

— АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

Научная статья

УДК 547-386+543.422.3+66.061.35

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-5-16>**N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(p-тозил)гидразин – реагент для концентрирования ионов Co(II)****Юлия Борисовна Ельчищева, Наталья Сергеевна Лахтина, Петр Тимофеевич Павлов**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Исследованы закономерности комплексообразования N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(p-тозил)гидразина (ГБСГ) с ионами Co(II) в аммиачной среде методом экстракционной спектрофотометрии и в щелочной среде в варианте «экстракция – реэкстракция». Зарегистрированы спектры поглощения экстрактов комплексов ионов Co(II) и других цветных металлов (ЦМ) с ГБСГ в аммиачной среде с целью определения мешающего влияния посторонних компонентов. Определены оптимальные условия реакции комплексообразования ионов Co(II) с ГБСГ в аммиачной и щелочной средах – оптимальный диапазон pH комплексообразования, время экстракции, количество реагента, необходимое для полного связывания ионов Co(II). Определена условная константа устойчивости комплекса ионов Co(II) с ГБСГ по методу Бабко. В оптимальных условиях комплексообразования построены градуировочные графики для определения ионов Co(II) с ГБСГ в аммиачной и щелочной средах; рассчитан молярный коэффициент светопоглощения. Определены правильность и сходимость спектрофотометрической реакции методом «введено-найдено». Методом добавок изучено влияние ионов Cu(II), Ni(II), Ag(II), Zn(II), Cd(II) на реакцию комплексообразования ГБСГ с ионами Co(II) в аммиачной среде. Методика экстракционно-спектрофотометрического определения ионов Co(II) с ГБСГ в аммиачной среде апробирована на сульфидной медно-никелевой руде Мурманской области. Для определения возможности практического использования реакции комплексообразования ионов Co(II) с ГБСГ в щелочной среде проведена ионная флотация. Определены оптимальные условия извлечения ионов Co(II) – время флотации, интервал pH, оптимальное количество ГБСГ.

Ключевые слова: спектрофотометрия, цветные металлы, ацилсульфонилгидразины, экстракция, ионная флотация.

Для цитирования: Ельчищева Ю.Б., Лахтина Н.С., Павлов П.Т. N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(p-тозил)гидразин – реагент для концентрирования ионов Co(II) // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2025. Т. 15, № 1. С. 5–16. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-5-16>

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-5-16>**N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl)hydrazine – reagent for concentrating non-ferrous metal ions****Yulia B. Elchishcheva, Natalya S. Lakhtina, Petr T. Pavlov**

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. The patterns of complex formation of N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl)hydrazine (HBSH) with Co(II) ions in an ammonia environment using the method of extraction spectrophotometry and in an alkaline environment in the “extraction-reextraction” variant were studied. The absorption spectra of extracts of complexes of Co(II) ions and other non-ferrous metals (NM) with HBSH in an ammonia environment were recorded in order to determine the interfering influence of foreign components. The optimal conditions for the reaction of complexation of Co(II) ions with HBSH in ammonia and alkaline media were determined - the optimal pH range of complexation, extraction time, and the amount of reagent required for complete binding of Co(II) ions. The conditional stability constant of the complex of Co(II) ions with HBSH was determined using the Babko method. Under optimal complexation conditions, calibration graphs were constructed for the determination of Co(II) ions with HBSH; the molar light absorption coefficient was calculated. The accuracy and convergence of the spectrophotometric reaction were determined by the “input-found” method. The effect of Cu(II), Ni(II), Ag(II), Zn(II), Cd(II) ions on the complexation reaction of HBSH with Co(II) ions was studied using the additive method. The method of extraction-spectrophotometric determination of Co(II) ions with HBSH in an ammonia environment was tested on sulfide copper-nickel ore of the Murmansk region. To determine the possibility of practical use of reactions of complexation of Co(II) ions with HBSH in an alkaline medium, ion flotation was performed. The optimal conditions for the extraction of Co(II) ions were determined: flotation time, pH range, optimal amount of HBSH.

Keywords: spectrophotometry, non-ferrous metals, acylsulfonylhydrazines, extraction, ion flotation.

For citation: Elchishcheva, Yu.B., Lakhtina, N.S. and Pavlov, P.T. (2025) N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl)hydrazine – reagent for concentrating non-ferrous metal ions, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 5–16. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-5-16>.



В настоящее время поиск органических хелатообразующих реагентов актуален для извлечения ионов металлов в процессах концентрирования (экстракция, флотация, сорбция, осаждение). Для этой цели проводится целенаправленный органический синтез [1], направленный на получение соединений, которые содержат функционально-аналитические группы, способные образовывать прочные связи с ионами металлов, и аналитико-активные группы, которые характеризуют физико-химические свойства реагента (растворимость, поверхностно-активные, оптические свойства и т.д.), а также играют немаловажную роль в улучшении старых и проявлении новых свойств продуктов реакции (комплексных соединений) [2]. Синтез новых органических соединений в ряду реагентов определенного строения сводится к получению корреляционных зависимостей (свойства реагента или комплексного соединения ~ функция (строение)) и выявлению влияния заместителей в данном ряду [3].

