

УДК 547.386

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-351-358

В.С. Васильев¹, Ю.Б. Ельчищева¹, П.Т. Павлов¹, Л.Г. Чеканова²

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Институт технической химии, Пермь, Россия

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

N-(2,2-ДИМЕТИЛПРОПАНОИЛ)-N'-P-ТОЛУОЛСУЛЬФОНИЛГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Cu (II), Co (II), Ni (II) И Zn (II) В АММИАЧНЫХ СРЕДАХ

Рассмотрены процессы комплексообразования ионов Cu (II), Co (II), Ni (II) и Zn (II) в аммиачных растворах с N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-p-толуолсульфонилгидразином (НППТ). Методами насыщения в варианте «экстракция-реэкстракция», сдвига равновесия, пересечения кривых и кондуктометрического титрования найдены соотношения [Cu(II)]:[НППТ] = 1:1 и 1:2. Изучено влияние солей аммония на примере (NH₄)₂SO₄ на степень осаждения ионов Cu (II).

Ключевые слова: ацилсульфонилгидразины; комплексообразование; органические лиганды; цветные металлы

V.S. Vasilev¹, Y.B. Elchishcheva¹, P.T. Pavlov¹, L.G. Chekanova²

¹ Perm State University, Perm, Russia

²Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

THE COMPLEX FORMATION OF

N-(2,2-DIMETHYLPROPANOYL)-N'-P-TOLUENESULFONYLHYDRAZINE WITH Cu(II), Co(II), Ni(II) AND Zn(II) IONS IN AMMONIA SOLUTIONS

The complexation of Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II) ions in ammonia solutions with N-(2,2-dimethylpropanoyl)-N'-p-toluenesulfonylhydrazine are considered. The molar ratios [Cu]:[R]=1:1 and 1:2 were found in solution by various methods. The effect of ammonium sulfate on the precipitating ability of the reagent with Cu(II) ions was also studied.

Keywords: acylsulfonylhydrazines; complex formation; organic ligands; non-ferrous metals

Введение

Процессы комплексообразования металлоионов находят широкое применение как непосредственно в практике химического анализа [1], так и в промышленных процессах. Изучение комплексообразования ионов металлов позволяет значительно расширять возможности используемых методов разделения и концентрирования, оптимизировать и повышать эффективность конкретных методик. Одной из перспективных областей в данном направлении является исследование комплексообразования металлов с органическими реагентами.

Ранее Н.Е. Воробьевой, В.П. Живописцевым и др. была показана возможность использования некоторых соединений ряда ацилсульфонилгидразинов для экстракционно-фотометрического определения осмия [2–6].

В работах [7–9] рассмотрены комплексообразующие свойства представителей *N*-ацил-*N'*-*n*-толуолсульфонилгидразинов $RCONHNHSO_2C_6H_4CH_3$ ($R = C_4H_9, C_6H_{13}, C_4H_9CH(C_2H_5), C_8H_{15}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}$) с ионами $Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II)$ и $Ag(I)$ в аммиачных средах, в рамках чего исследованы равновесия в растворах, найдены молярные соотношения [металл]:[реагент], а также выделены и проанализированы соответствующие комплексные соединения. Связывание металла в малорастворимое соединение в результате реакции комплексообразования позволяет достичь высоких значений степени осаждения (99,9 %), что подтверждает возможность эффективного применения реагентов данного ряда в процессах концентрирования. Проведение флотационного доизвлечения [10] на

модельных растворах миллиграммовых (концентрация от 3–5 мг/л до 50 мг/л) количеств ионов металла из щелочных сред при соотношении [металл]:[реагент] = 1:1 показало количественное извлечение (более 99,9 %) при одиночной флотации десятков мг и достижение глубокой очистки растворов при совместном (коллективном) флотационном концентрировании нескольких мг – более 96,0 %. Таким образом, перспективно использование исследованных реагентов в качестве собирателей при извлечении металлов из щелочных и аммиачных растворов с помощью ионной флотации.

Дальнейшее изучение ряда *N*-ацил-*N'*-*n*-толуолсульфонилгидразинов представлено исследованиями реагентов с небольшими *N*-ацильными радикалами (R – формил, пропаноил, бутаноил) [11]. В ходе рассмотрения физико-химических и комплексообразующих свойств реагентов отмечена также высокая (более 98,8 %) степень осаждения $Cu(II), Co(II)$ и $Zn(II)$ из аммиачных растворов при оптимальных условиях.

