

Ш.К. Амерханова, А.С. Уали

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан  
(E-mail: amerkhanova\_sh@mail.ru)*

## Комплексообразование ионов меди (II) со смесью оксигидрильных и сульфгидрильных флотореагентов в водных растворах

В статье приведены результаты исследований процессов комплексообразования ионов меди (II) со смесью оксигидрильных и сульфгидрильных флотореагентов в водных растворах с образованием малорастворимых соединений. Методом кондуктометрического титрования были определены константы диссоциации флотореагентов. Предположено, что в результате взаимодействия флотореагентов между собой образуются ассоциаты. Анализ данных  $pK_a$  ассоциатов показал, что для различных ассоциатов один из компонентов будет обладать протонодонорными, а другой — протоноакцепторными свойствами. В ассоциате диизооктилдитиофосфат натрия — олеат натрия более сильной кислотой является олеиновая ( $pK_a$  4,86), а слабой — диизооктилдитиофосфорная кислота, и константа диссоциации этого ассоциата определяется количеством олеата натрия. В результате взаимодействия ионов меди (II) со смесью оксигидрильных и сульфгидрильных флотореагентов образуются малорастворимые соединения,  $pPP$  которых колеблется в интервале от 23 до 34. Исследование показало, что ассоциаты серо- и кислородсодержащих ПАВ образуют с ионами меди (II) малорастворимые смешанно-лигандные комплексные соединения, при этом степень связывания ионов меди (II) в малорастворимые соединения составляет 99,99 %.

*Ключевые слова:* комплексообразование, ионы меди (II), флотореагенты, константы диссоциации, произведение растворимости.

### Введение

Одной из отрицательных сторон индустриального развития экономики, в частности развития горно-металлургического сектора, является повышение объема сточных вод. Сточные воды, недостаточно очищенные, содержание ионов тяжелых металлов в которых нередко превышает ПДК, являются основными источниками загрязнения естественных водоемов. В результате выброса сточных и дренажных вод в естественную окружающую среду происходят существенные изменения физико-химических свойств и состава воды. Основным компонентом сточных вод при обогащении и переработке медьсодержащего полиметаллического сырья являются ионы меди (II), содержание которых колеблется [1–5]. Кроме того, сточные воды горно-металлургических производств содержат большое количество поверхностно-активных веществ (ПАВ) — собирателей, используемых во флотационном обогащении минерального сырья.

Очистка промышленных сточных вод предполагает их обработку с целью удаления из них токсичных веществ, обеспечивая эффективный водооборот, т.е. максимально возможное использование вторичной воды в технологических процессах при минимальном сбросе в открытые водоемы. Одновременно решается задача доизвлечения присутствующих ценных элементов.

Целью данной работы являлось изучение взаимодействия между смесями оксигидрильных и сульфгидрильных собирателей с ионами меди (II) в водных растворах.

### Экспериментальная часть

Объектами исследований служили растворы ионов меди (II) (соль) с концентрацией  $10^{-4}$  моль/л, растворы анионных ПАВ с концентрацией  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  моль/л. Температура 298–318 К (шаг 5 К).

ПАВ: изооктилдитиофосфат натрия ( $(i-C_8H_{17}O)_2PS_2Na$ ), диизооктилдитиофосфат аммония ( $(i-C_8H_{17}O)_2PS_2NH_4$ ), дибутилдитиофосфат аммония ( $(C_4H_9O)_2PS_2NH_4$ ), дибутилдитиофосфат натрия ( $(C_4H_9O)_2PS_2Na$ ), изооктилизобутилдитиофосфат аммония ( $(i-C_8H_{17}O)(i-C_4H_9O)PS_2NH_4$ ), бутилксантогенат калия  $C_4H_9OCS_2K$ , олеат натрия  $C_{17}H_{33}COONa$ .

В составе смесей соотношение (об.) составляло 1:1, 1:1:1, pH растворов — 8,00.

Константы диссоциации ( $pK_a$ ) ПАВ (коллекторов) в растворах проводили кондуктометрическим методом путем измерения электропроводности растворов. Кондуктометрические измерения осуществлялись с помощью реохордного моста марки Р-38 и платиновых электродов на кондуктометре ОК-112 в условиях термостатирования с точностью  $\pm 0,5$  °С (термостат марки UTU-2/77) по методике [6]. В качестве рабочих электродов использовали платиновые электроды площадью 1 см<sup>2</sup>.

Для определения констант устойчивости комплексов использовали метод Ледена [7]. Потенциометрические измерения проводили на рН-метр-милливольтметре рН-121. Индикаторным электродом служил электрод на основе  $Cu_2S$  [6], электродом сравнения — хлорсеребряный.

#### Обсуждение результатов

В связи с этим основной характеристикой, позволяющей оценить реакционную способность собирателей, является константа диссоциации кислот. В данном случае для определения констант диссоциации слабых кислот (в смеси оксигидрильных и сульфгидрильных собирателей) были проведены измерения электропроводности серии растворов концентрацией  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  моль/л при заданной температуре 298 К. Эквивалентные электропроводности и величины  $\lambda_c$  рассчитаны из данных по удельной электропроводности растворов с учетом удельной электропроводности воды. Константы диссоциации слабой кислоты вычислены из зависимости  $\lambda_c = f(1/\lambda)$  (табл. 1).

