

УДК 543.632.9

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-39-49

Ю.Б. Ельчищева¹, М. С. Салтыкова¹, Л.Г. Чеканова²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия,

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАЦИЛГИДРАЗИНОВ НЕОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Исследованы физико-химические свойства (растворимость, кислотно-основные равновесия, гидролитическая устойчивость в щелочных средах, поверхностная активность и устойчивость пенообразования) диацилгидразинов неопентановой кислоты – динеопентаноилгидразина (ДНГ) и 1-неопентаноил-2-бензоилгидразина (НБГ), необходимые для оценки их применения в качестве реагентов в процессах концентрирования ионов цветных металлов.

Ключевые слова: диацилгидразины; концентрирование; ионная флотация; собиратель; цветные металлы

Y.B. Elchishcheva, M.S. Saltykova, L.G. Chekanova

¹Perm State National Research University, Perm, Russia

²Federal State Budgetary Institution of Science Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF NON-PENTANE ACID DIACYL HYDRAZINES

The physicochemical properties (solubility, acid-base balances, resistance to hydrolysis in alkaline media, surface activity and stability of foaming) of diacylhydrazines of neopentanoic acid: dineopentanoylhydrazine (DNG) and 1-neopentanoyl-2-benzoylhydrazine (NBG), which are required, were investigated. its use as a reagents in the processes of concentration of non-ferrous metal ions.

Keywords: diacylhydrazines; concentration; ionic flotation; collector; non-ferrous metals

Введение

Гидразиды карбоновых кислот (ГКК), диацилгидразины (ДАГ) известны более 100 лет [1]. Благодаря наличию гидразидной группы C(O)NHN ГКК и ДАГ являются полидентатными лигандами, образующими прочные внутрикомплексные соединения с ионами d-элементов. Указанные реагенты оказались эффективными в процессах концентрирования и разделения ионов цветных металлов ионной флотацией [2,3], осаждением [4], экстракцией [5] и как собиратели при флотации KCl из руд [6].

Показано, что многие из исследуемых органических реагентов (гидразиды, диацилгидразины, оксиэтиленгидразиды, диалкилгидразиды) обладают выраженными собирательными свойствами по отношению как к рудным, так и нерудным минералам, например, могут быть альтернативными собирателями сульфидов цветных металлов из труднообогатимых руд [7].

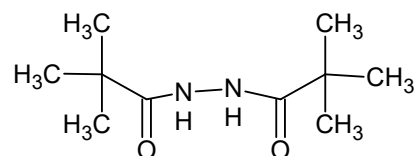
Одним из возможных вариантов модификации реагентов на основе производных гидразина является замена углеводородного радикала нормального строения на разветвленный радикал неокрбоновой кислоты. Можно ожидать, что ценными свойствами, которыми обладают эти кислоты, будут обладать и функционализированные производные, полученные на их основе.

В работе [8] исследованы физико-химические свойства новых производных трет-карбоновой кислоты Versatic 10 – гидразида, N',N'-диметилгидразида, 1,2-диацилгидразина, амида, N',N'-диэтил- и N',N'-дибутиламида, необходимые для оценки их в

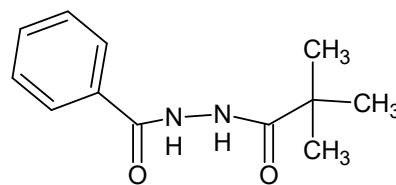
качестве реагентов для концентрирования ионов цветных металлов. По сравнению с аналогами на основе n-алифатических и алициклических кислот, изученные реагенты более устойчивы к гидролизу и окислению, хорошо совместимы с углеводородными растворителями.

Поэтому целью настоящей работы являлось изучение физико-химических свойств динеопентаноилгидразина (ДНГ) и 1-неопентаноил-2-бензоилгидразина (НБГ) с целью определения возможности применения реагентов в процессах концентрирования ионов цветных металлов.

Изучаемые реагенты можно представить следующей формулой:



динеопентаноилгидразин (ДНГ)



1-неопентаноил-2-бензоилгидразин (НБГ)

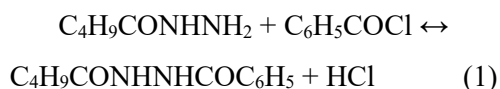
Экспериментальная часть

1. Синтез реагентов

Симметричные и несимметричные 1,2-диацилгидразины общей формулы

$R_1C(O)NHNHC(O)R_2$, где R_1 - трет- C_4H_9 , R_2 - трет- C_4H_9 , C_6H_5 получали взаимодействием в пиридине эквимольных количеств гидразидов и хлорангидридов соответствующих кислот [9]. Например, НБГ получали при взаимодействии гидразида неопентановой

кислоты с хлорангидридом бензойной кислоты (1):



Полученные соединения очищали от пиридина промыванием холодной водой, перекристаллизовывали из смеси этанол : вода (1:2).