В рамках настоящей работы рассматриваются комплексообразующие свойства *N*-(2,2-диметилпропаноил)-*N'*-*n*-толуолсульфонилгидразина, – имеющего небольшой разветвленный ацильный остаток трет-карбоновой пивалиновой кислоты, – с ионами меди (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) в аммиачных средах.

Экспериментальная часть

1. Реагенты и оборудование

В качестве рабочих использовали водные растворы сульфатов $Cu(II), Co(II), Ni(II)$ и $Zn(II)$ марок «х.ч.» или «ч.д.а.» ($1,0 \cdot 10^{-2}$

² моль/л), точные концентрации которых устанавливали комплексометрическим титрованием [12]; применяли: $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л этанольные растворы органического реагента; растворы аммиака (0,01, 0,1, 1,0 и 2,0 моль/л) и сульфата аммония марки «х.ч.» (2,0 моль/л).

Кондуктометрическое титрование выполняли на кондуктометре SEVEN MULTI S70-K (Mettler Toledo, Швейцария). Значения $pH_{равн}$ измеряли на лабораторном pH-метре АНИОН 4100 (Инфраспек-Аналит, Новосибирск) со стеклянным комбинированным pH-электродом общего назначения ЭСК-10603/7. Остаточные концентрации ионов металлов после осаждения определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой АЭС-ИСП (Thermo iCAP 6500 DUO, USA).

2. Методики проведения экспериментов

Осаждение ионов металлов из аммиачных растворов проводили следующим образом: в мерные колбы на 25,0 мл вносили 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора металла, добавляли необходимое количество раствора аммиака для создания определенного значения pH, вводили 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л этанольного раствора N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-n-толуолсульфонилгидразина, доводили дистиллированной водой до метки, перемешивали. После созревания осадка в течение 5 минут, фильтровали через бумажный фильтр с синей лентой, в фильтрате замеряли значение $pH_{равн}$, а остаточное содержание металла в растворе определяли с помощью АЭС-ИСП.

Получение кривой насыщения в варианте «экстракция-реэкстракция» включало получение комплекса металла с реагентом

аналогично описанному выше, после чего содержимое колбы количественно переносили в делительную воронку, добавляли 5,0 мл толуола, встряхивали в течение 5 минут. Далее проводили реэкстракцию в две ступени: добавляли к ОФ 5,0 мл 1 М серной кислоты. Содержание металла в водной и органической фазах определяли комплексометрическим титрованием ЭДТА.

Результаты и обсуждение

На основании остаточных концентраций в растворе после осаждения была построена зависимость степени осаждения (S, %) ионов Cu (II), Co (II) и Zn (II) с НППТ от равновесного значения pH раствора (рис. 1): $S - pH_{равн}$, где

$$S = (C_{исх} - C_{ост})/C_{исх} \cdot 100\%,$$

$C_{исх}$ – исходная концентрация металла в водной фазе (мг/л), $C_{ост}$ – концентрация металла в водной фазе после осаждения с реагентом (мг/л).

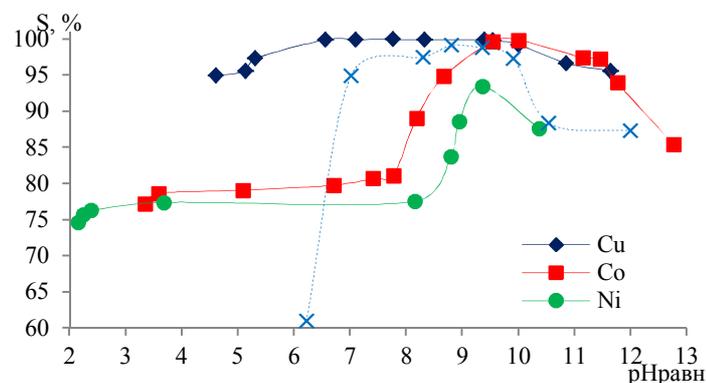


Рис. 1. Зависимость степени осаждения (S, %) ионов Cu (II), Co (II), Ni (II) и Zn (II) из аммиачных растворов с НППТ от $pH_{равн}$ раствора; $C_{Cu(II)}^{исх} = 74,7$ мг/л, $C_{Co(II)}^{исх} = 69,2$ мг/л, $C_{Ni(II)}^{исх} = 66,0$ мг/л, $C_{Zn(II)}^{исх} = 70,3$ мг/л, $[Me(II)]:[НППТ] = 1:1$.