Таблица 1

#### Константы диссоциации сульфгидрильных собирателей

Собиратель	$K_a$	$pK_a$
$(i-C_8H_{17}O)_2PS_2Na$	$2,63 \cdot 10^{-7}$	6,58
$(i-C_8H_{17}O)_2PS_2NH_4$	$3,65 \cdot 10^{-7}$	6,44
$(C_4H_9O)_2PS_2NH_4$	$6,69 \cdot 10^{-6}$	5,17
$(C_4H_9O)_2PS_2Na$	$1,36 \cdot 10^{-5}$	4,87
$(i-C_8H_{17}O)(i-C_4H_9O)PS_2NH_4$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
$C_4H_9OCS_2K$	$2,96 \cdot 10^{-5}$	4,53

Из данных таблицы 1 видно, что  $pK_a$  уменьшается при переходе от диизооктилдитиофосфорной кислоты к изооктилизобутилдитиофосфорной кислоте, что позволяет судить о снижении донорной активности, а следовательно, об увеличении жесткости аниона (основаниям Льюиса), и большем сродстве к катионам с промежуточной жесткостью (кислотам Льюиса) [8]. Высокое значение  $pK_a$  диссоциации диизооктилдитиофосфорной кислоты связано с проявлением положительного индуктивного эффекта, следствием чего является возрастание прочности водородной связи с атомом серы. Возрастание  $pK_a$  диизооктиловой кислоты также обусловлено меньшей доступностью неподеленной пары электронов на атоме серы для протона. На рисунке 1 приведена схема гидролиза кислород- и серосодержащих собирателей.

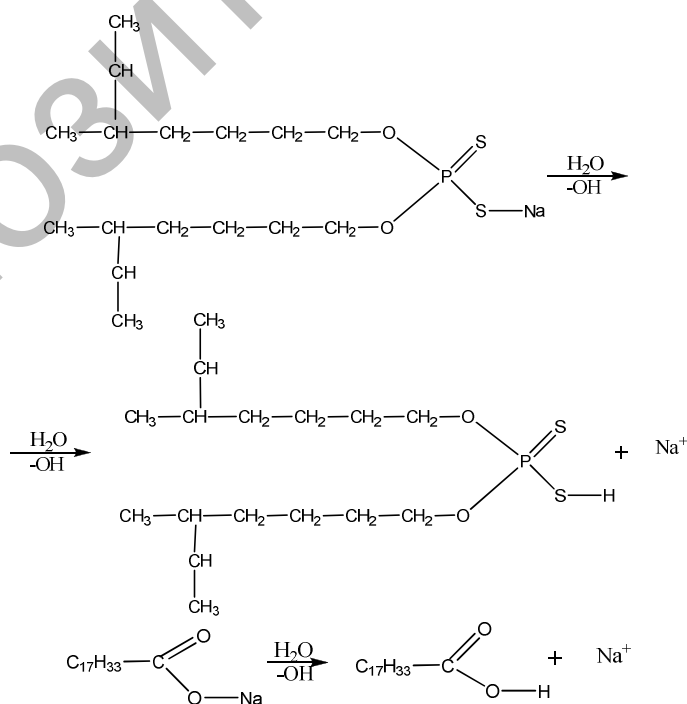


Рисунок 1. Схема гидролиза кислород- и серосодержащих собирателей

Кроме того, из данных таблицы 1 видно, что самой сильной кислотой является ксантогеновая, что связано с большей полярностью связи углерод–сера и большей стабильностью аниона в водном растворе.

Однако использование индивидуальных собирателей не обеспечивает достаточно высоких показателей переработки труднообогатимых полиметаллических руд, поэтому на практике возникает необходимость использования смесей собирателей, характеризующихся сродством как к сульфидным, так и к оксидным (окисленным) минералам, следовательно, в сточных и промывных водах обогатительных фабрик встречаются смеси собирателей в виде комплексов-ассоциатов. Поэтому кондуктометрическим методом были определены константы диссоциации ассоциатов, образованных собирателями в растворе. Результаты определения констант равновесия реакций образования комплексов между компонентами смеси серосодержащих и кислородсодержащих реагентов приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

## Результаты определения констант диссоциации комплексов в смеси

Смеси собирателей	$K_a$	$pK_a$
$(i-C_8H_{17}O)_2PS_2Na + C_{17}H_{33}COONa$	$7,91 \cdot 10^{-8}$	8,10
$C_4H_9OCS_2K + (C_4H_9O)_2PS_2NH_4 + C_{17}H_{33}COONa$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	4,91
$C_4H_9OCS_2K + C_{17}H_{33}COONa$	$9,72 \cdot 10^{-5}$	4,01
$C_4H_9OCS_2K + (i-C_8H_{17}O)_2PS_2Na + C_{17}H_{33}COONa$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	3,98

