

Учредитель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет» (614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15)

В журнале публикуются результаты оригинальных исследований и научные обзоры по основным направлениям химии, в том числе по физико-химическому анализу многокомпонентных систем, направленному синтезу органических соединений, процессам комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами, электрохимическим процессам и процессам защиты от коррозии, физико-химическим основам получения новых материалов.

Главный редактор:

Елохов Александр Михайлович, канд. хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Редакционный совет

Авдеев Ярослав Геннадиевич, д-р хим. наук, доцент, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва;

Ашихмина Тамара Яковлевна, д-р техн. наук, профессор, заслуженный работник высшей школы РФ, Вятский государственный университет, Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Киров;

Балакирев Владимир Федорович, д-р хим. наук, профессор, чл.-корр. РАН, советник РАН, заслуженный деятель науки и техники РФ, лауреат Государственной премии РФ, Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург;

Введенский Александр Викторович, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет, Воронеж;

Данилов Вячеслав Петрович, д-р хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва;

Долганов Александр Викторович, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва, Саранск;

Ильин Константин Кузьмич, д-р хим. наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования РФ, Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов;

Ким Дмитрий Гыманович, д-р хим. наук, профессор, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск;

Майстренко Валерий Николаевич, д-р хим. наук, профессор, Башкирский государственный университет, Уфа;

Решетников Сергей Максимович, д-р хим. наук, профессор, Удмуртский государственный университет, Ижевск;

Сайкова Светлана Васильевна, д-р хим. наук, доцент, Сибирский федеральный университет, Красноярск;

Сафармамдзода Сафармамд Муборакишо, д-р хим. наук, профессор, Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан;

Стрельников Владимир Николаевич, д-р техн. наук, профессор, чл.-корр. РАН, «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь;

Улахович Николай Алексеевич, д-р хим. наук, профессор, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань;

Шкляев Юрий Владимирович, д-р хим. наук, профессор, «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь.

Редакционная коллегия

Дегтев Михаил Иванович, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь;

Зубарев Михаил Павлович, канд. хим. наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь;

Кистанова Наталья Сергеевна, канд. хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь;

Кудряшова Ольга Станиславовна, д-р хим. наук, профессор, Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь;

Леснов Андрей Евгеньевич, д-р хим. наук, «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь

Масливец Андрей Николаевич, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь;

Машевская Ирина Владимировна, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь;

Шейн Анатолий Борисович, д-р хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь;

Шуров Сергей Николаевич, д-р хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Издание включено в национальную информационно-аналитическую систему «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

Подробные сведения о журнале, его редакционная политика и условия публикации размещены на интернет-сайте <http://press.psu.ru/index.php/chem>

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). Свидетельство ПИ № ФС 77-66772 от 08.08.2016 г.

Founder: Perm State University (15, Bukirev st., Perm, 614990, Russia)

The journal publishes the results of original research and reviews on the main areas of chemistry, including the physico-chemical analysis of multicomponent systems, targeted synthesis of organic compounds, processes of metal ions complexation with organic ligands, electrochemical processes and corrosion protection, physical and chemical foundations synthesis new materials.

Chief Editor:

Aleksandr M. Elokhev, Candidat of Chemical Sciences, Perm State University, Perm, Russia.

Editorial Board:

Yaroslav G. Avdeev, Doctor of Chemical Science, Associate Professor, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;

Tamara Ya. Ashikhmina, Doctor of Engineering Science, Professor, Honorary Worker of Russian Higher Education, Vyatka State University, Institute of Biology of Komi Science Center of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Kirov, Russia;

Vladimir F. Balakirev, Doctor of Chemical Science, Professor, Corresponding member of RAS, Advisor of RAS, Honored Worker of Science and Technology of Russia, Laureate of the State Prize of the Russia, Institute of Metallurgy of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia;

Aleksandr V. Vvedenskii, Doctor of Chemical Science, Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russia;

Vyacheslav P. Danilov, Doctor of Chemical Science, Professor, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, Russia;

Aleksandr V. Dolganov, Candidat of Chemical Science, Associate Professor, Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia;

Konstantin K. Il'in, Doctor of Chemical Science, Professor, Honorary Worker of Russian Higher Education, Saratov State University, Saratov, Russia;

Dmitriy G. Kim, Doctor of Chemical Science, Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia;

Valery N. Maistrenko, Doctor of Chemical Science, Professor, Bashkir State University, Ufa, Russia;

Sergei M. Reshetnikov, Doctor of Chemical Science, Professor, Udmurt State University, Izhevsk, Russia;

Svetlana V. Saykova, Doctor of Chemical Science, Associate Professor, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;

Safarmamad M. Safarmamadzoda, Doctor of Chemical Science, Professor, Tajik National University, Dushanbe, Tajikistan;

Vladimir N. Strel'nikov, Doctor of Engineering Science, Professor, Corresponding member of RAS, Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia;

Nikolay A. Ulakhovich, Doctor of Chemical Science, Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia;

Yuriy V. Shklyayev, Doctor of Chemical Science, Professor, Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia.

Editorial Staff:

Mikhail I. Degtev, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia;

Mikhail P. Zubarev, Candidat of Chemical Sciences, Associate Professor, Perm State University, Perm, Russia;

Natalya S. Kistanova, Candidat of Chemical Sciences, Perm State University, Perm, Russia;

Olga S. Kudryashova, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Natural Science Institute of Perm State University, Perm, Russia;

Andrey E. Lesnov, Doctor of Chemical Science, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia;

Andrey N. Maslivets, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia;

Irina V. Mashevskaya, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia;

Anatoly B. Shein, Doctor of Chemical Science, Perm State University, Perm, Russia;

Sergey N. Shurov, Doctor of Chemical Science, Perm State University, Perm, Russia.

The journal is included in national information and analytical system «Russian Science Citation Index» (RISC).

Detailed information about the journal, its editorial policy and requirements for publication are provided at the website <http://press.psu.ru/index.php/chem>

The journal was registered in the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media (Roskomnadzor). The certificate ПИ № ФС 77-66772, Aug. 08. 2016.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| Кострюков С.Г., Малов Н.А., Матякубов Х.Б., Конушкин И.А. Количественное определение лигнина в растительных материалах с помощью ИК спектроскопии | 5 |
| Кузалбаева В.П., Юминова А.А. Разработка метода прямого экстракционно-спектрофотометрического определения молибдат-ионов в системе антипирин – сульфосалициловая кислота – вода | 17 |
| Ельчищева Ю.Б., Созинова О.М., Павлов П.Т. Физико-химические свойства N-бензоил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина | 25 |
| Чеканова Л.Г., Заболотных С.А., Ваулина В.Н. Флотационное извлечение серебра из остатка выщелачивания медных огарков | 36 |
| Климаева Л.А., Ключева М.А. Подходы к оценке энергии активации процесса генерации молекулярного водорода в присутствии производных акридина | 45 |
| Климаева Л.А., Ключева М.А. Кинетические параметры процесса получения молекулярного водорода в присутствии акридина и его производных | 51 |

CONTENTS

| | |
|--|----|
| Kostryukov S.G., Malov N.A., Matyakubov Kh.B., Konushkin I.A. Quantitative determination of lignin in plant materials using IR spectroscopy | 5 |
| Kuzalbaeva V.P., Yuminova A.A. Development of extraction-spectrophotometric method of molybdate ions determination of in the antipyrine – sulfosalicylic acid – water system | 17 |
| Elchishcheva Yu.B., Sozinova O.M., Pavlov P.T. Physical and chemical properties of N-benzoyl-N'-(2-naphthylsulfonil) hydrazine | 25 |
| Chekanova L.G., Zabolotnykh S.A., Vaulina V.N. Flotation of silver from the leaching residues of copper cinders | 36 |
| Klimaeva L.A., Klochneva M.A. Approaches to evaluation the activation energy of hydrogen evolution reaction process in the presence of acridine derivatives | 45 |
| Klimaeva L.A., Klochneva M.A. The study of kinetic parameters of the hydrogen evolution reaction in the presence of acridine and its derivatives | 51 |

Научная статья

УДК 543.42+035.2

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-5-16>

Количественное определение лигнина в растительных материалах с помощью ИК-спектроскопии

Сергей Геннадьевич Кострюков, Никита Андреевич Малов, Хусаин Бахрамович Матякубов, Иван Александрович Конушкин

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва, Саранск, Россия

Аннотация. Разработан методический подход для определения содержания лигнина в растительных материалах методом ИК-Фурье в среднем инфракрасном диапазоне. Методика определения содержания лигнина основана на использовании калибровочного графика, отражающего зависимость интенсивности аналитической полосы поглощения 1510 см^{-1} от содержания лигнина в модельных образцах. Данная методика апробирована на широком круге образцов лигноцеллюлозной биомассы. Показана пригодность предлагаемого метода для определения содержания лигнина.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия; полоса поглощения; лигноцеллюлозная биомасса; лигнин; целлюлоза; гемицеллюлоза.

Для цитирования: Кострюков С.Г., Малов Н.А., Матякубов Х.Б., Конушкин И.А. Количественное определение лигнина в растительных материалах с помощью ИК спектроскопии // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 1. С. 5–16. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-5-16>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-5-16>

Quantitative determination of lignin in plant materials by IR spectroscopy

Sergey G. Kostryukov, Nikita A. Malov, Khusain B. Matyakubov, Ivan A. Konushkin

Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

Abstract. A methodical approach for determining the content of lignin in plant materials by the FT-IR method in the mid-infrared range has been developed. The technique for determining lignin content is based on the use of a calibration graph reflecting the dependence of the intensity of the 1510 cm^{-1} analytical absorption band on the lignin content in model samples. This method was tested on a wide range of lignocellulosic biomass samples. The suitability of the proposed method for the determination of lignin content has been shown.

Key words: IR spectroscopy, absorption band, lignocellulosic biomass, lignin, cellulose, hemicellulose

For citation: Kostryukov, S.G., Malov, N.A., Matyakubov, Kh.B. and Konushkin, I.A. (2022) “Quantitative determination of lignin in plant materials using IR spectroscopy”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 5–16. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-5-16>



ИК-Фурье спектроскопия в среднем спектральном диапазоне – полезный аналитический метод исследования древесины, отличающийся простотой подготовки образцов, экспрессностью регистрации спектра и требующий для получения результатов очень небольших количеств материала [1–4]. В настоящее время ИК-спектроскопию используют для исследования структуры и природы лигноцеллюлозных материалов, определения их качественного и количественного состава, получения информации о количестве функциональных групп и других специфических структурных особенностях [5–8]. Лигноцеллюлозная биомасса представляет собой важный возобновляемый углеродсодержащий ресурс, который может быть использован для получения биотоплива и ценных химических веществ [9, 10]. Как известно, основными компонентами большинства растительных материалов являются целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин [11]. Данные компоненты, выделенные в индивидуальном виде, широко применяются в промышленности. Например, высокая практическая ценность целлюлозы и ее производных, в частности простых и сложных эфиров, определяет необходимость исследования альтернативных источников сырья для ее получения [12]. Основное применение гемицеллюлоз состоит в получении из них биополимеров, которые могут использоваться в их естественных или модифицированных формах в различных областях, включая продукты питания и непивные приложения [13, 14]. Кроме того, в результате химической переработки из гемицеллюлозы получают фурфурол, 5-гидрокси-метилфурфурол, левулиновую кислоту и другие ценные соединения [15]. Лигнин широко используется в качестве топлива в бумажной

промышленности и на биоперерабатывающих заводах. Кроме того, он применяется как добавка в пластмассы для увеличения биодegradуемости, энтеросорбент в медицине, полимерная матрица для контролируемого высвобождения пестицидов [16]. Лигнин можно использовать в качестве недорогого сырья для производства химических веществ и добавки к материалам для механического армирования, улучшения антиоксидантной и антимикробной активности, защиты от ультрафиолета, а также в биомедицинских целях [17, 18].

Наличие химических связей между углеводными фракциями и лигнином является основным барьером для деградации лигноцеллюлозной структуры при ее превращении в топливо [19] или химическое сырье [9, 20]. Знание исходного содержания лигнина и углеводов в растительных материалах имеет первостепенное значение как для выбора способа переработки, так и для определения, какой именно продукт выгоднее получать из того или иного сырья [20, 21]. Большинство аналитических методов определения содержания лигнина и углеводов деструктивны, трудоемки, требуют значительного количества материала, генерируют большое количество химических отходов и не всегда дают достоверные результаты [17]. Следовательно, крайне желательно разработать простые и быстрые спектроскопические методы определения содержания этих компонентов, среди которых ИК-спектроскопия представляет собой наиболее доступный и привлекательный метод [22].

Следует сказать, что использование ИК-спектроскопии для анализа древесины и ее основных компонентов началось еще во второй половине XX века [23] и по настоящее время

активно используется. Так, в работе [24] проведено отнесение полос поглощения для компонентов древесины хвойных и лиственных пород. Описано применение ИК-Фурье спектроскопии для сравнения целлюлозных волокон различных растений [25]. Экспрессность ИК-спектроскопии позволяет использовать для анализа широкий набор образцов, результаты, исследования которых удобно обрабатывать математическими методами [26].

