

УДК 547.386

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-2-145-160

Ю.Б. Ельчищева, П.Т. Павлов, А.С. Максимов, В.С. Васильев, П.А. Шалагинова
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

N-ТРИДЕКАНОИЛ-N'-СУЛЬФОНИЛГИДРАЗИНЫ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ СОБИРАТЕЛИ ДЛЯ ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Исследованы физико-химические свойства (растворимость, кислотно-основные свойства, устойчивость к гидролизу в щелочных средах, поверхностная активность и кинетика пенообразования) N-тридеcanoил-N'-сульфонилгидразинов (ТСГ), необходимые для оценки их применения в качестве реагентов для процессов концентрирования ионов цветных металлов. Изучены процессы комплексообразования ТСГ с ионами Cu (II) в аммиачных средах. Показано, что реагенты в растворах образуют комплексные соединения с соотношениями $[Cu(II)]:[ТСГ] = 1:1$ и $1:2$. Препаративно выделены и идентифицированы комплексы ТСГ с ионами Cu(II). Найдены количественные характеристики равновесий комплексообразования – значения произведений растворимости осадков и константы равновесия реакции комплексообразования.

Ключевые слова: ацилсульфонилгидразины; комплексообразование; ионная флотация; собиратель; цветные металлы

Y.B. Elchishcheva, P.T. Pavlov, A.S. Maksimov, V.S. Vasilyev, P.A. Shalaginova
Perm State University, Perm, Russia

N-TRIDECANOYL-N'-SULFONYLHYDRAZINES - POTENTIAL COLLECTORS FOR IONIC FLOTATION OF NON-FERROUS METALS

The physicochemical properties (solubility, acid-base properties, resistance to hydrolysis in alkaline media, surface activity and kinetics of foaming) of N-tridecanoyl-N'-sulfonylhydrazines (TSH) are needed to evaluate their use as reagents for processes of ion concentration of non-ferrous metals. The processes of complexing of TSH with Cu (II) ions in ammonia media have been studied. It is shown that the reagents in solutions form complex compounds with the ratios $[Cu (II)]:[TSH] = 1:1$ and $1:2$. The complexes of TSH with Cu (II) ions have been prepared and isolated. The quantitative characteristics of the complexation equilibrium are found - the values of solubility products of precipitation and the equilibrium constant of the complexation reaction.

Keywords: acylsulfonylhydrazines; complexation; ionic flotation; collector; non-ferrous metals

Введение

Задачей предстоящих десятилетий 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 все большее внимание уделяется изучению равновесий реакций комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами в гетерогенных системах. Данные реакции имеют место в процессах жидкостной экстракции, сорбции, флотации, которые, в свою очередь, находят широкое применение в гидрометаллургии, технологии обогащения полезных ископаемых и переработки техногенного сырья, решении экологических вопросов. Повышение результативности этих методов в значительной степени связано с получением новых, более эффективных реагентов.

С целью расширения области поиска новых 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.

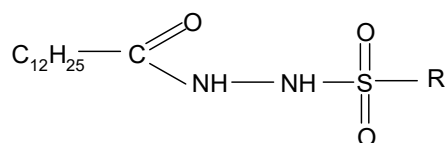
При изучении различных литературных источников стало известно, что на основе ацильных производных арилсульфогидазидов созданы эффективные фунгициды, источники питания в радиоэлектронной технике, медицинские препараты [2, 3]. Но применение их в процессах концентрирования ионов металлов в литературе практически не освещено. Известны *N'*-сульфонилгидразиды бензиловой кислоты, предлагаемые в качестве реагентов для экстракционно-фотометрического определения осмия (VI) [4]. Авторами [5] были исследованы физико-химические, поверхностно-активные и комплексообразующие свойства *N*-ацил-*N'*-сульфонилгидразинов двух рядов: *N*-ацил-*N'*-(тозил)- и *N*-ацил-*N'*-(мезил)-гидразинов – в качестве собирателей для ионной флотации цветных металлов. В ходе исследований было установлено, что свойства изучаемых соединений удовлетворяют требованиям, предъявляемым к потенциальным собирателям для ионной флотации. По совокупности свойств наиболее оптимальным реагентом ряда является *N*-(2-этилгексаноил)-*N'*-бензолсульфонилгидразин. Поэтому представляет несомненный интерес исследование физико-химических свойств и собирательной способности по отношению к сульфидам цветных металлов сульфонильных производных гидразина [6]. Ацилсульфонилгидразины (АСГ) исследованы в качестве собирателей для ионной флотации цветных металлов [7]. Реагенты позволяют извлечь ионы цветных металлов из аммиачных и щелочных растворов в одну ступень.

В то же время утяжеление молекулы реагента за счет введения крупного гидрофобного

радикала приводит к значительному расширению диапазона рН, количественного извлечения комплекса с ионами цветных металлов и повышению чувствительности аналитической реакции, но не уменьшает ее избирательности. Поэтому целью работы являлось изучение физико-химических и комплексообразующих свойств N-тридеcanoил-N'-сульфонил-

гидразинов (ТСГ) и препаративное выделение комплексов ТСГ с ионами Cu (II) в аммиачных средах с целью определения возможности применения реагентов в процессах концентрирования ионов цветных металлов.

Изучаемые реагенты можно представить следующей формулой:



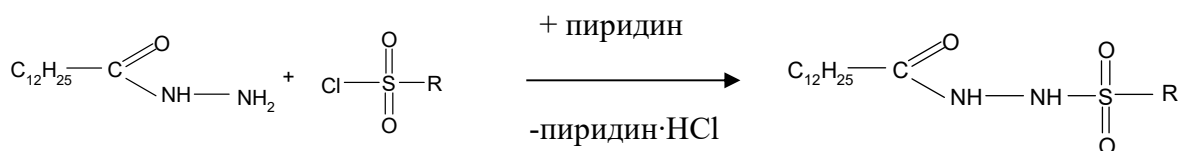
где R = CH₃ (ТМСГ); C₁₀H₇ (нафтил) (ТДСГ).