Анализ данных  $pK_a$  показывает, что для различных ассоциатов один из компонентов будет обладать протонодонорными, а другой — протонакцепторными свойствами. Поскольку в ассоциате диизооктилдитиофосфат натрия — олеат натрия более сильной кислотой является олеиновая ( $pK_a$  4,86), а слабой кислотой — диизооктилдитиофосфорная, то константа диссоциации этого ассоциата будет определяться количеством олеата натрия. Это подтверждается расчетами энтальпии водородной связи 8,95 кДж/моль [9]. То есть донором водорода является олеиновая кислота, а акцептором — диизооктилдитиофосфорная (рис. 2). На основании данных таблицы 2 и расчетов энтальпии водородной связи предложен механизм взаимодействия между компонентами смеси (рис. 2–4).

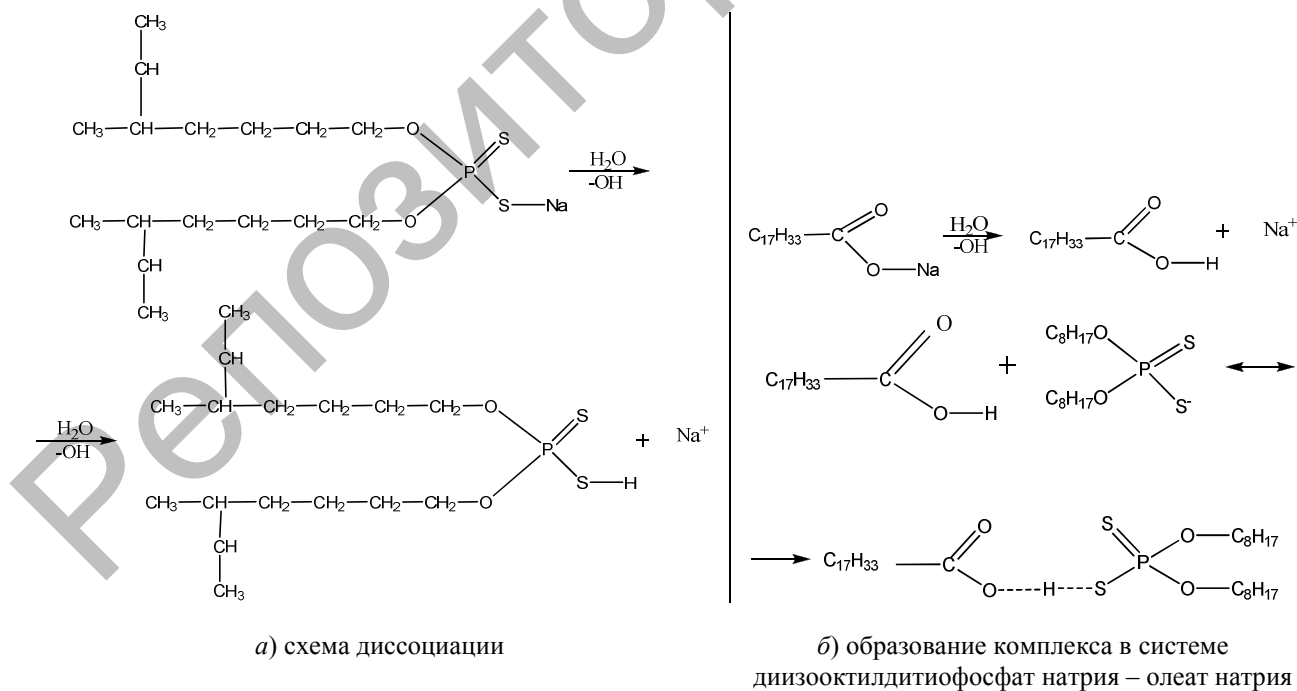
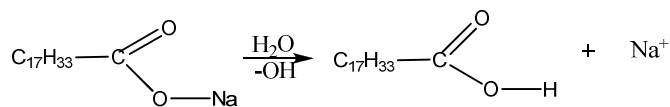
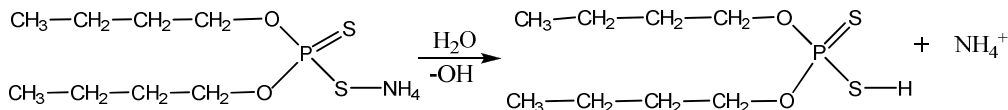
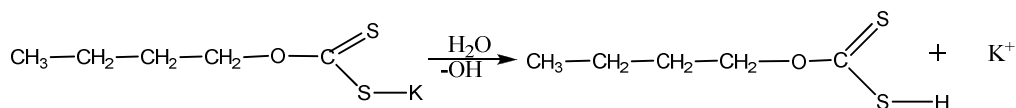
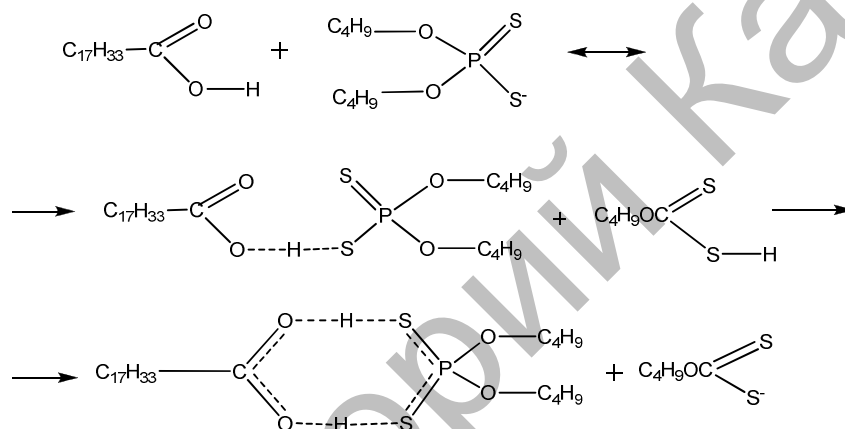