Выход продуктов составил 60–65 %. Индивидуальность и чистота реагентов подтверждена данными ИК- и ЯМР ^1H спектроскопии, элементным и анализом на содержание основного вещества.

2. Реактивы и приборы

В работе использовали этанольные растворы ДНГ и НБГ с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; растворы гидроксида калия (моль/л: 1,0; 0,1; 0,01); раствор хлороводородной кислоты (0,01 моль/л), раствор азотной кислоты (1,0 моль/л); растворители: этиловый спирт, гексан, толуол.

Для получения УФ-спектров и нахождения оптической плотности применяли спектрофотометр СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Санкт-Петербург). Значения рН измеряли на рН-метре АНИОН 4100 (Инфраспак-Аналит, Новосибирск) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Показатель преломления определяли на рефрактометре RE40D (MettlerToledo, Япония).

3. Физико-химические свойства

ДНГ и НБГ

Круг исследований ДАГ ограничен растворимостью полученных реагентов. 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) [10]. 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 растворителей для ДАГ.

Растворимость соединений в этиловом спирте исследовали рефрактометрическим методом. Для этого растворитель массой 0,5 г насыщали реагентом. Полученные растворы термостатировали при $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Определяли показатель преломления жидкой фазы, строили график зависимости «показатель преломления – концентрация раствора, %» и по перегибу на кривой насыщения определяли растворимость в соответствующем растворителе (рис. 1).

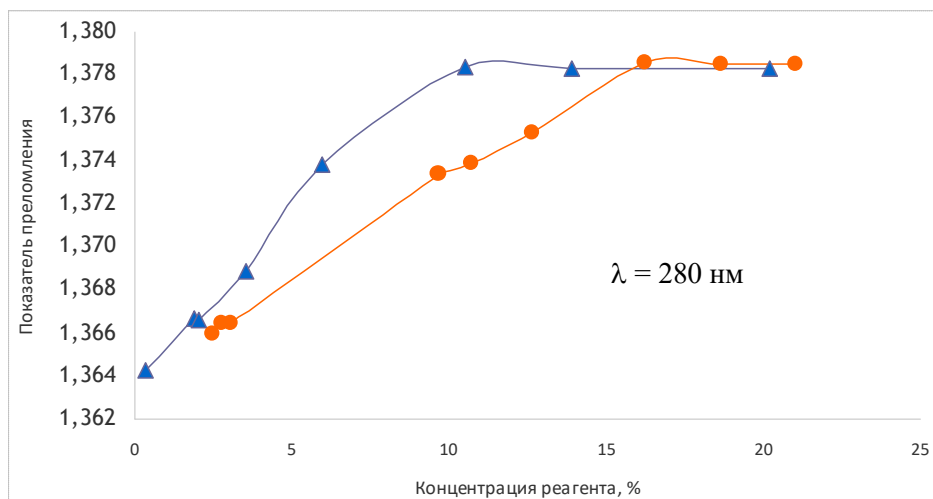


Рис. 1. Зависимость показателя преломления от концентрации реагентов в этиловом спирте;
1 – НБГ, 2 – ДНГ

Растворимость реагентов в 0,1 моль/л растворе КОН определяли спектрофотометрическим методом [11]. Для этого строили

спектры поглощения реагентов. В качестве примера на рис. 2 представлен спектр поглощения НБГ на фоне холостого опыта.