Высокая (более 99,9 %) степень осаждения ионов Cu (II) с НППТ наблюдается в достаточно широком диапазоне значений $pH_{равн}$ – от 6,5 до 10,0. Для Co (II) и Zn (II) интервал $pH_{равн}$ со степенью осаждения более

95,0 % несколько меньше и составляет, соответственно, порядка трех (от 8,5 до 11,5) и четырех единиц (от 7,0 до 10,0). Максимальное осаждение никеля (II) в условиях эксперимента с НППТ не превышало 93,5 % (остаточная концентрация – 4,85 мг/л). Снижение степени осаждения после $pH_{равн} = 10$ можно связать с увеличением доли конкурирующих реакций, в результате которых образуются водорастворимые соединения (например, переход в аммиачные комплексы).

Изучение молярных соотношений $[Me(II)]:[НППТ]$ в растворе проводили на примере ионов $Cu(II)$ методом насыщения в варианте «экстракция-реэкстракция» (рис. 2), обработкой, полученной кривой методом сдвига равновесия (рис. 3а) [13] и пересечения кривых (рис. 3б) [14].

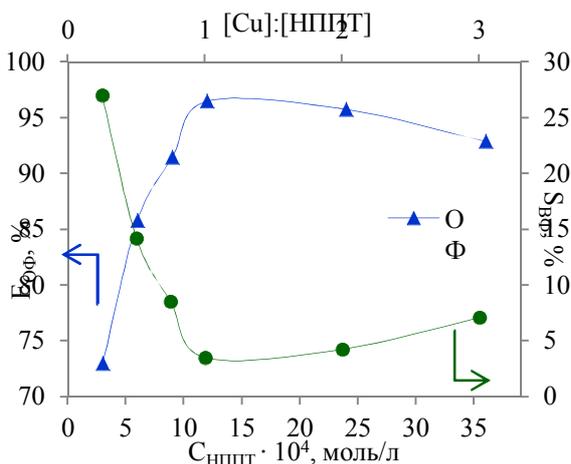


Рис. 2. Зависимость степени извлечения (E, %) и степени осаждения (S, %) $Cu(II)$ с НППТ от концентрации реагента; $C_{Cu(II)}^{исх} = 89,6$ мг/л, $pH_{равн} \sim 9$.

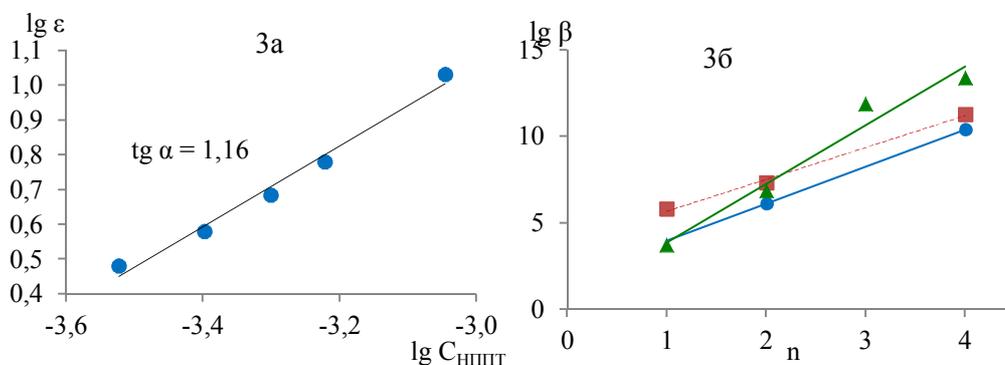


Рис. 3. Обработка кривой насыщения в варианте «экстракция-реэкстракция» методом сдвига равновесия (3а) и методом пересечения кривых (3б)

В случае построения кривой насыщения в варианте «экстракция-реэкстракция» (экстрагировании комплекса несмешивающимся с водой растворителем – толуолом) обработка методом сдвига равновесия несколько изменяется, и уравнение приобретает следующий вид:

$$\varepsilon = \lg \frac{E_{i,O}}{E_{max,O} - E_{i,O}} = \lg(\beta_n K_{D,n}) + n \lg[R]_B,$$

где β_n – общая константа устойчивости комплекса, n – число лигандов, приходящихся на один ион металла, $K_{D,n}$ – константа распределения комплексного соединения между водной и органической фазами.

