Том 7 Химия Вып. 1

УДК 547.386

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-1-58-71

В.О. Кириевская¹, Ю.Б. Ельчищева¹, П.Т. Павлов¹, Л.Г. Чеканова², А.С. Максимов¹

1 Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

N-АЦИЛ-N'-(П-ТОЛУОЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНЫ – РЕАГЕНТЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Исследованы физико-химические свойства (растворимость, кислотно-основные свойства,

устойчивость к гидролизу, поверхностная активность) N-ацил-N'-(n-толуолсульфонил)гидразинов

(АСГ), необходимые для оценки их применения в качестве реагентов для концентрирования ионов

цветных металлов. Изучены процессы комплексообразования АСГ с ионами Си (II), Со (II) и Zn (II)

в аммиачных средах. Показано, что реагенты в растворах образуют комплексные соединения с

соотношениями $[Me(II)]:[AC\Gamma] = 1:1$ и 1:2. Препаративно выделены и идентифицированы

комплексы АСГ с ионами Си (II,) Со (II) и Zn (II). Найдены количественные характеристики

равновесий реакций комплексообразования – значения произведений растворимости осадков и

константы равновесия реакции комплексообразования.

Ключевые слова: ацилсульфонилгидразины; комплексообразование; ионная флотация; реагент;

пветные металлы.

V.O. Kirievskaya, Y.B. Yelchisheva, P.T. Pavlov, L.G. Chekanova, A.S. Maksimov

Perm State University, Perm, Russia

Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

ACYL-SULFONYL-HYDRAZINES

AS REAGENTS FOR CONCENTRATION OF IONS OF NON-FERROUS METALS

The article is devoted to the research of physicochemical characteristics of acyl-sulfonyl-hydrazines (ASH), that helps to estimate it as reagents for concentration of non-ferrous metals. The processes that

lead to complex formation ASH with ions of Cu (II), Co (II), Zn (II) in ammonia solution are researched.

Considered that reagents form complexes which are related as 1:1 and 1:2. Authors come to conclusion

about quantitative characteristics of complex formation equilibrations.

Keywords: acyl-sulfonyl-hydrazines; complex formation; ion flotation; reagent; non-ferrous metals.

© Кириевская В.О., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., Чеканова Л.Г., Максимов А.С., 2017

58

Введение

Задачей предстоящих десятилетий в России и мировой практике является освоение сравнительно бедных, труднообогатимых руд, необходимость переработки разнообразных техногенных отходов, содержащих ценные компоненты. Указанное сырье, прежде всего в Уральском регионе, исчисляется миллионами тонн и содержит десятки миллионов тонн цветных металлов [1]. В связи с этим возрастает значение комбинированных технологий, сочетающих процессы обогащения и гидрометаллургии, в которых, в свою очередь, широко используются методы концентрирования и разделения элементов (экстракция, флотация, сорбция, осаждение). Повышение результативности этих методов в значительной степени связано с получением новых, более эффективных реагентов.

С целью расширения области поиска новых эффективных реагентов для процессов концентрирования ионов цветных металлов представляет интерес изучение производных ацилсульфонилгидразинов, содержащих гидразидную группу, способную к комплексообразованию с цветными металлами, и сульфонильную группу, которая должна придать исходным лигандам поверхностно-активные свойства и расширить возможности их применения. Ожидается, что сочетание данных групп позволит получить новые реагенты для экстракции и флотации ионов металлов и минералов.

Ацисульфонилгидразины известны как реагенты для аналитического определения осмия [2]. При выборе в качестве ацильного остатка радикала бензиловой кислоты авторы [3] исходили из возможности дополнительного координационного взаимодействия осмия (VI) и повышения растворимости комплексов в органических растворителях. Однако синтезированные авторами сульфопроизводные гидразина имеют довольно объемный ацильный радикал, который

усложняет получение данных соединений и, соответственно, увеличивает стоимость их производства. Представляло интерес изучить комплексообразующие свойства ацилсульфонилгидразинов, отличающихся более простой и доступной в синтезе структурой ацильного радикала, и исследовать их в качестве реагентов для цветных металлов в процессах флотации.

Целью данной работы являлось изучение физико-химических свойств N-ацил-N'-(птолуолсульфонил)гидразинов (АСГ, H_2L) общей формулой

$$\begin{array}{c} \mathsf{O} \\ \parallel \\ \mathsf{R}-\mathsf{C}-\mathsf{NH}-\mathsf{NH}-\mathsf{SO}_2 \end{array} \hspace{-2mm} \begin{array}{c} -\mathsf{CH}_3 \end{array}$$

где R = H (ФСГ), C_2H_5 (ПСГ), C_3H_7 (БСГ). А также исследование процессов комплексообразования реагентов с ионами Cu (II), Co (II) и Zn (II) в аммиачных растворах.