Цель настоящей работы состояла в разработке и апробации метода определения лигнина с помощью ИК-Фурье спектроскопии с использованием стандартного метода взвесей в таблетках КВт. В качестве объектов исследования были использованы различные образцы древесины и сельскохозяйственные отходы: в общей сложности – 16 образцов. Содержание лигнина, полученное методом ИК-спектроскопии, сравнивали с данными работы, в которой содержание лигнина было вычислено на основе CPMA5 ЯМР ^{13}C спектров [27].

Экспериментальная часть

Методология анализа включала этап построения калибровочного графика, отражающего зависимость аналитической полосы поглощения от содержания лигнина в модельных образцах. В качестве стандартов были использованы микрокристаллическая целлюлоза (Sigma-Aldrich, 435236) и крафт-лигнин (Sigma-Aldrich, 471003). В качестве объектов исследования были использованы несколько образцов древесины и различные сельскохозяйственные отходы.

Сбор образцов осуществляли с живых деревьев, произрастающих в лесопарковой зоне г. Саранска. Предпочтение отдавалось деревьям возраста 60–80 лет. Для взятия образцов древесины использовались возрастные буры Haglof

($d = 5,15$ мм, $l = 100$ мм), при помощи которых высверливались радиальные керны. Образцы древесины высверливали перпендикулярно продольной оси ствола на высоте примерно 1 м от поверхности земли. Ячменная солома, тыквенная скорлупа, подсолнечная лузга были предоставлены местными сельскохозяйственными производителями. Скорлупа грецкого ореха, арахиса, фисташки, миндаля взята с орехов, приобретенных на рынке. Пивная дробина предоставлена саранским филиалом пивоваренной компании АВ InBevEfes. Предварительное измельчение материалов до фракции 0,5 мм проводили на роторно-ножевой мельнице РМ-120 (фирма «Вибротехник») и модернизированном измельчителе ИЗ-14М (ООО «Уралспецмаш»).

ИК-спектры образцов в виде таблеток КВт снимали на Фурье-спектрометре «ИнфРАЛЮМ ФТ-08» в диапазоне от 400–4000 см^{-1} , с разрешением 4 см^{-1} , использованием аподизации Бесселева, временем накопления 60 с, количеством сканов 93 при температуре окружающей среды $+20^\circ\text{C}$, нормальном атмосферном давлении, влажности воздуха 55%. Инфракрасные спектры обрабатывались при помощи программного обеспечения СпектраЛЮМ, версия 2.0.1.295.

Результаты и их обсуждение

Метод пропускания с использованием суспензии образца в таблетки КВт был выбран для анализа растительных материалов неслучайно. Например, более удобный метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), основанный на принципе поверхностного отражения, больше подходит для анализа образцов, в которых все компоненты однородно распределены в матрице. Напротив, растительная биомасса имеет сложную трехмерную структуру, и

поэтому метод таблеток KBr дает более репрезентативную информацию об ее общей структуре. Кроме того, использование таблеток KBr позволяет взять одинаковое количество каждого образца и KBr, при этом таблетки KBr будут иметь одинаковую толщину, а получаемые таким способом данные будут более сопоставимы между собой, чем результаты, полученные с помощью метода НПВО. Для ИК-исследований были взяты точные навески 10 мг образца лигноцеллюлозной биомассы и 1000 мг KBr, полученную смесь дополнительно измельчали и перемешивали с помощью полуавтоматической вибрационной мельницы Herzog HP-M 100 в размольном контейнере из карбида вольфрама

в течение 30 с. Тщательное измельчение необходимо, так как при обычном истирании в ступке размер растертых частиц для данных образцов больше длины волны ИК-излучения. После чего из порошков прессовали таблетки массой 200 мг, для которых снимали ИК-спектры. Прессование осуществлялось на прессе «LabTools» при давлении до 20 МПа. Для сравнения ниже приведены ИК-спектры для древесины лиственницы, полученные для таблеток образцов с KBr, приготовленных по модифицированной и стандартной методике (рис. 1). Отчетливо видно, что стандартная пробоподготовка дает спектры с более низкой интенсивностью и худшего разрешения.

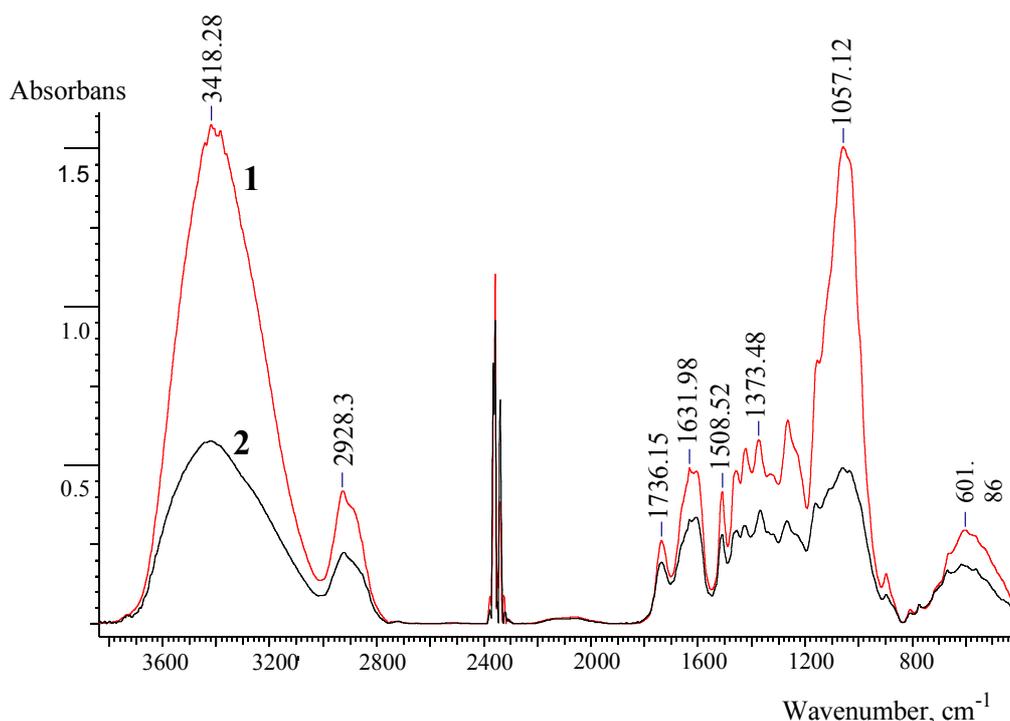


Рис. 1. ИК-спектры целлюлозы древесины лиственницы: 1 – ИК-спектр с использованием механического измельчения; 2 – ИК-спектр с использованием стандартной пробоподготовки

В качестве аналитической полосы для определения содержания лигнина была использована полоса поглощения в диапазоне 1512–1508 cm^{-1} , относящаяся к скелетным колебаниям связей C=C ароматических колец гваяциль-

ного и сирингильного фрагментов (интенсивность определялась по максимуму). Преимущество использования данной полосы поглощения состоит в том, в ИК-спектре целлюлозы в этой области спектра нет полос поглощения.

Для построения калибровочного графика были приготовлены искусственные смеси, имитирующие растительный материал, состоящие из микрокристаллической целлюлозы и крафт-лигнина. Состав смесей приведен в табл. 1. Общая масса смеси составляла 10 мг, а масса КВг – 1000 мг, подготовка образца осуществлялась точно также, как и для природных материалов. В табл. 1 приведены также интенсивности аналитических полос поглощения. Приведенное значение интенсивности является средним арифметическим из трех независимых оп-

ределений. При определении интенсивности полос поглощения в спектрах проводили коррекцию базовой линии по точкам 1834 см^{-1} и 836 см^{-1} . Как видно из табл. 1, при увеличении доли лигнина в смеси интенсивность полосы поглощения $1508\text{--}1512\text{ см}^{-1}$, как и следовало ожидать, увеличивается.

На основании полученных данных построен график, отражающий зависимость интенсивности полосы поглощения $1508\text{--}1512\text{ см}^{-1}$ от содержания лигнина в модельных образцах (рис. 2).

Таблица 1

Состав калибровочных смесей и интенсивности аналитических полос поглощения

| № образца | Лигнин, % | Целлюлоза, % | $I_{1508-1512}$ |
|-----------|-----------|--------------|--------------------|
| 1 | 0 | 100 | 0.1402 ± 0.009 |
| 2 | 10 | 90 | 0.2197 ± 0.009 |
| 3 | 20 | 80 | 0.2636 ± 0.009 |
| 4 | 30 | 70 | 0.3194 ± 0.010 |
| 5 | 40 | 60 | 0.4151 ± 0.013 |
| 6 | 50 | 50 | 0.4596 ± 0.011 |
| 7 | 60 | 40 | 0.5307 ± 0.012 |
| 8 | 70 | 30 | 0.6017 ± 0.013 |
| 9 | 80 | 20 | 0.6594 ± 0.014 |
| 10 | 90 | 10 | 0.7715 ± 0.015 |
| 11 | 100 | 0 | 0.8526 ± 0.015 |

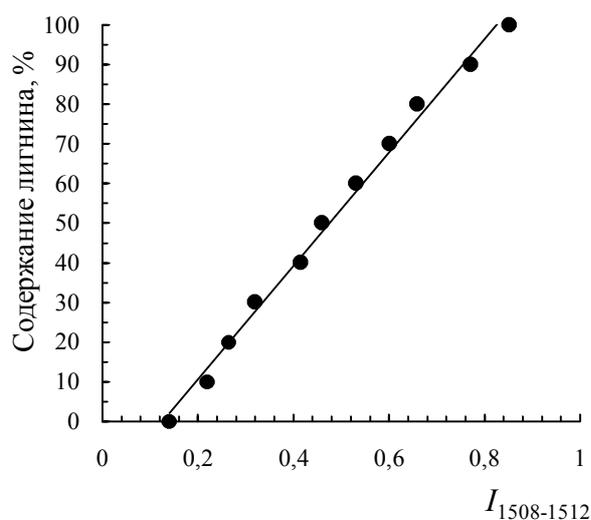


Рис. 2. График зависимости интенсивности полосы поглощения $1508\text{--}1512\text{ см}^{-1}$ от содержания лигнина в смеси с целлюлозой

На основании графика получена градуировочная функция, на основании которой выведена формула, позволяющая по интенсивности аналитической полосы определить содержание лигнина:

$$C_{\text{лигнина}} = 143,11I_{1508-1512} - 18,087 \quad (R^2 = 0,9935)$$

ИК-спектры растительных материалов для каждого образца лигноцеллюлозной биомассы были записаны для трех таблеток КВг. В табл. 2 приведен перечень растительных материалов, значение интенсивности аналитических полос поглощения и вычисленные на основании формулы содержание лигнина.

**Перечень образцов растительной биомассы, интенсивности полос поглощения
и вычисленное содержание лигнина**

| Образец | $I_{1508-1512}$ | Содержание лигнина, % | |
|--|-----------------|-----------------------|-----------------------------------|
| | | ИК | CPMAS ЯМР ^{13}C [27] |
| Древесина ели (1) | 0.3227±0.0065 | 28.1±0.92 | 29.5 |
| Древесина сосны (2) | 0.2655±0.0062 | 19.9±0.90 | 20.1 |
| Древесина лиственницы (3) | 0.3078±0.0061 | 27.4±0.88 | 29.2 |
| Древесина осины (4) | 0.2601±0.0065 | 19.1±0.94 | 20.6 |
| Древесина тополя (5) | 0.2497±0.0059 | 17.6±0.84 | 16.2 |
| Древесина березы (6) | 0.2514±0.0062 | 17.9±0.90 | 16.2 |
| Древесина дуба (7) | 0.3337±0.0056 | 29.7±0.79 | 24.2 |
| Древесина липы (8) | 0.2912±0.0054 | 23.6±0.75 | 22.8 |
| Ячменная солома сорта Маргрет (9) | 0.2012±0.0058 | 10.7±0.80 | 7.4 |
| Пивная дробина (10) | 0.1907±0.0068 | 9.2±0.97 | 5.4 |
| Скорлупа семян подсолнечника сорта Родник (11) | 0.2268±0.0062 | 14.4±0.93 | 13.1 |
| Скорлупа семян тыквы сорта Витаминная (12) | 0.4182±0.0059 | 41.8±0.89 | 46.3 |
| Скорлупа грецкого ореха сорта Чандлер (13) | 0.3228±0.0058 | 28.1±0.84 | 28.0 |
| Скорлупа арахиса сорта Вирджиния (14) | 0.4236±0.0059 | 41.1±0.85 | 40.2 |
| Скорлупа фисташки сорта Узун (15) | 0.3307±0.0058 | 29.2±0.87 | 28.0 |
| Скорлупа миндаля сорта Монтерей (16) | 0.3098±0.0053 | 26.2±0.0082 | 27.5 |

Ниже в качестве примера представлены ИК спектры некоторых лигноцеллюлозных материалов (рис. 3). При сравнении литературных

данных и результатов, полученных на основании ИК-спектров (табл. 3), видно хорошее согласие данных практически для всех образцов.