Рисунок 2. Схема взаимодействия между компонентами смеси диизооктилдитиофосфат натрия – олеат натрия



а) схема диссоциации



б) образование комплекса в системе калия бутиловый ксантогенат – дибутилдителиофосфат аммония – олеат натрия

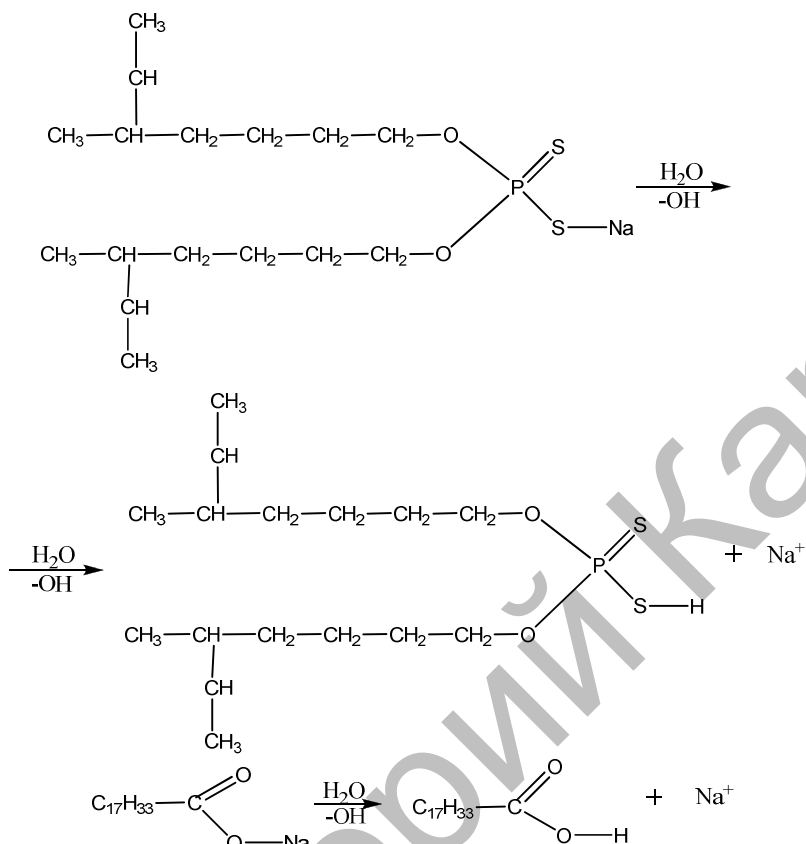
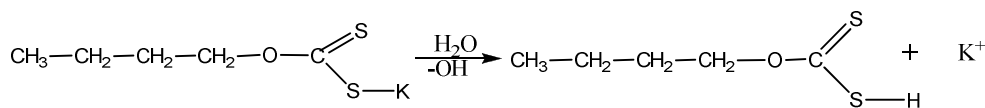
Рисунок 3. Схема взаимодействия между компонентами смеси бутиловый ксантогенат калия – дибутилдителиофосфат аммония – олеат натрия

Среди компонентов тройного ассоциата ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K} + (\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_4 + \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ ) наиболее сильными являются ксантогеновая и олеиновая кислоты, тогда как дибутилдителиофосфорная кислота является акцептором протонов и будет снижать реакционную способность смеси (рис. 3). Это подтверждается расчетами энтальпии водородной связи (8,82 кДж/моль).