Экспериментальная часть

Физико-химические свойства АСГ

Область возможного применения ацилсульфонилгидразинов ограничена их растворимостью. Известно, что для гидрометаллургии практический интерес представляют флотореагенты и экстрагенты, растворимость которых в соответствующих растворителях достаточно велика (не менее 0,03–0,1 моль/л). В качестве растворителей флотореагентов обычно используют воду, растворы кислот или щелочей, а экстрагентов – несмешиваемые с водой органические растворители (углеводороды, кислородсодержащие соединения или их смеси). Именно этими соображениями был обусловлен выбор исследуемых растворителей.

Растворимость реагентов изучали методами гравиметрии, рефрактометрии и спектрофотометрии. Данные исследований представлены в табл.е 1, из которой следует, что реагенты нерастворимы в гексане, плохо растворимы в толуоле,

хорошо растворяются в хлороформе (за исключением Φ СГ), этиловом спирте и в 0,1 моль/л растворах щелочей. Из полученных данных следует, что при использовании АСГ в качестве

осадителей или собирателей при ионной флотации можно применять растворы реагентов в этаноле и в 0,1 моль/л растворах щелочей.

 $\label{eq:2.1} \mbox{ Таблица 1} \\ \mbox{ Растворимость соединений RC(O)NHNHSO}_2 \mbox{C}_6 \mbox{H}_4 \mbox{CH}_3 \mbox{ B некоторых средах при 20 }^{\circ} \mbox{C}$

	Растворимость, моль/л (г/л)					
R	EtOH	0,1 моль/л КОН	толуол	хлороформ	гексан	
Н (ФСГ)	2,96·10 ⁻¹	1,19·10 ⁻¹	2,33·10 ⁻³	8,40.10-3	н/р	
	(63,5)	(25,5)	(0,49)	(1,79)		
С Ц (ПСГ)	2,55·10 ⁻¹	1,58·10 ⁻¹	$3,31\cdot10^{-3}$	1,15·10 ⁻¹	11/2	
C_2H_5 (ПСГ)	(60,5)	(38,2)	(0,80)	(27,8)	н/р	
C_3H_7 (БСГ)	4,80·10 ⁻¹	1,40.10-1	4,88·10 ⁻³	2,26·10 ⁻¹	11/2	
	(123)	(35,8)	(1,25)	(57,9)	н/р	

Ацилсульфонилгидразины могут проявлять себя как слабые двухосновные кислоты, характе-

ризуемые константами кислотной диссоциации K_{a1} и K_{a2} [4].

Для определения константы ионизации АСГ использовали спектрофотометрический метод [5]. Спектры поглощения растворов реагентов в нейтральных и щелочных средах отличаются, что подтверждает наличие в растворах соединений кислотно-основных равновесий (рис.1). На рис. 2 представлена зависимость оптической плотности раствора ФСГ от значений рН раствора при оптимальной длине волны. Полученные значения рК реагентов свидетельствуют о том,

что исследуемые АСГ являются слабыми кислотами (табл. 2). Можно предположить, что комплексообразование АСГ с ионами цветных металлов должно существовать в щелочных и аммиачных средах.

В растворе ФСГ и ПСГ не была определена pK_{a_2} , из чего можно предположить, что либо значения K_{a_1} и K_{a_2} близки, либо диссоциация реагента по второй ступени имеет место лишь в очень концентрированных щелочах.

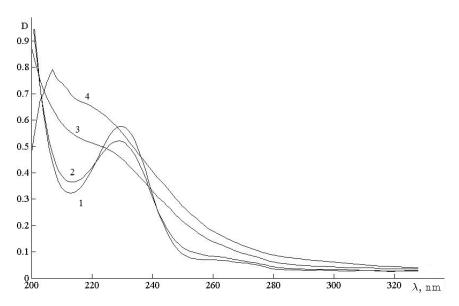


Рис.1. Спектры поглощения раствора Φ СГ, C_{Φ СГ = 4,0·10⁻⁵ моль/л; $\mathbf{1}$ – pH 4,16; $\mathbf{2}$ – pH 7,13; $\mathbf{3}$ – pH 10,3; $\mathbf{4}$ – pH 13,3

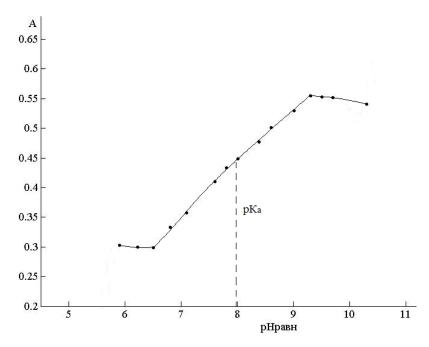


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (A) раствора Φ С Γ от р $H_{\text{равн}}$; C_{Φ С $\Gamma}=7,40\cdot10^{-5}$ моль/л; λ = 215 нм; l=1 см