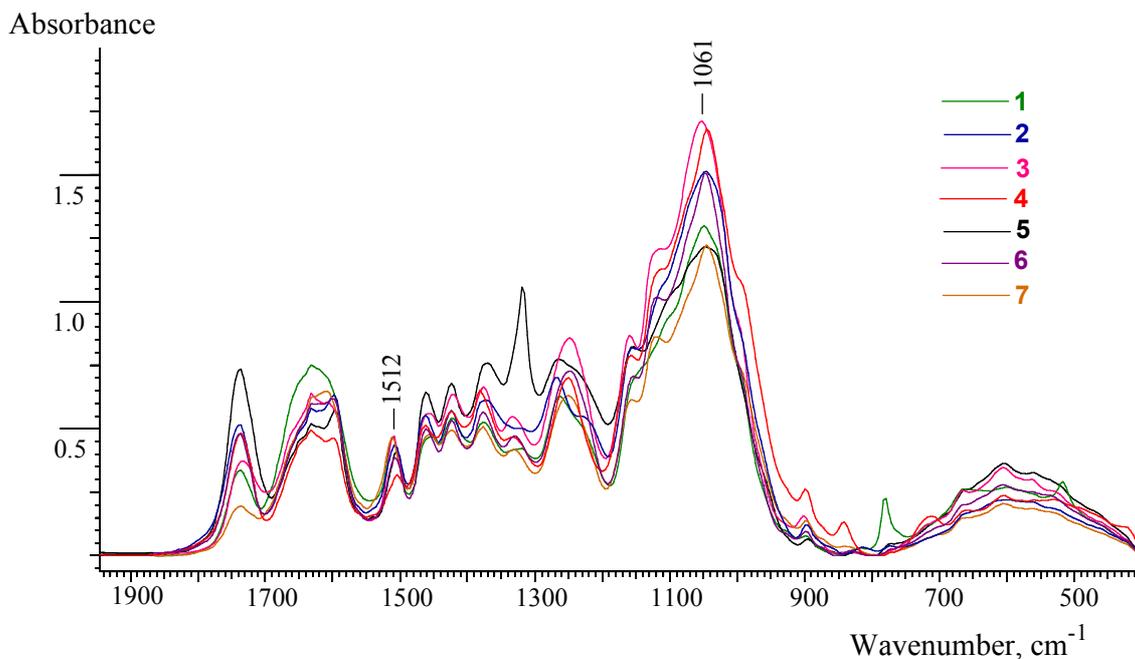


Рис. 3. ИК-спектры некоторых лигноцеллюлозных материалов: 1 – древесина ели (1), 2 – древесина лиственницы (3), 3 – ячменная солома (9), 4 – скорлупа семян подсолнечника (11), 5 – скорлупа грецкого ореха (13), 6 – скорлупа арахиса (14), 7 – скорлупа миндаля (16).

Таким образом, разработанный нами метод определения лигнина с использованием ИК-спектроскопии пригоден для широкого спектра растительных материалов. Наиболее важным для достижения воспроизводимости результатов является метод пробоподготовки, включающий тщательное измельчение материала, а также использование точных навесок образца и КВг, что позволяет получать сопоставимые результаты. Использование ИК-спектроскопии, по сравнению со стандартным методом определения лигнина, основанным на кислотном гид-

ролизе углеводов, является более перспективным, так как не требует химических реактивов и отличается простой и точностью анализа.

Выводы

Предлагаемый нами метод количественного определения содержания лигнина в растительных материалах с помощью ИК-Фурье спектроскопии является достаточно надежным, что подтверждено апробацией на широком круге образцов лигноцеллюлозной биомассы и может быть использовано для широкого набора различных растительных материалов.

Список источников

1. Moore A.K., Owen N.L. Infrared spectroscopic studies of solid wood // *Applied Spectroscopy Reviews*. 2001. Vol. 36, № 1. P. 65–86. <http://doi.org/10.1081/ASR-100103090>.
2. Pozhidaev V.M., Sergeeva Y.E., Malakhov S.N., Yatsishina E.B. Identification of Archaeological Wood Species by IR Spectroscopy // *Journal of Analytical Chemistry*. 2021. Vol. 76, № 5. P. 573–577. <http://doi.org/10.1134/S1061934821050142>.
3. Zhao P., Li Z.-Y., Wang C.-K. Wood Species Recognition Based on Visible and Near-Infrared Spectral Analysis Using Fuzzy Reasoning and Decision-Level Fusion // *Journal of Spectroscopy*. 2021. P. 6088435. <http://doi.org/10.1155/2021/6088435>.
4. Traoré M., Kaal J., MartínezCortizas A. Differentiation between pine woods according to species and growing location using FTIR-ATR // *Wood Science and Technology*. 2018. Vol. 52, № 2. P. 487–504. <http://doi.org/10.1007/s00226-017-0967-9>.
5. Ozgenc O., Durmaz S., HakkiBoyaci I., Eksi-Kocak H. ATR-FTIR spectroscopic analysis of thermally modified wood degraded by rot fungi // *Drewno*. 2018. Vol. 61, № 201. P. 91–105. <http://doi.org/10.12841/wood.1644-3985.247.02>.
6. Derkacheva O., Sukhov D. Investigation of lignins by FTIR spectroscopy // *Macromolecular Symposia*. 2008. Vol. 265, № 1. P. 61–68. <http://doi.org/10.1002/masy.200850507>.
7. Traoré M., Kaal J., MartínezCortizas A. Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood // *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016. № 153. P. 63–70. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2015.07.108>.
8. Fougere D., Nanda S., Clarke K., Kozinski J.A., Li K. Effect of acidic pretreatment on the chemistry and distribution of lignin in aspen wood and wheat straw substrates // *Biomass and Bioenergy*. 2016. № 91. P. 56–68. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.03.027>.
9. Long H., Li X., Wang H., Jia J. Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. № 26. P. 344–352. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.035>.

10. Nanda S., Mohammad J., Reddy S.N., Kozinski J.A., Dalai A.K. Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2013. Vol. 4, № 2. P. 157–191. <http://doi.org/10.1007/s13399-013-0097-z>.
11. Volynets B., Ein-Mozaffari F., Dahman Y. Biomass processing into ethanol: Pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing // *Green Processing and Synthesis*. 2017. Vol. 6, № 1. P. 1–22. <http://doi.org/10.1515/gps-2016-0017>.
12. Vallejo M., Cordeiro R., Dias P.A.N., et al. Recovery and evaluation of cellulose from agroindustrial residues of corn, grape, pomegranate, straw-berry-tree fruit and fava // *Bioresources and Bioprocessing*. 2021. Vol. 8, № 1. P. 25. <http://doi.org/10.1186/s40643-021-00377-3>.
13. Spiridon I., Popa V.I. Hemicelluloses: Major sources, properties and applications // *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* / M.N. Belgacem, A. Gandini, editors. Elsevier Science, 2008. P. 289–304. <http://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00013-2>.
14. Qaseem M.F., Shaheen H., Wu A.-M. Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. Vol. 144, № 7. P. 110996. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110996>.
15. Kabbour M., Luque R. Furfural as a platform chemical: From production to applications // *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Recent Advances in Development of Platform Chemicals*. Elsevier, 2019. P. 283–297. <http://doi.org/10.1016/B978-0-444-64307-0.00010-X>.
16. Zobiolo L.H.S., dos Santos W.D., Bonini E., et al. Lignin: from nature to industry // *Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy* / R.J. Paterson editor. Nova Science, 2012. P. 419–435.
17. Tian X., Fang Z., Smith R.L., Wu Z., Liu M. Properties, chemical characteristics and application of lignin and its derivatives // *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin* / Z. Fang, R.L. Smith, editors. Springer. 2016. P. 3–34. http://doi.org/10.1007/978-981-10-1965-4_1.
18. Kai D., Tan M. J., Chee P.L., et al. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world // *Green Chemistry*. 2016. Vol. 18, № 5. P. 1175–1200. <http://doi.org/10.1039/c5gc02616d>.
19. Nanda S., Mohammad J., Reddy S.N., Kozinski J.A., Dalai A.K. Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2013. Vol. 4, № 2. P. 157–191. <http://doi.org/10.1007/s13399-013-0097-z>.
20. Garlapati V.K., Chandel A.K., et al. Circular economy aspects of lignin: Towards a lignocellulose biorefinery // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020. Vol. 130. P. 109977. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109977>.
21. Ragauskas A.J., Williams C.K., et al. The path forward for biofuels and biomaterials // *Science*. 2006. Vol. 311. P. 484–489. <http://doi.org/10.1126/science.1114736>.
22. Castillo R.P., Peña-Farfal C., Neira Y., Freer J. Advances in analytical methodologies based on infrared spectroscopy for analysis of lignocellulosic materials: From classic characterization of functional groups to FT-IR imaging and micro-quantification // *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR): Methods, Analysis and Research Insights*. 2016. P. 33–66.

23. Karklin' V.B. IR spectroscopy of wood and its main components. XVIII. IR spectra of preparations of lignosulfonic acids from the wood of coniferous and broad-leaved species // Chemistry of Natural Compounds. 1981. Vol. 17, № 6. P. 566–570. <http://doi.org/10.1007/BF00574378>.

24. Pandey K.K. A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy // Journal of Applied Polymer Science. 1999. Vol. 71, № 12. P. 1969–1975.

25. Vârban R., Crişan I., et al. Comparative FT-IR prospecting for cellulose in stems of some fiber plants: Flax, velvet leaf, hemp and jute // Applied Sciences. 2021. Vol. 11, № 18. P. 8570. <http://doi.org/10.3390/app11188570>.

26. Rammal A., Perrin E., Vrabie V., Bertrand I., Chabbert B. Classification of lignocellulosic biomass by weighted-covariance factor fuzzy C-means clustering of mid-infrared and near-infrared spectra // Journal of Chemometrics. 2017. Vol. 31, № 2. P. 2865. <http://doi.org/10.1002/cem.2865>.

27. Kostryukov S.G., Petrov P.S., et al. Determination of Lignin Content in Plant Materials Using Solid-State ¹³C NMR Spectroscopy // Polymer Science – Series B. 2021. Vol. 63, № 5. P. 544–552. <http://doi.org/10.1134/S1560090421050067>.

Информация об авторах

Кострюков Сергей Геннадьевич, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва (430005, г. Саранск, ул. Большевикская, 68), kostryukov_sg@mail.ru

Малов Никита Андреевич, студент 3-го курса специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва (430005, г. Саранск, ул. Большевикская, 68), nik.malov.2020@bk.ru

Матякубов Хусаин Бахрамович, аспирант 1-го года обучения направления подготовки 04.06.01 «Химические науки», Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва (430005, г. Саранск, ул. Большевикская, 68), husin_518@mail.ru

Коношкин Иван Александрович, студент 3-го курса специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва (430005, г. Саранск, ул. Большевикская, 68), konushkinivan71@gmail.com

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 1 декабря 2021 г.; одобрена 22 декабря 2021 г.; принята к публикации 20 января 2022 г.

References

1. Moore, A.K. and Owen, N.L. (2001) “Infrared spectroscopic studies of solid wood”, *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 36, no. 1, pp. 65–86.
2. Pozhidaev, V.M., Sergeeva, Y.E., Malakhov, S.N. and Yatsishina, E.B. (2021) “Identification of Archaeological Wood Species by IR Spectroscopy”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 76, no. 5, pp. 573–577.

3. Zhao, P., Li, Z.-Y. and Wang, C.-K. (2021) “Wood Species Recognition Based on Visible and Near-Infrared Spectral Analysis Using Fuzzy Reasoning and Decision-Level Fusion”, *Journal of Spectroscopy*, pp. 6088435.
4. Traoré, M., Kaal, J. and Martínez Cortizas, A. (2018) “Differentiation between pine woods according to species and growing location using FTIR-ATR”, *Wood Science and Technology*, vol. 52, no. 2, pp. 487–504.
5. Ozgenc, O., Durmaz, S., Hakki Boyaci, I. and Eksi-Kocak, H. (2018) “ATR-FTIR spectroscopic analysis of thermally modified wood degraded by rot fungi”, *Drewno*, vol. 61, no. 201, pp. 91–105.
6. Derkacheva, O. and Sukhov, D. (2008) “Investigation of lignins by FTIR spectroscopy”, *Macromolecular Symposia*, vol. 265, no. 1, pp. 61–68.
7. Traoré, M., Kaal, J. and Martínez Cortizas, A. (2016) “Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood”, *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, no. 153, pp. 63–70.
8. Fougere, D., Nanda, S., Clarke, K., Kozinski, J.A. and Li, K. (2016) “Effect of acidic pretreatment on the chemistry and distribution of lignin in aspen wood and wheat straw substrates”, *Biomass and Bioenergy*, no. 91, pp. 56–68.
9. Long, H., Li, X., Wang, H. and Jia, J. (2013) “Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, no. 26, pp. 344–352.
10. Nanda, S., Mohammad, J., Reddy, S.N., Kozinski, J.A. and Dalai, A.K. (2013) “Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 4, no. 2, pp. 157–191.
11. Volynets, B., Ein-Mozaffari, F. and Dahman, Y. (2017) “Biomass processing into ethanol: Pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing”, *Green Processing and Synthesis*, vol. 6, no. 1, pp. 1–22.
12. Vallejo, M., Cordeiro, R., Dias, P.A.N., Moura, C., Henriques, M., Seabra, I.J., Malça, C.M. and Mourouço, P. (2021) “Recovery and evaluation of cellulose from agroindustrial residues of corn, grape, pomegranate, straw-berry-tree fruit and fava”, *Bioresources and Bioprocessing*, vol. 8, no. 1, pp. 25.
13. Spiridon, I. and Popa, V.I. (2008) Hemicelluloses: Major sources, properties and applications. In: Belgacem, M.N., and Gandini, A. (eds.) *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier Science, pp. 289–304.
14. Qaseem, M.F., Shaheen, H. and Wu, A.-M. (2021) “Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 144, no. 7, pp. 110996.
15. Kabbour, M. and Luque, R. (2019) Furfural as a platform chemical: From production to applications. In: *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Recent Advances in Development of Platform Chemicals*, Elsevier, pp. 283–297.
16. Zobiolo, L.H.S., dos Santos, W.D., Bonini, E., Ferrarese-Filho, O., Kremer, R.J. and Oliveira-Junior, R. (2012) Lignin: from nature to industry. In: Paterson, R.J. (ed.) *Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy*, Nova Science, pp. 419–435.

