, константы устойчивости, поляризуемость, рефракция, потенциал ионизации металла, фосфорсодержащие лиганды, d -металлы, внешнесферный комплекс, внутрисферный комплекс.

There were calculated redox potentials of metal complexes, refraction values and polarizability factors of the donor – organic ligands. There were specified correlation dependences between transition constants of outer-sphere complexes into inner-spheres ones and redox potentials of complexes, taking into account structural and energetic features ligands and metals ions.

Keywords: oxidation-reduction potential, stability constants, polarizability, a refraction, ionisation potential of metal, phosphorus containing ligands, d -metals, outwardly sphere complex, inside sphere complex.

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 нефтехимии КарГУ.

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

ВВЕДЕНИЕ

Способы оценки термодинамических характеристик комплексообразования можно классифицировать по двум признакам: по характеру теоретического обоснования и по возможным результатам. Первый из них предполагает следующие методы расчетов: квантово-химические, методы статистической термодинамики, полуэмпирические модели комплексообразования, эмпирические обобщения [1–3]. С другой стороны, теоретические методы расчета опираются прежде всего на значительный экспериментальный материал по отдельным соединениям изучаемого класса веществ, позволяющий выявить некоторые наиболее значимые особенности.

В плане комплексообразующей активности все органические лиганды можно классифицировать по наличию функциональной группы, непосредственно образующей связь с ионом металла, а также по влиянию атома или группы атомов, связанных с функциональной группой или группами, на реакционную способность. Среди них необходимо отметить фосфор- и серосодержащие лиганды как обладающие максимальным сродством к ионам переходных металлов, что позволяет использовать их в различных отраслях промышленности — таких, как обогатительная, электрохимическая (получение металлов), очистка сточных вод и др.

Цель работы — установление взаимосвязи физико-химических и электрохимических параметров процессов образования комплексов ионов переходных металлов с серосодержащими лигандами.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

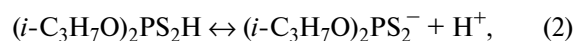
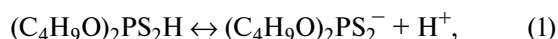
Исходные растворы солей металлов, дибутилдитиофосфатов щелочных металлов и аммония, бутилового ксантогената калия, содержащие 10^{-3} моль/л CuSO_4 , FeSO_4 , NiCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , были приготовлены растворением точной навески в бидистиллированной воде, рабочие растворы — разбавлением до 10^{-4} моль/л.

pH-метрические измерения проводили на pH-метре-410 с помощью стеклянного электрода марки ЭСК-10601/7 по методике, описанной в работе [4]. ИК-спектры полученных комплексных соединений были сняты на спектрометре «Thermo Nicolet Avatar 360 FTIR». В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду [5]. Общие константы

образования комплексов определяли по методике [6]. Термодинамические параметры рассчитывали методами, представленными в работах [1, 7, 8]. Был проведен расчет граничных концентраций лиганда [9], а также нормальных потенциалов [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кондуктометрическим методом были определены константы диссоциации (pK_a) дибутилдитиофосфорной кислоты, диизопропилдитиофосфорной кислоты, бутилксантогеновой кислоты, соответственно равные 1,723; 5,67; 3,25. Процесс диссоциации протекает согласно следующим реакциям:



Как следует из данных по константам диссоциации, образование катионов щелочных металлов и аммония в растворе уменьшает кислотность среды, повышая стабильность органического лиганда. Для изопропилдитиофосфата натрия характерно влияние положительного индуктивного эффекта метильных групп, следствием чего является высокая прочность связи атома серы с ионом щелочного металла либо с ионом водорода.

Были сняты ИК-спектры комплексов серебра с дибутилдитиофосфатом калия (рис. 1). Показано, что сужение полосы в интервале $\nu = 3400 \div 3500 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует об ослаблении водородных связей с молекулами растворителя, а сдвиг полосы, характерной для P = S-связи, отвечает процессу координации ионов серебра с органическим лигандом.