 $\label{eq:2.2} \mbox{ Таблица 2 }$ Значения pK соединений RC(O)NHNHSO $_2$ С $_6$ Н $_4$ СН $_3$

R	pK_{a_1}	pK_{a_2}
Н (ФСГ)	$7,78 \pm 0,13$	_
(C_2H_5) Π C Γ	$7,95 \pm 0,10$	_
C_3H_7 (БСГ)	$7,96 \pm 0,09$	9,41±0,05

Устойчивость реагентов в щелочных растворах определяли спектрофотометрическим методом [6]. Эксперимент проводили следующим образом: раствор АСГ в 1,0 М растворе КОН (с

концентрацией в интервале $1,0\cdot 10^{-5}-8,0\cdot 10^{-5}$ моль/л) термостатировали при $(60\pm 0,5)$ °C в течение 3 ч. Убыль концентрации реагентов опре-

деляли через 30, 60, 90, 120 и 180 мин. После охлаждения растворы фотометрировали на фоне холостого опыта при оптимальной длине волны. Зависимость степени гидролиза растворов АСГ

от времени нагревания представлена в табл. 3, из которой следует, что реагенты достаточно устойчивы к гидролизу.

Таблица 3

Степень гидролиза (α , %) АСГ в 1 моль/л КОН от времени нагревания растворов ($C_{ACT} = 4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 218$ нм; $t = 60 \pm 0.5$ °C)

D	Степень гидролиза (%) от времени нагревания, мин				
K	30	60	120	180	
Н (ФСГ)	1,31	3,40	7,65	13,3	
C_2H_5 (ПСГ)	9,80	10,5	23,2	28,8	
C_3H_7 (БСГ)	20,2	25,7	37,3	53,3	

Одной из характеристик, позволяющих установить возможность применения того или иного вещества в качестве флотореагента, является его способность понижать поверхностное натяжение на границе жидкость – газ [7]. На примере N-бутаноил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразина (БСГ) была изучена поверхностная активность реагентов. Адсорбцию реагента на границе раздела вода - воздух изучали сталагмометрическим методом [8]. Выявлено, что БСГ практически нерастворим в воде, но растворяется в этиловом спирте. Поэтому поверхностное натяжение на границе раствор БСГ – воздух измеряли для водноспиртовых смесей, при этом предварительно определяли значение поверхностного натяжения для фонового раствора. Также установлено, что введение БСГ в концентрациях от $1.0 \cdot 10^{-5}$ до $1,0\cdot 10^{-2}$ моль/л значительно влияет на значения σ (рис. 3) в сравнении с фоновым водным раствором. Значение тангенса угла наклона α прямой, касательной к изотерме поверхностного натяжения водно-этанольных растворов БСГ, соответствует значению поверхностной активности реагента [9]. Расчет поверхностной активности осуществляли по формуле [10]

$$G = -\frac{d\sigma}{dc}$$
 при $c \rightarrow 0$.

Из полученных результатов следует, что БСГ проявляет поверхностную активность в нейтральных водных и водно-спиртовых растворах. Значение $G=0.04~\mathrm{H\cdot m^2/monb}$ сопоставимо с литературными данными по поверхностной активности анионоактивных ПАВ [8].

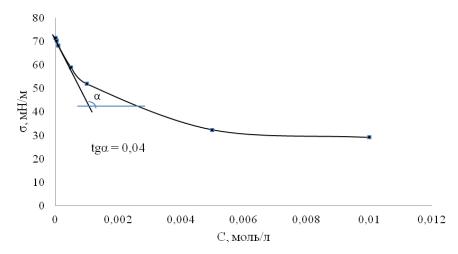


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения БСГ на границе водно-этанольных растворов от их концентрации

Комплексообразующие свойства

Комплексообразование АСГ с ионами Сu (II), Со (II) и Zn (II) изучали методом осаждения, так как образующиеся осадки нерастворимы в воде и обычных растворителях. На рис. 4 представлена зависимость степени извлечения Сu (II), Со (II) и Zn (II) с БСГ от рН_{равн} раствора. Из рисунка видно, что реагент осаждает ионы меди в интервале

значений рН = 7,5–9,5, кобальта - в интервале рН = 8,8–10,7, цинка - при рН = 7,4–10,1. Степень осаждения Сu (II) составляет 99,66 % ($C_{\text{ост.}}$ = 0,23 мг/л), Со (II) – 98,89 % ($C_{\text{ост.}}$ = 0,76 мг/л), Zn (II) - 99,45% ($C_{\text{ост.}}$ = 0,36 мг/л). Экспериментально установлено, что для созревания осадков комплексов достаточно 5 мин.

