

ISSN (Print)2616-6771
ISSN (Online) 2617-9962

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің

ХАБАРШЫСЫ

BULLETIN

of L.N. Gumilyov Eurasian
National University

ВЕСТНИК

Евразийского национального
университета имени Л.Н. Гумилева

ХИМИЯ. ГЕОГРАФИЯ. ЭКОЛОГИЯ сериясы

CHEMISTRY. GEOGRAPHY. ECOLOGY Series

Серия **ХИМИЯ. ГЕОГРАФИЯ. ЭКОЛОГИЯ**

№2(131)/2020

1995 жылдан бастап шығады

Founded in 1995

Издается с 1995 года

Жылына 4 рет шығады

Published 4 times a year

Выходит 4 раза в год

Нұр-Сұлтан, 2020
Nur-Sultan, 2020
Нур-Султан, 2020

Бас редакторы:

г.ғ.д., проф., **Джаналеева К.М.** Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Бас редактордың орынбасары **Тәшенов Ә.К.**, х.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Бас редактордың орынбасары **Берденов Ж.Г.**, PhD Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Редакция алқасы

Айдарханова Г.С.	б.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Амерханова Ш.К.	х.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Байсалова Г.Ж.	к.х.н., доцент, Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Бейсенова Р.Р.	б.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Бакибаев А.А.	х.ғ.д., проф., Томск Политехникалық Университеті, Томск, Ресей
Барышников Г.Я.	ғ.ғ.д., проф., Алтай Мемлекеттік Университеті, Барнаул, Ресей
Ян А. Вент	Хабилит. докторы, проф. Гдань Университеті, Гдань, Польша
Жакупова Ж.Е.	х.ғ.к., доцент, Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Досмағамбетова С.С.	х.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Еркасов Р.Ш.	х.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Жамангара А.К.	б.ғ.к., доцент, Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Иргебаева И.С.	х.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Хуторянский В.В.	PhD, проф., Рендинг Университеті, Беркшир, Ұлыбритания
Копишев Э.Е.	х.ғ.к., доцент м.а., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Уәли А.С.	х.ғ.к., доцент, Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Масенов Қ.Б.	т.ғ.к., доцент, Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Мустафин Р.И.	PhD, доцент, Қазан Мемлекеттік Медициналық Университеті, Қазан, Ресей
Озгелдинова Ж.	PhD, Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Рахмадиева С.Б.	х.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Сапаров Қ.Т.,	ғ.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Саипов А.А.	п.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Саспугаева Г.Е.	PhD, Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Шапекова Н.Л.	м.ғ.д., проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Шатрук М.	PhD, проф., Флорида Мемлекеттік Университеті, Талахасси, АҚШ
Атасой Е.	PhD, проф., Улудаг Университеті, Бурса, Түркия

Редакцияның мекенжайы: 010008, Қазақстан, Нұр-Сұлтан, қ., Сәтбаев к-сі, 2,
Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, 402 б.
Тел: +7 (7172) 709-500 (ішкі 31-428). E-mail: vest_chem@enu.kz

Жауапты хатшы, компьютерде беттеген А. Нұрболат

Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің Хабаршысы. Химия. География. Экология сериясы

Меншіктенуші: ҚР БҒМ "Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті" ШЖҚ РМК
Мерзімділігі: жылына 4 рет.

Қазақстан Республикасының Ақпарат және коммуникациялар министрлігінде 27.03.2018ж.

№16997-ж тіркеу куәлігімен тіркелген. Тиражы: 20 дана. Басуға қол 16.06.20. қойылды.

Типографияның мекенжайы: 010008, Қазақстан, Нұр-Сұлтан, қ., Қажымұқан к-сі, 12/1,
Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті

Тел: +7 (7172)709-500 (ішкі 31-428). Сайт: <http://bulchmed.enu.kz>

© Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті

Editor-in-Chief

Dzhanaleyeva K.M. Doctor of Geographic Sciences, Prof., L.N.Gumilyov ENU, Kazakhstan

Deputy Editor-in-Chief

Tashenov A.K., Doctor of Chemical Sciences, Prof., L.N. Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Deputy Editor-in-Chief

Berdenov Zh.G., PhD, L.N. Gumilyov ENU, Kazakhstan

Editorial board

Aydarkhanova G.S.

Doctor of Biological Sciences, Assoc. Prof., L.N. Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Amerkhanova Sh. K.

Doctor Chemical Sciences, Prof., L.N. Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Baysalova G.Zh.

Can. of Chemical Sciences, Assoc.Prof., L.N.Gumilyov ENU., Nur-Sultan, Kazakhstan

Beysenova R.R.

Doctor of Biological Sciences, Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Bakibayev A.A.

Doctor of Chemical Sciences, Prof., Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Baryshnikov G.Ya.

Doctor of Geographic Sciences, Prof., Altai State University, Barnaul, Russia

Jan A. Wendt

Dr.habil., Prof., Gdansk University, Poland

Dzhakupova Zh.E.

Can. of Chemical Sciences, Assoc. Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Dosmagambetova S.S.

Doctor of Chemical Sciences, Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Erkassov R.Sh.

Doctor of Chemical Sciences, Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Zhamangara A.K.

Can. of Biological Sciences, Assoc. Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Irgibayeva I.S.

Doctor Chemical Sciences, Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Khutoryanskiy V.V.

PhD, Prof., Universit, of Reading, Berkshire, Great Britain

Kopishev E.E.

Can. of Chemical Sciences, acting ass.prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Uali A.S.

Can. of Chemical Sciences, Assoc. Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Massenov K.B.

Can. of Technical Sciences, Assoc. Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Mustafin R.I.

PhD, Assoc.Prof., Kazan State Medical University, Kazan, Russia

Ozgeldinova Zh.

PhD, L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Rakhmadiyeva S.B.

Doctor. of Chemical Sciences, Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Saparov K.T.,

Doctor of Geographic Sciences, Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Saipov A.A.

Doctor of Pedagogical Sciences, Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Saspugayeva G. E.

PhD, Assoc. Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Shapekova N.L.

Doctor of Medical Sciences, Prof., L.N.Gumilyov ENU, Nur-Sultan, Kazakhstan

Shatruk M.

PhD, Prof., Florida State University, Tallahassee, USA

Atasoy E.

PhD, Prof., Uludag University, Bursa, Turkey

Editorial address: 2, Satpayev str., of. 402, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan, 010008

Tel.: +7 (7172) 709-500 (ext. 31-428), E-mail: vest_chem@enu.kz

Responsible secretary, computer layout: A. Nurbolat

Bulletin of the L.N. Gumilyov Eurasian National University. Chemistry. Geography. Ecology Series

Owner: Republican State Enterprise in the capacity of economic conduct "L.N. Gumilyov Eurasian National University" Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan

Periodicity: 4 times a year

Registered by the Ministry of Information and Communication of the Republic of Kazakhstan. Registration certificate №16997-ж from 27.03.2018. Circulation: 20 copies. Signed for printing 16.06.20.

Address of Printing Office: 13/1 Kazhimukan str., L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan 010008

Tel: +7 (7172) 709-500 (ext.31-428). Website: <http://bulchmed.enu.kz>

© L.N.Gumilyov Eurasian National University

Главный редактор

Джаналеева К.М. д.г.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Зам. главного редактора

Ташенов А.К., д.х.н, проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева,
Нур-Султан, Казахстан

Зам. главного редактора

Берденов Ж.Г., PhD, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева,
Нур-Султан, Казахстан

Редакционная коллегия

Айдарханова Г.С.