17. Tian, X., Fang, Z., Smith, R.L., Wu, Z. and Liu, M. (2016) Properties, chemical characteristics and application of lignin and its derivatives. In: Fang, Z. and Smith, R.L. (eds.) *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin*, Springer, pp. 3–34.
18. Kai, D., Tan, M.J., Chee, P.L., Chua, Y.K., Yap, Y.L. and Loh X.J. (2016) “Towards lignin-based functional materials in a sustainable world”, *Green Chemistry*, vol. 18, no. 5. pp. 1175–1200.
19. Nanda, S., Mohammad, J., Reddy, S.N., Kozinski, J.A. and Dalai, A.K. (2013) “Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 4, no. 2, pp. 157–191.
20. Garlapati, V.K., Chandel, A.K., Kumar, S.J., Sharma, S., Sevda, S., Ingle, A.P., and Pant, D. (2020) “Circular economy aspects of lignin: Towards a lignocellulose biorefinery”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 130, pp. 109977.
21. Ragauskas, A.J., Williams, C.K., Davison, B.H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C.A., and Tschaplinski, T. (2006) “The path forward for biofuels and biomaterials”, *Science*, vol. 311, pp. 484–489.
22. Castillo, R.P., Peña-Farfal, C., Neira, Y. and Freer, J. (2016) Advances in analytical methodologies based on infrared spectroscopy for analysis of lignocellulosic materials: From classic characterization of functional groups to FT-IR imaging and micro-quantification. In: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR): Methods, Analysis and Research Insights*, pp. 33–66.
23. Karklin', V.B. (1981) “IR spectroscopy of wood and its main components. XVIII. IR spectra of preparations of lignosulfonic acids from the wood of coniferous and broad-leaved species”, *Chemistry of Natural Compounds*, vol. 17, no. 6. pp. 566–570.
24. Pandey, K.K. (1999) “A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, no. 12, pp. 1969–1975.
25. Vârban, R., Crişan, I., Vârban, D., Ona, A., Olar, L., Stoie, A., and Ştefan, R. (2021) “Comparative FT-IR prospecting for cellulose in stems of some fiber plants: Flax, velvet leaf, hemp and jute”, *Applied Sciences*, vol. 11, no. 18, pp. 8570.
26. Rammal, A., Perrin, E., Vrabie, V., Bertrand, I. and Chabbert, B. (2017) “Classification of lignocellulosic biomass by weighted-covariance factor fuzzy C-means clustering of mid-infrared and near-infrared spectra”, *Journal of Chemometrics*, vol. 31, no. 2, pp. e2865.
27. Kostryukov, S.G., Petrov, P.S., Kalyazin, V.A., Masterova, Y., Tezikova, V.S., Khluchina, N.A., Labzina, L. Ya. and Alalvan, D.K. (2021) “Determination of Lignin Content in Plant Materials Using Solid-State ¹³C NMR Spectroscopy”, *Polymer Science – Series B*, vol. 63, no. 5. pp. 544–552.

Information about the authors

Sergey G. Kostryukov, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Ogarev Mordovia State University (68, Bolshevistskaya st., Saransk, Russia, 430005), kostryukov_sg@mail.ru

Nikita A. Malov, student, Ogarev Mordovia State University (68, Bolshevistskaya st., Saransk, Russia, 430005), nik.malov.2020@bk.ru

Khusain B. Matyakubov, postgraduate student, Ogarev Mordovia State University (68, Bolshevistskaya st., Saransk, Russia, 430005), husin_518@mail.ru

Ivan A. Konushkin, student, Ogarev Mordovia State University (68, Bolshevistskaya st., Saransk, Russia, 430005), konushkinivan71@gmail.com

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 1 December 2021; approved after reviewing 22 December 2021; accepted 20 January 2022.

Научная статья

УДК 542.61+547.775

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-17-24>

Разработка метода прямого экстракционно-спектрофотометрического определения молибдат-ионов в системе антипирин – сульфосалициловая кислота – вода

Виктория Павловна Кузалбаева, Александра Александровна Юминова

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Расслаивающаяся система антипирин – сульфосалициловая кислота – вода исключает применение токсичных органических растворителей, позволяет проводить групповое выделение макро- и микроколичеств элементов в небольшую по объему (~2 мл) водно-органическую фазу; в указанной фазе легко растворяются многие фотометрические реагенты. Разработан экстракционно-спектрофотометрический способ определения молибдат-ионов с фенилфлуороном. Определены оптимальные условия образования окрашенного соединения с органическим реагентом: максимумы светопоглощения; оптимальное время развития окраски; количество фотометрического реагента, диапазон линейности градуировочного графика. В оптимальных условиях комплексообразования фенилфлуорона с MoO_4^{2-} ($\lambda = 526$ нм, $\tau = 20$ мин, $C_R = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) построен градуировочный график. Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется в интервале от 10–60 мкг Мо(VI)/20 мл. Рассчитан молярный коэффициент светопоглощения, который составил $9,2 \cdot 10^4$. Изучено влияние мешающих ионов на прямое экстракционно-спектрофотометрическое определение молибдат-ионов. Установлено, что определению 50,0 мкг молибдена (VI) не мешают: 5000-кратный мольный избыток Ni(II), Co(II), Cr(III), Mn(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II); 500-кратный мольный избыток Re(VII); 1-кратный мольный избыток In(III), W(VI).

Ключевые слова: расслаивающиеся системы; молибдат-ионы; фенилфлуорон; спектрофотометрия.

Для цитирования: Кузалбаева В.П., Юминова А.А. Разработка метода прямого экстракционно-спектрофотометрического определения молибдат-ионов в системе антипирин – сульфосалициловая кислота – вода // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 1. С. 17–27. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-17-24>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-17-24>

Development of extraction-spectrophotometric method of molybdate ions determination of in the antipyrine – sulfosalicylic acid – water system

Viktoriya P. Kuzalbaeva, Aleksandra A. Yuminova

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. The stratified system antipyrine – sulfosalicylic acid – water eliminates the use of toxic organic solvents, allows for the group extraction of macro- and micro-quantities of elements into a small volume (~ 2 ml) water-organic phase, in this phase many photometric reagents are easily dissolved. The extraction-spectrophotometric method for the determination of molybdate-ions with phenylfluorone has been developed. The optimal conditions for the formation of a colored compound with an organic reagent have been determined: light absorption maximums; optimal time for color development; photometric reagent amount, linearity range of the calibration graph. In optimal conditions for the complexation of phenylfluorone with MoO_4^{2-} ($\lambda = 526$ nm, $\tau = 20$ min, $C_R = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l), a calibration graph is constructed. The Bouguer-Lambert-Beer's law is fulfilled in the range from 10 to 60 μg Mo(VI)/20 ml. The molar coefficient of light absorption is calculated, which is $9.2 \cdot 10^4$. The effect of interfering ions on the direct extraction-spectrophotometric determination of molybdate ions is studied. It is found that the determination of 50.0 μg of molybdenum(VI) does not interfere with: 5000 - fold molar excess of Ni(II), Co(II), Cr(III), Mn(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II); 500 - fold molar excess of Re(VII); 1 - fold molar excess of In(III), W(VI).

Key words: stratified systems, molybdate ions, phenylfluorone, spectrophotometry

For citation: Kuzalbaeva, V.P. and Yuminova, A.A. (2022) “Development of extraction-spectrophotometric method of molybdate ions determination of in the antipyrine – sulfosalicylic acid – water system”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 17–24. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-17-24>.



Для определения молибдат-ионов в водных средах большое практическое значение имеют фотометрические методы, в силу большой точности, чувствительности, доступности необходимых реагентов [1]. Избирательность реагентов существенно повышается при экстракции окрашенных соединений органическими растворителями [2]. И.М. Кутырёвым с сотрудниками разработана методика спектрофотометрического определения молибдена в экстракте с использованием фенилфлуорона [3]. Предлагаемая авторами экстракционная система триоктиламин (ТООА) – винная кислота – толуол имеет существенный недостаток, поскольку предполагает использование толуола в качестве растворителя [4]. В настоящей работе предложена простая и доступная расслаивающаяся система на основе антипирина (АП), сульфосалициловой кислоты (ССК) и воды, которая исключает применение токсичных растворителей [5, 6]. Расслаивание в системе АП – ССК – H₂O в значительной степени зависит от температуры, соотношения и концентрации органических компонентов и высаливателя, оптимальным является случай, когда концентрация АП превышает концентрацию ССК в два раза [7, 8]. Установлено, что экстракция макроколичеств молибдат-ионов из раствора в расслаивающейся системе АП – ССК – H₂O не превышает 92,1%, введение азотной кислоты до концентрации 0,025 моль/л увеличивает степень извлечения до 93,6%, а если оно сопровождается добавлением высаливателя (Na₂SO₄) до концентрации 1,0 моль/л, то извлечение становится количественным при однократной экстракции. (99,2%) [9]. Также система позволяет проводить избирательное извлечение молибдена, что особенно актуально, поскольку в некоторых

случаях устранить влияние таких элементов как Cr, Cu, Co не представляется возможным [10]. В статье [11] приведены условия количественного извлечения микроколичеств MoO₄²⁻ в органическую фазу: C_{АП} = 0,6 моль/л, C_{ССК} = 0,3 моль/л, C_{HNO₃} = 0,025 моль/л, C_{Na₂SO₄} = 1,0 моль/л, pH_{равн} = 1,52.

В развитие этих работ исследовано комплексобразование молибдат-ионов с органическими реагентами для разработки экстракционно-спектрофотометрического определения, основанного на прямом фотометрировании образующегося окрашенного комплекса.

Объекты и методы исследования

Экстракцию микроколичеств молибдат-ионов ($\leq 100,0$ мкг) в водной расслаивающейся системе АП – ССК – H₂O проводили в делительных воронках на 50 мл с притертыми пробками. Объем водной фазы был постоянным – 20,0 мл. В воронку помещали раствор молибдата аммония, приливали 2,0 моль/л растворы АП и ССК до достижения концентрации 0,6 и 0,3 моль/л соответственно, вносили высаливатель – сульфат натрия (1,0 моль/л) и дистиллированную воду до 20 мл. Для создания определенного значения pH среды (1,5–1,6) дополнительно вводили в воронки азотную кислоту до достижения концентрации 0,025 моль/л.

Влияние избытка реагента изучали в условиях количественного извлечения молибдат-ионов [11]. В воронки вводили переменное количество раствора реагента – фенилфлуорона (C_{исх}(R) = 2·10⁻³ моль/л) и молибдат-ионы до достижения концентрации C_{Мо} = 2,5·10⁻⁵ моль/л, создавая соотношения [Mo] : [R], равные 2 : 1; 1 : 1; 1 : 1,5; 1 : 2; 1 : 3. Доводили до 20 мл дистиллированной водой и выдерживали систему до полного расслоения. Оптическую плотность

экстрактов измеряли на фоне холостого опыта при длине волны $\lambda = 526$ нм.

Построение градуировочного графика. В делительные воронки вносили 10–60 мкг раствора молибдата аммония (0,001 моль/л), 0,5 мл $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора фенилфлуорона. Экстракцию проводили в оптимальных условиях. Оптическую плотность органической фазы (ОФ) измеряли на фоне холостого опыта при длине волны $\lambda = 526$ нм.

Изучение влияния мешающих ионов. Условия экстракционно-спектрофотометрического определения ионов Mo(VI) с фенилфлуороном (R) в модельных растворах: $C_{АП} = 0,60$ моль/л, $C_{ССК} = 0,30$ моль/л, $C(\text{HNO}_3) = 0,025$ моль/л, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1,0$ моль/л, $C_R = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 50,0 мкг Мо и аликвоты растворов предполагаемых мешающих ионов; объем системы доводили до 20 мл дистиллированной водой. После расслаивания измеряли оптическую плотность экстрактов на фоне холостого опыта.