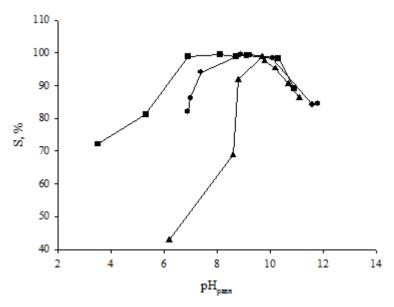


Рис. 4. Зависимость степени извлечения (S,%) ионов Cu (II), Co (II) и Zn (II) с БСГ от р $H_{\text{равн}}$ раствора; ■ - медь, ● - цинк, ▲ - кобальт; $C_{\text{Cu(II)}}$ – 57,9 мг/л, $C_{\text{Co(II)}}$ – 68,5 мг/л, $C_{\text{Zn(II)}}$ – 65,8 мг/л; [Me(II)]:[БСГ] = [1:2]; аммиачная среда

Изучение молярных соотношений [Ме (рис. 5), сдвига равновесия (рис. 6) и Асмуса (II)]:[АСГ] проводили методами насыщения (рис. 7) [11].

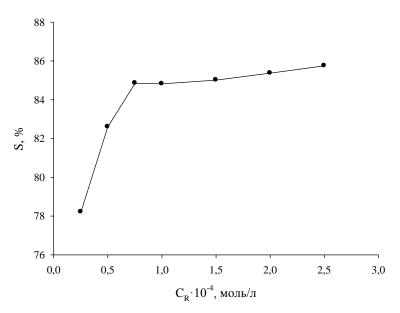


Рис. 5. Зависимость степени извлечения Co(II) (S, %) от концентрации БСГ; $C_{\text{БСГ}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \,\text{моль/л}; \, C_{\text{Co(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \,\text{моль/л}; \, \text{аммиачная среда; pH=8,8}$

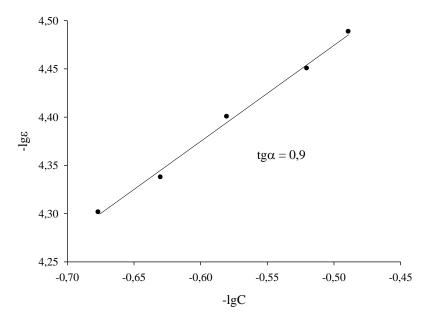


Рис. 6. Обработка кривой насыщения методом сдвига равновесий; $C_{\text{БСГ}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \,\text{моль/л}; \, C_{\text{Co(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \,\text{моль/л}; \, \text{аммиачная среда; pH=8,8}$

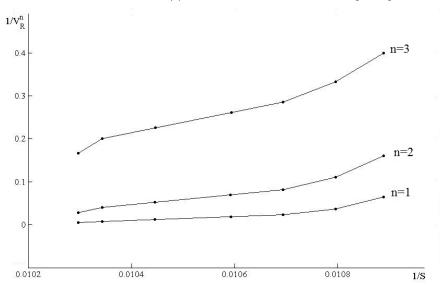


Рис. 7. Изучение состава комплекса [Cu(II)]:[ФСГ] методом Асмуса; $C_{\text{фсг}} = 1,0\cdot 10^{-2} \text{моль/л}; \ C_{\text{Cu(II)}} = 1,0\cdot 10^{-2} \text{моль/л}; \ \text{аммиачная среда, pH} = 8,0$

Из полученных результатов следует, что соотношение [Ме]:[АСГ] составляет 1:1. Кроме того, полученные результаты для комплексов АСГ с ионами меди были подтверждены экстракционно-фотометрическим методом. Для возможной экстракции комплексных соединений были выбраны следующие растворители: хлороформ, гексан, изоамиловый спирт и толуол. Дальнейшее извлечение комплекса проводили

толуолом, так как его использование обеспечивает хорошую растворимость комплекса и хорошее расслаивание смеси. При этом комплексные соединения АСГ с ионами кобальта и цинка не растворяются в органических растворителях.

На рис. 8 представлена кривая насыщения ионов Cu (II) раствором БСГ в экстракционнофотометрическом варианте.