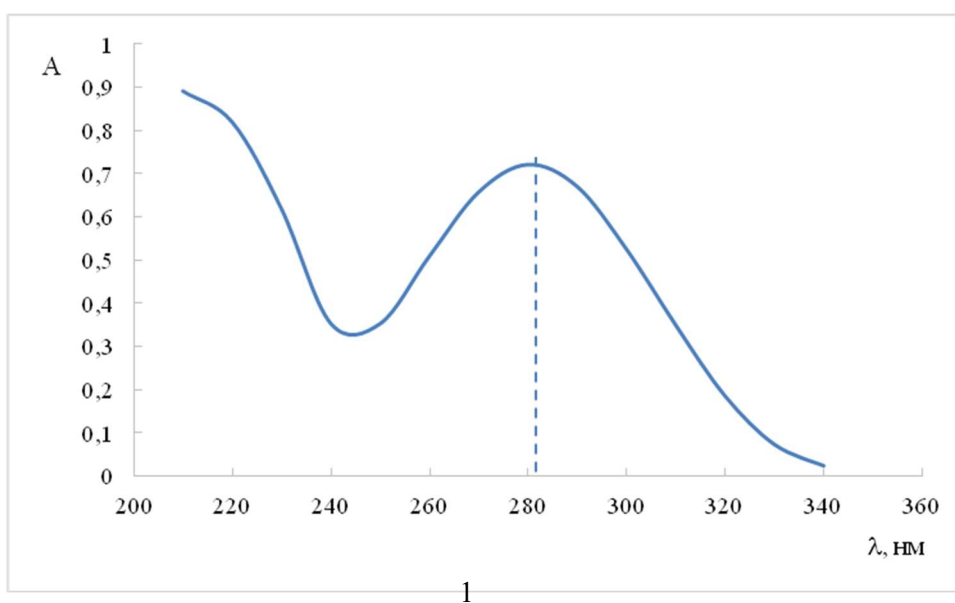


Рис. 2. Спектр поглощения НБГ в 0,1 моль/л КОН; $C_{\text{НБГ}} = 6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см

При оптимальной длине волны строили градуировочные графики, по которым

определяли концентрации реагентов после насыщения в 0,1 моль/л растворе КОН (рис. 3).

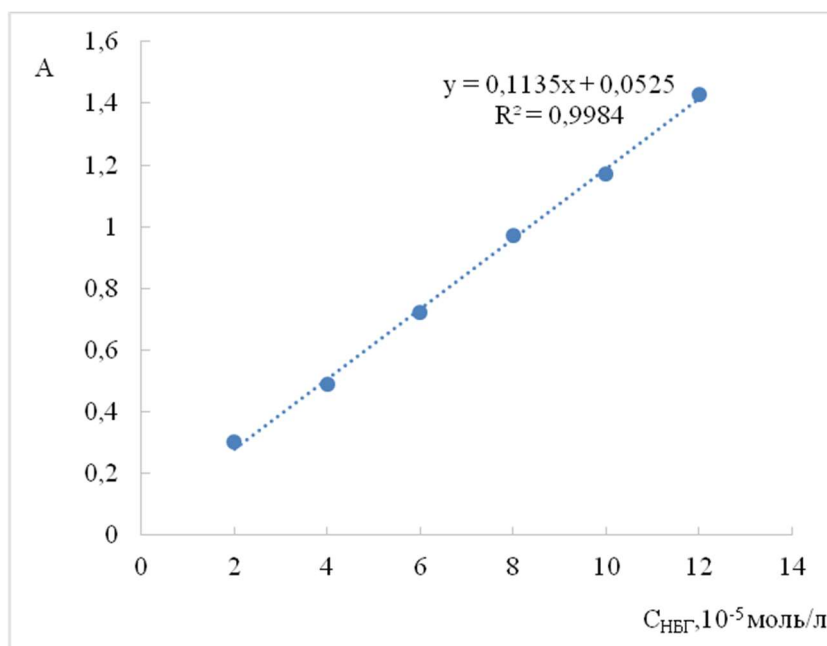


Рис. 3. Градуировочный график для определения растворимости НБГ в 0,1 моль/л растворе КОН; $C_{\text{НБГ}} = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 280$ нм; $l = 1$ см

Растворимость ДНГ и НБГ в гексане, толуоле и воде определяли гравиметрическим методом. Для этого растворы насыщали при $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ в термостате в течение 24 ч. После фильтрования аликвоты (1,0 мл) растворов реагентов упаривали в сушильном шкафу в стеклянных бюксах при температуре $(105 - 110)^\circ\text{C}$ и доводили до постоянного веса. Расчет растворимости S (г/л) проводили по формуле

$$S = (m_2 - m_1) \cdot 1000, \quad (2)$$

где m_1 – масса пустого бюкса, г;

m_2 – масса бюкса с веществом, г.