Ацилсульфонилгидразины (АСГ) являются бидентатными лигандами, содержащими гидразидную группу, способную к образованию прочных хелатов с ионами цветных металлов и сульфонильную группу, увеличивающую поверхностно-активные и кислотные свойства реагентов [4]. К настоящему времени исследованы физико-химические и комплексообразующие свойства *N*-ацил-*N'*-(тозил)гидразинов общей формулой $RC(O)NHNHSO_2C_6H_4(CH_3)$ где $R = H, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_{13}, C_4H_9CH(C_2H_5), C_8H_{15}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}$ в аммиачных и щелочных средах с ионами цветных металлов (ЦМ) [5–7].

Для дополнения пара-толуольного ряда авторами в работах изучены физико-химические

и комплексообразующие свойства *N*-(бензоил)-*N'*-(фенилсульфонил)гидразина (БФСГ) [8]. Изучена спектрофотометрическая реакция для определения ионов $Cu(II)$ с БФСГ в аммиачных средах с целью разработки методики для определения меди(II) в продуктах после флотационного обогащения в качестве альтернативной к атомно-эмиссионному анализу. Разработанная методика была успешно апробирована на сульфидной медно-никелевой руде [9].

Для увеличения поверхностно-активных свойств АСГ пара-толуольного ряда и получения водорастворимого комплексного соединения с целью разработки спектрофотометрической методики синтезирован *N*-(2-гидроксibenзоил)-*N'*-(*n*-тозил)гидразин (ГБСГ). Изучены физико-химические свойства реагента [10], реакция комплексообразования ГБСГ с ионами $Cu(II)$ в аммиачной среде. С целью доказательства строения комплексного соединения ионов $Cu(II)$ с ГБСГ и объяснения механизма реакции препаративно выделен комплекс из аммиачных сред. На основании ИК-спектров, элементного, термического и химического анализов предложено строение комплексного соединения, а также указана реакция комплексообразования ионов $Cu(II)$ с ГБСГ, на основании которой выведена и рассчитана константа равновесия реакции [11].

Авторами разработана и апробирована спектрофотометрическая методика определения ионов $Co(II)$ с ГБСГ в аммиачной среде [12]. В работе [13] препаративно выделен комплекс, установлено строение комплексного соединения ионов $Co(II)$ с ГБСГ в аммиачной среде, предложен механизм реакции и рассчитана константа равновесия.

В целях повышения чувствительности и селективности спектрофотометрической реакции в настоящей работе изучено экстракционно-спектрофотометрическое определение ионов Co(II) с ГБСГ в аммиачной среде [14]. Для определения возможности использования изученной реакции в процессах ионной флотации [15] проведено исследование взаимодействия ионов Co(II) с ГБСГ в щелочной среде в варианте «экстракция-реэкстракция».

Объекты и методы исследования

В работе использовали стандартный $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л этанольный раствор ГБСГ, точную концентрацию которого устанавливали кондуктометрическим титрованием 0,1 моль/л раствором КОН; стандартный $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор сульфата кобальта (II), точную концентрацию которого определяли комплексонометрическим титрованием; стандартный $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор ЭДТА; ацетатный буферный раствор ($\text{pH} \sim 5$); растворы аммиака 2,0; 1,0; 0,1 моль/л.; 0,1 моль/л раствор гидроксида калия; 0,1 % водный раствор ксиленолового оранжевого; растворители – этиловый спирт, хлороформ.

С целью изучения реакции комплексообразования N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(n-тозил)-гидразина с ионами Co(II) проводили спектрофотометрическое исследование на спектрофотометрах СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Санкт-Петербург) и КФК-3-01 (ОАО «Загорский оптико-механический завод»). Значения pH растворов измеряли на pH -метре АНИОН 4100 (Инфраспек-Аналит, Новосибирск) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Для определения молярных соотношений $[\text{Co(II)}] : [\text{ГБСГ}]$ и точной концентрации реагента выполняли кондуктометрическое титрование на

кондуктометре SEVENMULTIS70-K (MettlerToledo, Швейцария).

Методика эксперимента

Для экстракционно-спектрофотометрического определения ионов Co(II) с ГБСГ в аммиачной среде в мерную колбу на 25,0 мл помещали переменное количество (от 0,25 до 0,45 мл) $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора сульфата Co(II) , затем добавляли 10,0 2,0 моль/л раствора аммиака до образования водорастворимого аммиачного комплекса, вносили 0,50 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л спиртового раствора ГБСГ, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. В результате реакции образуется комплекс болотно-зеленого цвета. Далее комплексное соединение ионов Co(II) с ГБСГ количественно переносили в делительную воронку и экстрагировали в 5,0 мл хлороформа. Время экстракционного равновесия составляло 5 минут. Оптическую плотность полученного экстракта измеряли на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1,0 см на фоне хлороформа.