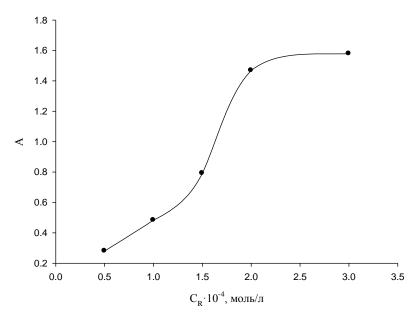


Рис. 8. Определение состава комплекса [Cu(II)]:[БСГ] экстракционно-фотометрическим методом насыщения; $C_{\text{БСГ}} = 1 \cdot 10^{-2} \,_{\text{МОЛЬ/Л}}; \, C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-2} \,_{\text{МОЛЬ/Л}}; \, \lambda = 279 \,_{\text{HM}}$

Для комплексов реагентов с ионами металлов даны результаты подтверждены методом кондуктометрического титрования (рис. 9). Полученные

данные позволили установить соотношение $[Me(II)]:[AC\Gamma] = 1:1$ и 1:2.

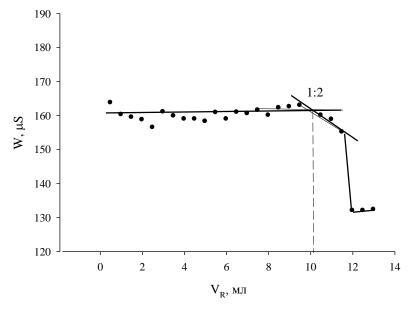


Рис. 9. Зависимость электропроводности раствора (W) $CoSO_4$ от количества осадителя. $C_{EC\Gamma} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{Co(II)} = 5$ мл; $V_o = 70$ мл (EtOH:H₂O=2:1); аммиачная среда, pH = 9,5.

Изучение препаративно выделенных комплексов

Были препаративно выделены комплексы АСГ с ионами металлов при взятых соотношениях $[Me(II)]:[H_2L]=1:2$ [12]. Так, осадок комплексного соединения с медью представляет со-

бой кристаллический осадок зеленого цвета, с кобальтом — голубого. Для определения структурных формул выделенных соединений были проанализированы ИК-спектры лиганда и комплекса БСГ с ионами Со (II) и Си (II) (табл. 4). В спектрах реагента наблюдаются две полосы по-

глощения, относящиеся к валентным колебаниям связей NH; в спектрах комплекса — одна полоса. Полоса валентных колебаний связи C=O смещена в комплексе на 113 см⁻¹ в низкочастотную об-

ласть по сравнению с лигандом, что свидетельствует о координации БСГ к металлу через атом кислорода карбонильной группы.

Таблица 4

Частоты валентных колебаний (см⁻¹) в ИК-спектрах N-бутаноил-N (п-толуолсульфонил)гидразина и его комплекса с Си (II) (суспензия в вазелиновом масле)

Соединение	ν(N–H)	ν(C=O)	$\nu(SO_2)$
ECE	3172	1650	1349
БСГ	3224	1650	1170
[C ₂ /H)]:[ECE]=1:2	3268	1537	1277
[Cu(II)]:[БСГ]=1:2	3335	1337	1137

Элементный анализ комплекса показал, что практические результаты наиболее близки к теоретическим расчетам для комплекса состава $Me(HL)_2$, где HL^- — ионизированная по I ступени форма реагента.

Химический анализ комплексного соединения на содержание Cu (II) проводили методом комплексонометрического титрования. Практические результаты определения ионов меди в на-

веске комплекса оказались идентичными теоретически рассчитанным. Поэтому можно сделать вывод, что состав комплекса [Cu(II)]:[AC Γ] = [1:2].

На основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопии можно предположить следующую структурную форму выделенных комплексов (рис.10):

Рис. 10. Предполагаемая структура комплекса Cu(HL)₂

Для оценки потенциальной возможности использования реагентов в процессах ионной флотации, необходимо знать растворимость образующихся комплексов. С этой целью были рассчитаны значения ПР осадков комплексов АСГ с ионами Сu (II) в аммиачных растворах. Выражение для расчета ПР осадков комплексов будет иметь вид

$$\Pi P_{[Cu(HL)_2]} = [Cu^{2+}] \cdot [HL^{-}]^2$$
 (1)

Расчет произведения растворимости комплекса выполнен аналогично описанному в работе [13], но без учета ионных состояний металла над осадком. Равновесная концентрация ионной формы лиганда ([HL⁻]) рассчитана по уравнению

$$[HL^{-}] = \frac{K_{a_{1}} \cdot (C_{H_{2}L} - 2 \cdot C_{M} \cdot \frac{S_{i}}{100})}{[H^{+}]}$$
 (2)

где K_{a_1} – константа диссоциации лиганда H_2L по I ступени; C_M и C_{H_2L} – исходные концентрации иона металла и добавленного лиганда соответственно, моль/л; S_i – степень осаждения иона металла в точке наблюдения на кривой осаждения, %; $[H^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода, моль/л.