Методика определения. В делительную воронку приливали 2,0 моль/л растворы АП и ССК до достижения концентрации 0,6 и 0,3 моль/л соответственно, анализируемый раствор, содержащий 10–60 мкг Мо, вводили 0,5 мл $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора фенилфлуорона, навеску сульфата натрия до концентрации 1,0 моль/л и дистиллированную воду до 20 мл. Для создания оптимального значения pH среды (1,5–1,6) в воронки также вводили азотную кислоту до концентрации 0,025 моль/л. Делительные воронки встряхивали на шейкере LOIPLS-220 (300 об/мин) в течение 5–7 мин и оставляли до полного расслоения и просветления фаз на 40 мин. После расслаивания органическую фазу переносили в кювету, и измеряли оптическую

плотность экстракта на фоне холостого опыта при длине волны 526 нм.

Результаты и их обсуждение

Анализ литературных данных показывает, что для молибдена характерно комплексообразование с триоксифлуоронами [12–15], пирокатехином и азопроизводными пирокатехина [16–18]. Пирогаллоловый красный (пирогаллолсульфоталеин), пирокатехиновый фиолетовый, ТАП (4-(2-тиазолилазо)пирокатехин), тирон (3,5-пирокатехиндисульфокислота динатриевая соль моногидрат), исключены на первом этапе исследования, поскольку контрастность комплексных соединений молибдена с данными реагентами на фоне самих реагентов очень низкая.

ФАП (4-(фенилазо)пирокатехин), BeТАП (4-(2-бензтиазолилазо)пирокатехин) и фенилфлуорон (9-фенил-2,3,7-триокси-6-флуорон) далее исследовали на пригодность в экстракционной системе. После расслаивания водная фаза была неокрашенная, а органическая фаза (ОФ) приобретала соответствующий цвет (табл. 1).

Были сняты спектры поглощения комплексных соединений на фоне раствора реагента. В случае ФАПа наблюдался батохромный сдвиг в 29 нм, а BeТАПа батохромный сдвиг составил 25 нм. Также отчетливо наблюдается перекрывание спектров данных органических реагентов с молибдат-ионами. Можно отметить, что наиболее подходящим органическим реагентом для определения молибдена(VI) является фенилфлуорон, так как его комплексообразование с молибдат-ионом сопровождается наиболее контрастной цветной реакцией и наблюдается батохромный сдвиг в 55 нм (рис. 1).

Скрининг органических реагентов для определения молибдат-ионов

| Фотометрический реагент | АП+ССК+MoO ₄ ²⁻ +R | АП+ССК+R |
|------------------------------|--|-------------------------------|
| ФАП БеТАП Фенилфлуорон | Оранжевая Винно-красная Красная | Желтая Оранжевая Желтая |

На полноту образования КС и светопоглощение фотометрируемого раствора влияют избыток реагента, скорость образования соединения и время. Количество фенилфлуорона, необходимое для полного связывания анализируемого молибдата, определено по максимальному выходу продукта реакции, т.е. по максимальному светопоглощению (рис. 2).

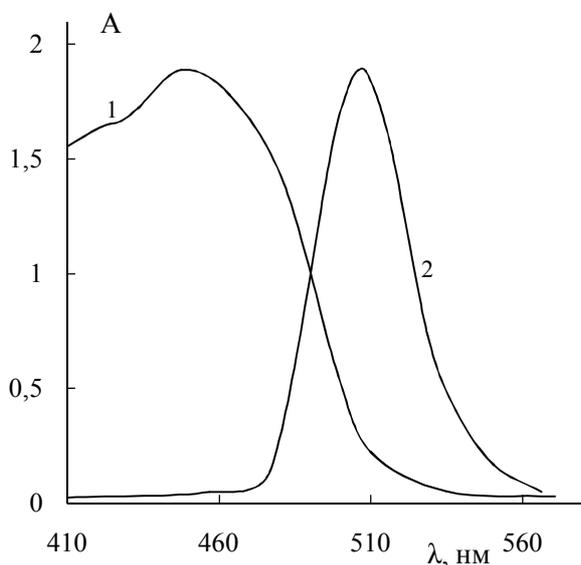


Рис. 1. Спектр поглощения растворов фенилфлуорона (1) и комплексного соединения в фазе (2): $C_{Mo} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_R = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $V = 20$ мл, $l = 0,3$ см, СФ-2000

Исходя из полученных данных, можно заметить, что образуется два участка плато, соответствующих комплексным соединениям двух составов соотношения металл : реагент. При соотношении 1 : 2 оптическая плотность КС существенно выше при одной и той же концентрации молибдат-ионов. Поэтому дальнейшее исследование проводилось при данном соотношении концентраций молибдат-ионов и фенилфлуорона.

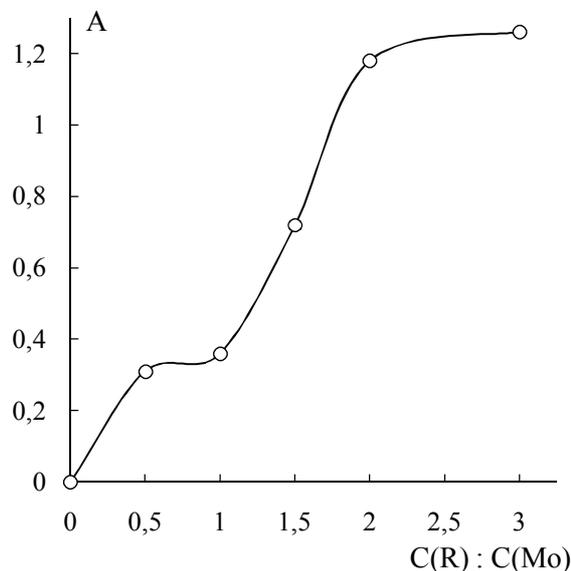


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от соотношения $C_R:C_{Mo}$: $C_{Mo} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $V = 20$ мл, $\lambda = 526$ нм, $l = 0,3$ см, СФ-2000

Для выяснения устойчивости величины светопоглощения фотометрируемого соединения измеряли оптическую плотность ОФ с комплексным соединением на фоне реагента через некоторые промежутки времени и фиксировали зависимость оптической плотности от времени. Для последующей работы выбран интервал времени, равный 20 мин, в течение которого максимальное значение A раствора сохраняется неизменным. Комплексообразование молибдат-ионов с фенилфлуороном устойчиво и меняется незначительно в течение 60 минут.

В выбранных оптимальных условиях построен градуировочный график в диапазоне концентраций молибдат-ионов 10–60 мкг/20 мл (рис. 3).

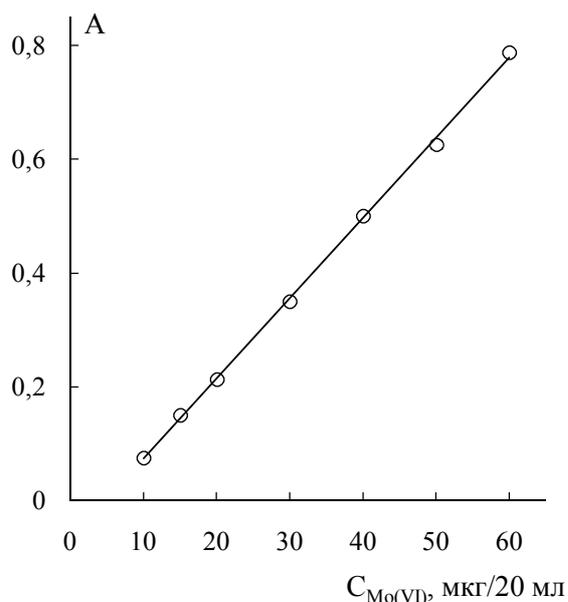


Рис. 3. Градуировочный график:

$C_R = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $V = 20$ мл, $\lambda = 526$ нм,
 $l = 0,3$ см, ЮНИКО-1201

По градуировочному графику устанавливали пределы выполнения закона Бугера–Ламберта–Бера и определяли кажущийся молярный коэффициент светопоглощения. Линейность графика наблюдается в диапазоне 10–60 мкг/20 мл, $\varepsilon = 9,2 \cdot 10^4$.

В исходных условиях изучено влияние мешающих ионов на прямое экстракционно-спектрофотометрическое определение молибдат-ионов. За критерий мешающего влияния принято отклонение оптической плотности на 5% от ее значения, измеренного при определении оптической плотности органической фазы с молибдатом, но без постороннего иона. Определению 50,0 мкг молибдена(VI) не мешают: 5000 – кратный мольный избыток Ni, Co, Cr, Mn, Cd, Zn, Pb; 500 – кратный мольный избыток Re; 1 – кратный мольный избыток In, WO_4^{2-} .

Заключение

Экстракционно-спектрофотометрический метод позволяет определять молибден(VI) в присутствии больших избытков элементов, которые часто встречаются с ним в природных объектах. Из приведенных данных можно сделать вывод, что максимальное мешающее влияние на определение молибдат-ионов оказывают ионы In^{3+} и вольфрамат-ионы, так как именно эти металлы взаимодействуют с фенолфлуороном и дают окрашенные комплексные соединения.

Список источников

1. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: Академия наук СССР, 1962. 301 с.
2. Чупахин М.С., Сухановская А.И., Красильщик В.З. Методы анализа чистых химических реактивов. М.: Химия, 1984. 280 с.
3. Кутырёв И.М., Нечепуренко Г.Н., Дедюлин А.А. Экстракционно-спектрофотометрический метод определения молибдена в сплавах // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2013. № 1 (170). С. 109–111.
4. Кутырёв И.М., Чернышева Г.М., Басаргин Н.Н., Чеботникова Ю.А. Одновременное экстракционно-фотометрическое определение Zr и Mo в многокомпонентных сплавах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66, № 9. С. 11–12.
5. Петров Б.И., Калиткин К.В., Наземцева К.А. Экстракционная система без органического растворителя вода – антипирин – сульфосалициловая кислота // Известия Алтайского государственного университета. 2013. № 3–2 (79). С. 198–208. [http://doi.org/10.14258/izvasu\(2013\)3.2-42](http://doi.org/10.14258/izvasu(2013)3.2-42).

6. Дёгтев М.И., Юминова А.А., Попова О.Н., Копылова М.Д. Расслаивающаяся система с антипирином и сульфосалициловой кислотой для экстракции ионов металлов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. № 1(13). С. 28–39.
7. Дёгтев М.И., Юминова А.А., Аминджанов А.А., Максимов А.С. Расслаивающиеся системы антипирина, сульфосалициловой кислоты, сульфата натрия и воды для извлечения макроколичеств ионов металлов // Доклады АН Республики Таджикистан. 2014. Т. 57, № 4. С. 315–320.
8. Юминова А.А., Дёгтев М.И. Расслаивающиеся системы на основе антипирина для извлечения макро- и микроколичеств ионов металлов. Пермь: ПГНИУ, 2020. 108 с.
9. Дёгтев М.И., Юминова А.А., Кузалбаева В.П. Экстракция макроколичеств молибдена (VI) в системах без органического растворителя // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9, № 4. С. 342–350.
10. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюниш Г. Комплексные соединения в аналитической химии: теория и практика применения. М.: Мир, 1975. 531 с.
11. Дёгтев М.И., Юминова А.А., Кузалбаева В.П., Контиев А.Д. Экстракция молибдат и вольфрамат-ионов в системе без органического растворителя // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2020. Т. 10, № 2. С. 150–158. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2020-2-150-158>.
12. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны М.: Наука, 1973. 182 с.
13. Назаренко В.А., Новоселова М.М., Чернобережный Ю.М. Взаимодействие молибдена (6+) с триоксифлуоронами в присутствии ПАВ // Журнал аналитической химии. 1980. Т. 35, № 12. С. 2331.
14. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высшая школа, 1976. 280 с.
15. Руденко Э.И., Петухова С.Л., Устьянцева К.А., Данилина Е.И. Равновесие в системе молибден (VI) – салицилфлуорон – КПАВ в сильноокислых средах // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия Химия. 2010. № 11 (187). С. 36–43.
16. Барбалат Ю.А., Иванов В.М., Поленова Т.В., Федорова Н.В. Сорбция комплекса пирокатехинового фиолетового с молибденом (VI) на анионите АВ-17хВ // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 1998. Т.39, № 3. С. 174–177.
17. Загрузин А.Н., Иванов В.М., Бусев А.И. Азопроизводные пирокатехина как реагенты на молибден // Журнал аналитической химии. 1978. Т.33, № 12. С. 2395–2401.
18. Ivanov V.M., Kochelaeva G.A. Pyrocatechol violet in new optical methods for determining molybdenum(VI) // Journal of Analytical Chemistry. 2003. Vol. 58. P. 31–37.

Информация об авторах

Виктория Павловна Кузалбаева, выпускник кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), vkuzalbaeva@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7154-0886>.