Тогда при построении графика $\lg \varepsilon - \lg[R]_B$ тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс будет равен n .

Изучение молярных соотношений [Cu (II)]:[НППТ] проводили также методом кондуктометрического титрования (рис. 5).

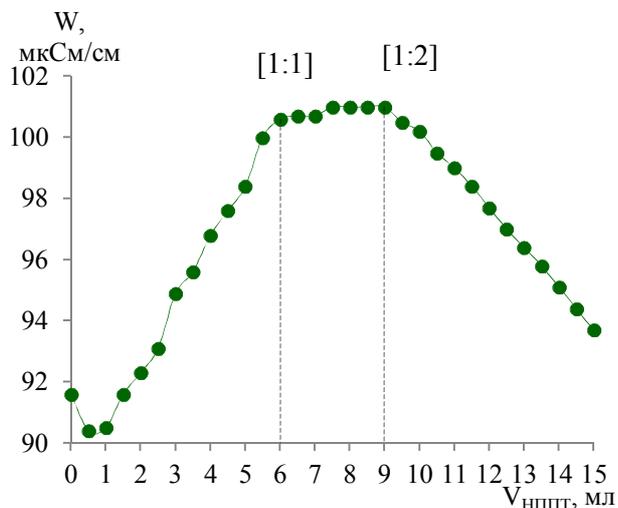


Рис. 5. Зависимость электропроводности раствора (W , мкСм/см) CuSO_4 от количества осадителя НППТ; $C_{\text{исх}}(\text{НППТ}) = C_{\text{исх}}(\text{CuSO}_4) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V_0(\text{CuSO}_4) = 5,0$ мл, $V_{\text{общ}} = 60$ мл, $\text{pH}_{\text{исх}} = 8,81$ (аммиачная среда), $[\text{EtOH}]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:1$

На основании полученных данных можно предположить образование комплексов в растворе с молярными соотношениями [Cu (II)]:[НППТ] как 1:1, так и 1:2.

Поскольку промышленные сточные воды (в т.ч. гальванических производств) содержат соли аммония, концентрации которых могут варьироваться в достаточно широком диапазоне (например, в некоторых стоках текстильной промышленности – 5,5 мг/л, пищевой промышленности – от 5,3 до 150 мг/л, черной металлургии порядка 40 мг/л, при этом $\text{ПДК}_{\text{рх}}(\text{NH}_4^+) = 0,5$ мг/л [15]), а одной из областей возможного применения исследуемого реагента является доочистка стоков, то актуальным является изучение влияния солей аммония на эффективность осаждения (рис. 6).

Установлено, что в присутствии сульфата аммония с концентрацией 0,2 моль/л степень осаждения Cu (II) снижается до 92 %.

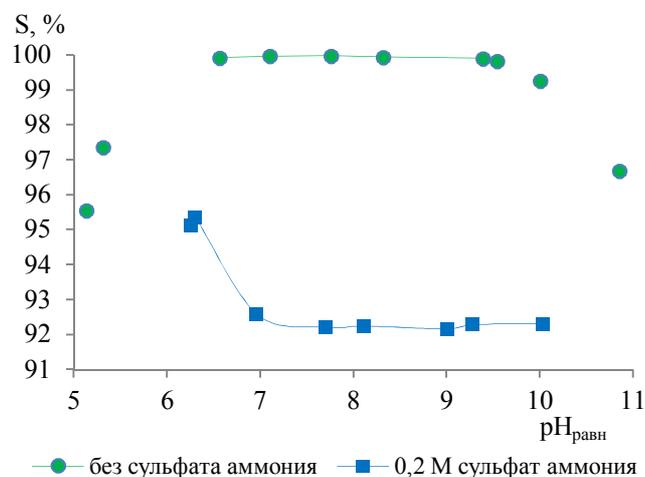


Рис. 6. Изменение степени осаждения Cu (II) с НППТ из аммиачных растворов от $\text{pH}_{\text{равн}}$ в присутствии 0,2 моль/л сульфата аммония; $C_{\text{Cu(II)}}^{\text{исх}} = 74,7$ мг/л, $[\text{Cu (II)}]:[\text{НППТ}] = 1:1$