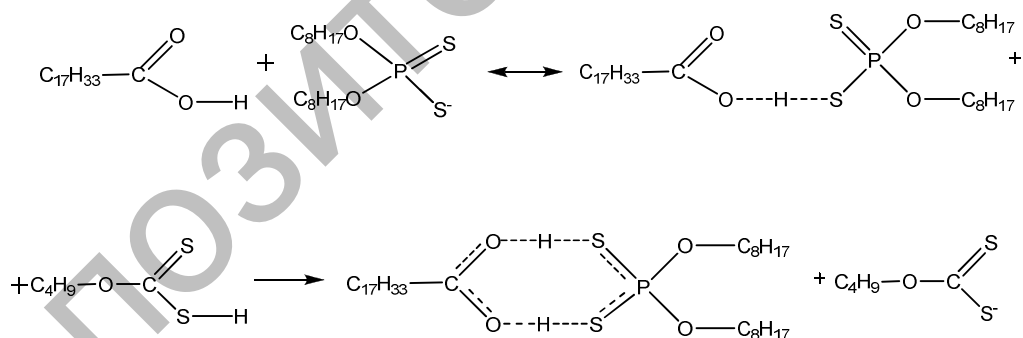
Для ассоциата олеиновой и ксантогеновой кислот последняя будет отдавать протон на образование внутримолекулярной связи с олеиновой кислотой. С другой стороны, возможным является процесс образования димера, который будет иметь высокий отрицательный заряд и будет стабилен в большей степени, чем отдельные представители. Это подтверждается расчетами энтальпии водородной связи (8,61 кДж/моль).

Для тройного ассоциата ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K} + (i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na} + \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ ) низкое значение  $pK_a$  отражает влияние двух сильных кислот на диссоциацию более слабой (рис. 4). Это подтверждается расчетами энтальпии водородной связи (8,66 кДж/моль).

Таким образом, основное влияние на силу кислот, а следовательно, и на способность к образованию межмолекулярной водородной связи оказывает олеиновая кислота. Установлено, что при взаимодействии с поверхностью полиметаллических руд определяющую роль будет играть реакционная способность смеси, сродство собирателей к ионам переходных и непереходных металлов, входящих в состав кристаллической решетки минерала, что отражается на величине сорбции. Поэтому следующим этапом работы было определение сорбционных характеристик собирателей в составе смесей и проведение сравнительного анализа показателей сорбции для индивидуальных собирателей.



а) схема диссоциации



б) образование комплекса в системе бутиловый ксантогенат калия – диизооктилдитиофосфат натрия – олеат натрия

Рисунок 4. Схема взаимодействия между компонентами смеси

После процессов диссоциации анионные ПАВ вступают во взаимодействие с ионами цветных металлов, находящихся в составе сточных вод. Поскольку основными продуктами взаимодействия молекул (ионов) собирателей с ионами ТМ являются комплексы ионов металлов, то необходимо рассмотреть особенности формирования координационных соединений в присутствии смесей собирателей.

На рисунках 5–7 представлены результаты потенциометрического определения констант устойчивости на примере соединений меди, которая характеризуется наличием максимальной комплексообразующей способности вследствие высокой поляризации поля лигандов и срoдства к S-лигандам.

Анализ результатов расчета констант образования малорастворимых соединений (рис. 5) показал, что для смеси бутилового ксантогената калия и олеата натрия характерно незначительное изменение констант образования малорастворимых соединений, тогда как для смеси диизооктилдитиофосфата аммония и олеата натрия только при высоких концентрациях собирателя система «лиганд–металл», а следовательно, и «адсорбат–адсорбент», приобретает стабильность. Схема образования малорастворимого соединения заключается на первой стадии в связывании иона меди в ксантогенат меди (II), на второй стадии, вследствие окисления ксантогената до диксантогенида, в образовании ксантогената меди (I), который взаимодействует с олеат-ионом, характеризующимся низкой растворимостью в водных растворах и высокой гидрофобностью. Для смеси диизооктилдитиофосфата аммония и олеата натрия стадия окисления серосодержащего собирателя отсутствует, поэтому после образования комплекса состава  $M:L=1:2$  имеет место осаждение полученного соединения.

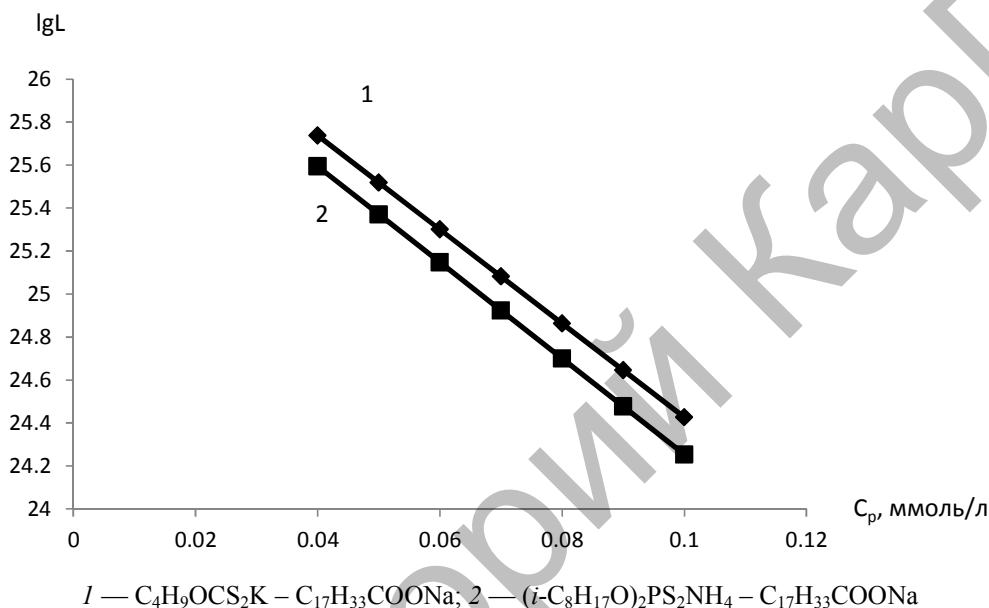


Рисунок 5. Влияние концентрации адсорбата на константы образования малорастворимых соединений меди (II)