Условную константу устойчивости комплексного соединения ионов Co(II) с ГБСГ определяли по методу Бабко [16]: в мерную колбу на 25,0 мл вводили 0,25 мл раствора сульфата Co(II) с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 10,0 мл раствора аммиака с концентрацией 2,0 моль/л и 0,50 мл спиртового раствора ГБСГ с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Затем раствор полученного комплекса экстрагировали в 5,0 мл хлороформа; время экстракционного равновесия – 5 минут. Далее растворы комплексного соединения и холостого опыта разбавляли хлороформом в 3 и 5 раз. Оптическую плотность экстрактов изме-

ряли на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны 570 нм на фоне хлороформа в кварцевых кюветах с толщиной слоя 0,5 см для исходных растворов и 2,0 см; 3,0 см для разбавленных в 3 и 5 раз растворов соответственно.

Условная константа устойчивости комплекса рассчитана по формуле:

$$\beta = \frac{\left(\frac{1}{q^{n+1}} - 1 \right)^{n+1}}{C_M^n \cdot n^n},$$

где q – разбавление; $\Delta = (A - A_q)/A$ – отклонение от основного закона светопоглощения; A и A_q – оптические плотности исходного и разбавленного растворов, C_M – концентрация ионов металлов после разбавления раствора; n – количество координированных лигандов, найденных методом молярных отношений.

Влияние ионов Cu(II) , Ni(II) , Ag(II) , Zn(II) , Cd(II) на комплексообразование ГБСГ с ионами Co(II) в аммиачных средах изучали методом добавок (формулы 2, 3). В мерную колбу на 25,0 мл вводили 0,25 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора сульфата Co(II) , добавляли 10,0 мл 2,0 моль/л раствора аммиака до получения водорастворимого аммиаката, 0,50 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л спиртового раствора ГБСГ и переменное количество (мл) $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворов сульфатов цветных металлов, создавая соотношения $[\text{M(II)}]:[\text{Co(II)}]$, равные 1:1; 1:2; 1:4; 1:6; 1:8; 1:10 и т.д. Полученные растворы доводили до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивали. Экстракцию полученных растворов проводили по вышеизложенной методике. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1,0 см на фоне хлороформа.

Относительную ошибку определения Co(II) рассчитывали по формулам:

$$\frac{A_{Me}}{A_{Me+X}} = \frac{C_{Me}}{C_{Me+X}} \Rightarrow C_{Me+X} = \frac{A_{Me+X}}{A_{Me}} C_{Me}$$

$$E_{\text{отн}} = \frac{|C_{Me} - C_{Me+X}|}{C_{Me}} \cdot 100$$

Для апробации экстракционно-спектрофотометрической методики использована сульфидная медно-никелевая руда Мурманской области с содержанием Cu – 0,197% г; Ni – 0,535% г; Co – 0,022% г. Для этого в тефлоновый стакан объемом 100,0 мл помещали точную навеску концентрата основной флотации (1,0005 г), добавляли 10,0 мл царской водки (2,50 мл HNO_3 + 7,50 мл HCl) и растворяли в микроволновой системе пробоподготовки СЕМ Mars 5 в течение одного часа. После чего содержимое стакана фильтровали через фильтр с синей лентой в мерную колбу на 100,0 мл, доводили содержимое колбы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Экстракционно-фотометрическое определение Co(II) в концентрате основной флотации проводили по вышеизложенной методике. Для этого 2,50 мл раствора после кислотного разложения нейтрализовали 15 % раствором КОН. Раствор фильтровали в мерную колбу на 25,0 мл через фильтр с красной лентой, так как при нейтрализации образовался осадок гидроксида железа(III). Далее добавляли 10,0 мл раствора аммиака с концентрацией 2,0 моль/л (для создания рН 11,4) и 0,50 мл спиртового раствора ГБСГ с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Во вторую мерную колбу на 25,0 мл аналогично добавляли перечисленные ингредиенты, а также вносили 1,0 мл

стандартного раствора сульфата Co(II) с концентрацией ($T_{\text{Co}} = 20$ мкг/мл). Полученные растворы переносили из мерных колб в делительные воронки и экстрагировали в 5,0 мл хлороформа; измеряли оптическую плотность экстрактов при длине волны 570 нм на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1,0 см на фоне хлороформа.

Зависимость комплексообразования ионов Co(II) с ГБСГ в щелочной среде от pH раствора изучали методом «экстракция – реэкстракция». Полученные авторами в работе [10] значения констант кислотной диссоциации реагента ($\text{pK}_{\text{a}1} = 7,93 \pm 0,34$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 10,48 \pm 0,15$) доказывают, что ГБСГ является слабой двухосновной кислотой и комплексы образуются в щелочной среде. Поэтому для проведения спектрофотометрической реакции интервал pH создавали от 8,0 до 12,0 с целью получения анионоактивной формы реагента. Для этого в мерную колбу на 25,0 мл вводили 2,50 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора сульфата Co(II) , затем добавляли различные количества раствора гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л, вносили 5,00 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л спиртового раствора ГБСГ, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Затем экстрагировали комплекс 5,0 мл хлороформа. После расслаивания проводили реэкстракцию 1 моль/л раствором H_2SO_4 . Содержание ионов Co(II) в водной фазе определяли комплексометрическим титрованием в присутствии ацетатного буферного раствора (pH ~ 5) и индикатора ксиленоловый оранжевый [17]. По полученным результатам титрования рассчитывали степень извлечения ионов Co(II) и определяли оптимальный интервал pH комплексообразования.