Экспериментальная часть

1. Синтез ТСГ

ТСГ получали взаимодействием гидразида тридекановой кислоты с метансульфохлори-

дом (2-нафтилсульфохлоридом) в среде пиридина [8].



где R = CH₃; C₁₀H₇ (нафтил).

Индивидуальность и чистота реагентов подтверждена данными ТСХ, ИК-, ЯМР¹H-спектроскопии и элементным анализом.

2. Физико-химические свойства ТСГ

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 ще-

лочей, а экстрагентов – несмешиваемые с водой органические растворители (углеводороды, кислородсодержащие соединения или их смеси). Именно этими соображениями был обусловлен выбор исследуемых растворителей.

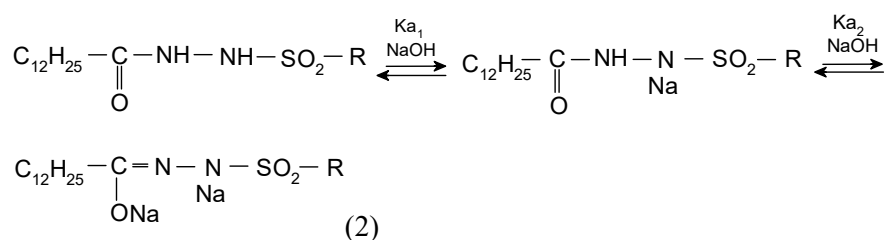
Растворимость реагентов изучали методами гравиметрии, рефрактометрии и спектрофотометрии. Результаты исследований представлены в табл. 1, из которой следует, что ТМСГ лучше растворяется в обычных растворителях, чем ТДСГ. Это связано с наличием у ТДСГ объемного нафтильного радикала.

Растворимость соединений $C_{12}H_{25}C(O)NHNHSO_2R$ в некоторых средах при 20°C

Соединение	Растворимость, моль/л (г/л)				
	EtOH	0,1 моль/л KOH	толуол	хлороформ	гексан
CH ₃ (ТМСГ)	$1,91 \cdot 10^{-2}$ (5,84)	$1,23 \cdot 10^{-2}$ (3,77)	$3,26 \cdot 10^{-4}$ (0,10)	$1,31 \cdot 10^{-3}$ (0,40)	$9,23 \cdot 10^{-3}$ (2,83)
C ₁₀ H ₇ (ТДСГ)	$1,00 \cdot 10^{-3}$ (0,42)	$3,75 \cdot 10^{-3}$ (1,57)	$3,00 \cdot 10^{-3}$ (1,30)	-	$3,30 \cdot 10^{-3}$ (1,40)

Из полученных данных следует, что при использовании ТСГ в качестве осадителей или собирателей при ионной флотации (ИФ) можно применять растворы реагентов в этаноле и в 0,1 моль/л растворах щелочей.

Ацилсульфонилгидразины могут проявлять себя как слабые двухосновные кислоты [9], характеризующиеся константами кислотной диссоциации K_{a1} и K_{a2} (схема 2):



Для определения констант ионизации ТСГ использовали спектрофотометрический метод [10]. Спектры поглощения растворов ТСГ в нейтральных и щелочных средах различаются, что подтверждает наличие в растворах соеди-

нений кислотно-основных равновесий (рис. 1). Для расчета значений pK_a ТСГ была изучена зависимость оптической плотности растворов ТСГ от значений pH среды при оптимальной длине волны (рис. 2).

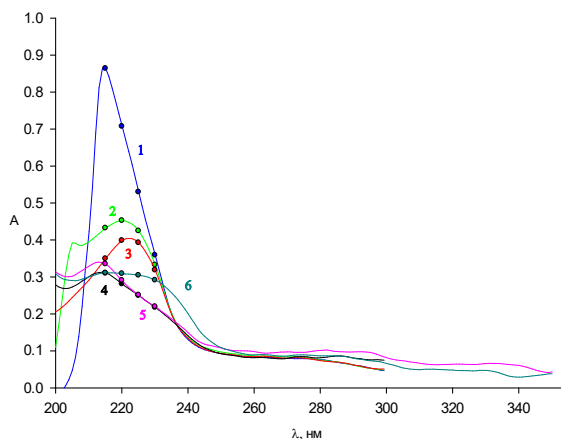


Рис. 1. Спектры поглощения растворов ТДСГ в воде в зависимости от pH; $C_{ТДСГ} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 1 – pH 13,38; 2 – pH 12,25; 3 – pH 10,80; 4 – pH 7,51; 5 – pH 5,94; 6 – pH 3,97; 7 – pH 4,18 (использовали растворы KOH и HCl)

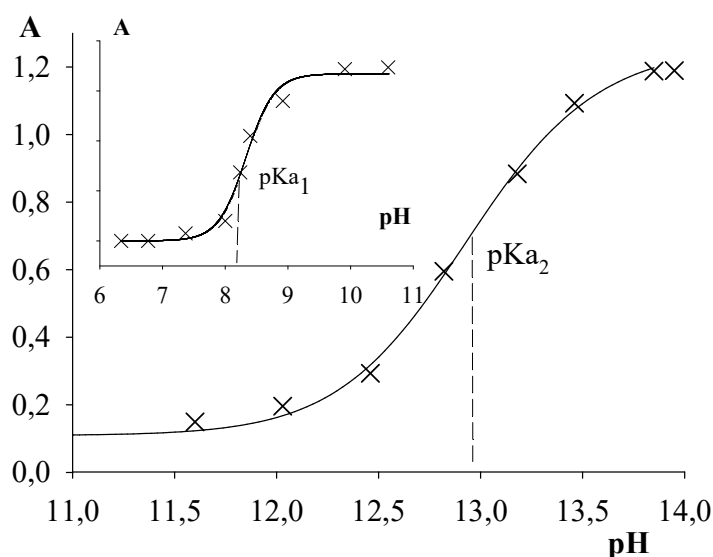


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (А) раствора ТМСГ в воде от рН_{равн};

$$C_{\text{ТМСГ}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л; } \lambda = 210 \text{ нм; } l = 1,0 \text{ см}$$

Для растворов ТСГ на кривой $A \sim f(\text{pH})$ наблюдали два перегиба. Полученные данные свидетельствуют о том, что реагенты являются слабыми двухосновными кислотами. Можно предположить, что комплексообразование ТСГ

с ионами $\text{Cu}(\text{II})$ должно существовать в щелочных и аммиачных средах.