д.б.н., доцент, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Амерханова Ш.К.

д.х.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Байсалова Г.Ж.

к.х.н., доцент, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Бейсенова Р.Р.

д.б.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Бакибаев А.А.

д.х.н., проф., Томский Политехнический Университет, Томск, Россия

Барышников Г.Я.

д.г.н., проф., Алтайский Государственный Университет, Барнаул, Россия

Ян А.Вент

Хабилит. доктор Гданьский Университет, Гданьск, Польша

Джакупова Ж.Е.

к.х.н., доцент, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Досмагамбетова С.С.

д.х.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Еркасов Р.Ш.

д.х.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Жамангара А.К.

к.б.н., доцент, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Иргибаева И.С.

д.х.н., проф., доцент, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Хуторянский В.В.

PhD, проф. Университет, Реддинг Беркшир, Великобритания

Копишев Э.Е.

к.х.н., и.о. доцент, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Уали А.С.

к.х.н., доцент, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Масенов К.Б.

к.т.н., доцент, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Мустафин Р.И.

PhD, доцент, Казанский Государственный Медицинский Университет, Казань, Ресей

Озгелдинова Ж.

PhD, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Рахмадиева С.Б.

д.х.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Сапаров Қ.Т.

д.г.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Саипов А.А.

д.п.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Саспугаева Г.Е.

PhD, доцент, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Шапекова Н.Л.

д.м.н., проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Шатрук М.

PhD, проф., Государственный Университет Флорида, Талахасси, США

Атасой Е.

PhD, проф., Университет Улутдаг, Бурса, Туркия

Адрес редакции: 010008, Казахстан, г. Нур-Султан, ул. Сатпаева, 2, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, каб. 402

Тел: +7(7172) 709-500 (вн. 31-428). E-mail: vest_chem@enu.kz

Ответственный секретарь, компьютерная верстка: А. Нурболат

Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева. Серия: Химия. География. Экология.

Собственник: РГП на ПХВ "Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева" МОН РК

Периодичность: 4 раза в год. Зарегистрирован Министерством информации и коммуникаций Республики Казахстан.

Регистрационное свидетельство №16997-ж от 27.03.2018г. Тираж: 20 экземпляров.

Подписано для печати 16.06.20.

Адрес типографии: 010008, Казахстан, г. Нур-Султан, ул. Кажимукана, 13/1.

Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева. Тел.: +7(7172)709-500 (вн.31-428).

Сайт: <http://bulchmed.enu.kz>

ВЕСТНИК ЕВРАЗИЙСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИМЕНИ Л.Н.ГУМИЛЕВА. СЕРИЯ ХИМИЯ. ГЕОГРАФИЯ. ЭКОЛОГИЯ

№2(131)/2020

ХИМИЯ

<i>Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С., Бельгибаева Д.С., Асадов М.М.</i> Влияние сильных электролитов на физико-химические и термодинамические свойства процессов комплексообразования ионов подгруппы железа	8
<i>Бакибаев А.А., Садвакасова М.Ж., Еркасов Р.Ш., Сорванов А.А., Атагулова А.Е.</i> Изучение влияния заместителей на смещение химических сдвигов N,N'-диарилмочевин в спектрах ядерного магнитного резонанса	18
<i>Белгибаева А.А., Еркасов Р.Ш., Курзина И.А., Каракчиева Н.И., Сачков В.И., Абзаев Ю.А.</i> Влияние микролегирования скандием на структуру сплавов на основе алюминидов титана	23
<i>Матаев М.М., Патрин Г.С., Сейтбекова К.Ж., Турсинова Ж.И.</i> Синтез и физико-химические характеристики фазы $Y_{0,5}Sr_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$	31
<i>Нышанбек Т.Қ., Утжанова Ш.К., Жумагулова К.Ш., Кусенова Л.А., Жумабаева Г.К., Байсалова Г.Ж.</i> Исследование элементного состава растения <i>Sarrasis spinosa</i> рентгеноспектральным анализом	38
<i>Сабитова А.Н., Мусабаева Б.Х., Баяхметова Б.Б., Нургалиев Н.Н.</i> Определение тяжелых металлов из состава грибов	43
<i>Джакупова Ж.Е., Жатканбаева Ж.К., Мейрамкулова К.С., Бегалиева Р.С., Бейсембаева Л.К., Салихова М.Е.</i> Исследование свойств загустевания и способности полимера контролировать соотношение подвижностей воды и маслянистой фазы	51
<i>Судейменова Б.Ж., Шапи А.С., Бейсембаева К.А., Шах Д., Сарбасов Е.К.</i> Исследование твердых остатков при процессе пиролиза биомассы	58

ГЕОГРАФИЯ. ЭКОЛОГИЯ

<i>Абдулах С.</i> Экологическое образование на базе Национального парка Каздаги (гора Ида) в Турции	63
<i>Бекетова А.Т., Маханова Н.Б., Абыльдинов К.К., Есенова Ж.К., Берденов Ж.Г., Александрю И.</i> Анализ данных дистанционного зондирования Земли при изучении и картографировании природной среды	68
<i>Бақтыбектев К.С., Кабжанова Г.Р., Айымбетов А.А., Алибаева М.Т.</i> Использование данных ДЗЗ для мониторинга уровня плодородия почв	78
<i>Исмагулова С.М., Дунец А.Н., Дмитриев П.С., Еремин А.А., Джаналеева К.М.</i> Оценка миграционной ситуации Северо-Казахстанской области	85
<i>Шамшиеденова С.С., Бейсенова Р.Р.</i> Комплексная оценка качества подземных вод в осенний сезон года в сельской местности Карагандинской области в окрестностях реки Нура	96

Ш.К. Амерханова¹, Р.М. Шляпов¹, А.С. Уали¹, Д. С. Бельгибаева¹,
М.М. Асадов²

¹ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан,

² Институт катализа и неорганической химии Национальной академии наук
Азербайджана, Баку, Азербайджан
(E-mail: ¹ amerkhanova_sh@mail.ru)

Влияние сильных электролитов на физико-химические и термодинамические свойства процессов комплексообразования ионов подгруппы железа

Аннотация: Методом рН-метрии определены константы устойчивости комплексов ионов подгруппы железа Fe(II), Co(II), Ni(II) с органическими лигандами (дибутилдитиофосфатом натрия, дибутилдитиофосфатом калия, дибутилдитиофосфата аммония) в интервале температур 298–318 К при разных ионных силах ($I = 0.1-0.75$ моль/л). На основании температурной зависимости констант устойчивости определены термодинамические функции процессов образования комплексов ионов подгруппы железа с дибутилдитиофосфатами щелочных металлов и аммония.

Изучено влияние сильного электролита нитрата натрия (NaNO_3) на изменение энтальпии процесса образования комплексов ионов подгруппы железа с фосфорсодержащими собирателями. Изучено воздействие электролита NaNO_3 на физико-химические свойства комплексов диалкилдителиофосфатов щелочных металлов и аммония с ионами подгруппы железа. Приведена схема образования связей металл-сера для дибутилдитиофосфат-иона, обладающего высокой реакционной способностью.