Результаты всех исследований представлены в табл. 1, на основе которой можно сделать вывод, что ДНГ лучше растворяется в обычных растворителях, чем НБГ. Это можно объяснить наличием в молекуле НБГ ароматического радикала. Оба реагента не растворимы в гексане, плохо растворимы в толуоле и воде, хорошо растворяются в этиловом спирте и в 0,1 моль/л

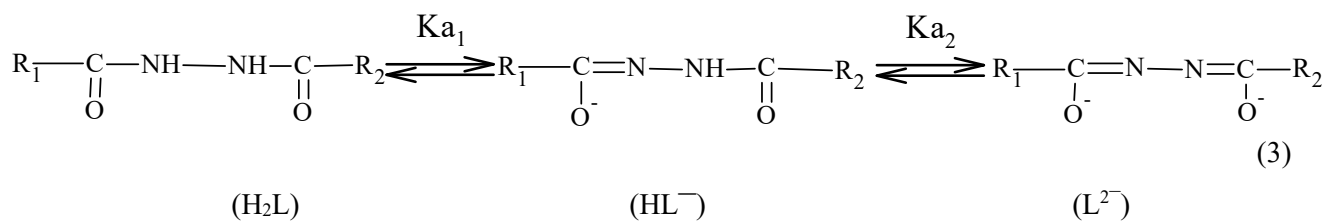
растворе щелочи. Поэтому можно предположить, что данные реагенты можно использовать в процессах ионной флотации.

Таблица 1

**Растворимость ДНГ и НБГ
в некоторых средах при 20°C**

Соединение	Растворимость, моль/л (г/л)			
	0,1М КОН	EtOH	H ₂ O	толуол
ДНГ	0,11 (21,34)	0,81 (162,40)	$4,34 \cdot 10^{-2}$ (8,70)	$5,49 \cdot 10^{-3}$ (1,10)
НБГ	0,07 (16,27)	0,48 (104,90)	$9,09 \cdot 10^{-3}$ (2,00)	$4,55 \cdot 10^{-3}$ (1,00)

ДАГ являются слабыми кислотами, характеризующимися константами кислотной диссоциации K_{a1} и K_{a2} (уравнение 3) [12].



Для определения констант кислотной ионизации был использован спектрофотометрический метод [13]. Были построены спектры поглощения растворов ДНГ и НБГ в кислых, нейтральных и щелочных средах

(рис. 4, 5). Спектры реагентов в разных средах достаточно отличаются, что подтверждает наличие в растворах соединений кислотно-основных равновесий.

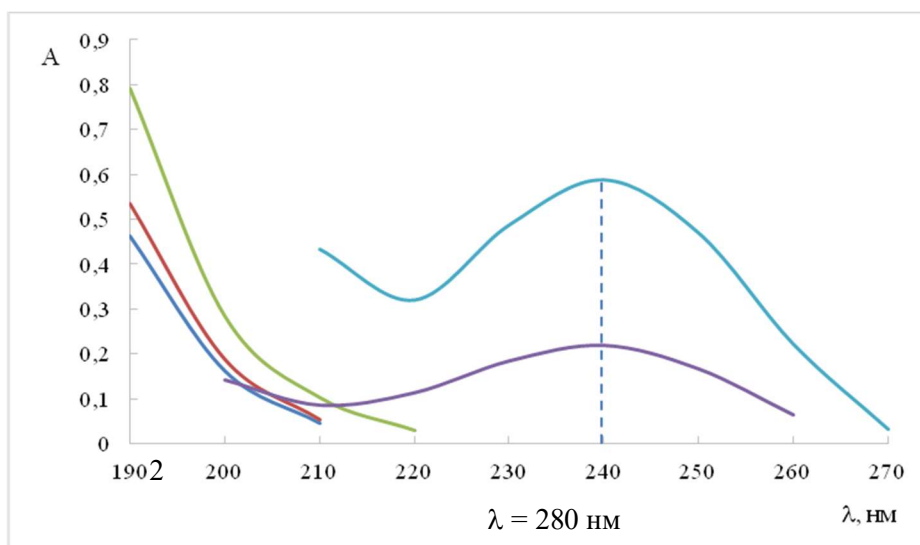


Рис. 4. Спектры поглощения раствора ДНГ в воде в зависимости от pH; $C_{\text{ДНГ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1$ см; 1 – pH 4,1; 2 – pH 5,7; 3 – pH 7,0; 4 – pH 11,2; 5 – pH 13,1 (использовали растворы КОН и HCl)