Определение времени экстракционного равновесия проводили аналогично выше приведенной методике при оптимальном значении pH раствора (оптимальное количество 0,1 моль/л КОН – 5,0 мл). Время экстракции составляло 1, 2 и 5 минут. Наибольшее значение степени извлечения ионов Co(II) соответствовало оптимальному времени экстракции.

Молярные соотношения в комплексе $[\text{Co(II)}]:[\text{ГБСГ}]$ доказывали кондуктометрическим методом. В химический стакан вводили 5,00 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора сульфата Co(II) , 10,0 мл 0,1 моль/л раствора гидроксида калия (pH = 12,05), 35,0 мл этилового спирта и 20,0 мл дистиллированной воды, создавая соотношение $[\text{EtOH}]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:1$. Исследуемый раствор титровали $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствором ГБСГ в этаноле. По перегибам на кривой кондуктометрического титрования определяли возможные молярные соотношения.

Для изучения закономерностей проведения ионной флотации на первом этапе исследовали зависимость степени извлечения Co(II) ГБСГ в щелочной среде от времени. Для этого в мерную колбу вместимостью 50,0 мл помещали 5,00 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора сульфата Co(II) , затем добавляли 10,0 мл 0,1 моль/л раствора гидроксида калия, вносили 10,00 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л спиртового раствора ГБСГ, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Малорастворимый комплекс количественно переносили в колонну для флотации. Время флотации составляло – 1, 2, 5 минут. Остаточное содержание ионов Co(II) в водной фазе определяли комплексометрическим титрованием в присутствии ацетатного буферного раствора (pH ~ 5) и индикатора ксиленоловый оранжевый. Наибольшее

значение степени извлечения ионов Co(II) соответствовало оптимальному времени флотационного равновесия.

Оптимальный диапазон pH растворов для флотационного извлечения ионов Co(II) ГБСГ изучили аналогично разработанной методике проведения реакции в щелочной среде.

Для изучения влияния количества реагента в колбу вместимостью 50,0 мл вносили 5,00 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора сульфата Co(II), затем 10,0 мл 0,1 моль/л раствора гидроксида калия, добавляли переменное количество $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л спиртового раствора ГБСГ, создавая молярные соотношения [Co(II)]:[ГБСГ], равные 1:0,5; 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Малорастворимый комплекс количественно переносили в колонну для флотации. Содержание ионов Co(II) в водной фазе определяли по вышеизложенной методике.

Результаты и их обсуждение

Для разработки экстракционно-спектрофотометрической методики определения ионов кобальта (II) с ГБСГ в аммиачной среде зарегистрирован спектр поглощения полученного экстракта комплекса. В качестве оптимальной длины волны была выбрана 570 нм, так как в этой спектральной области отсутствует поглощение реагента и наблюдается высокая воспроизводимость значений оптической плотности (рис. 1).

По вышеизложенной методике найдены оптимальные условия комплексообразования – pH=11,4, время развития окраски 60 минут, оптимальное количество реагента – 0,50 мл [12], время экстракции – 5 минут.

В оптимальных условиях построен градуировочный график. Закон Бугера-Ламберта-Бера

выполняется в интервале от 0,1473 до 0,2947 мг Co(II) в 5,0 мл раствора (рис. 2). Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения составляет 1315.

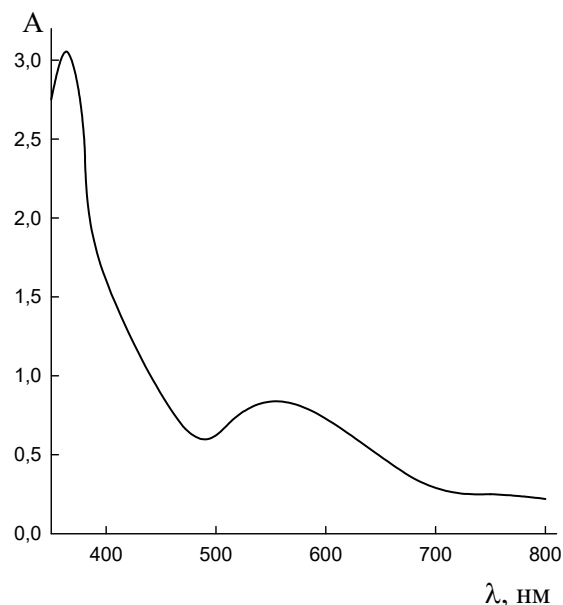


Рис. 1. Спектр поглощения комплексного соединения ГБСГ с Co(II) в аммиачной среде (экстракт): $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л Co(II); $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л ГБСГ; $l = 1,0$ см