Ключевые слова: комплексы, ионы Fe(II), Co(II), Ni(II), органические лиганды, сильный электролит, энтальпия образования.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-131-2-8-17>

Введение. Комплексы с фосфорсодержащими веществами являются эффективными собирателями ряда химических реакций в технологии обогащательной отрасли [1]. В этом плане разнолигандные комплексы металлов подгруппы железа в электролите являются важными компонентами для химических реакций, и изучение их представляет научный и практический интерес. Имеются скудные сведения об исследованиях разнолигандных фосфорсодержащих комплексов подгруппы железа с ковалентными и донорно-акцепторными связями металл-сера. Важным является также изучение изменения термодинамических функций процесса образования комплексов металлов в сильных электролитах. Например, термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионов меди с органическими кислород-, азот-содержащими лигандами (аминокислотами) использованы для оценки характера связей с d-металлом [2]. В [3] термодинамические характеристики использованы для подбора условий синтеза комплекса цинка с кислород- и фосфор-содержащими лигандами. Эти комплексы используются в качестве добавки, снижающей трение механических частей машин и механизмов.

Кроме того, данные по физико-химическим свойствам и устойчивости разнолигандных комплексов металлов в электролите (хлорида натрия) используются при синтезе наночастиц [4], лекарственных соединений [5] и для оценки прочности связи металл-лиганд [6]. В связи с этим исследование поведения комплексов в растворе электролитов, с учетом термодинамики равновесий ион металла-растворитель, ион металла-лиганд (L), ион металла-электролит является важной задачей. В этом плане задача получения смесей и наноразмерных флотореагентов на основе дибутилдитиофосфатных комплексов 3-d металлов не решена.

Термодинамические свойства процессов связывания ионов металлов комплексов различными флотореагентами и их взаимосвязь с выходами концентратов также малоизучены [7-14]. Поэтому определение термодинамических функций реакций образования комплексов 3-d металлов в водном растворе является актуальной задачей [15-23]. Цель исследования оценка

влияния концентрации сильного электролита (нитрата натрия) на физико-химические и термодинамические свойства образования дибутилдитиофосфатных комплексов ионов Fe(II), Co(II), Ni(II).

1. Методика эксперимента. Исходные растворы сульфата железа(II), хлорида никеля(II) и хлорида кобальта(II) (10^{-3} моль/л) готовили растворением навески соответствующих солей в дистиллированной воде. Растворы солей и растворы дибутилдитиофосфата натрия, калия, аммония (титранты) получали путем их разбавления до концентрации 10^{-4} моль/л. Растворы солей металлов содержали фоновый электролит (NaNO_3) концентрации 0.075–0.75 моль/л. рН–метрические измерения растворов смесей солей металлов и фосфорсодержащих лигандов проводили на приборе рН–METER–410 с помощью стеклянного электрода ЭСК-10601/7. Для потенциометрического титрования в интервале температур 298–318 К использовали термостат марки УТУ-2/77. Точность термостатирования составляла ± 0.1 К [24]. Модифицированным методом Бьеррума определяли конечную точку титрования и константы устойчивости ($\lg \beta$) синтезированных комплексов. Значения энтальпии образования $-\Delta_r H_T^0$ диизобутилдитиофосфатных комплексов ионов 3-d металлов определяли графическим методом [25,26,27]. Погрешность изменения энтальпии составляла ± 0.21 кДж/моль [28,29]. Плотность растворов определяли пикнометрически с использованием пикнометров марки ПЖ-1 [30].

2. Обсуждение результатов. Ниже представлены полученные термодинамические характеристики изучения влияния электролита на процесс комплексообразования ионов металлов подгруппы железа с дибутилдитиофосфатами натрия, калия и аммония. Исходя из данных по температурной зависимости константы устойчивости комплексов металлов Fe(II), Co(II), Ni(II) с фосфорсодержащими лигандами провели расчеты стандартной теплоты образования комплексов при нулевой ионной силе (I). Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1- Изменение энтальпии реакции образования комплексов ионов металлов подгруппы железа с фосфорсодержащими лигандами при нулевой ионной силе электролита

Ион M^{2+}	Лиганд	$-\Delta_r H_{298}^0$	$-\Delta_r H_{303}^0$	$-\Delta_r H_{308}^0$	$-\Delta_r H_{313}^0$	$-\Delta_r H_{318}^0$
		кДж/моль				
Fe^{2+}	$(C_4H_9O)_2PS_2-$	10.89 ± 0.45	10.71 ± 0.44	10.50 ± 0.51	10.32 ± 0.56	10.11 ± 0.32
Co^{2+}	$(C_4H_9O)_2PS_2-$	58.08 ± 0.93	6.75 ± 0.15	9.49 ± 0.21	17.53 ± 0.44	22.39 ± 0.66
Ni^{2+}	$(C_4H_9O)_2PS_2-$	36.45 ± 0.73	36.58 ± 0.79	36.72 ± 0.71	36.87 ± 0.69	37.03 ± 0.72

Значения энтальпии реакции образования комплексов с дибутилдитиофосфатами натрия позволяют определить степень устойчивости при введении фонового электролита (0.5 моль/л NaNO_3), который необходим для установления природы ассоциатов реагентов с компонентами ионной среды. Пикнометрические плотности растворов комплексов ионов металлов подгруппы Fe приведены на рис. 1-3.

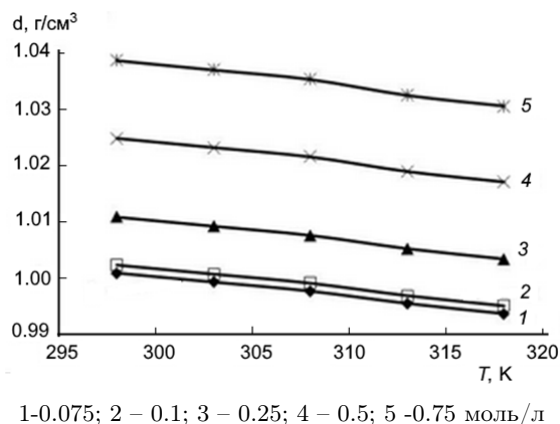


Рисунок 1 – Температурная зависимость (298–318 К) плотности растворов смеси $FeSO_4$ (10^{-4} М): $(C_4H_9O)_2PS_2Na$ (10^{-4} М) (1:2 об.) при концентрации фонового электролита ($NaNO_3$)

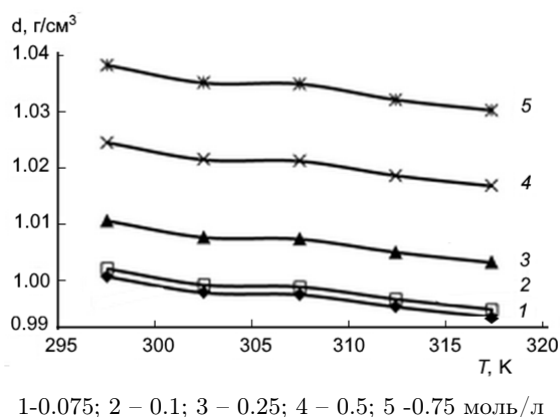


Рисунок 2 – Температурная зависимость (298–318 К) плотности растворов смеси NiCl_2 (10^{-4} М): $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ (10^{-4} М) (1:2 об.) при концентрации фонового электролита (NaNO_3)