Александра Александровна Юминова, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), aleks3004@list.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0168-9885>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 9 января 2022 г.; одобрена 16 января 2022 г.; принята к публикации 20 января 2022 г.

References

1. Busev, A.I. (1976) *Analiticheskaya khimiya molibdena* [Analytical chemistry of molybdenum], Academy of Sciences of the USSR, Moscow (in Russ.).
2. Chupakhin, M.S., Sukhanovskaya, A.I. and Krasil'shchik, V.Z. (1984) *Metody analiza chistykh khimicheskikh reaktivov* [Analysis methods of pure chemical reagents], Khimiya, Moscow (in Russ.).
3. Kutyrev, I.M., Nechepurenko, G.N. and Dedyulin, A.A. (2013) Ekstraktsionno-spektrofotometricheskii metod opredeleniya molibdena v splavakh [Extraction-spectrophotometric method of determination of molybdenum in alloys], *Izvestiyav ysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Tekhnicheskkiye nauki.*, no 1 (170), pp. 109–111 (in Russ.).
4. Kutyrev, I.M., Chernysheva, G.N., Basargin, N.N. and Chebotnikova, Yu. A. (2000) “Extraction-photometric determination of zirconium and molybdenum in multicomponent alloys”, *Industrial Laboratory*, vol. 66, no. 9, pp. 575–576 (in Russ.).
5. Petrov, B.I., Kalitkin, K.V. and Nazemtseva, K.A. (2013) Ekstraktsionnaya sistema bez organicheskogo rastvoritel'yavoda – antipirin – sulfosalitsilovaya kislota [Extraction system without an organic solvent water – antipyrine – sulfosalicylic acid], *Izvestiya Altayskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, no. 3–2 (79), pp. 198–208 (in Russ.).
6. Degtev, M.I., Yuminova, A.A., Popova, O.N. and Kopylova, M.D. (2014) Rasslaivayushchaya sistema s antipirinom i sulfosalitsilovoy kislotoy dlya ekstraktsii ionov metallov [The exfoliating system with antipyrine and sulfosalicylic acid for the extraction of metal ions], *Bulletin of Perm University. Chemistry*, no. 1 (13), pp. 28–39 (in Russ.).
7. Degtev, M.I., Yuminova, A.A., Aminjanov, A.A. and Maksimov A.S. (2014) Rasslaivayushchiesya sistemy antipirina, sulfosalitsilovoy kisloty, sulfata-natriya i vody dlya izvlecheniya makrokolichestv ionov metallov [Exfoliating systems of antipyrine, sulfosalicylic acid, sodium sulfate and water for the extraction of macro-amounts of metal ions], *Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*, vol. 57, no. 4, pp. 315–320 (in Russ.).
8. Yuminova, A.A. and Degtev, M.I. (2020) *Rasslaivayushchiesya sistemy na osnove antipirina dlya izvlecheniya makro- i mikrokolichestv ionov metallov* [Antipyrin-based exfoliating systems for extraction of macro- and microquantities of metal ions], Perm University, Perm (in Russ.).
9. Degtev, M.I., Yuminova, A.A. and Kuzalbaeva V.P. (2019) “Extraction of molybdenum (VI) macroamounts in systems without organic solvent”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 9, no. 4, pp. 342–350 (in Russ.).
10. Umland, F., Jansen, A., Tirig, D. and Wunsch, G. (1975) *Complex compounds in analytical chemistry: theory and practice of application*, Mir, Moscow (in Russ.).

11. Degtev, M.I. Yuminova, A.A., Kuzalbaeva, V.P. and Kontiev, A.D. (2020) “Extraction of molybdate and tungstate ions in system without organic solvent”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 10, no. 2, pp. 150–158 (in Russ.).
12. Nazarenko, V.A. and Antonovich, V.P. (1973) *Trioksisfluorony* [Trioxylfluorones], Nauka, Moscow (in Russ.).
13. Nazarenko, V.A., Novoselova, M.M. and Chernoberezhny, Yu.M. (1980) Interaction of molybdenum (6+) with trioxyfluorones in the presence of surfactants, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 35, no. 12, pp. 2331–2338 (in Russ.).
14. Peshkova, V.M. and Gromova, M.I. (1976) *Metody absorbtionnoy spektroskopii v analiticheskoy khimii* [Absorption spectroscopy methods in analytical chemistry], Vysshaya Shkola, Moscow. (In Russ.).
15. Rudenko, E.I., Petukhova, S.L., Ustyantseva, K.A. and Danilina, E.I. (2010) Ravnovesie v sisteme molibden (VI) salitsilfluoron – KPAV v silnokislykh-sredakh [Equilibrium in the system molybdenum (VI) – salicylfluorone – CSAS in strongly acidic media], *Vestnik Yuzhno-Uralskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya Khimiya*, no. 11 (187), pp. 36–43 (in Russ.).
16. Barbalat, Yu.A., Ivanov, V.M., Polenova, T.V. and Fedorova, N.V. (1998) Sorption of the complex of pyrocatechol violet with molybdenum (VI) on anion exchanger AB-17xB, *Moscow University Chemistry Bulletin*, vol. 39, no. 3. pp. 174–177 (in Russ.).
17. Zagruzin, A.N., Ivanov, V.M. and Busev, A.I. (1978) Azo-proizvodnye pirokatekhina kak reagent na molibden [Azo-derivatives of pyrocatechol as reagents for molybdenum], *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 33, no. 12, pp. 2395–2401 (in Russ.).
18. Ivanov, V.M. and Kochelaeva, G.A. (2003) “Pyrocatechol violet in new optical methods for determining molybdenum(VI)”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 58, pp. 31–37 (in Russ.).

Information about the authors

Viktoriya P. Kuzalbayeva, Graduate, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990), vkuzalbaeva@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7154-0886>.

Aleksandra A. Yuminova, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990), aleks3004@list.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0168-9885>.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 09 January 2022; approved after reviewing 16 January 2022; accepted 20 January 2022

Научная статья

УДК 543.632.9+543.422.3-76

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-25-35>

Физико-химические свойства N-бензоил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина

Юлия Борисовна Ельчищева, Олеся Михайловна Созинова, Петр Тимофеевич Павлов
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Представлены результаты исследования физико-химических свойств N-бензоил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина (БНСГ). Исследована растворимость реагента в этаноле, 0,1 моль/л растворе KOH, толуоле, хлороформе, гексане методами спектрофотометрии и гравиметрии. На основании полученных результатов показано, что БНСГ может быть использован в процессах флотации и экстракции. Кислотно-основные равновесия в растворах реагента изучены спектрофотометрическим методом. Полученные значения констант кислотной диссоциации ($pK_{a1} 7,78 \pm 0,42$; $pK_{a2} 13,53 \pm 0,44$) доказывают, что БНСГ является слабой двухосновной кислотой. Изучена гидролитическая устойчивость реагента спектрофотометрическим методом. Результаты исследования показали, что растворы БНСГ достаточно устойчивы во времени в щелочных средах: степень гидролиза в течение двух часов составляет 8,10%. Сталагмометрическим методом определена поверхностная активность реагента. Установлено, что БНСГ является поверхностно-активным веществом.

Ключевые слова: ацилсульфонилгидразины; физико-химические свойства; органические лиганды; растворимость; ультрафиолетовая спектрометрия.

Для цитирования: Ельчищева Ю.Б., Созинова О.М., Павлов П.Т. Физико-химические свойства N-бензоил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2022. Т. 12, № 1. С. 25–35. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-25-35>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-25-35>

Physical and chemical properties of N-benzoyl-N'-(2-naphthylsulfonil) hydrazine

Yuliya B. Elchishcheva, Olesya M. Sozinova, Petr T. Pavlov
Perm State University, Perm, Russia

Abstract. In the current study, the physicochemical properties of N-benzoyl-N'-(2-naphthylsulfonil)hydrazine (BNSH) were measured by spectrophotometric and gravimetric methods. The solubility of this reagent was determined in ethanol, KOH (0.1 mol/L), toluene, chloroform, and hexane solutions. It was shown that BNSH can be used in the processes of flotation and extraction. Results of spectrophotometry confirmed that BNSH is a weak diacid due to obtained values of the acid dissociation constants ($pK_{a1} 7,78 \pm 0,42$; $pK_{a2} 13,53 \pm 0,44$). Also, it was established that BNSH solutions are sufficiently stable over time in alkaline media: the degree of hydrolysis.

Key words: acylsulfonylhydrazines; physico-chemical properties; organic ligands; solubility; ultraviolet spectrometry.

For citation: Elchishcheva, Yu.B., Sozinova, O.M. and Pavlov, P.T. (2022) “Physical and chemical properties of N-benzoyl-N'-(2-naphthylsulfonil) hydrazine”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 25–35. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-25-35>.

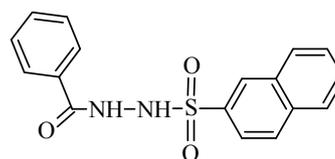
При поиске эффективных реагентов для концентрирования металлоионов большой интерес представляют хелатообразующие лиганды, способные образовывать малорастворимые комплексы [1]. С этой точки зрения заслуживают внимания ацилсульфонилгидразины (АСГ) – соединения, содержащие в своем составе гидразидную группу, способную к образованию прочных комплексных соединений с ионами цветных металлов, и сульфонильную. Сульфонильная группа обладает сильной электроакцепторной способностью и поэтому может активировать соседнюю аминогруппу, облегчая отрыв от нее протона, т.е. способна усиливать кислотные свойства соединения. Сочетание данных групп создает перспективу в области поиска новых реагентов для концентрирования ионов металлов.

Интерес к ацильным производным сульфогидразидов связан с широкой и многогранной сферой их применения: поверхностно-активные вещества, антиоксиданты, вулканизирующие агенты, основа источников питания в радиоэлектронной технике, фунгициды, медицинские препараты [2, 3].

В работах Чекановой Л.Г с сотрудниками исследованы физико-химические свойства *N*-ацил-*N'*-(*p*-толуолсульфонил)гидразинов общей формулой $RC(O)NHNHSO_2C_6H_4(CH_3)$, где $R = C_6H_{13}, C_4H_9CH(C_2H_5), C_{12}H_{25}$, ди(*n*-толуолсульфонил)гидразина $C_6H_4(CH_3)SO_2NHNHSO_2C_6H_4(CH_3)$. Изучены процессы комплексообразования АСГ с ионами $Cu(II)$, $Co(II)$ и $Ni(II)$ в аммиачных и щелочных растворах. Показана возможность использования реагентов в качестве собирателей для ионной флотации цветных металлов [4–6].

Флотационное извлечение пены зависит от гидрофобизирующей способности реагента. Хорошая гидрофобизация наблюдается у реагентов с объемными алкильными радикалами [7]. Утяжеление молекулы реагента за счет введения крупного гидрофобного радикала приводит к значительному расширению диапазона рН комплексообразования, количественному извлечению комплекса с ионами цветных металлов и повышению чувствительности аналитической реакции, но не уменьшает ее избирательности. Поэтому работы авторов [8, 9] были посвящены изучению физико-химических свойств и процессов комплексообразования *N*-(ацил,арил)-*N'*-(2-нафтилсульфонил)гидразинов общей формулой $RC(O)NHNHSO_2C_{10}H_7$, где $R = C_5H_{11}, C_4H_9CH(C_2H_5), C_{14}H_{29}$ и $C_6H_5(OH)$ с ионами цветных металлов в аммиачных средах. Изученные реагенты зарекомендовали себя как хорошие осадители и собиратели ионов цветных металлов.

Для дополнения нафтильного ряда *N*-ацил-*N'*-(2-нафтилсульфонил)гидразинов, а также для определения возможности применения реагента в процессах концентрирования ионов цветных металлов авторами изучены физико-химические и поверхностно-активные свойства *N*-бензоил-*N'*-(2-нафтилсульфонил)гидразина (далее БНСГ):



Объекты и методы исследования

Синтез реагента. *N*-бензоил-*N'*-(2-нафтилсульфонил)гидразин получали взаимодействием бензгидразида с 2-нафталинсульфохлоридом в среде пиридина [10]:



Строение реагента подтверждены данными ИК-, ЯМР ^1H - спектроскопии и элементного анализа.

Реактивы и приборы. В работе использовали стандартный $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л этанольный раствор БНСГ, точную концентрацию которого устанавливали кондуктометрическим титрованием 0,1 моль/л раствором КОН [11]; растворы гидроксида калия (моль/л: 1,0; 0,1; 0,01); раствор хлористоводородной кислоты (2,0 моль/л); растворители: этиловый спирт, гексан, толуол, хлороформ.