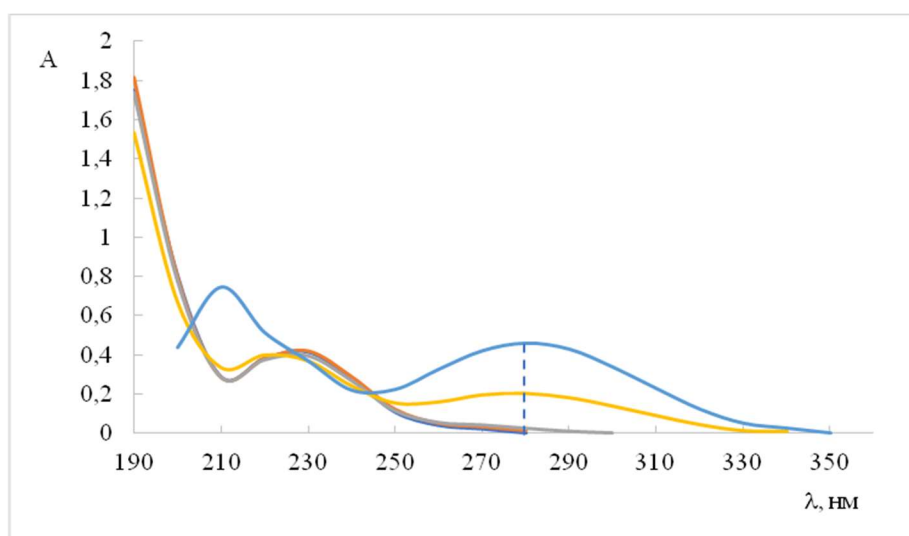


Рис. 5. Спектры поглощения раствора НБГ в воде в зависимости от pH; $C_{\text{НБГ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1$ см; 1 – pH 3,7; 2 – pH 5,9; 3 – pH 7,4; 4 – pH 9,8; 5 – pH 13,1 (использовали растворы КОН и HCl)

Для расчета значений pK_a ДНГ и НБГ были изучены зависимости оптических плотностей

растворов реагентов от значений pH среды при оптимальной длине волны (рис. 6, 7)

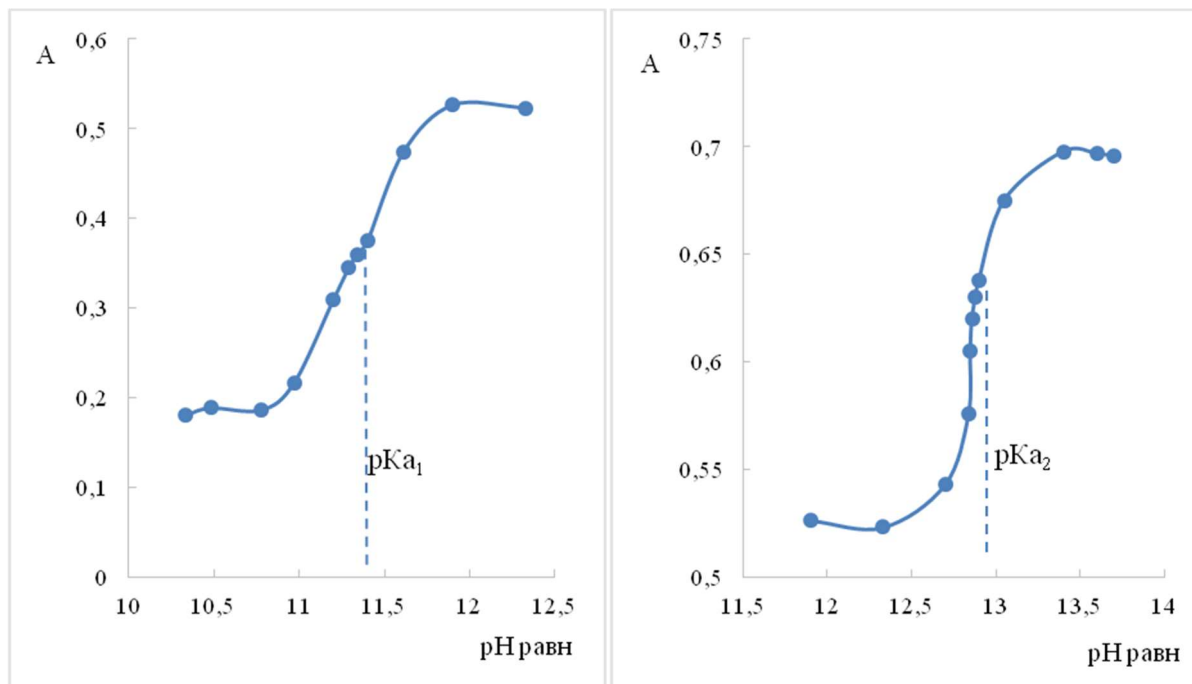


Рис. 6. Зависимость оптической плотности (A) раствора ДНГ в воде от $pH_{равн}$;
 $C_{ДНГ} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 240$ нм; $l = 1,0$ см