Полученные значения pK_a реагентов приведены в табл. 2, из которой видно, что ТДСГ проявляет более кислотные свойства по сравнению с ТМСГ.

Таблица 2

Значения pK соединений $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}(\text{O})\text{NHNHSO}_2\text{R}$

R	pK_{a1}	pK_{a2}
CH_3 (ТМСГ)	$8,22 \pm 0,20$	$12,91 \pm 0,12$
C_{10}H_7 (ТДСГ)	$6,93 \pm 0,58$	$11,23 \pm 0,03$

Устойчивость реагентов в щелочных растворах определяли спектрофотометрическим методом [11]. Растворы ТСГ с концентрацией $6,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л в 1 моль/л КОН термостатировали при $(60 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Убыль концентрации реагентов определяли через 30, 60, 90 и 120 мин. После охлаждения растворы фотометрировали на фоне холостого

опыта при оптимальной длине волны. Зависимость степени гидролиза от времени нагревания растворов ТСГ представлена в табл. 3., из которой следует, что достаточно устойчивым к гидролизу является ТМСГ, так как его концентрация уменьшается в течение часа всего на 5,64 %.

**Степень гидролиза (α , %) ТСГ в 1 моль/л КОН от времени
нагревания растворов**

(C_{ТСГ} = 6,0·10⁻⁶ моль/л, λ = 222 нм; t = 60±0,5 °С)

Соединение	Степень гидролиза (%) от времени нагревания, мин			
	30	60	90	120
СН ₃ (ТМСГ)	4,58	5,64	19,4	25,8
С ₁₀ Н ₇ (ТДСГ)	9,12	11,42	14,52	23,41

Одной из характеристик, позволяющих установить возможность применения того или иного вещества в качестве флотореагента, является его способность понижать поверхностное натяжение на границе жидкость–газ [12]. Адсорбцию ТСГ на границе раздела вода–воздух изучали сталагмометрическим методом [13]. Введение ТСГ с концентрациями от

1,0·10⁻⁵ до 1,0·10⁻² моль/л (по 0,1 моль/л КОН) значительно влияет на значения поверхностного натяжения в сравнении с фоновым раствором. Изучаемые реагенты снижают поверхностное натяжение на границе стандартный раствор–воздух более чем в два раза, поэтому ТСГ можно отнести к ПАВ (табл. 4).

**Изменение поверхностного натяжения ТДСГ
на границе раствор – воздух**

Стдсг, моль/л	σ , мН/м
1,0·10 ⁻²	28,69
5,0·10 ⁻³	31,49
2,0·10 ⁻³	32,93
1,0·10 ⁻³	34,09
5,0·10 ⁻⁴	39,69
1,0·10 ⁻⁴	61,65
5,0·10 ⁻⁵	65,85
1,0·10 ⁻⁵	68,99

Значение тангенса угла наклона прямой, касательной к изотерме поверхностного натяжения щелочных растворов ТСГ в области малых концентраций соответствует значению поверхностной активности реагентов [14]. Расчет поверхностной активности осуществляли по формуле

$$G = -\frac{d\sigma}{dc} \text{ при } c \rightarrow 0 \quad (3)$$

Согласно проведенным расчетам, поверхностная активность реагентов (G, Н·м²/моль) составила: ТДСГ – 0,067; ТМСГ - 0,073 (рис. 3). Из полученных результатов следует, что

ТСГ проявляют поверхностную активность в водно-щелочных растворах.

$$G = \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0} = -\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \varphi = 0,07 \text{ Н} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$$

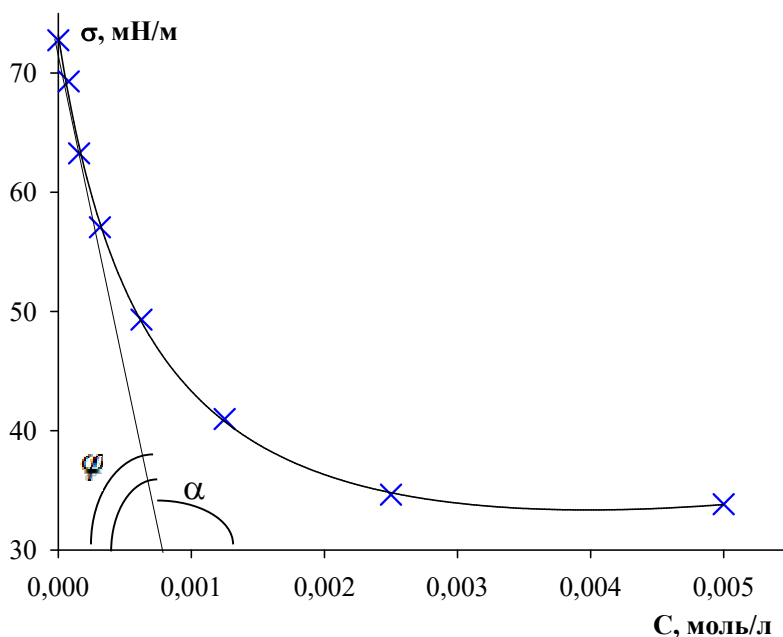


Рис. 3. Изотерма поверхностного натяжения на границе 0,1 моль/л щелочной раствор ТМСГ – воздух

Роль пены и ее свойств во флотационном процессе исключительно велика. От пены во многом зависит качество сублата. Несмотря на то, что флотационные пены, содержащие воздух, частицы сублата и воду, являются трехфазными, методически представляется более верным изучение первоначально двухфазных пен [15]. На пенообразование в значительной степени влияют рН раствора, температура [16].