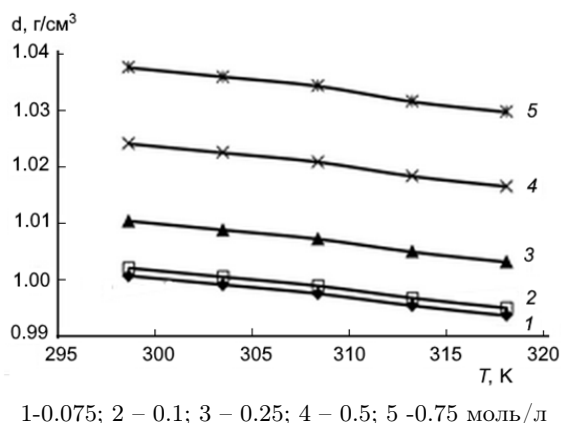


Рисунок 3 – Температурная зависимость (298–318 К) плотности растворов смеси CoSO_4 (10^{-4} М): $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ (10^{-4} М) (1:2 об.) при концентрации фонового электролита (NaNO_3)

Аналогичные результаты получены и для комплексов ионов Fe(II) , Co(II) , Ni(II) с дибутилдитиофосфатом калия и дибутилдитиофосфатом аммония. Характер влияния концентрации электролита NaNO_3 и температуры на плотность растворов (рис. 1-3) аналогичны. Вклад фонового электролита в величину плотности раствора превышает вклад металлокомплексов железа, кобальта, никеля. С повышением ионной силы дальняя гидратация уменьшается, и возрастает роль ближней гидратации дибутилдитиофосфатных комплексов железа, кобальта, никеля. При этом гидратированные свободные ионы и молекулы растворителя (воды) заменяются гидратированными ионными парами, ионными ассоциатами, которые являются основой соответствующих твердых фаз комплексов $\text{M(NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$, кристаллизующихся из насыщенных растворов солей. Снижение плотности растворов комплексов металлов подгруппы железа с дибутилдитиофосфат-ионом с повышением температуры обусловлено уменьшением вклада гидратации в неидеальное поведение растворов, поскольку при этом ослабевают межмолекулярные взаимодействия [11].

Лимитирующей стадией замещения молекул воды в составе дибутилдитиофосфата железа(II), нитрат ионами является мономолекулярная диссоциация комплекса. Поэтому электролит NaNO_3 оказывает влияние на активность комплекса Fe(II) с дибутилдитиофосфат-ионом, а, следовательно, на энергетику его взаимодействия с растворителем. Это подтверждается опытными зависимостями энтальпии процесса переноса изученных комплексов из водной среды в раствор электролита от ионной силы. Найденные значения угла наклона ($\text{tg } \alpha$) зависимости энтальпии переноса дибутилдитиофосфатных комплексов ионов Fe(II) , Co(II) и Ni(II) из раствора в электролит NaNO_3 от ионной силы представлены в табл. 2.

Таблица 2. Значения угла наклона ($\text{tg } \alpha$) зависимости энтальпии процесса переноса дибутилдитиофосфатных комплексов ионов Fe(II), Co(II) и Ni(II) из водного раствора в электролит NaNO_3 от ионной силы электролита при 298–318 К

Катион	I, моль/л	$\text{tg } \alpha$			
		298–303 К	298–308 К	298–313 К	298–318 К
Fe(II)	0.075–0.25	-0.09 ± 0.001	-0.17 ± 0.01	-0.24 ± 0.01	-0.32 ± 0.01
	0.5–0.75	88.45 ± 1.91	174.00 ± 1.81	251.20 ± 4.13	326.10 ± 5.31
Co(II)	0.075–0.25	0.01 ± 0.001	0.02 ± 0.001	0.03 ± 0.002	0.04 ± 0.002
	0.5–0.75	-9.67 ± 0.03	-19.03 ± 0.13	-27.47 ± 0.15	-35.66 ± 0.24
Ni(II)	0.075–0.25	-0.08 ± 0.005	-0.15 ± 0.008	-0.22 ± 0.009	-0.29 ± 0.011
	0.5–0.75	80.57 ± 0.94	158.53 ± 2.59	228.85 ± 2.93	297.07 ± 3.41

Температура оказывает слабое влияние на изменение величины констант равновесия процессов образования комплекса $((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2)_2\text{Fe}$. Так, при $I = 0.075\text{--}0.25$ моль/л увеличение активности нитрат ионов приводит к резкому уменьшению приращения констант стабильности дибутилдитиофосфатных комплексов. При ионных силах от 0.5 до 0.75 моль/л преобладающее влияние на поведение комплексов Fe(II) с дибутилдитиофосфат-ионом оказывает первичный солевой эффект (т.е. изменение скорости обмена молекул воды в гидратном окружении) ($\text{tg } \alpha > 0$), а при $I = 0.075\text{--}0.25$ моль/л – вторичный солевой эффект (т.е. изменение активности компонентов раствора) ($\text{tg } \alpha < 0$). В последнем случае повышение концентрации фонового электролита приводит к увеличению активности компонентов раствора Fe(II), $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2$ -. При этом эффективная концентрация ионов Fe(II) снижается настолько, что образование внешнесферного комплекса железа(II), становится энергетически не выгодным [12].

Для ионов Co(II) характерно образование внутрисферных комплексов $((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2)_2\text{Co}$, активность которых зависит от величины ионной силы ($I = 0.075\text{--}0.25$ моль/л) раствора. В то же время для ионов Ni(II) имеет место образование внешнесферных комплексов, концентрация компонентов которых является функцией ионной силы ($I = 0.075\text{--}0.25$ моль/л).

При $I = 0.5\text{--}0.75$ моль/л дибутилдитиофосфатные комплексы ионов Co(II) и Ni(II) проявляют противоположные свойства. В случае ионов Co(II) – имеет место вторичный солевой эффект, а для ионов Ni(II) – первичный. Такое влияние ионов фонового электролита на комплексообразование ионов Ni(II) можно объяснить следующим. При указанной ионной силе замедляется обмен молекул воды в первой координационной сфере ионов Ni(II), вследствие координирования молекул воды нитрат ионами и образуются сольватно-разделенные ионные пары [14]. Тогда как при ионных силах 0.075–0.25 моль/л скорость обмена воды в координационной сфере иона Ni(II) и нитрат иона становятся соизмеримыми. Поэтому возможность образования сольватно-разделенных ионных пар $[((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2)_2\text{Ni}](\text{H}_2\text{O})[\text{NO}_3^-]$ возрастает. Аналогичные ионные пары $[((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2)_2\text{Fe}](\text{H}_2\text{O})[\text{NO}_3^-]$ образуются также и для растворов с ионами Fe(II).

В интервале $I = 0.075\text{--}0.1$ моль/л раствора наблюдается слабая гидратация ассоциата $[((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2)_2\text{Co}](\text{H}_2\text{O})[\text{NO}_3^-]$. Участие нитрат ионов увеличивает лабильность молекул воды, что оказывает влияние на константы скорости образования комплексов кобальта.