Значения ПР комплексов Cu (II) с АСГ рассчитывали по уравнению

$$\Pi P = \left(\frac{K_{a_1} \cdot (C_{H_2L} - 2 \cdot C_M \cdot \frac{S_i}{100})}{[H^+]} \right)^2 \cdot [M]_{pabh.}^{oc}$$
 (3)

Значения $K_{\text{равн.}}$ реакций комплексообразования рассчитывали по формуле [14]:

$$K_{\text{равн}} = \frac{K_{[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2^+}}}{\Pi P_{\text{Cu(HL)}_2}}$$
(4)

Таблица 5 Значения ПР комплекса, образованного ионами Cu(II) с АСГ в аммиачных средах $(C_{Cu\,(II)}=1,0\cdot10^{-3}\,\text{моль/л};\,\,C_{H_{2}L}=2,0\cdot10^{-3}\,\text{моль/л};\,\,K_{[M(NH_{3})_{4}]^{2+}}=9,33\cdot10^{-13})$

R	рН _{равн}	S, %	$[{\rm Cu}^{2+}]^{ m oc.}_{ m pabh.}$,	[HL ⁻], моль/л	ПР	К _{равн.}
Н (ФСГ)	8,70	98,8	3,86·10 ⁻⁶	2,06·10 ⁻⁴	1,64·10 ⁻¹³	5,69
С ₂ H ₅ (ПСГ)	8,90	99,7	3,94·10 ⁻⁷	6,04	1,44 • 10 - 15	6,48·10 ²
С ₃ H ₇ (БСГ)	8,10	99,5	4,81·10 ⁻⁶	1,27·10 ⁻⁵	7,74·10 ⁻¹⁶	1,20·10 ³

Таблица 6 Значения ПР и констант равновесия реакций комплексообразования БСГ с ионами Сu (II), Co(II) и Zn (II) в аммиачных средах ($C_{\rm Me~(II)}=1,0\cdot10^{-3}$ моль/л; $C_{\rm H_2L}=2,0\cdot10^{-3}$ моль/л)

Me	$K_{[M(NH_3)_4]^{2+}}$	ПР	К _{равн}
Cu (II)	2,14·10 ⁻¹³	7,74·10 ⁻¹⁶	$2,76\cdot10^2$
Zn (II)	3,48·10 ⁻¹⁰	5,23 · 10 ⁻¹⁴	$6,63 \cdot 10^3$
Co (II)	2,82·10 ⁻⁶	$1,91 \cdot 10^{-11}$	$1,48 \cdot 10^5$

Результаты расчетов представлены в табл. 5 и 6. Полученные экспериментально значения степеней осаждения и рассчитанные значения ПР и констант равновесия служат доказательством полноты прохождения реакций комплексообразования в процессе осаждения, а также свидетельствуют о полном осаждении ионов меди, кобальта и цинка.

Для определения АСГ в продуктах флотации, а также для изучения закономерности распределения реагента на поверхности

минерала была разработана фотометрическая методика определения ACГ.

Анализируя литературные данные по методам количественного определения гидразинов карбоновых кислот с точки зрения пределов обнаружения и доступности применяемых реактивов за основу для разработки методики был взят метод, основанный на реакции гидразина с п-диметиламинобензальдегидом (п-ДМАБ) [15]. Метод обладает высокой чувствительностью.

При нагревании нейтрального или кислого раствора гидразина с п-ДМАБ: альдегид конден-

сируется с гидразином, образуя альдазин. Последний при растворении в кислоте образует ка-

тион с хиноидной структурой. Образующийся продукт реакции имеет оранжевую окраску:

Для построения градуировочного графика определения АСГ были найдены оптимальные фотометрические характеристики: $\lambda_{\text{макс...}}$, $\tau_{\text{оптим.}}$, $\nu_{\text{оптим.}}$, $\nu_{\text{оптим.}}$, $\nu_{\text{оптим.}}$, $\nu_{\text{оптим.}}$ реагента. В выбранных оптимальных условиях был построен градуировочный график для определения АСГ. В мерные колбы на 25 мл вносили 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 5,0; 7,0 мл 1,0·10⁻³ моль/л раствора БСГ, добавляли 4 мл НСІ (1:1), 4 мл 2 %-ного раствора п-ДМАБ и доводили дистиллированной водой до 20 мл. Растворы нагревали на кипящей водяной

бане в течение 1 ч. После охлаждения доводили до метки дистиллированной водой, перемешивали и фотометрировали на фоне холостого опыта на фотоколориметре СФ-2000 при $\lambda = 456$ нм и l = 5 см (рис. 10).

Закон Бугера—Ламберта—Бера выполняется в интервале от 10,24 до 51,20 мг/25 мл раствора. По градуировочному графику был рассчитан средний молярный коэффициент светопоглощения, который составил — 530.