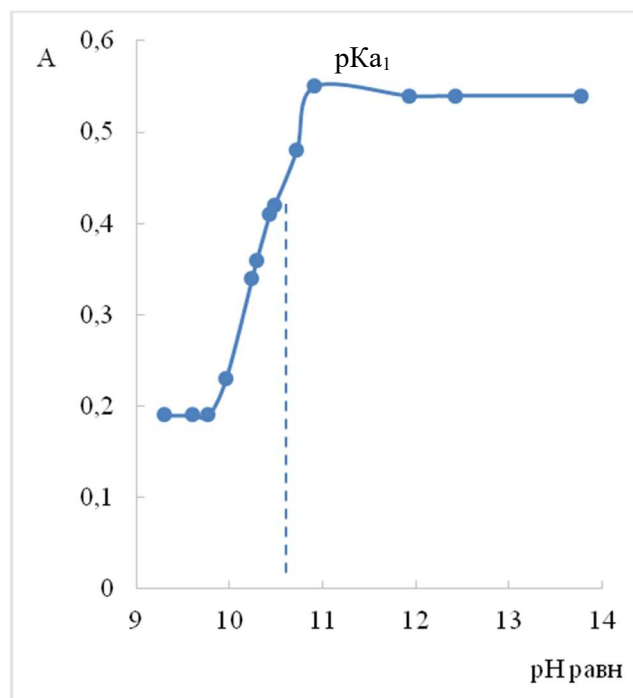


Рис. 7. Зависимость оптической плотности (A) раствора НБГ в воде от $pH_{равн}$;
 $C_{НБГ} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 280$ нм; $l = 1,0$ см

Полученные значения pK_a реагентов свидетельствуют о том, что исследуемые ДАГ являются слабыми кислотами (табл. 2). В растворе НБГ не была определена pK_{a2} , поэтому можно предположить, что значения K_{a1} и K_{a2} достаточно близки.

Таблица 2

**Значения K_a соединений
RC(O)NHNHC(O)C₄H₉**

R	pK_{a1}	pK_{a2}
трет-С ₄ H ₉ (ДНГ)	11,33 ± 0,02	12,83 ± 0,25
С ₆ H ₅ (НБГ)	10,25 ± 0,12	-

Анализируя табл. 2, можно предположить, что комплексообразование реагентов с ионами металлов должно происходить в щелочной области. Поэтому следовало изучить устойчивость реагентов в щелочных растворах. Гидролитическую устойчивость определяли спектрофотометрическим методом [12]. Растворы ДНГ и НБГ с концентрацией $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л в 0,1 моль/л КОН выдерживали при комнатной температуре в течение 4 ч. Изменение концентрации реагентов определяли через 30, 60, 120, 180 и 240 мин. Далее растворы фотометрировали на фоне холостого опыта при оптимальной длине волны.

Расчет степени гидролиза реагентов проводили по формуле

$$\alpha, \% = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \cdot 100, \quad (4)$$

где A_0 – оптическая плотность раствора ДАГ в начальный момент времени;

A_i – оптическая плотность раствора ДАГ после термостатирования.

Зависимость степени гидролиза от времени выдерживания раствора ДНГ представлена в

таблице 3, из которой следует, что реагент достаточно устойчив к гидролизу.

Таблица 3

**Степень гидролиза (α , %) ДНГ в 0,1 моль/л
КОН во времени
($C_{\text{ДНГ}} = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 228$ нм; $t = 22^\circ\text{C}$)**

Соединение	Степень гидролиза (%) от времени выдерживания, мин				
	30	60	120	180	240
ДНГ	4,99	7,35	8,40	8,74	10,38

В отличие от ДНГ, концентрация НБГ в течение 4 ч практически не изменялась. Степень гидролиза НБГ через 4 ч составила всего 0,25 %.