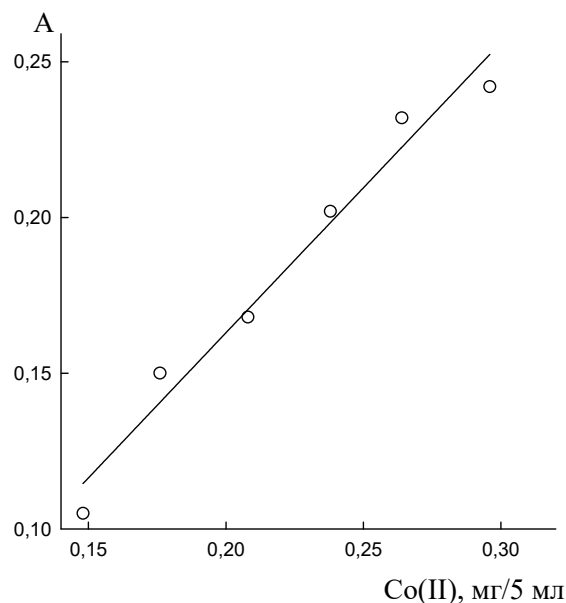


Рис. 2. Градуировочный график для экстракционно-спектрофотометрического определения Co(II) с ГБСГ в аммиачной среде:
 $\lambda = 570$ нм; pH = 11,4; $\tau = 60$ мин; $l = 1,0$ см
($A = 0,9072 \cdot C_{Co(II)} - 0,0179$, $R^2 = 0,9819$)

Правильность и сходимость результатов спектрофотометрических измерений определены методом «введено–найдено» и представлены в табл.1.

Таблица 1

Оценка правильности и сходимости результатов измерений (n=5, P=0,95)

Введено Co(II), мг/5 мл	Найдено Co(II), мг/5 мл	S	E _{отн} , %
0,2180	0,2186 ± 0,0061	0,004891	0,28

Удовлетворительные систематическая и случайная ошибки спектрофотометрического определения говорят о возможности практического использования разработанной методики для определения ионов Co(II) в продуктах после флотационного обогащения.

Условная константа устойчивости исследуемого комплексного соединения рассчитана по

формуле 1 и составляет $\beta_{MR.L.} = 1,163 \cdot 10^9$. Константа устойчивости аммиачного комплекса ионов Co(II) $\beta_{[Co(NH_3)_4]^{2+}} = 1,17 \cdot 10^5$ [19]. Это является доказательством достаточной устойчивости комплекса ГБСГ с ионами Co(II) по сравнению с исходным аммиачным комплексом Co(II) и подтверждает приоритетность протекания реакции комплексообразования Co(II) с исследуемым реагентом.

Влияние ионов цветных металлов на комплексообразование ГБСГ с ионами Co(II) в аммиачных средах проводили по выше указанной методике (табл. 2). Наибольшее влияние на комплексообразование ГБСГ с ионами Co(II) в аммиачных средах оказывают ионы Cu(II), Zn(II) и Cd(II), в меньшей степени влияют Ni(II) и Ag(II) (табл. 2). Спектры поглощения комплексов ЦМ с ГБСГ представлены на рис. 3.

Таблица 2

Влияние ионов Ni(II) и Cu(II) на комплексообразование Co(II) с ГБСГ:

$$C_{исх. Me} = C_{исх. ГБСГ} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л; } V_{Co(II)} = 2,0 \text{ мл}$$

Влияние ионов Ni(II) ($\lambda = 570 \text{ нм}$; $A_{Co} = 0,1700$)				
$V_{Ni(II)}, \text{ мл}$	A_{Co+Ni}	$C_{Co+Ni}, \text{ моль/л}$	$E_{отн}, \%$	$[Co(II)]:[Ni(II)]$
2,0	0,1641	0,00077	3,75	1:1
1,0	0,1505	0,00071	11,25	2:1
Влияние ионов Cu(II) ($\lambda = 570 \text{ нм}$; $A_{Co} = 0,1700$)				
$V_{Cu(II)}, \text{ мл}$	A_{Co+Cu}	$C_{Co+Cu}, \text{ моль/л}$	$E_{отн}, \%$	$[Co(II)]:[Cu(II)]$
2,0	0,2944	0,0014	75	1:1
1,0	0,3193	0,0015	87,5	2:1
0,5	0,2865	0,0013	32,5	4:1
0,35	0,2895	0,0014	75	6:1
0,25	0,3112	0,0015	87,5	8:1
0,2	0,2954	0,0012	50	10:1

Разработанная методика экстракционно-спектрофотометрического определения ионов Co(II) апробирована на сульфидной медно-никелевой руде Мурманской области. Продукт флотационного обогащения (концентрат основной флотации) содержит достаточно небольшую концентрацию ионов Co(II), поэтому для

определения использовался метод добавок [16] (табл. 3).