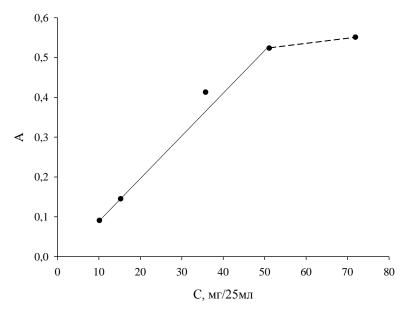


Рис. 10. Градуировочный график для определения БСГ с п-ДМАБ ; $C_{\text{БСГ}}=1,0\cdot 10^{-3}\ \text{моль/л};\ \lambda=456\ \text{hm};\ 1=5\ \text{см}.$

Воспроизводимость результатов и надежность метода подтверждены статистической обработкой полученных данных (табл. 7).

Таблица 7

Определение БСГ с п-ДМАБ

(P = 0.95; n = 5)

Компонент	Введено,	Найдено,	Относительная	S	Доверит.
	мг/25 мл	мг/25 мл	ошибка, %	Б	интервал
БСГ	30,72	30,62	0,33	0,28	$30,62 \pm 0,35$

Библиографический список

- 1. Шадрунова И.В., Савин А.Г., Волкова Н.А. и др. Технологические, экономические и экологические аспекты переработки техногенного сырья горно-металлургических предприятий Урала // Труды Междунар. конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. С. 28–30
- 2. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Чернова Г.В. Реагенты для ионной флотации цветных металлов // Цветные металлы. 2005. № 7. С. 34—41.
- 3. Воробьева Н.Е., Живописцев В.П., Павлов П.Т. // Журн. прикл. химии. 1989. Т.64, №3. С.467—471.
- 4. Чеканова Л.Г., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т. и др. Физико-химические и комплексообразующие свойства N-(2-этилгексаноил)-N'-сульфонилгидразинов // Журнал общей химии. 2015. Т.85, Вып. 6. С 923–928
- 5. *Бернитейн И.Я., Каминский Ю.Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 116 с.
- 6. *Ельчищева Ю.Б.* Равновесия при комплексообразовании 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов: дис. ...канд. хим. наук. Пермь, 2008. 113 с.
- 7. *Ланге К.Р.* Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. Спб.: Профессия, 2004. 240 с.

- 8. *Айвазов Б.В.* Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. 208 с.
- 9. *Коллоидная* химия: метод. указания к выполнению лабораторных работ / Перм. гос. ун-т; сост. М. Г. Щербань. Пермь, 2006. 72 с.
- 10. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др. Поверхностно-активные вещества (справочник). Л.: Химия, 1979. 376 с.
- 11. *Булатов М.И., Калинкин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 250 с.
- 12. Ельчищева Ю.Б., Радушев А.В., Чеканова Л.Г. и др. Комплексообразование несимметричных 1, 2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов // Журнал неорганической химии.
 2010. Т. 55, № 9. С. 1576–1579.
- 13. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Шабалина Л.С. Комплексообразование ионов тетраммин меди (II) с 1,2-диацилгидразинами // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, № 3. С. 477.
- 14. *Тананаев Н.А.* Теоретические основы аналитической химии. Св.: УПИ, 1958. Ч. І. 170 с.
- 15.*Мазор Л*. Методы органического анализа. М.: Мир,1986. 584 с.

References

1. Shadrunova, I.V., Savin, A., Volkova, N.A., Gorlov, O.E. *Tehnologocheskie, economicheskie i ecologicheskie aspecty pererabotki tehnogennogo syrya* [Technological, economic and environmental aspects of the processing of technogenic raw materials of mining and metallurgical enterprises