Поэтому представляло интерес провести изучение устойчивости пенообразования в щелочных растворах ТСГ. Результаты измерений приведены в табл. 5. Полученные результаты исследований показали, что ТСГ образуют достаточно устойчивые пены, поэтому при проведении ИФ, возможно, не потребуется введение дополнительного пенообразователя.

Таблица 5

Изменения устойчивости объема пены растворов ТДСГ во времени

Изменение объема пены (V, мл) от концентрации реагента во времени							
Стдсг, моль/л	τ, с						
	0	5	10	30	60	90	120
$2,50 \cdot 10^{-3}$	50	50	49	40	39	38	37
$1,25 \cdot 10^{-3}$	40	40	39	33	30	29	28
$6,25 \cdot 10^{-4}$	32	32	30	24	23	23	22
$3,13 \cdot 10^{-4}$	20	20	18	17	16,5	16	16
$1,56 \cdot 10^{-4}$	14	14	13	12	12	12	11,5
$7,80 \cdot 10^{-5}$	12	12	11	11	11	10,5	10,5
$3,90 \cdot 10^{-5}$	7	7	7	7	7	7	7

3. Комплексообразующие свойства ТСГ

Комплексообразование ТСГ с ионами Cu(II) изучали методом осаждения, так как образующиеся осадки нерастворимы в воде и обычных растворителях. Реагенты осаждают ионы Cu(II) в достаточно широком интервале pH 6,0

– 11,0. Максимальная степень осаждения составляет 99,99 %. Экспериментально установлено, что для созревания осадков комплексов достаточно 5–10 мин. На рис. 4 представлена зависимость степени извлечения ионов Cu (II) с ТСГ от pH_{равн} раствора.

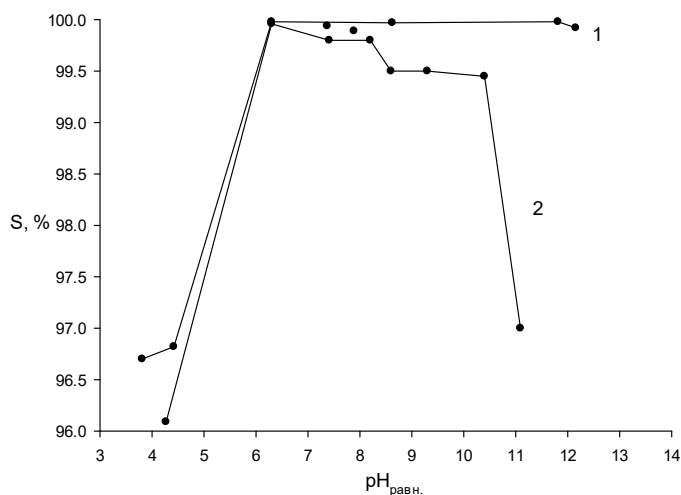
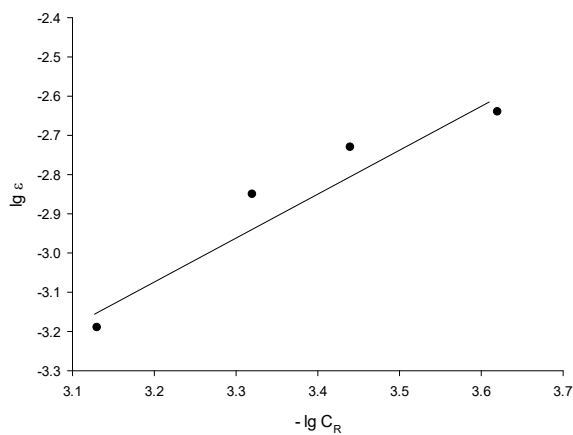
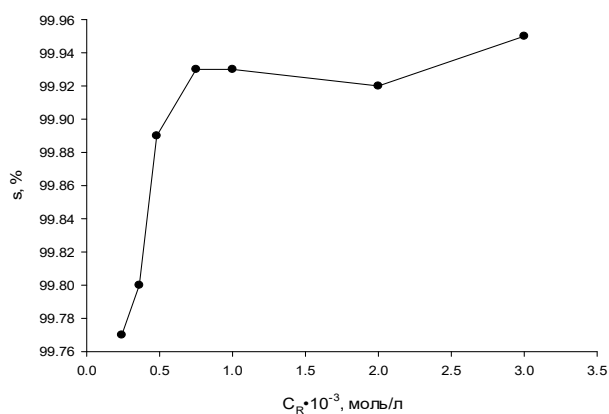


Рис. 4. Зависимость степени осаждения (S, %) ионов Cu(II) с ТСГ от pH_{равн} раствора; 1 – ТДСГ (C_{Cu(II)} – 71,4 мг/л); 2 – ТМСГ (C_{Cu(II)} – 68,3 мг/л); [Cu(II)]:[ТСГ] = 1:1; аммиачная среда

Из полученных результатов видно, что в более щелочных средах (pH > 10) степень извлечения ионов Cu (II) ТМСГ понижается вследствие конкурирующей реакции образования аммиачных комплексов Cu (II).

Изучение молярных соотношений [Cu(II)]:[ТСГ] проводили методами насыщения

(рис. 5), сдвига равновесия (рис. 6) и Асмуса (рис. 7) [17]. Также полученные результаты были подтверждены методом кондуктометрического титрования (рис. 8 и 9). Полученные результаты позволили установить соотношение [Cu(II)]:[ТСГ] = 1:1 и 1:2.