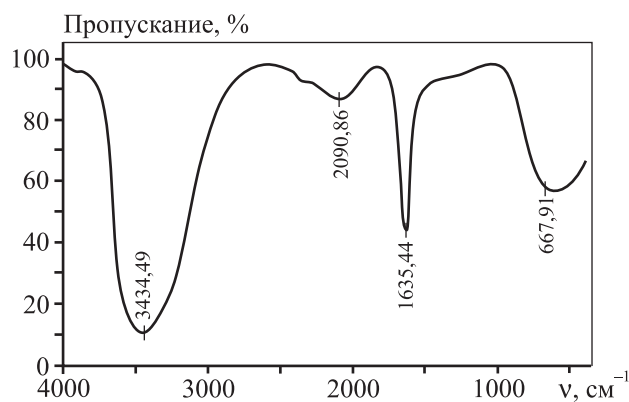
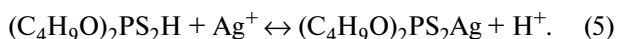
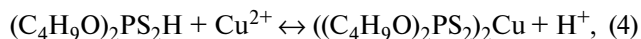


Рис. 1. ИК-спектр дибутилдитиофосфата серебра

Константы устойчивости определены потенциометрическим методом и приведены в работе [11]. Процесс комплексообразования ионов переходных металлов протекает по реакциям



На основании констант устойчивости комплексов были рассчитаны граничные концентрации лиганда и нормальные потенциалы системы ML/M — результаты приведены в табл. 1 и 2 [9].

Из данных табл. 1 следует, что для комплексов большинства металлов наиболее эффективными являются $C_4H_9OCS_2K$, $(C_4H_9O)_2PS_2K$; для $(C_4H_9O)_2PS_2Na$ по способности к образованию комплексов металлы можно расположить в ряд $Co^{2+} \approx Ni^{2+} > Fe^{2+} > Ag^+ > Cu^{2+}$. Концентрация лиганда, необходимая для образования достаточно прочного комплекса, в случае натрийизопропилового и аммонийбутилового эфира фосфорной кислоты, выше исходной концентрации лиганда; это также позволяет судить о недостаточном накоплении комплекса в растворе, т.е. в данном случае преобладают свободные ионы металла.

Как видно из табл. 2, только для ионов серебра имеет место положительный потенциал, т.е. комп-

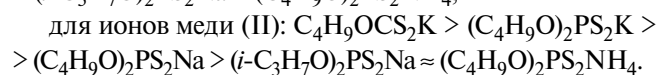
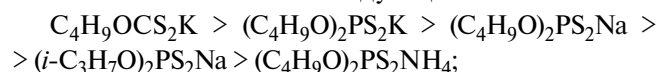
Таблица 1
Граничные концентрации лиганда при образовании комплексов $r[L]$

L	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺
$C_4H_9OCS_2K$	4,72	9,01	4,34	14,24	4,91
$(C_4H_9O)_2PS_2K$	5,79	6,37	5,97	5,67	7,23
$(C_4H_9O)_2PS_2Na$	4,24	5,27	5,27	2,24	2,68
$(i-C_3H_7O)_2PS_2Na$	3,15	3,39	2,67	3,44	1,67
$(C_4H_9O)_2PS_2NH_4$	2,07	2,25	2,30	2,00	2,63

Таблица 2
Нормальные потенциалы ($-E$, мВ) восстановления комплексов ионов металлов

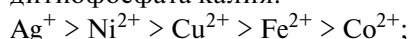
L	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺
$C_4H_9OCS_2K$	600,8	694,2	368,4	386,4	-508,7
$(C_4H_9O)_2PS_2K$	824,9	952,3	602,8	603,4	-81,5
$(C_4H_9O)_2PS_2Na$	957,1	1145,0	795,9	617,6	77,0
$(i-C_3H_7O)_2PS_2Na$	1025,0	1227,0	835,2	702,5	175,4
$(C_4H_9O)_2PS_2NH_4$	1029,0	1242,0	852,9	702,2	330,6

лексы серебра являются окислителями и легче всего восстанавливаются, а комплексы иона кобальта с дибутилдитиофосфатом аммония будут обладать максимальной восстановительной способностью. При этом ряд способности к восстановлению для комплексов ионов металлов следующий:

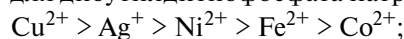


Ряд металлов для вышеуказанных лигандов приведен ниже:

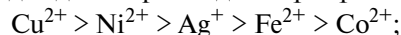
— для бутилового ксантогената калия, дибутилдитиофосфата калия:



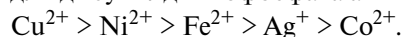
— для дибутилдитиофосфата натрия:



— для диизопропилдитиофосфата натрия:



— для дибутилдитиофосфата аммония:



Из полученных результатов видно, что комплексы металлов подгруппы меди восстанавливаются с большей вероятностью, а комплексы металлов первого переходного ряда — с меньшей, т.е. в первом случае протекает восстановление ионов металлов, а во втором — ион металла сохраняет степень окисления, а общим продуктом являются дисульфиды.