Таблица 3

Содержание Co(II) в медно-никелевой руде

Длина волны, нм	$C_{теор},$ мкг/мл	$C_{практ},$ мкг/мл	$E_{отн.}, \%$
$\lambda = 570$	4,00	3,56	11,0

Представляло интерес исследовать реакцию комплексообразования ионов Co(II) с ГБСГ в щелочных средах, так как в этом случае образуются трудно растворимые комплексные соединения, которые эффективно использовать в процессах ионной флотации. Продуктом реакции взаимодействия ионов Co(II) с ГБСГ в щелочной среде является гидрофобный осадок светло-зелёного цвета.

По описанной выше методике найдены оптимальные условия комплексообразования: при молярном соотношении $[\text{Co(II)}]:[\text{ГБСГ}] = 1:2$, $\text{pH} = 12,05$ и времени экстракции 5 минут степень извлечения ионов Co(II) ГБСГ составляет 94%.

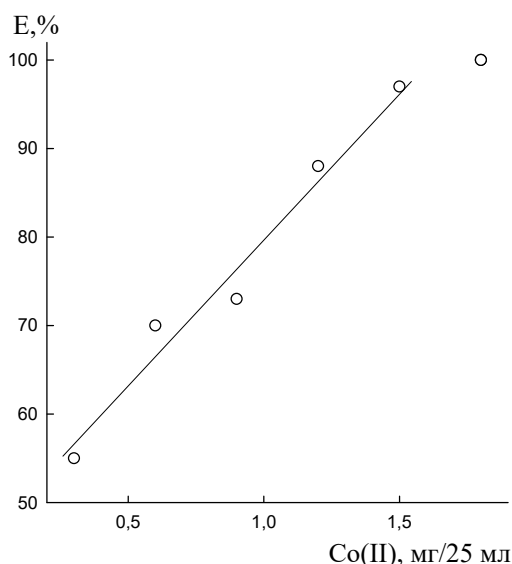


Рис. 3. Градуировочный график для определения Co(II) с ГБСГ в щелочной среде: $\text{pH} = 12,05$; время экстракции – 5 мин
($E = 34,244C_{\text{Co(II)}} + 46,109$, $R^2 = 0,9741$)

В оптимальных условиях комплексообразования ГБСГ с ионами Co(II) в щелочной среде построен градуировочный график (рис. 3). График линеен в интервале от 0,2947 до 1,4733 мг Co(II) в 25 мл раствора.

Так как продуктом реакции ионов Co(II) с ГБСГ в щелочной среде является гидрофобный

осадок, представляло интерес провести ионную флотацию в варианте «флотация осадков» [20]. Оптимальные условия для проведения ионной флотации изучали по вышеизложенной методике (рис. 4). При молярном соотношении $[\text{Co(II)}]:[\text{ГБСГ}] = 1:2,5$, $\text{pH} = 12,05$ и времени флотации 5 минут степень извлечения ионов Co(II) ГБСГ достигает 98%.

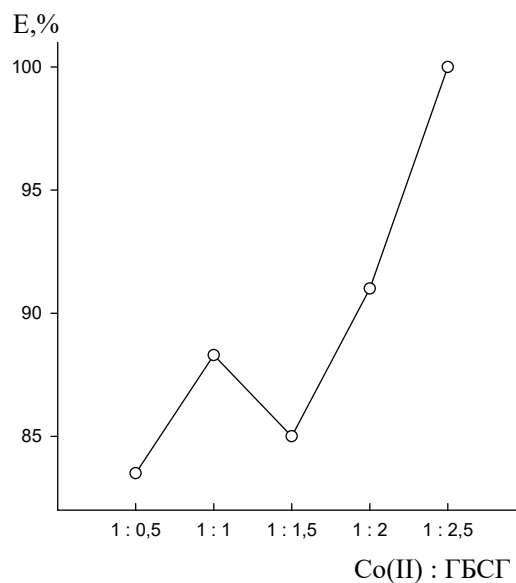


Рис. 4. Зависимость степени извлечения Co(II) от соотношения $\text{Co(II)} : \text{ГБСГ}$ при $\text{pH}=12,05$

Заключение

1. Разработана экстракционно-спектрофотометрическая методика определения ионов Co(II) с ГБСГ в аммиачной среде и апробирована на продукте (концентрат основной флотации) после флотационного обогащения (руда Мурманской области).

2. Разработана методика определения ионов Co(II) с ГБСГ в щелочной среде в варианте «экстракция–реэкстракция».

3. Определены оптимальные условия флотационного извлечения ионов Co(II) ГБСГ в щелочной среде и показана возможность использования реагента в качестве собирателя в ионной флотации.