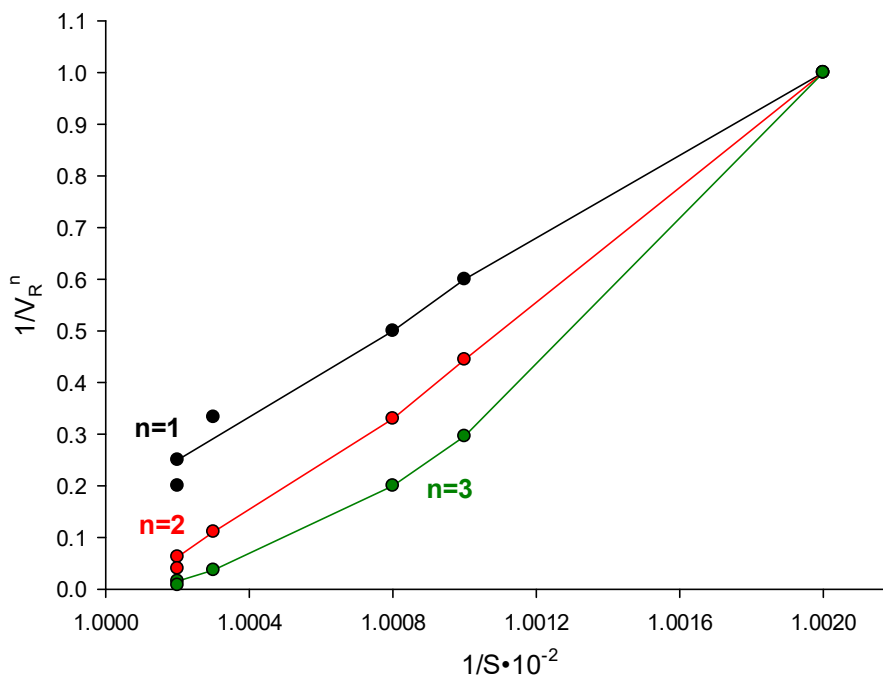


Рис. 7. Изучение состава комплекса [Cu(II)]:[ТДСГ] методом Асмуса;
 $C_{\text{ТДСГ}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Cu(II)}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; аммиачная среда, pH = 8,80

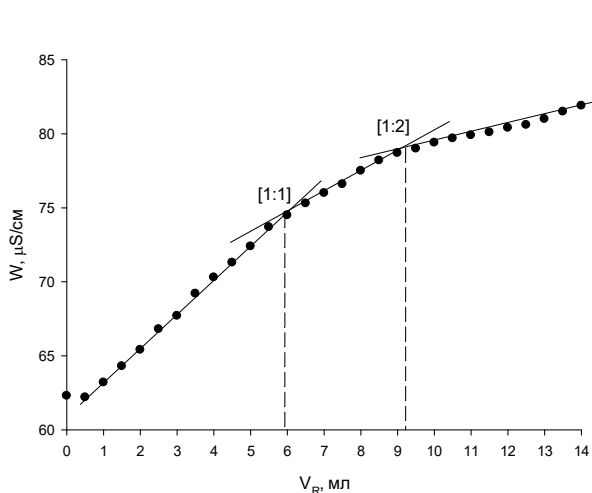


Рис. 8. Зависимость электропроводности раствора (W) CuSO_4 от количества ТДСГ;
 $C_{\text{ТДСГ}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 $C_{\text{Cu(II)}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{Cu(II)}} = 5,0$ мл;
 $V_o = 60$ мл ($[\text{EtOH}]:[\text{H}_2\text{O}] = 2:1$); аммиачная среда, pH = 9,5.

4. Флотация

Одним из интересных и перспективных методов извлечения и разделения веществ, присутствующих в растворах, является ионная

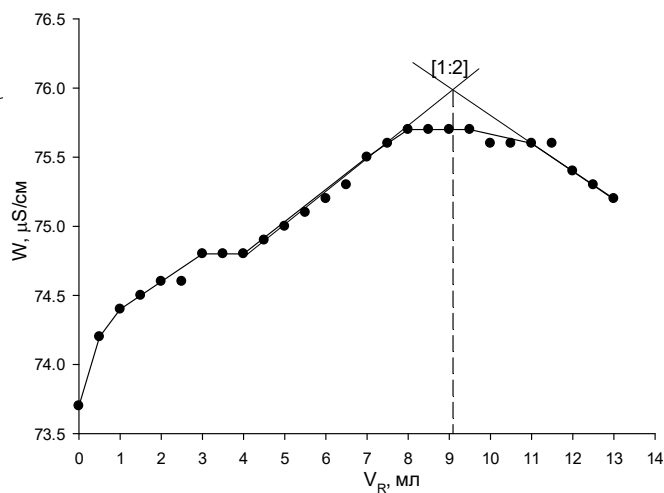


Рис. 9. Зависимость электропроводности раствора (W) CuSO_4 от количества ТДСГ;
 $C_{\text{ТДСГ}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Cu(II)}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 $V_{\text{Cu(II)}} = 5,0$ мл; $V_o = 70$ мл ($[\text{EtOH}]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:1$); аммиачная среда, pH = 9,0

флотация (ИФ) [18], которая нашла широкое применение в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Реагенты, применяемые при флотации, должны обеспечивать

высокую избирательность и эффективность флотационного процесса [19]. Перспективны для ИФ хелатообразующие реагенты: образуя прочные ковалентные связи с ионами цветных металлов, они обеспечивают более глубокую очистку растворов, с большей скоростью. ТСГ обладают всеми признаками, свойственными флотационным реагентам. Известно, что они являются тетраденатными лигандами и образуют прочные флотоактивные комплексы с ионами Cu (II) и других цветных металлов в аммиачных или щелочных растворах [20, 21].

Для использования ТСГ в качестве флото-реагентов определяли оптимальные условия

флотации – время и pH раствора [22]. Взаимодействие ионов Cu (II) с ТСГ протекало практически мгновенно и сопровождалось образованием флотоактивных осадков. Установлено, что при соотношении [Cu(II)]:[ТСГ]=1:1 оптимальное время флотации составляет 5 мин, pH = 9–10.

Влияние количества реагента на эффективность флотации ионов Cu (II) изучали методом насыщения. Максимальная степень флотации ионов Cu (II) из раствора, содержащего 71,4 мг/л при pH~ 8,5 и при соотношении [Cu(II)]:[ТДСГ] = 4:1, составила 99,9 % (остаточная концентрация ионов Cu (II) – 0,07 мг/л).