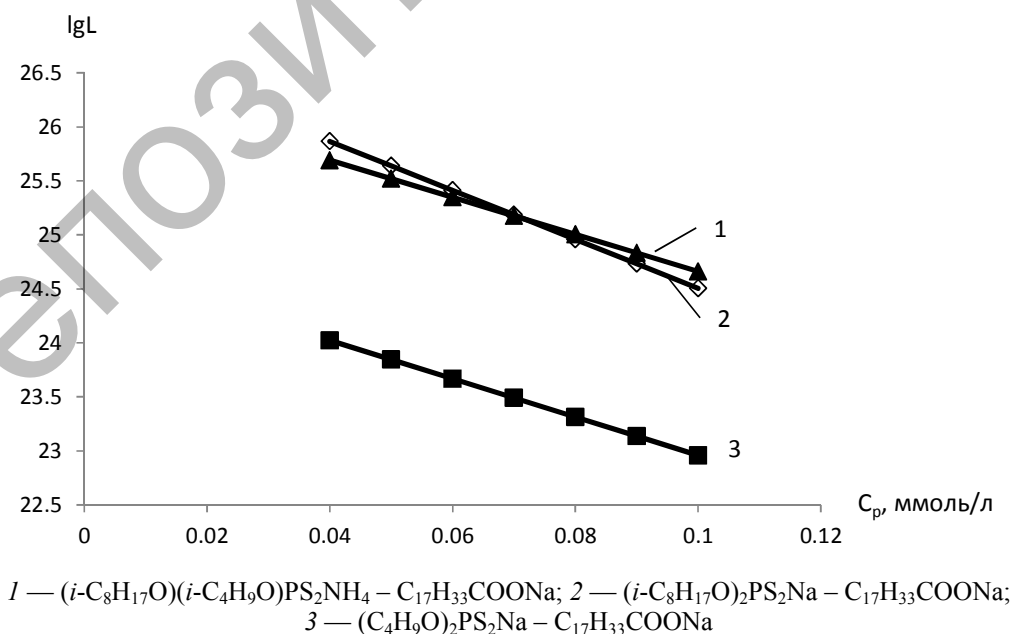


Рисунок 6. Изменение констант образования малорастворимых соединений меди (II) в растворах смесей оксигидрильных и сульфгидрильных собирателей

Из данных, приведенных на рисунке 6, следует, что процесс связывания ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в малорастворимые соединения лимитируется концентрацией диизооктилдитиофосфат-ионов, а во втором и третьем случаях — содержанием изооктилизобутилдитиофосфат-ионов, дибутылдитиофосфат-ионов.

Аналогичные процессы протекают в смесях  $(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PS}_2\text{NH}_4 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$  (1);  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K} - (i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$  (2). В первом случае, после окисления ксантогената и перехода ионов меди из степени окисления (II) в (I), имеет место конкурирующее связывание иона металла, причем при низких концентрациях образуется комплекс — олеат меди, а при высоких — изооктилизобутилдитиофосфат меди (кривая 1), во втором — диизооктилдитиофосфат меди (кривая 2) (рис. 7). В результате взаимодействия образуются малорастворимые соединения, рПР которых колеблется в интервале от 23 до 34 (рис. 5–7).