Определили моляльность растворов солей металлов (FeSO_4 , NiCl_2 , CoSO_4), лигандов $((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{K}$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_4$) и комплексов $[((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2)_2\text{Ni}]$, $[((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2)_2\text{Fe}]$, $[((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2)_2\text{Co}]$ при $I = 0.075\text{--}0.75$ моль/л. Рассчитали среднеионные числа гидратации нитрата натрия. С повышением ионной силы электролита NaNO_3 наблюдается ослабление отрицательной гидратации при обмене молекул воды в окружении нитрат ионов. При этом скорость процесса взаимного обмена с участием нитрат иона приблизительно равна скорости обмена растворителя в отсутствии лиганда.

Числа гидратации ($h = 3-4$) нитрата натрия при $I = 0.5$ моль/л, определенные рефрактометрическим методом, указывают на возможное связывание молекул воды и на образование сольватно-разделенных ионных пар $[((C_4H_9O)_2PS_2)_2M](H_2O)[NO_3^-]$. Следовательно, при повышении концентрации соли нитрата натрия до 0.75 моль/л нитрат ионы возможно координируются с ионами металла (М). Вычисленные термодинамические характеристики взаимодействия в системе ион металла комплексообразователя–фосфорсодержащий собиратель–сильный электролит $[M^{2+} - (C_4H_9O)_2PS_2 - NaNO_3]$ приведены в табл. 3–5.

Таблица 3- Зависимость термодинамических характеристик взаимодействия ионов Fe(II) с дибутилдитиофосфатами калия, натрия, аммония от ионной силы электролита при 298–318 К

I , моль/л	$-\Delta_r H_T^o$ кДж/моль	$-\Delta_r S_T^o$ Дж/моль·К
$(C_4H_9O)_2PS_2K$		
0.1	16.86±0.96	216.16±4.41
0.75	8.87±0.55	113.69±1.55
$(C_4H_9O)_2PS_2Na$		
0.1	26.97±1.32	- 345.83±5.84
0.75	12.02±0.99	- 154.16±2.73
$(C_4H_9O)_2PS_2NH_4$		
0.1	11.32±0.97	- 145.12±2.38
0.75	9.47±0.75	- 121.46±2.41

Таблица 4 -Зависимость термодинамических характеристик взаимодействия ионов Co(II) с дибутилдитиофосфатами калия, натрия, аммония от ионной силы электролита при 298–318 К

I , моль/л	$-\Delta_r H_T^o$ кДж/моль	$-\Delta_r S_T^o$ Дж/моль·К
$(C_4H_9O)_2PS_2K$		
0.1	121.34±1.32	9.88±0.67
0.75	139.56±1.69	14.20±0.83
$(C_4H_9O)_2PS_2Na$		
0.1	3.39±0.164	27.66±1.08
0.75	64.50±1.29	9.32±0.29
$(C_4H_9O)_2PS_2NH_4$		
0.1	37.03±0.48	2.59±0.58
0.75	64.91±1.13	5.42±0.15

Таблица 5 - Зависимость термодинамических характеристик взаимодействия ионов Ni(II) с дибутилдитиофосфатами калия, натрия, аммония от ионной силы электролита при 298–318 К

I , моль/л	$-\Delta_r H_T^\circ$ кДж/моль	$-\Delta_r S_T^\circ$ Дж/моль·К
$(C_4H_9O)_2PS_2K$		
0.1	141.91±1.87	18.84±0.67
0.75	85.24±1.26	3.09±0.29
$(C_4H_9O)_2PS_2Na$		
0.1	81.55±1.54	0.52±0.02
0.75	64.23±1.36	5.77±0.43
$(C_4H_9O)_2PS_2NH_4$		
0.1	60.67±1.31	5.31±0.04
0.75	10.44±0.98	18.79±1.68

Взаимодействие дибутилдитиофосфата калия с ионами Fe(II) характеризуется образованием комплексов с донорно-акцепторными связями Fe–S, тогда как для дибутилдитиофосфата аммония и натрия – комплексы носят электростатический характер (табл. 3). Повышение ионной силы до 0.75 моль/л приводит к увеличению электростатического фона для комплексов дибутилдитиофосфатов калия, натрия и аммония.

Среди ионов 3d-металлов максимальной комплексообразующей способностью по отношению к дибутилдитиофосфат-ионам обладает ион Co(II) (табл. 4). Дибутилдитиофосфат калия с ионами кобальта(II) образует донорно-акцепторные связи. В комплексах дибутилдитиофосфат натрия доля ионных связей более высока по сравнению с донорно-акцепторными связями металл-лиганд. Для дибутилдитиофосфата аммония имеет место переход от электростатических к неэлектростатическим комплексам ионов Co(II) при ионной силе 0.5 моль/л. Это обусловлено замещением молекул воды во внутренней координационной сфере иона металла комплексообразователя нитрат ионами фонового электролита.

Максимальную способность к образованию неэлектростатических комплексов Ni(II) имеет дибутилдитиофосфат калия (табл. 5). Формирование дибутилдитиофосфатных комплексов Ni(II) можно связать с делокализацией электронной плотности донорного атома серы при образовании связи с ионом Ni²⁺. Последний имеет маленький радиус, и, следовательно, большую полярность связи. При переходе к дибутилдитиофосфатам натрия (аммония) способность к образованию прочных комплексов никеля(II) снижается. Это позволяет судить о меньшем родстве лигандов ((C₄H₉O)₂PS₂Na, (C₄H₉O)₂PS₂NH₄) к иону Ni(II) и о меньшей селективности связывания Ni(II).

Исходя из температурно-зависимых и температурно-независимых термодинамических характеристик взаимодействия ионов металлов (M) схему образование комплексов ((C₄H₉O)₂PS₂)₂M можно представить следующим образом.

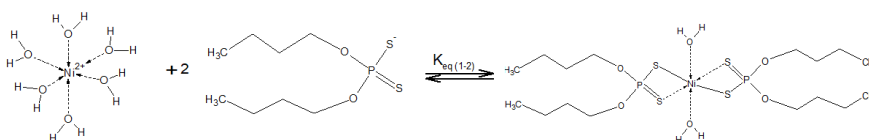
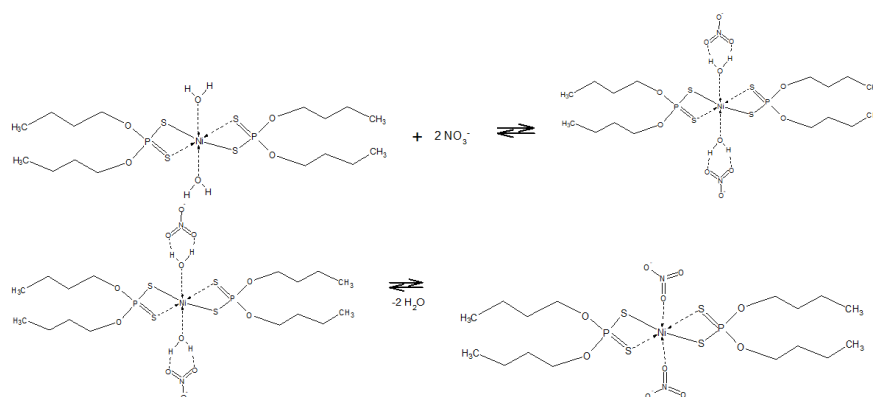


Схема образования комплекса Ni(II) с дибутилдитиофосфат –ионом при I= 0

Схема переноса комплекса Ni(II) с дибутилдитиофосфат –ионом в раствор фонового электролита

Согласно этой схеме ион никеля координирован атомами серы в плоско-квадратном окружении. Такая схема образования комплексов Ni(II) согласуется с данными [22,23]. Для ионов кобальта также наблюдается координирование дибутилдитиофосфат-ионов через атомы серы.