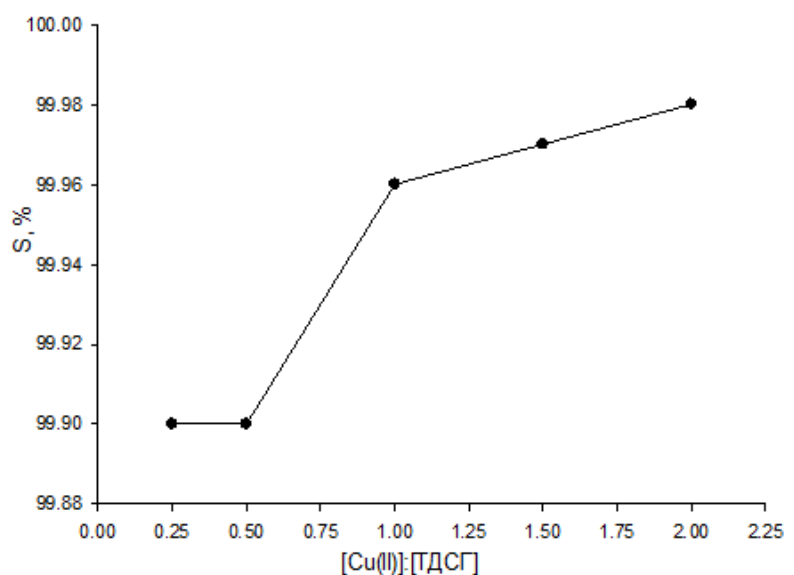


Рис.10. Зависимость степени извлечения (S, %) ионов меди с ТДСГ от количества реагента
Стдсг = $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; V(CuSO₄) = 5,0 мл; C(CuSO₄) = $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л
V(общий) = 100 мл; t(флотации) = 5 мин

5. Препаративное выделение комплексов

Были препаративно выделены комплексы из аммиачных сред в условиях осаждения (pH ~ 9–10) при взятых соотношениях [Cu(II)]:[ТСГ] = 1:1 и 1:2, которые представляют собой кристаллические осадки зеленого цвета [23]. Для определения строения выделенных соединений были проанализированы

ИК-спектры лиганда и комплексов (табл. 6), а также выполнен элементный анализ (табл. 7). Оказалось, что во всех случаях выделенные комплексы нерастворимы в воде и обычных органических растворителях. Данные ИК-спектров и элементного анализ показали, что комплексы состава 1:1 и 1:2 идентичны по свойствам, составу и соответствуют [Cu(II)]:[ТСГ] = 1:1.

Таблица 6

**Частоты валентных колебаний (см⁻¹) в ИК-спектрах
N-тридеcanoил-N'-сульфонилгидразинов и его комплексов с Cu (II)**
(суспензия в вазелиновом масле)

Соединение	ν (NH-CO)	ν (NH-SO ₂)	ν (C=O)	ν (C=N)	ν (C-O)	ν (SO ₂)	ν (OH)
ТДСГ	3342	3201	1681	-	-	1332 1169	3342
[Cu(II)]:[ТДСГ]=1:1	3354 3274 3187	-	-	1537	1075	1142	-
ТМСГ	3318	-	1672	-	-	1142 1338	-
[Cu(II)]:[ТМСГ]=1:1	3350	-	-	1544	-	1111 1275	3354

В ИК-спектрах комплексов отсутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям N-H и C=O связей. Появляются полосы поглощения C=N и C-O связей. Это подтверждает, что в комплексообразовании с ионами Cu (II) участвует дважды депротонированная форма ТДСГ (L²⁻). Появление допол-

нительных полос поглощения N-H связей в ИК-спектре комплекса Cu (II) с ТДСГ говорит о возможной координации молекул аммиака к иону Cu (II). Возникновение полос поглощения O-H связей (3400–3500 см⁻¹) свидетельствует о координации молекул воды к иону металла.

Таблица 7

Элементный анализ комплекса [Cu(II)]:[ТДСГ] = 1:1

Соединение	практ., %				теорет., %			
	C	N	H	S	C	N	H	S
[CuL(NH ₃)(H ₂ O)]	53,62	8,16	7,24	6,22	53,57	8,15	7,18	6,21

На основании данных элементного анализа и ИК-спектров можно предположить следующую структурную форму выделенного ком-

плекса ТДСГ с ионами Cu (II):

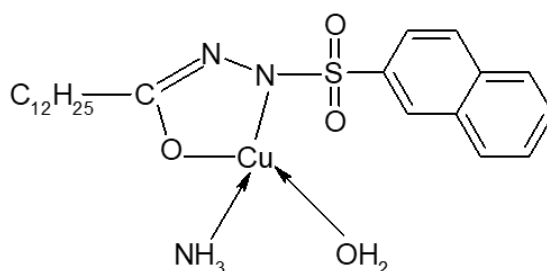
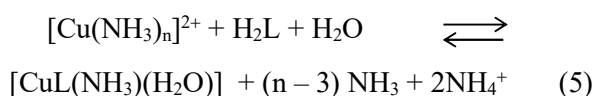


Рис. 11 Предполагаемая структура комплекса [CuL(NH₃)(H₂O)]

Процесс образования комплекса ионов Cu (II) с ТСГ в аммиачных средах можно представить уравнением:



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

$$\text{ПР}_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_L} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{L}^{2-}] \cdot [\text{NH}_3] \quad (6)$$

Расчет произведения растворимости комплекса выполнен аналогично описанному в работе [12], но без учета ионных состояний металла над осадком. Равновесная концентрация ионной формы лиганда ($[\text{HL}^-]$) рассчитана по уравнению 7:

$$[\text{L}^{2-}] = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} (C_{\text{H}_2\text{L}} - C_{\text{M}} \cdot \frac{S_i}{100})}{[\text{H}^+]^2} \quad (7)$$

где K_{a_1} и K_{a_2} – константы диссоциации лиганда H_2L по I и II ступени; C_{M} и $C_{\text{H}_2\text{L}}$ – концентрации иона Cu (II) и добавленного лиган-

да, соответственно, моль/л; S_i – степень осаждения иона Cu (II) в точке наблюдения на кривой осаждения, %; $[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода, моль/л.