Для проведения спектрофотометрических исследований (определение растворимости БНСГ в 0,1 моль/л КОН; изучение гидролитической устойчивости реагента в 0,1 моль/л КОН; исследование кислотно-основных равновесий) применяли спектрофотометр СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Санкт-Петербург). Значения рН растворов реагента измеряли на рН-метре АНИОН 4100 (Инфраспек-Аналит, Новосибирск) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Для определения точной концентрации БНСГ выполняли кондуктометрическое титрование на кондуктометре SEVEN-MULTIS70-K (MettlerToledo, Швейцария). Растворимость БНСГ в толуоле, гексане и хлороформе определяли гравиметрическим методом, используя сушильный шкаф LOIP LF 60/350-VS1 и аналитические весы фирмы ASCULAB (США). Ацилсульфонилгидразины практически нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в этиловом спирте, поэтому поверхностное натяжение на границе раствор

БНСГ – воздух измеряли последовательным разбавлением спиртовых растворов реагента сталагмометрическим методом [12]. Предварительно определяли поверхностное натяжение водно-спиртовых растворов без реагента.

Результаты и обсуждения

Определение растворимости БНСГ. Для оценки практического использования реагента в процессах концентрирования металлов необходимо изучить его растворимость в традиционно используемых растворителях. 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 обусловлен выбор растворителей для БНСГ.

Растворимость реагента в 0,1 моль/л растворе КОН определяли спектрофотометрическим методом [13]. С целью определения максимума поглощения был зарегистрирован спектр раствора БНСГ в 0,1 моль/л КОН на фоне холодного опыта (рис. 1).

Из полученных данных следует, что максимум поглощения раствора БНСГ в 0,1 моль/л КОН находится при $\lambda = 218$ нм. При оптимальной длине волны построен градуировочный график для определения концентрации БНСГ (рис. 2). Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется в интервале от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Молярный коэффициент поглощения составляет $1,02 \cdot 10^5$ см²/моль.

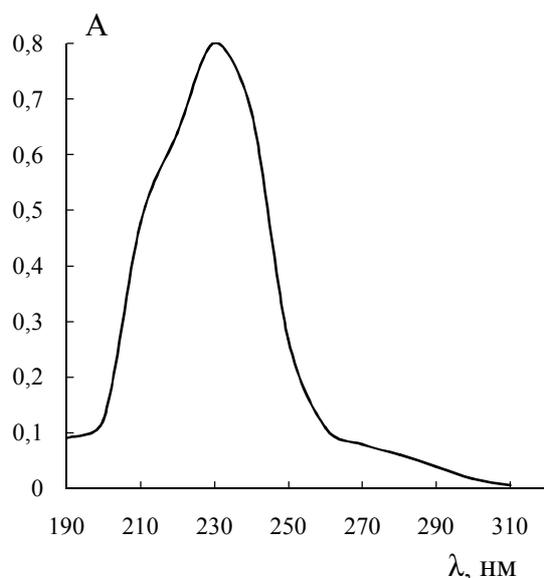


Рис.1. Спектр поглощения раствора БНСГ в 0,1 моль/л КОН:
 $C_{\text{БНСГ}} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $l = 1,0$ см

По градуировочному графику определяли растворимость БНСГ в 0,1 моль/л растворе КОН. Для этого насыщали 0,1 моль/л раствор КОН реагентом при $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ в термостате в течение 24 ч. Полученные растворы фильтровали через фильтр с синей лентой и после разбавления 0,1 моль/л раствором КОН фотометрировали в оптимальных условиях ($\lambda = 218\text{ нм}$ и $l = 1,0$ см).

Растворимость реагента в этиловом спирте, хлороформе, гексане и толуоле определена гравиметрическим методом. Для этого растворитель (5,0 мл) насыщали БНСГ, термостатировали при комнатной температуре $(20 \pm 0,5^\circ\text{C})$ в течение 24 часов. Далее после фильтрования отбирали аликвоту раствора реагента (1,0 мл),

упаривали в сушильном шкафу в стеклянных бюксах при температуре $100\text{--}105^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Растворимость S (г/л) рассчитывали по формуле

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

где m_1 – масса пустого бюкса, г; m_2 – масса бюкса с веществом, г.

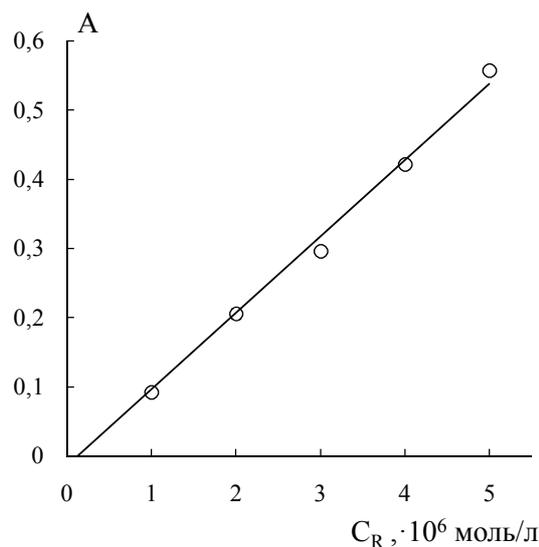


Рис.2. Градуировочный график для определения растворимости БНСГ в 0,1 моль/л КОН: $\lambda = 218\text{ нм}$, $l = 1,0$ см
 $(A = 0,114C_R - 0,029, R^2 = 0,995)$

Данные о растворимости реагента при 20°C приведены в табл.1. Из полученных результатов экспериментов следует, что БНСГ плохо растворяется в гексане, умеренно растворим в толуоле и в 0,1 моль/л растворе КОН, хорошо растворим в хлороформе и этиловом спирте. Поэтому перспективно использовать БНСГ в процессах экстракции и флотации.

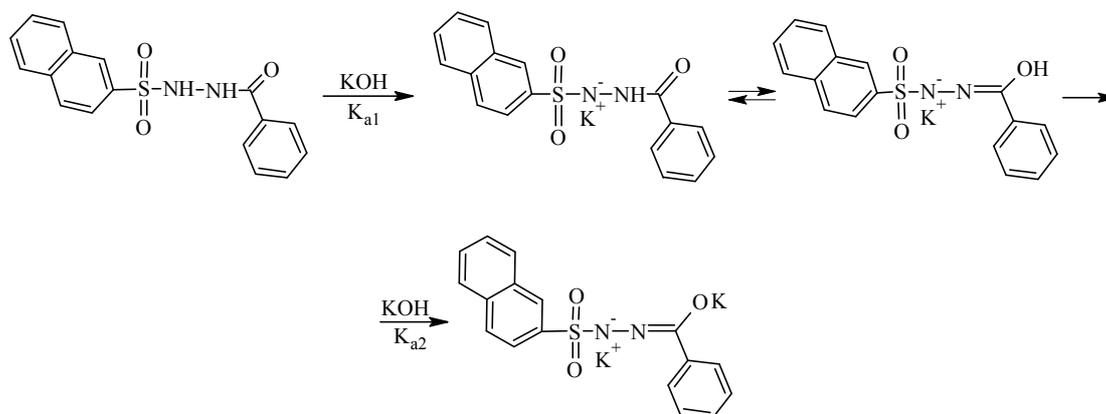
Таблица 1

Растворимость БНСГ в некоторых средах при 20°C , моль /л (г/л)

| | | | | |
|---------------------------------------|---|---------------------------------------|--|--|
| Этанол $1,53 \cdot 10^{-2}$ (5,00) | 0,1 моль/л КОН $5,82 \cdot 10^{-3}$ (1,90) | Толуол $5,20 \cdot 10^{-3}$ (1,70) | Хлороформ $1,07 \cdot 10^{-2}$ (3,50) | Гексан $1,20 \cdot 10^{-3}$ (0,400) |
|---------------------------------------|---|---------------------------------------|--|--|

Кислотно-основные свойства БНСГ. Изучение протолитических равновесий в растворах реагента важно не только для понимания распределения различных форм в зависимости от кислотности среды, но также способствует прогнозированию области рН существования комплексных соединений.

Для определения констант диссоциации БНСГ использовали спектрофотометрический метод [14]. Для определения оптимальной



Для расчета значений pK_{a1} и pK_{a2} исследуемого реагента была изучена зависимость оптической плотности растворов от значений рН среды при $\lambda = 225$ нм. Для растворов БНСГ на кривой $A \sim f(\text{pH})$ наблюдали два перегиба: первый – в области $\text{pH} = 7,0\text{--}8,2$, соответствующий диссоциации реагента по I ступени, а второй – при $\text{pH} = 12,8\text{--}13,8$, соответствующий диссоциации по II ступени (рис.4).

Полученные значения pK_{a1} и pK_{a2} были обработаны методом математической статистики и соответственно составили $7,78 \pm 0,42$ и $13,53 \pm 0,44$. Из полученных значений pK видно, что исследуемый реагент – слабая двухосновная кислота, диссоциирующая по двум ступеням в зависимости от рН раствора. Процесс диссоциации реагента в щелочных средах первоначально сопровождается отщеплением протона от сульфонамидной группы вследствие

длины волны были проанализированы спектры поглощения растворов реагента в зависимости от рН раствора. Из спектров поглощения растворов БНСГ (рис.3) следует, что по характеру УФ-спектры ($\lambda = 190\text{--}250$ нм) различных форм реагента имеют разное поглощение.

Это подтверждает наличие в растворах реагента (H_2L) кислотно-основных равновесий, представленных в общем виде схемой:

большей электроотрицательности последней по сравнению с карбонильной группой.

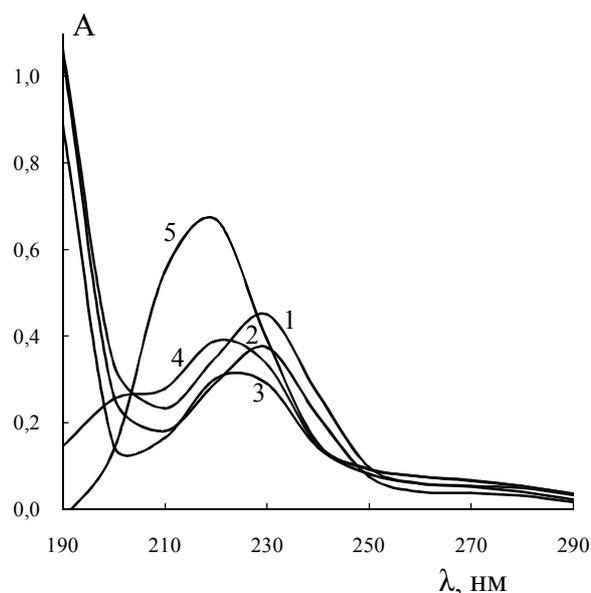


Рис. 3. Спектры поглощения растворов БНСГ в воде в зависимости от рН:
1 – 3,9; 2 – 6,8; 3 – 9,0; 4 – 11,9; 5 – 13,2
($C_{\text{БНСГ}} = 6,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, р-ры KOH, $l = 1,0$ см)

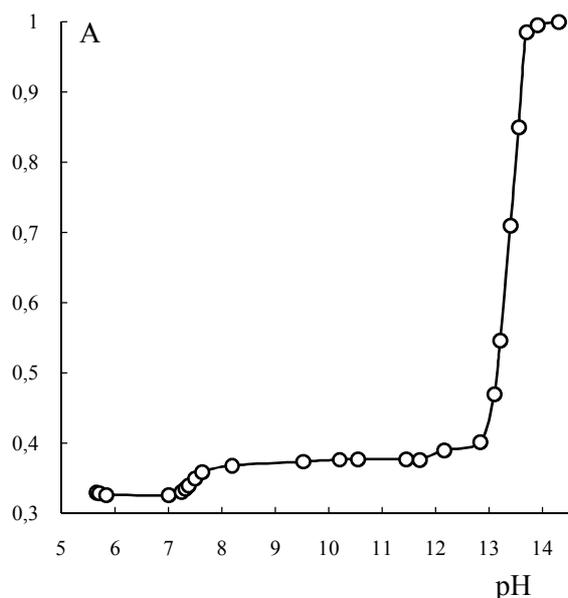


Рис. 4. Определение констант кислотной диссоциации БНСГ:

$$C_{\text{БНСГ}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \lambda = 225 \text{ нм}; l = 1,0 \text{ см}$$

Можно предположить, что комплексы исследуемого реагента с ионами цветных металлов должны существовать в щелочных и аммиачных средах. Поэтому актуальным является изучение устойчивости БНСГ в растворе КОН.

Определение устойчивости БНСГ к гидролизу в щелочных средах. Для проведения флотации важным условием является достаточная устойчивость реагента. Устойчивость БНСГ в щелочных растворах определяли спектрофотометрическим методом [15]. Щелочной

раствор БНСГ с концентрацией $4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л (по 0,1 моль/л КОН) готовили последовательным разбавлением спиртового раствора реагента ($1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Полученный раствор термостатировали при $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Убыль концентрации БНСГ определяли через 15, 30, 45, 60, 90 и 120 мин. После охлаждения растворы реагента фотометрировали на фоне холостого опыта при оптимальной длине волны $\lambda = 218$ нм и $l = 1,0$ см. В течение двух часов качественный состав исследуемого раствора БНСГ был постоянен, так как спектр поглощения раствора реагента оставался без изменений. Расчет степени гидролиза БНСГ проводили по формуле

$$\alpha, \% = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \cdot 100,$$

где A_0 – оптическая плотность раствора БНСГ в начальный момент времени; A_i – оптическая плотность раствора БНСГ после термостатирования.