3. Заключение. Таким образом, путем измерения pH раствора смеси, содержащей ионы металла и лиганда, определили изменения термодинамических функций процесса образования комплексов металлов подгруппы железа с содержанием сильного электролита (NaNO_3). Показано, что ионная сила электролита (0.5-0.75 моль/л) оказывает дестабилизирующее влияние на электростатические комплексы ионов металлов Fe(II), Co(II) и стабилизирующее на комплексы с преобладанием донорно-акцепторных связей $((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2)_2\text{Ni}$, обусловленное уменьшением доли несвязанной воды и ослабления сольватации. Определены угол наклона ($\text{tg}^?$) зависимости энтальпии процесса переноса дибутилдитиофосфатных комплексов ионов Fe(II), Co(II) и Ni(II) из водного раствора в электролит NaNO_3 от ионной силы при 298-318 К.

Термодинамические характеристики указывают на то, что наиболее устойчивые комплексы с донорно-акцепторными связями образуются при взаимодействии ионов Fe(II), Co(II), Ni(II) с дибутилдитиофосфатом калия при ионных силах 0.1, 0.75, 0.1 моль/л соответственно. Стабильные комплексы Fe(II), Co(II) с высокой степенью ионности формируются при ионной силе 0.1 моль/л в растворах дибутилдитиофосфата натрия. Результаты показали, что применение полученных термодинамических характеристик позволяет схематически представить взаимодействие фосфорсодержащих собирателей с ионами металлов подгруппы железа при образовании комплекса и переноса комплекса M(II) с дибутилдитиофосфат-ионом в раствор фоновго электролита.

Полученные данные можно использовать для выбора фосфорсодержащего лиганда, обладающего комплексообразующей способностью по отношению к ионам 3d-металлов, при формировании эффективных флотореагентов.

Работа выполнена в рамках проектов, финансируемых КН МОН РК (проекты № 0112РК00674 и № 0115РК00933).

Список литературы

- 1 Саматова Л.А., Рябой В.И., Шепета Е.Д. Изучение флотационных свойств новых собирателей при обогащении шеелит-сульфидных руд// Известия вузов. Цветная металлургия.- 2017. - № 2.- С. 21-28.
- 2 Чернявская Н.В., Гридчин С.Н., Бычкова С.А. Влияние температуры на энтальпии реакций комплексообразования иона меди(II) с L-аспарагиновой кислотой в водных растворах// Журнал неорганической химии.- 2015.- Т.60.- № 9. – С. 1276-1280.
- 3 Ghanbarzadeh, A., Parsaeian, P., Morina, A. A semi-deterministic wear model considering the effect of zinc dialkyl dithiophosphate tribofilm// Tribol Lett. – 2016.- Vol. 61.- P. 1-15.
- 4 Чистяков Д.И., Сайкова Д.И. Синтез перспективных нанореагентов для процесса флотации// Решетневские чтения. - 2017.-Т.2. - С. 65-66.
- 5 Журавлев Е. В., Алексеев В. Г., Феофанова М. А., Рясенский С. С. Комплексообразование Cu(II) с цефотаксимом в растворе NaCl// Журнал неорганической химии.- 2016. – Т. 61.- №7.- С. 917-919.
- 6 Тиссен О. И., Неудачина Л. К., Пестов А. В. Состав и устойчивость комплексов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с моно- и бис(2-карбоксиэтил)-2-пиколиламином // Журнал неорганической химии.- 2016. –Т. 61. - № 9. – С. 1250 -1255.
- 7 Clegg S. L., Wexler A. S. Densities and apparent molar volumes of atmospherically important electrolyte solutions. I. The solutes H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , and NH_4Cl from 0 to 50 ° C, including extrapolations to very low temperature and to the pure liquid state, and NaHSO_4 , NaOH and NH_3 at 25 oC // J. Phys. Chem. A. – 2011.- Vol. 115.- С. 3393-3460.

- 8 Afanas'ev V.N., Ustinov A.N. Hydration numbers and the state of water in hydration spheres of magnesium chloride and magnesium sulfate solutions // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2012. – Vol. 57.- № 8. – С. 1107-1122.
- 9 Afanas'ev V.N., Ustinov A.N. Effect of free solvent on the solvation of electrolytes and nonelectrolytes // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 2006. – Vol. 51. - № 10.- P. 1668-1672.
- 10 Смирнов П.Р., Тростин В.Н. Модели гидратации ионов в водных растворах сульфата магния // Журнал неорганической химии. – 1990.- Т.35. - №. 10. – С. 2692-2697.
- 11 Цивадзе А.Ю. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. - М.: Из-во ЛКИ, 2008. - 539 с.
- 12 Ципарис И.Н., Добросердов Л.Л., Коган В.Б. Солевая ректификация. - М.: Химия, 1969. - 164 с
- 13 Chibunova E.S., Kumeev R.S., Terekhova I.V. Thermodynamic study of effects of inorganic cations on complex formation of cyclodextrins with p- aminobenzoic and benzoic acids// XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2015), Nizhni Novgorod, Russia, 2015. - Nizhni Novgorod, 2015. - P. 219.
- 14 Мелихов И.В., Козловская Э.Д., Кутепов А.М. Концентрированные и насыщенные растворы.- М.: Наука, 2002. - 456 с.
- 15 Ahmed M. M. Hydration structure and water exchange dynamics of Fe(II) ion in aqueous solution// Bull. Chem. Soc. Ethiop. - 2010. – Vol. 24. P. 239-250.
- 16 Тойб М. Механизмы неорганических реакций. - М.: Мир, 1975. - 267 с.
- 17 Xiaohua L., Luzheng Z., Yanru W., Jun S., Maurer G. Prediction of Activity Coefficients of Electrolytes in Aqueous Solutions at High Temperatures// Ind. Eng. Chem. Res. - 1996. – Vol. 35. – P. 1777-1784.
- 18 Эманнуэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. - М.: Высшая школа, 1984. 464 с.
- 19 Gurnly R.W. Ionic Processes in Solution. - N.Y.: Dover, 1962. - 225p.
- 20 Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. - М.: Химия, 1988. - 241 с.
- 21 Игнаткина В.А. Выбор сульфгидрильных собирателей при флотации сульфидов цветных металлов из упорных руд цветных металлов // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия.- 2011. - № 1. – С. 3-11
- 22 Bingham A.L., Drake J.E., Light M.E., Nirwan M. Synthesis, spectroscopic characterization and structural studies of nickel complexes of O,O"-diaryl(dibenzyl) dithiophosphates: Crystal structures of Ni[S2P(OC6H4CH3-o)2]2, Ni[S2P(OC6H4CH3-m)2]2 and Ni[S2P(OCH2Ph)2]2 // Polyhedron. – 2006. – Vol. 25. - № 4. – P. 945-952.
- 23 Bajiaa S.C., Drake J.E., Light M.E., Nirwana M., Pandeyd S.K., Ratnania R. Synthesis and characterization of adducts of bis(O,O"-ditolyl/dibenzyl dithiophosphato)cobalt(II) with pyridine: Crystal structures of [Co{S2P(OC6H4Me-p)2}2(C5H5N)2] and [Co{S2P(OC6H4Me-p)2}2(NH3)] // Polyhedron. – 2009. – Vol. 28. - № 1. – P. 85-90.
- 24 Amerkhanova Sh. K., Shlyapov Sh. K., Uali A.S. Thermodynamic aspects of the selection of sulfur-containing collectors during flotation of sulfide ores // Russ. J. Non-Ferrous Metal. – 2014. – Vol. 55. – 3. – P. 219–224.
- 25 Amerkhanova Sh. K., Shlyapov Sh. K., Uali A.S. On the interaction of electrochemical and physicochemical indicators of d metal complexes with sulfur-containing ligands // Russ. J. Non-Ferrous Metal. – 2014. – Vol. 55. - № 4. – P. 318-322.
- 26 Koga Y. Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach. - Elsevier: Amsterdam, 2007. - 289 p.
- 27 Dittmer G., Klopfer A. Heterogeneous Reactions and Chemical Transport of Tungsten with Oxygen, Fluorine and Fluorides of Several Metalloids// J. Schröder, Res.Rep. – 1977. – Vol. 32. – P. 341-364.
- 28 Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. - М.: Высш.шк., 1982. - 320 с.
- 29 Malijevskiy A. Physical chemistry in brief, ed. Institute of Chemical Technology, - Prague. 2005. – 466 p.
- 30 Дияров И.Н. Химия нефти: руководство к практическим и лабораторным занятиям. - Казань: Изд-во КНИТУ, 2013. - 540 с.