Значение ПР комплекса Cu (II) с ТДСГ рассчитывали по уравнению

$$\text{ПР} = \left(\frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} (C_{\text{H}_2\text{L}} - C_{\text{M}} \cdot \frac{S_i}{100})}{[\text{H}^+]^2} \right) \cdot [\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн}}^{\text{ос}} \cdot [\text{NH}_3] \quad (8)$$

Значение $K_{\text{равн}}$, реакции комплексообразования рассчитывали по формуле [24]:

$$K_{\text{равн}} = \frac{K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}{\text{ПР}_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_L}} \quad (9)$$

Результаты расчетов представлены в табл. 8. Полученные экспериментально значения степени осаждения ионов Cu (II), рассчитанные значения ПР комплексов и константы равновесия служат доказательством полноты прохождения реакции комплексообразования в процессе осаждения, а также свидетельствуют о полном осаждении ионов меди.

Таблица 8

Значения ПР комплексов и $K_{\text{равн}}$, реакции комплексообразования *N*-тридеcanoил-*N'*-сульфонилгидразинов с ионами Cu (II) в аммиачных средах
($C_{\text{Cu(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{H}_2\text{L}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 9,33 \cdot 10^{-13}$)

R	pH _{равн}	S, %	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн}}^{\text{ос}}$ · 10 ⁶ моль/л	$[\text{L}^{2-}] \cdot 10^8$, моль/л	ПР	$K_{\text{равн}}$
CH ₃ (ТМСГ)	9,32	99,52	5,16	3,02	$8,51 \cdot 10^{-14}$	10,96
C ₁₀ H ₇ (ТДСГ)	8,63	99,97	0,05	3,68	$2,23 \cdot 10^{-17}$	$4,18 \cdot 10^4$

В ходе проведенного цикла исследований был сделан следующий вывод: по совокупности свойств, предъявляемым к потенциальным собирателям для ионной флотации, наиболее оптимальным реагентом является N-тридеcanoил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразин.

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. Джиджилаева А.Б., Коновалова М.Я.Ю Костенко В.И. и др. Гидразиды ароматических сульфокислот // Журнал общей химии. 1965. Т. 35, № 5. С. 831–833.
3. Ariesan V., Michaela P., Aurelia M. Darstellung von Acylsulfonyl-Hydrazin-Derivaten. Arch. Pharm., 1972. 305. P. 199–208.
4. Воробьева Н.Е. Ацилсульфонилгидразины – реагенты на осмий: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Рига, 1989. 17 с.
5. Отчет о научно-исследовательской работе (№ 02201362191) Исследование равновесий в гетерогенных системах, содержащих соединения металлов и N,O-содержащие органические лиганды / Пермь, ИТХ УрО РАН 2014. 172 с.
6. Абрамов А.А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. М.: Недра, 1978. С. 280.
7. Чеканова Л.Г. Новые реагенты для очистки сточных вод от цветных металлов ионной флотацией // Труды Междунар. Конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. С. 128–131.
8. Веретенникова О.В. Арилсульфогидразиды дизамещенных гликолевых кислот и их производные: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1984. 138 с.
9. Чеканова Л.Г., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., и др. Физико-химические и комплексобразующие свойства N-(2-этилгексаноил)-N'-сульфонилгидразинов // Журнал общей химии. 2015. Т.85, вып. 6. С. 923–928.
10. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 116 с.
11. Ельчищева Ю.Б. Равновесия при комплексобразовании 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов: дис. ...канд. хим. наук. Пермь, 2008. 113 с.
12. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. 208 с.
13. Коллоидная химия: метод. указания к выполнению лабораторных работ; сост. М. Г. Щербань. / Перм. Гос. ун-т; Пермь, 2006. 72.
14. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др. Поверхностно-активные вещества (справочник). Л.: Химия, 1979. 376 с.

15. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотация. М.: Недра, 1973. 384 с.
16. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. Спб.: Профессия, 2004. 240 с.
17. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. С. 240–250.
18. Гольман А.И. Ионная флотация. М.: Недра, 1982. 144 с.
19. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Чернова Г.В. Реагенты для ионной флотации цветных металлов (обзор) // Цветные металлы. 2005. № 7. С. 34-41.
20. Радушев А.В., Зубарева Г.И., Чеканова Л.Г. 1,2-Диацилгидразины как собиратели для ионной флотации металлов // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 1999. № 1. С. 3–6.
21. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Шабалина Л.С. Извлечение меди из аммиачных растворов осаждением с 1,2-диацилгидразинами: сб. науч. тр. Химия и технология экстракции. Т. 2. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. С. 111–115.
22. Когановский А. М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наукова Думка, 1977. 141 с.
23. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Шабалина Л.С. Комплексообразование ионов тетрамин меди (II) с 1,2-диацилгидразинами // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, № 3. С. 477.
24. Тананаев Н.А. Теоретические основы аналитической химии. Ч. I. Св.: УПИ, 1958. 170 с.