Библиографический список

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. 4-е изд. М.: Химия, 1976. 472 с.
2. Воробьева Н.Е., Живописцев В.П., Павлов П.Т. Экстракционно-фотометрическое определение осмия(VI) N'-(п-толилсульфонил)гидразидом бензиловой кислоты // Журнал аналитической химии. 1989. Т. 44, № 3. С. 467–471.
3. Воробьева Н.Е., Павлов П.Т., Живописцев В.П. N'-бензилоил-N-(сульфонил)гидразины – эффективные реагенты на осмий. // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46, № 6. С. 1088–1092.
4. Воробьева Н.Е., Живописцев В.П., Павлов П.Т. Метод определения осмия в продуктах окислительно-щелочного плавления // Зав... лаб... 1989. Т. 55, № 10. С. 15–16.

5. Воробьева Н.Е., Павлов П.Т., Живописцев В.П. Исследование комплексообразования осмия (VI) с N'-бензилоил-N-фенилсульфонилгидразином // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1991. Т. 34, № 3. С. 17–20.
6. Павлов П.Т., Воробьева Н.Е., Посягин Г.С., Живописцев В.П. Физико-химические свойства и аналитическое применение N'-бензилоил-N-арил(алкил)сульфонилгидразинов // Журнал общей химии. 1991. Т. 61, № 4. С. 992–996.
7. Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Воронкова О.А., и др. Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов ацилсульфонилгидразинами // Химическая технология. 2011. №12. С. 754-759.
8. Чеканова Л.Г., Воронкова О.А., Радусhev А.В., и др. Комплексообразование N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинов с ионами цветных металлов в аммиачных средах // Журнал неорг... химии. 2013. Т. 58, № 1. С. 112–116.
9. Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Воронкова О.А., и др. II Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике»: сб. докл. Пермь, 2010. С. 271–275.
10. Воронкова О.А., Чеканова Л.Г., Щербань М.Г., и др. Комплексообразование и флотация ионов цветных металлов из щелочных растворов с N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)-гидразинами // Журнал прикл... химии. 2012. Т. 85, № 12. С. 2005–2010.
11. 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. № 1. С. 58–71.
12. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
13. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. 5-е изд. Л.: Химия, 1986. 432 с.
14. Пеикова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высшая школа, 1976. 280 с.
15. Приказ Минсельхоза России «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 12 октября 2018 года)» от 13 декабря 2016 г. № 552 // Официальный интернет-портал правовой информации www.pravo.gov.ru. 2017 г. № 0001201701160006 с изм. и дополн. в ред. от 12 октября 2018 г.

References

1. Kreshkov, A.P., (1976), *Osnovy analiticheskoy khimii. Teoreticheskiye osnovy. Kachestvennyy analiz* [Fundamentals of analytical chemistry. Theoretical basis. Qualitative analysis], 4th ed., Khimiya, Moscow, Russia.
2. Vorobyeva, N.E., Zhivopistsev, V.P. and Pavlov, P.T. (1989), “Extraction-photometric determination of osmium (VI) N'-(n-tolylsulfonyl)benzyl acid hydrazide”, *Journal*