Список источников

1. Травень В. Ф. Органическая химия. М.: БИНОМ, 2015. 550 с.
2. Неудачина Л.К., Лакиза Н. В. Физико-химические основы применения координационных соединений. Екатеринбург, 2014. 124 с. EDN: ZUZUYP
3. Liu D., Chen Z., Qin S., et al. Synthesis, characterization, and properties of four metal complexes with multidentate N-acyl-salicylhydrazide ligands // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2011. V. 637, № 10. P. 1401–1408. <https://doi.org/10.1002/zaac.201100092>
4. Ельчищева Ю.Б., Шалагинова П.А., Максимов А.С. Физико-химические и поверхностно-активные свойства N-тридеcanoил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина // Вода: химия и экология. 2019. № 7–9. С. 116–122. EDN: IYSCNI
5. Чеканова Л.Г., Воронкова О.А., Радущев А.В., и др. Комплексообразование N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинов с ионами цветных металлов в аммиачных средах // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 1. С. 112–116. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13010042>
6. Кириевская В.О., Романова А.С., Чалова Ю.И., и др. Физико-химические и комплексообразующие свойства ацилсульфонилгидразинов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Т. 7, № 2. С. 92–101. EDN: WJZQBB
7. Васильев В.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., и др. Физико-химические свойства N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-(п-толуолсульфонил)гидразина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, № 3. С. 212–218. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2019-3-212-218>
8. Ельчищева Ю.Б., Уланова С.И., Павлов П.Т. Физико-химические свойства N-бензоил-N'-(фенилсульфонил)гидразина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 2. С. 107–116. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-107-116>
9. Elchishcheva Yu.B., Sorokina A.S., Pavlov P.T. Spectrophotometric Investigation of the Reaction of Cu(II) Ions with N-Benzoyl-N'-(phenylsulphonyl)hydrazine in Ammonia Media // Reviews and Advances in Chemistry. 2023. V. 13, № 3, P. 286–295. <https://doi.org/10.1134/S2634827623600160>
10. Ельчищева Ю.Б., Горбунова К.С., Павлов П.Т. Физико-химические свойства N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(п-тозил)гидразина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, № 1. С. 71–81. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2021-1-71-81>
11. Ельчищева Ю.Б., Горбунова К.С., Павлов П.Т. Разработка спектрофотометрической методики определения ионов Cu(II) с N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(п-тозил)гидразином в аммиачных средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, № 2. С. 103–113. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2021-2-103-113>
12. Ельчищева Ю.Б., Лахтина Н.С., Павлов П.Т. Спектрофотометрическое определение ионов Co(II) с N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(п-тозил)гидразином в аммиачных средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 2. С. 78–87. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-78-87>
13. Лахтина Н.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т. Исследование структуры комплексных соединений N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(п-тозил)гидразина с ионами Cu(II) и Co(II) в аммиачной среде // Современные аспекты химии: материалы IX Молодежной школы-конференции. Пермь: ПГНИУ, 2022. С. 37–41. EDN: ONWBBZ

14. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе: практическое руководство. М.: Бинوم. Лаборатория Знаний, 2007. 711 с EDN: QKBOKN
15. Chekanova L.G., Vaulina V.N., Elchischeva Yu.B., et al. The Selection of Reagents for Ionic Flotation of Non-Ferrous Metals in the Series of N-Acyl-N'-Mezylhydrazines // Bulletin of the University of Karaganda Chemistry. 2022. Vol. 108, № 4. P. 171–181. <https://doi.org/10.31489/2022Ch4/4-22-13>
16. Ельчищева Ю.Б. Спектрофотометрические методы анализа. Пермь, 2023. 188 с.
17. Шварценбах Т., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
18. Чеканова Л.Г., Ельчищева Ю.Б., Харитонова А.В., и др. Производные гидразида неопентановой кислоты как реагенты для флотационного извлечения цветных металлов // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94, № 4. С. 461–471. <https://doi.org/10.31857/S0044461821040058>
19. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М: Химия. 1979. 480 с.
20. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотация. М.: Недра. 1973. 384 с.

Информация об авторах

Юлия Борисовна Ельчищева, кандидат химических наук, доцент, кафедра аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), analitik1973@mail.ru.

Наталья Сергеевна Лахтина, магистрант, кафедра аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), natalakhtina@gmail.com.

Петр Тимофеевич Павлов, кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), pavlovpt@mail.ru.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 11 декабря 2024 г.; принята к публикации 25 декабря 2024 г.