References

1. Shadrunkova IV, Savin AG, Volkova NA, Grollova O.E. Technological, economic and ecological aspects of processing technogenic raw materials of mining and metallurgical enterprises of the Urals // Proceedings of the Int. Congress "Fundamentals of technologies for processing and utilization of man-made waste". Ekaterinburg: LLC "UIPTs". 2012. pp. 28-30
2. Gigilayeva AB, Konovalova M.Ya.Yu. Kostenko V.I. Hydrazides of aromatic sulphonic acids // Journal of General Chemistry .1965. Т. 35. № 5. pp. 831-833.
3. Ariesan V., Michaela P., Aurelia M. Darstellung von Acylsulfonyl-Hydrazin-Derivaten. Arch. Pharm., 1972, 305, s. 199-208.
4. Vorobyeva N.E. Acylsulfonylhydrazines - reagents for osmium: author's abstract. dis. ... cand. chem. sciences. Riga, 1989. 17 p.
5. Report on research work (No. 02201362191) Study of equilibria in heterogeneous systems containing metal compounds and N, O-containing organic ligands / Perm, ITH UB RAS 2014. - 172 p.
6. Abramov AA Theoretical bases of optimization of selective flotation of sulphide ore. - M.: Nedra, 1978. pp. 280.
7. Chekanova L.G. New reagents for wastewater treatment from non-ferrous metals by ionic flotation // Proceedings of Int. Congress "Fundamentals of technologies for processing and utilization of man-made waste. Ekaterinburg: LLC "UIPTs". 2012. pp. 128-131.
8. Veretennikova O.V. Arylsulfohydrazides of disubstituted glycolic acids and their deriva-

- tives. Diss. ... cand. Chem. sciences. Perm, 1984. 138 p.
9. Chekanova LG, Elchischeva Yu.B., Pavlov PT, Voronkova OA, Botalova ES, Mokrushin IG. "Physico-chemical and complexing properties of N- (2-ethylhexanoyl) -N'-sulfonylhydrazines" // Journal of General Chemistry. 2015. T.85. Issue. 6. From 923-928.
10. Bernstein I.Ya., Kaminsky Yu.L. Spectrophotometric analysis in organic chemistry. L.: Chemistry, 1986. 116 p.
11. Elchischeva Yu.B. Equilibria in the complexation of 1,2-diacylhydrazines with non-ferrous metal ions: diss. Candidate of Chemistry. sciences. Perm, 2008. 113 pp.
12. Aivazov B.V. Workshop on the chemistry of surface phenomena and adsorption. - Moscow: Higher School, 1973. - 208 p.
13. Colloid chemistry: a method. instructions for laboratory work / Perm. un-t; comp. M.G. Scherban. - Perm, 2006. - 72 p.
14. Abramzon AA, Bocharov VV, Gayeva G.M. Surface-active substances (reference book). - L.: Chemistry, 1979. 376 p.
15. Glembotsky VA, Classen VI Flotation. - Moscow: Nedra, 1973. 384 p.].
16. Lange K.R. Surface-active substances: synthesis, properties, analysis, application. - St. Petersburg: Profession, 2004. 240 sec.]
17. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Practical guidance on photometric methods of analysis. - L.: Chemistry, 1986.- С. 240-250.
18. AI Golman. Ion flotation. - Moscow: Nedra, 1982. 144 p.
19. Radushev AV, Chekanova LG, Chernova G.V. Reagents for ionic flotation of non-ferrous metals (review) // Non-ferrous metals. 2005. № 7. Pp. 34-41.
20. Radushev AV, Zubareva GI, Chekanova LG 1,2-Diacylhydrazines as collectors for ionic metal flotation, Izv. Universities. Non-ferrous metallurgy. 1999. № 1. P. 3-6.
21. Chekanova LG, Radushev AV, Shabalina L.S. Extraction of copper from ammonia solutions by precipitation with 1,2-diacylhydrazines / Sb. scientific. works. Chemistry and technology of extraction. T. 2. M.: RHTU them. DI. Mendeleev, 2001. P. 111-115.
22. Koganovskiy AM, Levchenko TM, Kirichenko VA Adsorption of solute substances. - Kiev: Naukova Dumka, 1977. 141 p.
23. Chekanova LG, Radushev AV, Shabalina L.S. Complexation of tetrammine copper (II) ions with 1,2-diacylhydrazines // Journal of Inorganic Chemistry. 2004. P. 49. № 3. P. 477.
24. Tananaev NA Theoretical bases of analytical chemistry. Part I. Sv.: UPI, 1958. 170 p.

Об авторах

Ельчищева Юлия Борисовна,
кандидат химических наук,
доцент кафедры аналитической химии и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15,
analitik1973@mail.ru.

About the authors

Elchischeva Julia Borisovna,
Candidate of Chemistry, Associate Professor of the
Department of Analytical Chemistry and Expertise
Perm State University
614990, 15, Bukirev st., Perm, Russia,
analitik1973@mail.ru.

Павлов Петр Тимофеевич,
кандидат химических наук,
доцент кафедры органической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Pavlov Pyotr Timofeevich,
candidate of chemistry, Associate Professor,
Department of Organic Chemistry
Perm State University
614990, 15, Bukirev st., Perm, Russia.

Максимов Андрей Сергеевич,
инженер кафедры аналитической химии
и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15,
htb03starosta@gmail.com

Maksimov Andrey Sergeevich,
engineer of the Department of Analytical Chemistry
and Expertise, Perm State University
614990, 15, Bukirev st., Perm, Russia,
htb03starosta@gmail.com

Васильев Владимир Сергеевич,
бакалавр кафедры аналитической химии
и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15,
vas_vova@liat.ru.

Vasilyev Vladimir Sergeevich,
student of the Department of Analytical Chemistry
and Expertise, Perm State University
614990, 15, Bukirev st., Perm, Russia,
vas_vova@liat.ru.

Шалагинова Полина Анатольевна,
студент кафедры аналитической химии
и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15,
polyy.1@mail.ru.

Shalaginova Polina Anatolievna,
student of the Department of Analytical Chemistry
and Expertise, Perm State University
614990, Perm State University. 15, Bukirev st.,
Perm, Russia,
polyy.1@mail.ru.

Информация для цитирования

Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., Максимов А.С. и др. *N*-тридеcanoил-*N'*-сульфонилгидразины – потенциальные собиратели для ионной флотации цветных металлов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 2. С. 145–160. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-2-145-160.

El'chishheva Yu.B., Pavlov P.T., Maksimov A.S. and etc. *N*-tridecanoil-*N'*-sulfonylhydrazines – potential collectors for ionic flotation of non-ferrous metals // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 2. P. 145–160 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-2-145-160.