Стандартный окислительный потенциал системы диксантоген—ксантогенат, определенный электрохимическим способом различными авторами, колеблется от 0,037 до 0,081 В [12]. При этом окислителем по отношению к данному аниону являются ионы Cu(II) и Ag(I), которые образуют комплексы состава 1 : 1. В случае диалкилдитиофосфатов щелочных металлов и аммония окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) для CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $i-C_3H_7$, C_4H_9 , $i-C_4H_9$, C_5H_{11} , $i-C_5H_{11}$, C_6H_{13} принимает следующие положительные значения, В: 0,315; 0,255; 0,187; 0,196; 0,122; 0,155; 0,050; 0,086; 0,0156 [13]. Как видно, стандартный потенциал реакции диалкилдитиофосфат—бисульфид выше, чем для ксантогената, следовательно, способность к окислению несколько ниже, однако тенденция к окислению комплексов ионов металлов подгруппы меди сохраняется.

Указанные выше ряды находятся в антибатной зависимости от ОВП пары ксантогенат (диалкилдитиофосфат) — дисульфид. Чем выше ОВП этой пары, тем ниже потенциал восстановления комплекса. Полученные новые зависимости между потенциа-

Таблица 3

Взаимосвязь ОВП комплексов ионов металлов и ОВП пар ион металла–металл, ион лиганда–димер

M^{n+}	Зависимость $E_{ML_2/M} = aE_{2L^-/L_2} + b$		L	Зависимость $E_{ML_2/M} = aE_{M^{2+}/M} + b$	
	a	b		a	b
Fe^{2+}	-2,667	-0,501	$C_4H_9OCS_2^-$	0,819	-0,338
Co^{2+}	-3,344	-0,562			
Ni^{2+}	-2,931	-0,255	$(C_4H_9O)_2PS_2^-$	0,385	-0,680
Cu^{2+}	-2,001	-0,327			
Ag^+	-8,640	0,790	$(i-C_3H_7O)_2PS_2^-$	0,220	-0,938

лами окисления-восстановления пар ион лиганда/димер, ион металла/металл и потенциалами окисления-восстановления комплексов ионов металлов приведены в табл. 3.

Полученные уравнения (см. табл. 3) позволяют проводить расчет ОВП по одной из известных величин для неизученных объектов данного ряда. Показано, что присутствие иона металла усиливает восстановительные свойства комплекса, при этом связывание диаметрально противоположных по свойствам металлов и лигандов должно приводить к проявлению максимальных окислительных и максимальных восстановительных свойств комплексов.

С другой стороны, в связи с возможностью образования водородных связей как в растворах солей металлов, так и в составе их комплексов с органическими лигандами возникает необходимость количественного учета взаимодействия аквакомплексов, дибутилдитиофосфатных комплексов металлов с водой на основе данных по рефракции [14]. Так, в гидратах сульфатов металлов рефракция уменьшается в ряду $Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} \approx Cu^{2+}$ с 3,04 до 2,86 см³, что указывает на достаточную прочность водородных связей и на их снижение. Данный ряд полностью совпадает с потенциалами окисления-восстановления ионов металлов, т.е. металл, проявляющий максимальные восстановительные свойства, обладает высоким сродством к кислороду молекул воды. Присоединение одного лиганда увеличивает величину рефракции солей дибутилдитиофосфорной кислоты до 72,97 и 72,61 см³, солей диизопропилдитиофосфорной кислоты — до 65,05 и 64,68 см³, солей ксантогеновой кислоты — до 55,93 и 55,56 см³ для ионов железа (II) и меди (II) соответственно. Причем известно, что повышение реф-

ракции свидетельствует об упрочнении связей, т.е. наиболее прочные комплексы трансстроения будут образовывать дибутилдитиофосфат-анион и ионы двухвалентного железа [14]. Прочность же водородных связей в процессе образования комплекса состава 1 : 1 будет уменьшаться.

Также на основании величины рефракции лиганда были рассчитаны константы перехода внешнесферных комплексов во внутрисферные для различных ионов переходных металлов и органических лигандов.