Ш.К. Амерханова¹, Р.М. Шляпов¹, А. С. Уали¹, Д.С. Бельгибаева¹, М.М. Асадов²

¹ Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

² Әзірбайжаны Ұлттық ғылым академиясының «Каталіз және бейорганикалық химия институты», Баку, Әзірбайжан

Күшті электролиттердің темір топшасы иондарының комплекс түзу процесінің физика химиялық және термодинамикалық қасиеттеріне әсері

Аннотация. рН-метрлік әдіспен темір топшасына жататын Fe(II), Co(II), Ni(II) металл иондарының органикалық лигандтармен (натрийдің дибутилдитиофосфаты, калийдің дибутилдитиофосфаты, аммонийдің дибутилдитиофосфаты) комплекстерінің тұрақтылық константалары 298–318 К температура интервалында және әртүрлі иондық күштерде (I = 0.1...-0.75) анықталды. Тұрақтылық константаларының температуралық тәуелділігі негізінде темір топшасы иондарының сілтілік металдар мен аммонийдің дибутилдитиофосфаттарымен комплекстерінің түзілу процесінің термодинамикалық функциялары анықталды.

Күшті электролиттердің (NaNO₃) темір топшасы иондарының фосфорқұрамды жинағыштармен комплекс түзу процесінің энтальпиясының өзгеруіне әсері зерттелді.

Сілтілік металдар мен аммонийдің дибутилдитиофосфатарымен комплекстеріне индифферентті электролиттің (натрий нитратының) әсері зерттелді. Жоғары реакциялық қабілетке ие натрийдің дибутилдитиофосфаты үшін күкірті – металл байланысының түзілу сызбасы келтірілген.

Түйін сөздер: комплекстер, Fe(II), Co(II), Ni(II) иондар, органикалық лигандтар, күшті электролит, түзілу энтальпиясы.

Sh.K. Amerkhanova¹, R.M. Shlyapov¹, A.S. Uali¹, D.S. Belgibaeva¹, M.M. Asadov²

¹ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

² Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Az1143 Baku, Azerbaijan

Effect of strong electrolytes on the physicochemical and thermodynamic properties of the complexation process of iron subgroup ions

Abstract. The stability constants of the Fe(II), Co(II), Ni(II) ion complexes with organic ligands (sodium dibutyldithiophosphate, potassium dibutyldithiophosphate, ammonium dibutyldithiophosphate) in the temperature range of 298–318 K at different ion forces ($I = 0.1$ – 0.75 mole/l) were determined by pH-metry methods. According to the measured temperature dependence of suitability constants on the basis of the thermodynamic functions for the formation of the iron subgroup ion complexes were determined with alkali metals and ammonium dibutyldithiophosphate. Impacts of strong electrolyte NaNO₃ were studied to the changes in enthalpy for the formation of the iron subgroup ion complexes with phosphate collectors. The effect of an electrolyte NaNO₃ has been studied on the physical and chemical properties of alkali metals and ammonium dialkyldithiophosphate complexes with iron subgroup ions. The metal-sulfur bonds formation scheme was showed for dibutyldithiophosphate ion which has a high reactivity. The schemes of formation and transfer of the M(II) complex with dibutyldithiophosphate-ion are given into the background electrolyte solution.

Keywords: complexes, Fe(II), Co(II), Ni(II) ions, organic ligands, strong electrolyte, enthalpy of formation.

References

- Samatova L.A., Ryaboj V.I., Shepeta E.D. Izuchenie flotacionnyh svojstv novyh sobiratelej pri obogashchenii sheelit-sul'fidnyh rud [Studying flotation properties of new collectors in scheelite-sulfide ore beneficiation], *Izvestiya vuzov. Cvetnaya metallurgiya*, 2, 21-28(2017).
- Chernyavskaya N.V., Gridchin S.N., Bychkova C.A. Vliyanie temperatury na ental'pii reakcij kompleksobrazovaniya iona medi(II) s L-asparaginovoj kislotoj v vodnyh rastvorah [effect of temperature on the enthalpies of formation of copper(II) complexes with l-aspartic acid in aqueous solutions], *Zhurnal neorganicheskoy himii*, 9 (60), 1276-1280(2015).
- Ghanbarzadeh, A., Parsaeian, P., Morina, A. A semi-deterministic wear model considering the effect of zinc dialkyl dithiophosphate tribofilm, *Tribol Lett.* (61), 1-15 (2016).
- Chistyakov D.I., Sajkova D.I. Sintez perspektivnyh nanoreagentov dlya processa flotacii [Synthesis of perspective nano reagents for flotation process] *Reshetnevskie chteniya*, 2, 65-66 (2017).
- Zhuravlev E. V., Alekseev V. G., Feofanova M. A., Ryasenskij S. S. Kompleksoobrazovanie Cu(II) s cefotaksimom v rastvore NaCl [Complexation of Cu(II) with cefotaxime in NaCl solution], *ZHurnal neorganicheskoy himii*, 7 (61), 917-919(2016).
- Tissen O. I., Neudachina L. K., Pestov A. V. Costav i ustojchivost' kompleksov medi(II), nikelya(II) i kobal'ta(II) s mono- i bis(2-karboksietil)-2-pikolilaminom [Composition and stability of copper(ii), nickel(ii), and cobalt(ii) complexes with mono- and bis(2-carboxy)-2-picolylamine], *ZHurnal neorganicheskoy himii*, 9 (61), 1250 -1255(2016).
- Clegg S. L., Wexler A. S. Densities and apparent molar volumes of atmospherically important electrolyte solutions. I. The solutes H₂SO₄, HNO₃, HCl, Na₂SO₄, NaNO₃, NaCl, (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, and NH₄Cl from 0 to 50 ° C, including extrapolations to very low temperature and to the pure liquid state, and NaHSO₄, NaOH and NH₃ at 25 oC, *J. Phys. Chem. A.*, 115, 3393–3460(2011).
- Afanas'ev V.N., Ustinov A.N. Hydration numbers and the state of water in hydration spheres of magnesium chloride and magnesium sulfate solutions, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 8 (57), 1107-1122(2012).
- Afanas'ev V.N., Ustinov A.N. Effect of free solvent on the solvation of electrolytes and nonelectrolytes, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 10 (51), 1668-1672(2006).
- Smirnov P.R., Trostin V.N. Modeli gidratatsii ionov v vodnyh rastvorah sul'fata magniya [Models of ion hydration in aqueous solutions of magnesium sulfate], *ZHurnal neorganicheskoy himii*, 10 (35), 2692-2697(1990).
- Civadze A.Yu. Strukturnaya samoorganizatsiya v rastvorah i na granice razdela faz [Structural self-organization in solutions and at the interface of phases] (*Iz-vo LKI, Moscow, 2008, 539 p.*). [In Russian].
- Ciparis I.N., Dobroserdov L.L., Kogan V.B. Solevaya rektifikatsiya [Salt rectification] (*Himiya, Moscow, 1969, 164 p.*). [In Russian].
- Chibunova E.S., Kumeev R.S., Terekhova I.V. Thermodynamic study of effects of inorganic cations on complex formation of cyclodextrins with p- aminobenzoic and benzoic acids, XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2015). Nizhni Novgorod, Russia, 2015, P. 219.
- Melihov I.V., Kozlovskaya E.D., Kutepov A.M. Koncentrirovannye i nasyschennye rastvory [Concentrated and saturated solutions] (*Nauka, Moscow, 2002, 456 p.*). [In Russian].
- Ahmed M. M. Hydration structure and water exchange dynamics of Fe(II) ion in aqueous solution, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 24, 239-250(2010).