- of the Urals] // Proceedings of Int. Congress "Fundamentals of processing technologies and utilization of technogenic waste." Yekaterinburg: "UIPTS" LLC. 2012. pp 28-30. (in Russ.).
- Radushev, A.V., Chekanova, L.G., Chernova, G.V. Reagenty dlya ionnoi flotatsii tsvetnyh metallov [Reagents for Ion flotation of non-ferrous metals] // Nonferrous metals. 2005. № 7. pp 34-41. (in Russ.).
- 3. Vorobyova, N.E., Zhivopistsev, V.P., Pavlov, P.T. // *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of applied chemistry]. 1989. T.64. No. 3. pp. 467-471. (in Russ.).
- Chekanova, L. G., Elchischeva, Yu. B., Pavlov, P. T., Voronkova, O. A., Botalova, E. S., Mokrushin, I. G. *«Physico-himicheskie i kompleksoo-brazuyuschie svoistva N-(2- ethylhexanoyl) -N'-sulfonilgidrazinov»* ["Physico-chemical and complexing properties of N- (2-ethylhexanoyl) N'-sulfonilgidrazinov"] // Journal of General Chemistry. 2015. T.85. Vol. 6. pp. 923-928. (in Russ.).
- Bernshteyn, I.Ya. and Kaminskiy, Yu.L. (1986), *Spektrofotometricheskiy analiz v organicheskoy khimii* [Spectrophotometric analysis in organic chemistry], Khimiya, Leningrad, SU. (in Russ.).
- El'chishcheva Yu.B. (2008), "Equilibrium by complexing of 1,2-diacyl hydrazines with ions of nonferrous metals", Candidate of chemistry dissertation, Analytical chemistry, Perm, Russia. (in Russ.).
- 7. Lange, K.R. *Poverhnostno-aktivnye veschestva: sintez, svoistva, analiz, primenenie* [Surfactants: synthesis, properties and analysis application]. S.Pb.: Professia [Occupation], 2004. pp.240. (in Russ.).
- 8. Ayvazov, B.V. *Practikum po khimii poverhnost*nyh yavleniy i adsorbtsii [Practical work on sur-

- face chemistry and adsorption]. M .: Higher School, 1973. 208 p. (in Russ.).
- 9. *Colloid chemistry*: method. instructions to performance of laboratory works / Perm. Univ; comp. Shcherban, M. G. Perm, 2006. pp. 72. (in Russ.).
- 10. Abramson, A.A., Bocharov, V.V., Gaevoi, G.M. et al. *Poverhnostno-activnye veschestva (spra-vochnick)* [Surfactants (reference)]. L .: Chemistry, 1979. 376 p. (in Russ.).
- 11.Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P. (1986), *Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [A practical guide to photometric analysis methods], Khimiya, Leningrad, SU. (in Russ.).
- 12.Elchischeva, Yu.B., Radushev, A.V., Chekanova, L.G., Karmanov, V.I. / "Complexation asymmetrical 1, 2 diacylhydrazines with ions of nonferrous metals // Journal of Inorganic Chemistry. 2010. T. 55. №9. Pp 1576-1579. (in Russ.).
- 13. Chekanova, L.G., Radushev, A.V. and Shabalina, L.S. (2004), "Complexation tetrammin copper ion (II) with 1,2-diacylhydrazines", *Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 49, no 3. pp. 477. (in Russ.).
- 14. Tananaev N.A. (1958), *Teoreticheskie osnovy* analiticheskoy khimii. Chast' 1 [Theoretical foundations of analytical chemistry. Part 1], Ural Polytechnic Institute, Sverdlovsk, SU. (in Russ.)
- 15.Mazor, L., *Metody organicheskogo analyza* [Methods of organic analysis], Moscow: Mir, 1986.– pp. 584. (in Russ).

Поступила в редакцию 13.03.2017

Об авторах

Кириевская Виктория Олеговна,

студент

PAH»,

ФГБОУ «Пермский государственный национальный исследовательский университет» 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

amidala94@mail.ru

Ельчищева Юлия Борисовна,

кандидат химических наук, ст. преподаватель кафедры аналитической химии

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Павлов Петр Тимофеевич,

кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Чеканова Лариса Геннадьевна кандидат химических наук, заведующий лабораторией органических комплексообразующих реагентов ФГБУН «Институт технической химии УрО

614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3.

Максимов Андрей Сергеевич Заведующий лабораторией НИОКР – НИЦКП ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Kirievskaya Viktoriya Olegovna,

student

Perm State University

614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.

amidala94@mail.ru

El'chishcheva Yuliya Borisovna,

candidate of chemistry, Art. Lecturer, Department of

Analytical Chemistry Perm State University

614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.

Pavlov Petr Timofeevich,

candidate of chemistry, Associate Professor, De-

partment of Organic Chemistry

Perm State University

614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.

Chekanova Larisa Gennad'evna candidate of chemistry,

Head of the Laboratory of Organic Complexing

Reagents

Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch

of RAS"

614013, Perm, Koroleva st., 3.

Maksimov Andrey Sergeevich?

Head of the Laboratory of Research and Develop-

ment

Perm State University

614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.

Информация для цитирования:

Кириевская В.О., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т. и др. N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил) гидразины — реагенты для концентрирования ионов цветных металлов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7, Вып. 1. С. 58–71. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-1-58-71.

Kirievskaya V.O., El'chishcheva Yu.B., Pavlov P.T. et al. *N-atsil-N'-(p-toluolsul'fonil)gidraziny – reagenty dlya kontsentrirovaniya ionov tsvetnykh metallov* [Acyl-sulfonyl-hydrazines as reagents for concentration of ions of non-ferrous metals] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7, № 1. P. 58–71. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-1-58-71.