Из данных рис. 2 видно, что минимальной способностью к образованию внутрисферных комплексов обладает ион никеля, а максимальной — ионы двухвалентного железа и ион серебра только в случае дибутилдитиофосфат-аниона, ион меди — в случае диизопропилдитиофосфат- и ксантогенат-аниона. В первом случае это связано с высокой поляризуемостью иона никеля, прочностью связей с молекулами воды, значением энергии Гиббса гидра-

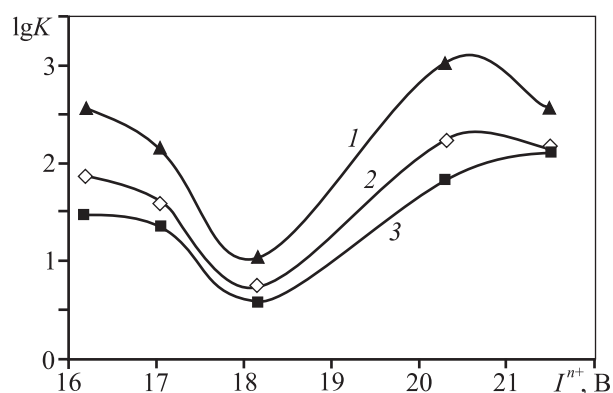


Рис. 2. Зависимость константы перехода внешнесферного комплекса во внутрисферный от потенциала ионизации ионов металлов
1 – $(i-C_3H_7O)_2PS_2^-$; 2 – $C_4H_9OCS_2^-$; 3 – $(C_4H_9O)_2PS_2^-$

тации. Для ионов железа, меди и серебра характерны низкое значение поляризуемости, высокая подвижность молекул воды во внутренней гидратной сфере, малая величина энергии Гиббса гидратации и, как следствие, высокая комплексообразующая способность [15].

По увеличению степени мягкости (снижению плотности заряда) катионы располагаются в ряд: $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Ag^+$, т.е. наиболее мягкий катион образует самый прочный внутрисферный комплекс, а жесткий катион — внешнесферный; среди лигандов большую способность к формированию внешнесферных комплексов имеет дибутилдителиофосфат-анион, а наименьшую — диизопропилдителиофосфат-анион, что обусловлено строением лиганда и способностью к диссоциации. С другой стороны, мера поляризуемости донора (E_n) изменяется в ряду: $C_4H_9OCS_2^- < (C_4H_9O)_2PS_2^- < (i-C_3H_7O)_2PS_2^-$, симбатно этому меняются ОВП лигандов, т.е. наиболее поляризуемый донор обладает максимальной термодинамической стабильностью.

Практическая значимость полученных результатов заключается в возможности селективной флотации никельсодержащих руд в присутствии пирита с дибутилдителиофосфатом калия, а железосодержащих — с диизопропилдителиофосфатом натрия, который не подвергается окислению на поверхности пирита и образует прочный мономолекулярный гидрофобный слой. Использование бутилксантогената калия в индивидуальном состоянии нерентабельно вследствие его высокой реакционной способности по отношению к ионам переходных металлов, поскольку предполагает последующее разделение коллективного концентрата.

Между константами перехода внешнесферного комплекса во внутрисферный для ионов металлов, являющихся промежуточными по шкале жесткости-мягкости, основанной на величинах электроотрицательности и потенциалов ионизации [16], а также для ионов максимальной и минимальной жесткости имеет место прямолинейная зависимость. С увеличением ОВП комплекса возрастает способность к образованию внутрисферных комплексов, т.е. комплекс, проявляющий максимальные восстановительные свойства, формируется по внешнесферному механизму, в котором лиганд окисляется в первую очередь, а образование более прочной связи металла с атомом серы, чем с атомом кислорода, приводит к увеличению доли ковалентности и способствует переходу в нульвалентное состояние.

Учитывая вышеизложенное, отметим, что комплексы ионов меди (II), формирующиеся на первой стадии по внешнесферному механизму, на второй стадии переходят на внутрисферный, с последующим окислением лиганда, тогда как комплексы никеля остаются в неизменном виде. Поэтому сульфиды меди флотируются в первую очередь, а сульфиды никеля — во вторую, т.е. ионы металлов, образующие в индивидуальном состоянии в растворах внутрисферные комплексы, в составе кристаллической решетки минерала обладают большей реакционной способностью, чем те, которые образуют внешнесферные комплексы, что также служит основанием для использования в обогащении флотореагентов с более высоким потенциалом окисления-восстановления.

ВЫВОДЫ

1. На основании констант устойчивости комплексов были рассчитаны граничные концентрации лиганда, позволяющие оценить возможность формирования и накопления комплекса, а также окислительно-восстановительные потенциалы комплексов металлов с фосфорсодержащими лигандами.