References

1. Traven, V.F. (2015) *Organic chemistry*, Binom, Moscow (In Russian).
2. Neudachina, L.K. and Lakiza, N.V. (2014) *Physico-chemical bases of the use of coordination compounds*, Ural University, Yekaterinburg. (In Russian)
3. Liu, D., Chen, Z., Qin, S., Huang, W., Jiang, L. and Liang, F. (2011) Synthesis, characterization, and properties of four metal complexes with multidentate N-acyl-salicylhydrazide ligands, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 637, no. 10, pp. 1401–1408.
4. Yelchishcheva, Yu.B., Shalaginova, P.A. and Maksimov, A.S. (2019) Physico-chemical and surface-active properties of N-tridecanoyl-N'-(2-naphthylsulfonyl)hydrazine, *Water: Chemistry and Ecology*, no. 7–9, pp. 116–122. (In Russian)

5. Chekanova, L.G., Voronkova, O.A., Koroshdev, A.V., Pavlov, P.T. and Baigacheva, E.V. (2013) Complexation of N-acyl-N'-(p-toluenesulfonyl)hydrazines with non-ferrous metal ions in ammonia media, *Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 112–116. (In Russian)
6. Kirievskaya, V.O., Romanova, A.S., Chalova, Yu.I., Yelchishcheva, Yu.B. and Pavlov, P.T. (2016) Physico-chemical and complexing properties of acylsulfonylhydrazines, *Bulletin of the Perm University. Chemistry*, vol. 7, no. 2, pp. 92–101. (In Russian)
7. Vasiliev, V.S., Yelchishcheva, Yu.B., Pavlov, P.T. and Chekanova, L.G. (2019) Physico-chemical properties of N-(2,2-dimethylpropanoyl)-N'-(p-toluenesulfonyl)hydrazine, *Bulletin of the Perm University. Chemistry*, vol. 9, no. 3, pp. 212–218. (In Russian)
8. Yelchishcheva, Yu.B., Ulanova, S.I. and Pavlov, P.T. (2022) Physico-chemical properties of N-benzoyl-N'-(phenylsulfonyl)hydrazine, *Bulletin of the Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 2, pp. 107–116. (In Russian)
9. Elchishcheva, Yu.B., Sorokina, A.S., and Pavlov, P.T. (2023), Spectrophotometric Investigation of the Reaction of Cu(II) Ions with N-Benzoyl-N'-(phenylsulfonyl)hydrazine in Ammonium Media, *Reviews and Advances in Chemistry*, vol. 13, no. 3, P. 286–295. (In Russian)
10. Yelchishcheva, Yu.B., Gorbunova, K.S. and Pavlov, P.T. (2021) Physico-chemical properties of N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl)hydrazine, *Bulletin of the Perm University. Chemistry*, vol. 11, no. 1, pp. 71–81.
11. Yelchishcheva, Yu.B., Gorbunova, K.S. and Pavlov, P.T. (2021) Development of a spectrophotometric technique for the determination of Cu(II) c N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl) ionshydrazine in ammonia media, *Bulletin of the Perm University. Chemistry*, vol. 11, no. 2, pp. 103–113. (In Russian)
12. Yelchishcheva, Yu.B., Lakhtina, N.S. and Pavlov, P.T. (2022) Spectrophotometric determination of Co(II) c N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl) ionshydrazine in ammonia media, *Bulletin of the Perm University Chemistry*, vol. 12, no. 2, pp. 78–87. (In Russian)
13. Lakhtina, N.S., Yelchishcheva, Yu.B. and Pavlov P.T. (2022) Investigation of the structure of complex compounds N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl)hydrazine with Cu(II) and Co(II) ions in an ammonia medium. In Modern aspects of chemistry: proceedings of the IX Youth School-conference, Perm, pp. 37–41. (In Russian)
14. Marchenko, Z. and Baltsezhak, M. (2007) *Methods of spectrophotometry in the UV and visible regions in inorganic analysis: a practical guide*, Binom, Moscow. (In Russian)
15. Chekanova, L.G., Vaulina, V.N., Elchischeva, Yu.B., Bardina, E.S. and Pavlov, P.T. (2022) The Selection of Reagents for Ionic Flotation of Non-Ferrous Metals in the Series of N-Acyl-N'-Mezylhydrazines. *Bulletin of the University of Karaganda Chemistry*, vol. 108, no. 4, pp. 171–181.
16. Yelchishcheva, Yu.B. (2023) *Spectrophotometric methods of analysis*, Perm State University, Perm. (In Russian).
17. Schwarzenbach, T. and Flaschka G. (1970) Complexometric titration, Khimiya, Moscow. (In Russian)
18. Chekanova, L.G., Yelchishcheva, Yu.B., Kharitonova, A.V., Pavlov, P.T., Zabolotnykh, S.A. and Chernova, G.V. (2021) Derivatives of neopentanic acid hydrazide as reagents for flotation extraction of non-ferrous metals, *Journal of Applied Chemistry*, vol. 94, no. 4, pp. 461–471.
19. Lurie Yu.Yu. (1979) *Handbook of analytical chemistry*, Khimiya, Moscow. (In Russian)
20. Glembotsky, V.A. and Klassen, V.I. (1973) *Flotation*, Nedra, Moscow. (In Russian)

Information about the authors

Yulia B. Elchischeva, Candidate of Chemistry Sciences, Associate professor, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614068), analitik1973@mail.ru.

Natalya S. Lakhtina, Student, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614068), natalakhtina@gmail.com.

Petr T. Pavlov, Candidate of Chemistry Sciences, Associate professor, Department of Organic Chemistry, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614068), pavlovpt@mail.ru.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 11 December 2024; accepted 25 December 2024