- 16 Toub M. Mekhanizmy neorganicheskikh reakcij [Mechanisms of inorganic reactions] (Mir, Moscow, 1975, 267 p.). [In Russian].
- 17 Xiaohua L., Luzheng Z., Yanru W., Jun S., Maurer G. Prediction of Activity Coefficients of Electrolytes in Aqueous Solutions at High Temperatures, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 1777-1784 (1996).
- 18 Emmanuel' N. M., Knorre D. G. Kurs himicheskoy kinetiki [Course of chemical kinetics]. (Vysshaya shkola, Moscow, 1984, 464 p.). [In Russian].
- 19 Gurnly R.W. Ionic Processes in Solution. N.Y.: Dover, 1962. - 225p.
- 20 Dyatlova N.M., Temkina V.YA., Popov K.I. Kompleksy i kompleksnaty metallov [Metal Complexes and complexonates]. (Himiya, Moscow, 1988, 241 p.). [In Russian].
- 21 Ignatkina V.A. Vybor sul'fidril'nykh sobiratelej pri flotacii sul'fidov cvetnykh metallov iz upornykh rud cvetnykh metallov [Selection of sulphhydryl collectors for flotation of sulfides of nonferrous metals from refractory ores of nonferrous metals], Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenij. Tsvetnaya Metallurgiya, 1, 3-11(2015).
- 22 Bingham A.L., Drakeb J.E., Lighta M.E., Nirwanc M. Synthesis, spectroscopic characterization and structural studies of nickel complexes of O,O''-diaryl(dibenzyl) dithiophosphates: Crystal structures of Ni[S2P(OC6H4CH3-o)2]2, Ni[S2P(OC6H4CH3-m)2]2 and Ni[S2P(OCH2Ph)2]2, Polyhedron, 4 (25), 945-952 (2006).
- 23 Bajiaa S.C., Drakeb J.E., Lightc M.E., Nirwana M., Pandeyd S.K., Ratnania R. Synthesis and characterization of adducts of bis(O,O''-ditolyl/dibenzyl dithiophosphato)cobalt(II) with pyridine: Crystal structures of [Co{S2P(OC6H4Me-p)2}2(C5H5N)2] and [Co{S2P(OC6H4Me-p)2}2(NH3)], Polyhedron, 1 (28), 85-90(2009).
- 24 Amerkhanova Sh. K., Shlyapov Sh. K., Uali A.S. Thermodynamic aspects of the selection of sulfur-containing collectors during flotation of sulfide ores, Russ. J. Non-Ferrous Metal, 3 (55), 219-224(2014).
- 25 Amerkhanova Sh. K., Shlyapov Sh. K., Uali A.S. On the interaction of electrochemical and physicochemical indicators of d metal complexes with sulfur-containing ligands, Russ. J. Non-Ferrous Metal, 4 (55), 318-322(2014).
- 26 Koga Y. Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach, Elsevier: Amsterdam, 2007, 289 p.
- 27 Dittmer G., Klopfer A. Heterogeneous Reactions and Chemical Transport of Tungsten with Oxygen, Fluorine and Fluorides of Several Metalloids, J. Schröder, Res.Rep., (32), 341-364(1977).
- 28 Vasil'ev V.P. Termodinamicheskie svoystva rastvorov elektrolitov [Thermodynamic properties of solutions of electrolytes]. (Vyssh.shk., Moscow, 1982, 320 p.) [In Russian].
- 29 Malijevskry A. Physical chemistry in brief, ed. Institute of Chemical Technology, Prague. 2005.
- 30 Diyarov I.N. Himiya nefti: rukovodstvo k prakticheskim i laboratornym zanyatiyam [Chemistry of oil: a guide to practical and laboratory classes.]. (Izd-vo KNITU, Kazan', 2013, 540 p.) [In Russian].

Сведения об авторах:

Амерханова Ш.К. - доктор химических наук, профессор, кафедры химии, Евразийского национального университета им. Л. Н. Гумилева, Кажымукана 13, Нур-Султан, Казахстан.

Шляпов Р.М. - кандидат химических наук, доцент, кафедры химии Евразийского национального университета им. Л. Н. Гумилева, Кажымукана 13, Нур-Султан, Казахстан.

Уали А.С. - кандидат химических наук, доцент, кафедры химии Евразийского национального университета им. Л. Н. Гумилева, Кажымукана 13, Нур-Султан, Казахстан.

Бельгибаева Д.С. - кандидат химических наук, и.о. доцента кафедры химии Евразийского национального университета им. Л. Н. Гумилева, Кажымукана 13, Нур-Султан, Казахстан.

Асадов М.М. - доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Физико-химических технологий и моделирования Института катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана, Az1143 Баку, Азербайджан.

Amerkhanova Sh.K. - doctor of chemical Sciences, Professor, of the Department of chemistry, L. N. Gumilyov Eurasian National University, Kazhymukan 13, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Shlyapov R.M. - candidate of chemical Sciences, associate professor, of the Department of chemistry L. N. Gumilyov Eurasian National University, Kazhymukan 13, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Uali A.S. - candidate of chemical Sciences, associate professor, of the Department of chemistry L. N. Gumilyov Eurasian National University, Kazhymukan 13, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Belgibaeva D. S. - candidate of chemical Sciences, acting associate professor of the Department of chemistry L. N. Gumilyov Eurasian National University, Kazhymukan 13, Nur-Sultan, Kazakhstan.

Asadov M.M. - doctor of chemical Sciences, Professor, Head of Laboratory of Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Az1143 Baku, Azerbaijan.

Поступила в редакцию 15.03.2020