2. Получены ряды окислительно-восстановительной способности комплексов *d*-металлов, которые находятся в линейной зависимости от стандартных потенциалов пары ион металла/металл, позволяющих проводить расчет по одной из известных величин.

3. На основании данных по рефракции комплексов металлов с органическими лигандами рассчитаны константы перехода внешнесферного комплекса во внутрисферный.

4. Установлены корреляционные зависимости констант перехода внешнесферных комплексов во внутрисферные с потенциалами окисления-восстановления комплексов, учитывающие структурные и энергетические особенности лигандов и ионов металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1999.
2. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии. М.: Высш. шк., 2004.
3. Притчина Е.А., Лавренова Л.Г., Федотова Т.Д. Практическое руководство по химическим методам анализа. Новосибирск: НГУ, 2008.

4. *Амерханова Ш.К.* Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика. Караганда: Профобразование, 2002.
5. *Каретников Г.С., Козырева Н.А., Кудряшов И.В.* Практикум по физической химии. М.: Высш. шк., 1986.
6. *Бек М., Надьпал Р.* Новейшие методы исследования комплексообразования в растворах. М.: Мир, 1989.
7. *Оспанов Х.К.* Термодинамика и кинетика гетерогенных (неравновесных) химических процессов. Алматы: Комплекс, 2006.
8. *Бажин Н.М.* Начала физической химии. Новосибирск: НГУ, 2006.
9. *David H.* Modern analytical chemistry. Boston: McGraw-Hill Comp., 2000.
10. *Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Bekkulina F.Zh.* // Proc. 1-st Intern. conf. on methods and mater. for separation processes. Separation science — theory and practice 2011. Kudowa-ZDRÓJ, 2011. P. 131.
11. Справочник по аналитической химии / Под. ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 2007.
12. *Вигдерграуз В.Е., Дорофеев А.И.* // Вестн. РУДН. Сер. инж. исслед. 2006. № 1. С. 93.
13. *Хан Г.А., Габриелова Л.И., Власова Н.С.* Флотационные реагенты и их применение. М.: Недра, 1986.
14. *Кракшин М.А., Новопольцева О.М., Зорина Г.И.* Рефрактометрический метод анализа. Волгоград: ВолгГТУ, 2003.
15. *Бакеев М.И.* Теория гидратации и свойства растворов электролитов. Караганда: КарГУ, 2007.
16. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000.

УДК 622.271.1 : 669.213.1

ИССЛЕДОВАНИЯ ОБОГАТИМОСТИ ЗОЛОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ

© 2014 г. **А.А. Солоденко**

Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(государственный технологический университет) (СКГМИ), г. Владикавказ

Статья поступила в редакцию 26.09.12 г., доработана 22.04.13 г., подписана в печать 25.04.13 г.

Приведены результаты сульфидной флотации руд месторождения «Наталка». Показана возможность получения из руды, содержащей 2 г/т Au, концентрата с содержанием золота от 40 до 95 г/т при выходе его в пределах 30–5 %. Извлечение благородного металла при этом составляет 90–35 %. Сорбционное выщелачивание полученного концентрата методом CIL позволяет извлекать из него золота от 87,1 до 96,4 %, что эквивалентно сквозному извлечению в пределах 75,2–83,2 %.

Ключевые слова: месторождение, руда, золото, флотация, сорбционное выщелачивание, содержание, извлечение, концентрат, хвосты.

There were quoted results of sulphide flotation with regard to ores of Natalka deposit. There was showed a possibility of production from ore contained 2 g/t of Au concentrate with gold content from 40 to 95 g/t at release of it over the range from 30 to 5 %. Precious metal recovery in such a case is 90–35 %. Sorption leaching of received concentrate by virtue CIL method allows recovers from it from 87,1 to 96,4 % of gold that is equivalent to total recovery in the range of 75,2–83,2 %.

Keywords: deposit, ore, gold, flotation, sorption leaching, content, recovery, concentrate, tailings.

Солоденко А.А. – канд. техн. наук, гл. инженер испытательной золотоизвлекательной фабрики ОАО «Рудник им. А. Матросова» (686071, Магаданская обл., Тенькинский р-н, п. Матросово), докторант кафедры обогащения полезных ископаемых СКГМИ (362021, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44, корп. 10).
Тел.: (867) 240-73-33. E-mail: alex-sol-7@mail.ru.