- of *Analytical Chemistry*, vol. 44, no. 3, pp. 467–471.
3. Vorobyeva, N.E., Pavlov, P.T. and Zhivopistsev, V.P. (1991), “N'-benzoyl-N-(sulfonyl) hydrazines are effective reagents for osmium”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 46, no. 6, pp. 1088–1092.
 4. Vorobyeva, N.E., Zhivopistsev, V.P. and Pavlov P.T. (1989), “Method for the determination of osmium in oxidation-alkaline melting products”, *Industrial Laboratory*, vol. 55, no. 10, pp. 15–16.
 5. Vorobyeva, N.E., Pavlov, P.T. and Zhivopistsev, V.P. (1991), “Investigation of the complexation of osmium (VI) with N'-benzoyl-N-phenylsulfonylhydrazine”, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya “Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya”*, vol. 34, no. 3, pp. 17–20.
 6. Pavlov, P.T., Vorobyeva, N.E., Posyagin, G.S. and Zhivopistsev, V.P. (1991), “Physicochemical properties and analytical application of N'-benzoyl-N-aryl (alkyl) sulfonylhydrazines”, *Journal of General Chemistry*, vol. 61, no. 4, pp. 992–996.
 7. Chekanova, L.G., Radushev, A.V., Voronkova, O.A., Pavlov, P.T., Alekhina, Yu.V. and Baigacheva, E.V. (2011), “Extraction of non-ferrous metal ions from ammonia solutions by acylsulfonylhydrazines”, *Khimicheskaya Tekhnologiya*, no. 12, pp. 754–759.
 8. Chekanova, L.G., Voronkova, O.A., Radushev, 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”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 112–116.
 9. Chekanova, L.G., Radushev, A.V., Voronkova, O.A., Chernova, G.V. and Alekhina, Yu.V. (2010), *II Mezhdunarodnaya konferentsiya «Tekhnicheskaya khimiya. Ot teorii k praktike»* [II International Conference “Technical Chemistry. From theory to practice], Perm, 2010, pp. 271–275.
 10. Voronkova, O.A., Chekanova, L.G., Shcherban, M.G., Radushev, A.V., Pavlov, P.T. and Chernova, G.V. (2012), “Complexation and flotation of non-ferrous metal ions from alkaline solutions with N-acyl-N'-(p-toluenesulfonyl)-hydrazines”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 85, no. 12, pp. 2005–2010.
 11. Kirievskaya, V.O., Elchishcheva, Yu.B., Pavlov, P.T., Chekanova, L.G. and Maksimov, A.S. (2017), “N-acyl-N'-(p-toluenesulfonyl)hydrazines – reagents for the concentration of non-ferrous metal ions”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, no. 1, pp. 58–71.
 12. Schwarzenbach, G. and Flaschka, H. (1970), *Kompleksonometricheskoye titrovaniye* [Complexometric titration], Khimiya, Moscow, Russia.
 13. Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P. (1986), *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [A practical guide to photometric analysis methods], 5th ed., Khimiya, Leningrad, Russia.
 14. Peshkova, V.M., and Gromova, M.I. (1976), *Metody absorbtionnoy spektroskopii v analiticheskoy khimii* [Methods of absorption spectroscopy in analytical chemistry], Vysshaya shkola, Moscow, Russia.

15. Order of the Ministry of Agriculture of Russia.
Ob utverzhdenii normativov kachestva vody vodnykh obyektov rybokhozyaystvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predel'no dopustimyykh kontsentratsiy vrednykh veshchestv v vodakh vodnykh obyektov rybokhozyaystvennogo znacheniya [On

approval of water quality standards for water bodies of fishery importance, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of water bodies of fishery value], dated December 13, 2016, no. 552.

Об авторах

Васильев Владимир Сергеевич,
магистрант кафедры аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный национальный исследовательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
vas_vova@list.ru.

About the authors

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

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

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

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

Pavlov Petr Timofeevich,
candidate of chemistry, Associate Professor,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Чеканова Лариса Геннадьевна,
кандидат химических наук, доцент, заведующая лабораторией органических комплексообразующих реагентов
Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.
larchek.07@mail.ru

Chekanova Larisa Gennad'evna,
candidate of chemistry, Associate Professor, Head of the Laboratory of Organic Complexing Reagents
Institute of Technical Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Academic Korolev st., 3, Perm, Russia, 614013.

Информация для цитирования:

Васильев В.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., Чеканова Л.Г. Комплексообразование N (2,2 диметилпропаноил) N' П толуолсульфонилгидразина с ионами Cu (II), Co (II), Ni (II) И Zn (II) в аммиачных средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 351–358. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-351-358.

Vasilev V.S., Elchishcheva Iu.B., Pavlov P.T., Chekanova L.G. *Kompleksoobrazovanie N (2,2 dimetilpropanoil) N' P toluolsulfonilgidrazina s ionami Cu (II), Co (II), Ni (II) I Zn (II) v ammiachnykh sredakh* [The complex formation of N (2,2 dimethylpropanoyl) N' P toluenesulfonylhydrazine with Cu(II), Co(II), Ni(II) AND Zn(II) ions in ammonia solutions] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 351–358 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-351-358.