Одной из характеристик, позволяющих установить возможность применения вещества в качестве флотореагента, является его способность понижать поверхностное натяжение на границе жидкость – газ [14]. Адсорбцию ДНГ и НБГ на границе раздела вода – воздух изучали сталагмометрическим методом [15]. Введение ДНГ и НБГ с концентрациями от $7,8 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (по 0,1 моль/л КОН) не влияет на значения поверхностного натяжения в сравнении с фоновым раствором. Поэтому можно сделать вывод, что исследуемые растворы реагентов поверхностной активностью не обладают.

Роль пены и ее свойств во флотационном процессе велика. От пены во многом зависит качество сублата [16]. На пенообразование в значительной степени влияют рН раствора и температура [17]. Поэтому представляло интерес провести изучение устойчивости пенообразования в щелочных растворах ДНГ и НБГ. Изучение устойчивости пены во времени приведено в табл. 5 для реагента ДНГ.

Устойчивость пенообразования растворов ДНГ во времени

Изменение объема пены (V, мл) от концентрации реагента во времени									
С _{ДНГ} , моль/л	τ, с								
	5	10	15	20	30	60	90	120	180
5·10 ⁻³	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,33
2,5·10 ⁻³	1,5	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,33	0,33
1,25·10 ⁻³	2,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,2	0,1	0,1	0
6,25·10 ⁻⁴	2,0	1,0	0,33	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0

Результаты исследования показали, что оба реагента образуют неустойчивые пены. Поэтому при проведении ионной флотации необходимо дополнительно вводить пенообразователь.

Библиографический список

1. Curtius T. Das Hydrazid und Azid Propionsäure und Valeriansäure // J... prakt... Chem... 1901. В. 64. S. 401–438.
2. Радушев А.В., Зубарева Г.И., Чеканова Л.Г. 1,2-Диацилгидразины как собиратели для ионной флотации металлов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1999. № 1. С. 3–6.
3. Зубарева Г.И., Адеев С.М., Радушев А.В., Гусев В.Ю. Очистка сточных вод от ионов металлов флотацией с применением гидразидов алифатических карбоновых кислот // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 1, вып. 2. С. 271–276.
4. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Ельчищева Ю.Б., Казакова Ю.В. 1,2-Дибензоилгидразин как реагент для осаждения ионов меди (II) из аммиачных растворов // Журнал прикладной химии. 2004. Т.77, № 7. С. 1090–1093.
5. Радушев А.В., Гусев В.Ю., Богомазова Г.С., Кичигин В.И. Экстракция меди из железосодержащих растворов с гидразидами нафтеновых кислот // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1999. № 6. С. 28–30.
6. Радушев А.В., Тетерина Н.Н., Адеев С.М., Гусев В.Ю. Гидразиды карбоновых кислот как собиратели хлорида калия из калийных руд // Журнал прикладной химии. 1995. Т. 68, вып. 1. С. 3–8.
7. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Батуева Т.Д., и др. Диалкилгидразиды, диацилгидразины и диметилалкилгидразиниевые соли. Получение, свойства и применение в процессах концентрирования металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 206 с.
8. Катаев А.В. Физико-химические, экстракционные и комплексообразующие свойства функционализированных трет-карбоновых кислот VERSATIC: дис. канд. хим. наук. Пермь, 2016. 141 с.
9. Греков А.П. Органическая химия гидразина. Киев: Техника, 1966. 236 с.
10. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция: Принципы и применение в металлургии. / пер. с англ. М.: Металлургия, 1983. 407 с.

11. Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Леснов А.Е., Сазонова Е.А. Физико-химические свойства 1,2-диацилгидразинов – производных алифатических карбоновых кислот // Журнал общей химии. 2002. Т. 72, вып. 8. С. 1315–1319.
12. Ельчищева Ю.Б. Равновесия при комплексообразовании 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов: дисс. ... канд. хим. наук. Пермь, 2008. 113 с.
13. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. С. 240–250.
14. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. 208с.
15. Коллоидная химия: метод. указания к выполнению лабораторных работ / Перм. ун-т; Пермь. / сост. М.Г. Щербань. 2006. 72 с.
16. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотация. М.: Недра, 1973. 384 с.
17. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. Спб.: Профессия, 2004. 240 с.
4. Chekanova L.G., Radushev A.V., Elchishcheva Yu.B., Kazakova Yu.V. 1,2-Dibenzoylhydrazine as a reagent for the deposition of copper (II) ions from ammonia solutions // Zh. on chemistry 2004. Т.77. № 7. P. 1090-1093.
5. Radushev A.V., Gusev V.Yu., Bogomazova G.S., Kichigin V.I. Extraction of copper from iron-containing solutions with naphthenic hydrazides // Izv. Universities. Non-ferrous metallurgy. 1999. № 6. P. 28-30.
6. Radushev A.V., Teterina N.N., Adeev S.M., Gusev V.Yu. Hydrazides of carboxylic acids as collectors of potassium chloride from potash ores // Zh. on chemistry 1995. Т. 68. Vol. 1. P. 3–8.
7. Radushev AV, Chekanova L.G., Batueva, TD, Gusev, V.Yu., Nasrtdinova, T.Yu. Dialkylhydrazides, diacylhydrazines and dimethyl alkyl hydrazinium salts. Production, properties and application in the processes of concentration of metals. Ekaterinburg: Ural Branch of RAS, 2012. - 206 p.
8. Kataev A.V. Physico-chemical, extraction and complexing properties of functionalized tert-carboxylic acids VERSATIC: Diss. ... Cand. chemical sciences. Perm, 2016, 141 p.]
9. A.P. Grekov Organic chemistry of hydrazine. - Kiev: Technique, 1966. 236 p.
10. Ritchie G.M., Eshbruk A.V. Extraction: Principles and application in metallurgy. Per. from English - M.: Metallurgy, 1983. 407 p.
11. Chekanova L.G., Radushev A.V., Lesnov A.E., Sazonova E.A. Physico-chemical properties of 1,2-diacylhydrazines - derivatives of aliphatic carboxylic acids. // Journal. general chemistry. 2002. Т. 72, Vol. 8. pp. 1315-1319.

References

1. Curtius T. Das Hydrazid und Azid Propionsäure und Valeriansäure // J. prakt. Chem. 1901. В. 64. S. 401–438
2. Radushev A.V., Zubareva G.I., Chekanova L.G. 1,2-Diacylhydrazines as collectors for ionic flotation of metals // Izv. Universities. Nonferrous metallurgy.-1999. № 1. S. 3-6.
3. Zubareva G.I., Adeev S.M., Radushev A.V., Gusev V.Yu. Wastewater purification from metal ions by flotation using aliphatic carboxylic acid hydrazides. Zh. on chemistry 1998. Т. 1. Vol. 2. pp. 271–276.

12. Elchishcheva Yu.B. Equilibria in the complexation of 1,2-diacylhydrazines with non-ferrous metal ions: Diss. ... Cand. chemical sciences. Perm, 2008. 113 p.
13. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. A practical guide to photometric methods of analysis. L.: Chemistry, 1986. pp. 240–250.
14. Ayvazov B.V. Workshop on the chemistry of surface phenomena and adsorption. - M.: Higher school, 1973. - 208с.
15. Colloid chemistry: method. instructions for performing laboratory work / Perm. un-t; status M.G. Scherban. - Perm, 2006. - 72 p.
16. Glembotsky V.A., Klassen V.I. Flotation. - M.: Nedra, 1973. 384 p.
17. Lange, K.R. Surfactants: synthesis, properties, analysis, application. - SPb.: Profession, 2004. 240 p.

Об авторах

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

Салтыкова Марина Сергеевна,
студент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
marinasaltykova97@icloud.com

Чеканова Лариса Геннадьевна,
кандидат химических наук,
доцент, заведующий лабораторией
органических комплексообразующих
реагентов Институт технической химии,
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3.
larchek.07@mail.ru

About the authors

Elchischeva Yulia Borisovna, candidate of
chemistry, Associate Professor, Department of
Analytical Chemistry and Expertise Perm State
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
analitik1973@mail.ru.

Saltykova Marina Sergeevna,
student
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
marinasaltykova97@icloud.com

Chekanova Larisa Gennad'evna,
candidate of chemistry, Associate Professor,
Head of the Laboratory of Organic Complexing
Reagents Institute of Technical Chemistry of the
Ural Branch of RAS"
614013, Perm, Korolevast., 3.
larchek.07@mail.ru

Информация для цитирования

Ельчищева Ю.Б., Салтыкова М.С., Чеканова Л.Г. Физико-химические свойства диацилгидразинов неопентановой кислоты // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 1. С. 39–49. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-39-49.

Elchishcheva Yu.B., Saltykova M.S., Chekanova L.G. Fiziko-khimicheskie svoistva diatsilgidrazinov neopentanovoi kisloty [Physical and chemical properties of non-pentane acid diacyl hydrazines] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 1. P. 39–49 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-1-39-49.