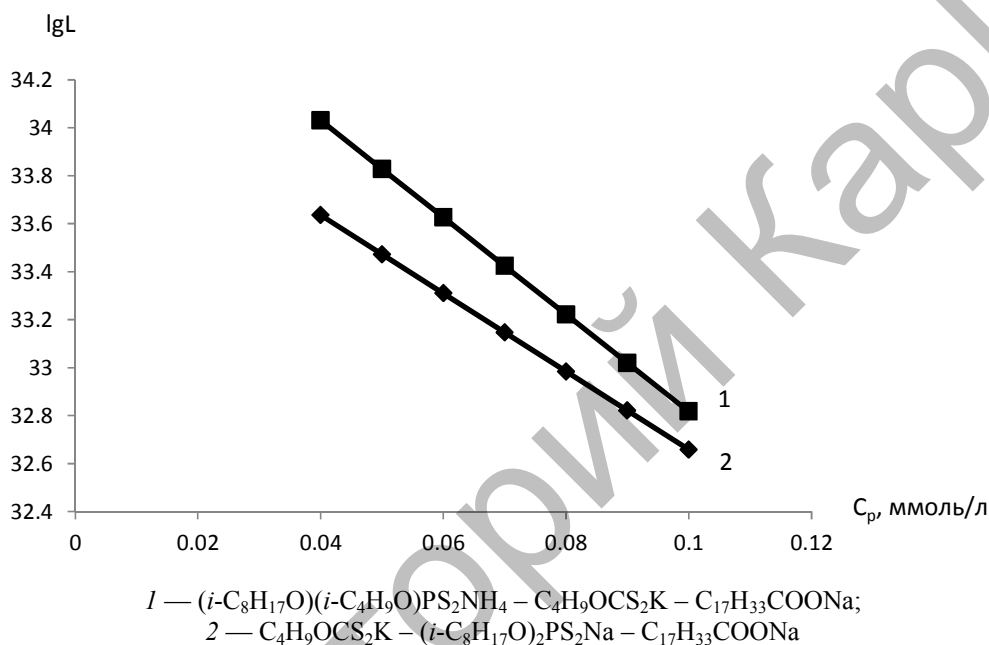


Рисунок 7. Концентрационная зависимость констант формирования малорастворимых соединений меди (II) в растворах смесей кислород- и серосодержащих флотореагентов

ИК-Фурье-спектроскопический анализ водных растворов, содержащих комплексы ионов  $\text{Cu}$  (II) с анионными ПАВ, показал, что спектры содержат интенсивные полосы с максимумами в области  $1150$ ,  $1100$  и  $1063 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям групп  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ . Интенсивные полосы в области волновых чисел  $2873$  принадлежат валентным колебаниям связи  $\text{C}-\text{H}$  групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ . Полосы, зарегистрированные при  $840-600$  и  $565-530 \text{ см}^{-1}$ , относятся к валентным колебаниям связей  $\text{P}=\text{S}$  и  $\text{P}-\text{S}$  дитиофосфатных групп соответственно. В нашем случае данные пики смещены до  $586 \text{ см}^{-1}$ , что, по-видимому, свидетельствует о том, что образование связей серосодержащих ПАВ с ионами меди (II) происходит через атомы серы. Смещение полосы поглощения в более длинноволновую область свидетельствует о том, что ионы меди в составе комплексного соединения находятся в депротонированной форме.

Таким образом, на основе проведенных исследований показано, что ассоциаты серо- и кислородсодержащих ПАВ образуют с ионами меди (II) малорастворимые смешанно-лигандные комплексные соединения, при этом степень связывания ионов меди (II) в малорастворимые соединения и по поверхностно-активным веществам составляет  $99,99\%$ . На основании этого можно полагать, что после стадии отделения твердой и жидкой фаз фильтрат также может использоваться вторично в технологическом процессе.

Предполагается, что в случае присутствия ионов других цветных металлов, помимо ионов меди (II), в реальных объектах — сточных водах, они будут также вступать во взаимодействие с поверхностно-активными веществами с образованием малорастворимых соединений.

## Список литературы

- 1 Abadin H.G. A framework to guide public health assessment decisions at lead sites / H.G. Abadin, J.S. Wheeler, D.E. Jones et al. // J. Clean Technol. Environ. Toxicol. Occup. Med. — 1997. — Vol. 6, No. 3. — P. 225–237.
- 2 Abdelghani A.A. Levels and toxicities of selected inorganic and organic contaminants in a swamp environment / A.A. Abdelghani, Y.V. Pramar, T.K. Mandal et al. // J. Environ. Sci. Health. — 1995. Vol. B30, No. 5. — P. 717–731.
- 3 Peters J.L. Cadmium exposure in association with history of stroke and heart failure / J.L. Peters, T.S. Perlstein, M.J. Perry, E. McNeely, J. Weuve // Environmental Research. — 2010. — Vol. 110, Iss. 2.— P. 199–206.
- 4 Manzl C. Copper, but not cadmium, is acutely toxic for trout hepatocytes: short-term effects on energetics and ion homeostasis / C. Manzl, H. Ebner, G. Köck, R. Dallinger, G. Krumschnabel // Toxicol. Appl. Pharmacol. — 2003. — Vol. 191, Iss. 3. — P. 235–44.
- 5 Harvey P.J. Widespread copper and lead contamination of household drinking water, New South Wales, Australia / P.J. Harvey, H.K. Handley, M.P. Taylor // Environmental Research. — 2016. — Vol. 151. — P. 275–285.
- 6 Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. — М.-Л.: Химия, 1964. — 180 с.
- 7 Амерханова Ш.К. Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика: моногр. / Ш.К. Амерханова. — Караганда: Профобразование, 2002. — 141 с.
- 8 Кисилев Ю.М. Химия координационных соединений / Ю.М. Кисилев. — М.: Изд. центр «Академия», 2007. — 352 с.
- 9 Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии / А.Е. Агрономов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1990. — 560 с.

Ш.К. Амерханова, А.С. Уали

### Мыс (II) иондарының оксигидрильді және сульфгидрильді флотореагенттер қоспасымен сулы ерітінділерде комплекс түзілуі

Мақалада мыс (II) иондарының оксигидрильді және сульфгидрильді флотореагенттер қоспасымен сулы ерітінділерде нашар еритін қосылыстар түзілуімен жүретін комплекс түзу процестерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Кондуктометрлік титрлеу әдісі арқылы флотореагенттердің диссоциациялану тұрақтылары анықталды. Флотореагенттердің өзара әрекеттесу нәтижесінде ассоциаттар түзілетіні болжамдалды. Ассоциаттардың  $pK_a$  шамаларын талдау әр түрлі ассоциаттар құрамында компоненттердің бірі — протондонорлы, ал екіншісі протонакцепторлы қасиеттерге ие болатынын көрсетті. Натрий диизооктилдитиофосфаты – натрий олеаты ассоциатында олеин қышқылы күштірек, ал диизооктилдитиофосфор қышқылы әлсізрек болғандықтан, бұл ассоциаттың диссоциациялану тұрақтысы натрий олеатының мөлшерімен анықталатыны белгілі болды. Мыс (II) иондарының оксигидрильді және сульфгидрильді флотореагенттер қоспасымен сулы ерітінділерде комплекс түзу нәтижесінде нашар еритін қосылыстар түзіледі, ал олардың  $pK_a$  шамасы 23–34 аралығында өзгереді. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде күкірт- және оттегі-құрамды ББЗ мыс (II) иондарымен аралас-лигандты комплексті қосылыстар түзілетіні және мыс (II) иондарының нашар еритін қосылыстарға байланысу дәрежесі 99,99 % құрайтыны көрсетілді.

*Кілт сөздер:* комплекс түзілу, мыс (II) иондары, флотореагенттер, диссоциация тұрақтылары, ерігіштік көбейтіндісі.

Sh.K. Amerkhanova, A.S. Uali

### The complexation of copper (II) ions with a mixture of oxyhydril and sulfhydril flotation agents in aqueous solutions

This article presents the results of studies of the complexation of copper (II) ions with a mixture of oxyhydril and sulfhydril flotation agents in aqueous solutions with the formation of poorly soluble compounds. The dissociation constants of flotation agents were determined by the conductometric titration method. It is assumed that associates are formed among themselves as a result of the interaction of flotation agents. Analysis of the data of  $pK_a$  of associates shows that for different associates, one of the components will have proton-donor and the other will have proton-acceptor properties. It is shown that oleic acid is strong ( $pK_a$  4.86), and diisooctyl-dithiophosphoric acid is weak in the associate of sodium diisooctyl dithiophosphate-sodium oleate, and the dissociation constant of this associate will be determined by the amount of sodium oleate. As a result of the interaction of copper (II) ions with a mixture of oxyhydril and sulfhydril flotation agents, poorly soluble compounds are formed,  $K_{sp}$  ranges from 23 to 34. Based on the studies, it has been shown that associates of sulfur- and oxygen-containing surfactants form with copper (II) ions the poorly soluble mixed-ligand complex compounds, and the degree of binding of copper (II) ions to the poorly soluble compounds is 99.99 %.

*Keywords:* complexation, copper (II) ions, flotation agents, dissociation constants, solubility product.



## References

- 1 Abadin, H.G., Wheeler, J.S., & Jones, D.E., et al. (1997). A framework to guide public health assessment decisions at lead sites. *J. Clean. Technol. Environ. Toxicol. Occup. Med.*, 6(3), 225–237.
- 2 Abdelghani, A.A., Pramar, Y.V., & Mandal, T.K., et al. (1995). Levels and toxicities of selected inorganic and organic contaminants in a swamp environment. *J. Environ. Sci. Health.*, B30(5), 717–731.
- 3 Peters, J.L., Perlstein, T.S., Perry, M.J., McNeely, E., & Weuve, J. (2010). Cadmium exposure in association with history of stroke and heart failure. *Environmental Research*, 110(2), 199–206.
- 4 Manzl, C., Ebner, H., Köck, G., Dallinger, R., & Krumschnabel, G. (2003). Copper, but not cadmium, is acutely toxic for trout hepatocytes: short-term effects on energetics and ion homeostasis. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 191(3), 235–244.
- 5 Harvey, P.J., Handley, H.K., & Taylor, M.P. (2016). Widespread copper and lead contamination of household drinking water, New South Wales, Australia. *Environmental Research*, 151, 275–285.
- 6 Albert, A. & Sergeant, E. (1964). *Konstanty ionizacii kislot i osnovanii* [Constants of ionization of acids and bases]. Moscow-Leningrad: Khimiya [in Russian].
- 7 Amerkhanova, Sh.K. (2002). *Halkogenidy metallov v potenciometrii. Teoriya, metodika, praktika* [Metal chalcogenides in potentiometry. Theory, methodology, practice], Karaganda: Profobrazovanie [in Russian].
- 8 Kiselev, Yu.M. (2007). *Himiya koordinacionnykh soedinenii* [Chemistry of coordination compounds]. Moscow: Academy [in Russian].
- 9 Agronomov, A.E. (1990). *Izbrannye glavy organicheskoy himii* [Selected chapters of organic chemistry] (2nd ed., reproc. and addit.). Moscow: Khimiya [in Russian].