Зависимость степени гидролиза раствора реагента в 0,1 моль/л КОН при $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ представлена в табл. 2. Полученные результаты свидетельствуют о достаточной устойчивости БНСГ в подобных средах.

Таблица 2

Степень гидролиза (α) БНСГ в 0,1 моль/л КОН во времени ($C_{\text{БНСГ}} = 4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $t = 20 \pm 0,5^\circ\text{C}$)

| t, мин | 15 | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| $\alpha, \%$ | 2,40 | 3,59 | 4,90 | 5,44 | 7,17 | 8,10 |

Поверхностно-активные свойства БНСГ. Одной из характеристик флотореагента является способность понижать поверхностное натяжение на границе жидкость–газ. Адсорбцию БНСГ на границе раздела водно-спиртового раствор–воздух изучали с помощью сталагмомет-

рического метода [16]. Исследуемое соединение ограничено растворимо в воде, поэтому поверхностное натяжение на границе раствор БНСГ–воздух измеряли последовательным разбавлением спиртового раствора реагента 0,1 моль/л раствором КОН. Введение реагента в

интервале концентраций от $1,96 \cdot 10^{-5}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л значительно повлияло на значения поверхностного натяжения по сравнению с фоновым раствором. Из полученных данных можно сделать вывод, что изучаемый реагент снижает поверхностное натяжение на границе спиртово-щелочной раствор–воздух более чем в два раза, поэтому его можно отнести к ПАВ.

На рис. 5 приведена изотерма поверхностного натяжения N-бензоил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина. Падающая ветвь кривой отражает процесс постепенного заполнения поверхностного слоя молекулами ПАВ, при этом адсорбция достигает предельного значения, а дальнейшее введение ПАВ приводит к образованию мицелл в объеме раствора и менее значительно сказывается на величине поверхностного натяжения раствора.

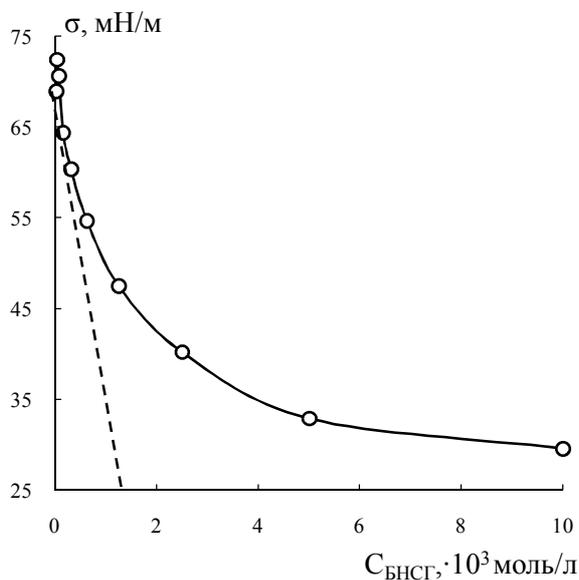


Рис.5. Изотерма поверхностного натяжения на границе спиртово-щелочной раствор БНСГ–воздух

Значение тангенса угла наклона прямой, касательной к изотерме поверхностного натяжения растворов БНСГ в области малых концентраций соответствует значению поверхностной

активности реагента. Расчет производили по формуле

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

Согласно проведенным расчетам, поверхностная активность N-бензоил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина составила $0,020 \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Полученное значение согласуется с литературными данными по поверхностной активности анионоактивных ПАВ ($0,02\text{--}0,05 \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$). Из этого следует, что реагент способен проявлять поверхностную активность в спиртово-щелочном растворе.

Кинетическая устойчивость пен БНСГ.

При проведении флотации большую роль играет характер и свойства образующихся пен. Малоустойчивые (хрупкие) пены, также, как и слишком устойчивые, не являются оптимальными для флотационного процесса. Образующиеся пены должны обеспечивать вторичное (дополнительное) концентрирование флотуемого минерального сырья. Недостаточно устойчивые пены уменьшают эффективность извлечения по причине недостаточного выноса образующегося сублата, а чрезмерно стабильные минерализованные пены затрудняют дальнейший технологический процесс с извлекаемым коллигеном в виде пенного продукта, например, дальнейшие операции дополнительной (перечистой) флотации. Ввиду этого представляет интерес изучение устойчивости образующихся пен и изменение их объема во времени.

Несмотря на то, что флотационные пены, содержащие воздух, частицы сублата и воду, являются трехфазными, методически представляется более верным изучение первоначально двухфазных пен. Поэтому актуально провести

изучение устойчивости пенообразования в водных растворах БНСГ [17]. В цилиндр объемом 50 мл с притертой пробкой наливают 25 мл раствора реагента и встряхивают в течение 60 с. После прекращения встряхивания отмечают объем образовавшейся пены. Далее отмечают изменения объема пены во времени. Аналогич-

ные опыты проводят с растворами БНСГ, разбавленными в 2, 4, 8, 16 раз и т.д. (до тех концентраций, пока реагент устойчивой пены давать не будет – получающаяся пена мгновенно разрушается). После проведения эксперимента делают вывод об устойчивости пены. Результаты исследования отображены в табл. 3.

Таблица 3

Изменение устойчивости объема пены (V, мл) от концентрации БНСГ во времени

| С _{БНСГ} , моль/л | τ, с | | | | | | |
|----------------------------|------|----|----|----|----|----|----|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 60 | 90 |
| 2,50·10 ⁻³ | 3 | - | - | - | - | - | - |
| 1,25·10 ⁻³ | 15 | 7 | 4 | 3 | 3 | 2 | 1 |
| 6,25·10 ⁻⁴ | 15 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 |
| 3,13·10 ⁻⁴ | 10 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | - |
| 1,56·10 ⁻⁴ | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | - | - |
| 7,81·10 ⁻⁵ | 4 | 3 | 2 | 1 | - | - | - |
| 3,91·10 ⁻⁵ | 3 | 2 | 1 | - | - | - | - |

Полученные значения исследований показали, что при концентрации реагента (С_{БНСГ} = 5,0·10⁻³ моль/л) происходит быстрое разрушение пены, но при уменьшении концентрации образуются умеренно устойчивые пены, поэтому при проведении ионной флотации, возможно, потребуется введение дополнительного пенообразователя.

Заключение

1. Результаты исследования растворимости БНСГ показали, что реагент перспективно использовать в процессах экстракции и флотации.

2. Исследованы кислотно-основные равновесия реагента. Доказано, что БНСГ является слабой двухосновной кислотой. Полученные значения рK_{а1} и рK_{а2} составили 7,78 ± 0,42 и 13,53 ± 0,44 соответственно. Можно предположить, что комплексообразование БНСГ с ионами цветных металлов должно существовать в щелочных и аммиачных средах.

3. Спектрофотометрическое исследование гидролитической устойчивости показало, что реагент достаточно устойчив в щелочных средах.

4. Результаты исследований поверхностно-активных свойств показали, что изучаемый реагент снижает поверхностное натяжение на границе стандартный раствор–воздух более чем в два раза, поэтому БНСГ можно отнести к ПАВ. Согласно проведенным расчетам, поверхностная активность реагента составила 0,020Н·м²/моль, поэтому БНСГ проявляет поверхностную активность в водно-щелочных растворах.

5. Полученные результаты исследований стабильности пенообразования показали, что БНСГ образует умеренно устойчивые пены, поэтому при проведении флотации потребуется введение дополнительного пенообразователя.

Список источников

1. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Чернова Г.В. Реагенты для ионной флотации цветных металлов // Цветные металлы. 2005. № 7. С. 34–41.
2. Marques. S.M., Abate C.C., Chaves S., Marques F., Santos I., Nuti E., Rossello A., Santos M.A. New bifunctional metalloproteinase inhibitors: an integrated approach towards biological improvements and cancer therapy // Journal of Inorganic Biochemistry. 2013. Vol. 127. P. 188–202. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.03.003>.
3. Shyam K., Penketh P.G., Divo A.A., Loomis R.H., Rose W.C., Sartorelli A.C. Synthesis and evaluation of 1-acyl-1,2-bis(methylsulfonyl)-2-(2-chloroethyl)hydrazines as antineoplastic agents // Journal of Medicinal Chemistry. 1993. Vol. 36, № 23. P. 3496–3502. <https://doi.org/10.1021/jm00075a002>.
4. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Воронкова О.А., Байгачева Е.В., Алехина Ю.В. Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов с N-ацил-N'-(*n*-толуол-сульфонил)гидразинами // Химическая технология. 2011. Т. 12, № 12. С. 754–759.
5. Воронкова О.А., Чеканова Л.Г., Щербань М.Г., Радушев А.В., Павлов П.Т., Чернова Г.В. Комплексообразование и флотация ионов цветных металлов из щелочных растворов с N-ацил-N'-(*n*-толуолсульфонил)гидразинами // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, №12. С. 2005–2010.
6. Чеканова Л.Г., Воронкова О.А., Радушев А.В., Павлов П.Т., Байгачева Е.В. Комплексообразование N-ацил-N'-(*n*-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>.
7. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотация. М.: Недра, 1973. С. 384.
8. Ельчищева Ю.Б., Сунгатуллина Л.Р., Армянинова Е.Д., Шахторин Н.А., Павлов П.Т., Максимов А.С. Физико-химические и комплексообразующие свойства N-ацил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразинов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7, № 2. С. 194–208.
9. Ельчищева Ю.Б., Максимов А.С., Андрова А.В., Дробинина В.Р., N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразин – как реагент для осаждения ионов цветных металлов из аммиачных растворов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2018. Т. 8, № 2. С. 131-144. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2018-2-131-144>.
10. Веретенникова О.В. Арилсульфогидразиды дизамещенных гликолевых кислот и их производные: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1984. 138 с.
11. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю., Сазонова Е.А. Определение гидразидов и 1,2-диацилгидразинов алифатических карбоновых кислот кондуктометрическим титрованием // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, №5. С. 496–499.
12. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2004. 240 с.
13. Булатов М. И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. М.: Химия, 1986. 431с.

14. Бернштейн. И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 116 с.
15. Ельчищева Ю.Б. Равновесия при комплексообразовании 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2008. 113 с.
16. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1979. 376 с.
17. Елесина В.В., Балабанова С.С., Верецагин А.Л. Получение и изучение устойчивости пен. Бийск: БТИ АлтГТУ, 2018. 17 с.

Информация об авторах

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

Олеся Михайловна Созинова, студент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), olesasozinova61@gmail.com.

Петр Тимофеевич Павлов, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), pavlovpt@mail.ru.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 7 февраля 2022 г.; одобрена 12 февраля 2022 г.; принята к публикации 21 февраля 2022 г.

References

1. Radushev, A.V., Chekanova, L.G. and Chernova, G.V. (2005) "Reagents for ion flotation of non-ferrous metals", *Non-ferrous metals*, no. 7, pp. 34–41 (in Russ.).
2. Marques, S.M., Abate, C.C., Chaves, S., Marques, F., Santos, I., Nuti, E., Rossello, A. and Santos, M.A. (2013) "New bifunctional metalloproteinase inhibitors: an integrated approach towards biological improvements and cancer therapy", *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 127, pp. 188–202.
3. Shyam, K., Penketh, P.G., Divo, A.A., Loomis, R.H., Rose, W.C. and Sartorelli, A.C. (1993) "Synthesis and evaluation of 1-acyl-1,2-bis(methylsulfonyl)-2-(2-chloroethyl)hydrazines as antineoplastic agents", *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 36, no. 23, pp. 3496–3502.
4. Chekanova, L.G., Radushev, A.V., Voronkova, O.A., Baigacheva, E.V. and Alekhina, Yu.V. (2011) "Extraction of non-ferrous metal ions from ammonia solutions with N-acyl-N'-(p-toluenesulfonyl)hydrazines", *Chemical Technology*, vol. 12, no. 12, pp. 754–759 (in Russ.).
5. Voronkova, O.A., Chekanova, L.G., Shcherban, M.G., Radushev, A.V., Pavlov, P.T. and Chernova, G.V. (2012) "Complex formation and flotation of non-ferrous metal ions from alkaline solutions with N-acyl-N'-(p-toluenesulfonyl)-hydrazines", *Journal of Applied Chemistry*, vol. 85, no. 12, pp. 2005–2010 (in Russ.).

6. 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”, *Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 112–116 (in Russ.).
7. Glembotskiy, V.A., Klassen, V.I. (1973), *Flotachiya* [Flotation], Moscow, Nedra (in Russ.).
8. Elchishcheva, Yu.B., Sungatullina, L.R., Armyaninova, E.D., Shakhtorin, N.A., Pavlov, P.T. and Maksimov, A.S. (2017) “Physicochemical and complexing properties of N-acyl-N'-(2-naphthylsulfonyl)hydrazines”, *Bulletin of the Perm University. Chemistry*, vol. 7, no. 2, pp. 194–208 (in Russ.).
9. Elchishcheva, Yu.B., Maksimov, A.S., Androva, A.V. and Drobinina, V.R. (2018) “N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(2-naphthylsulfonyl)hydrazine as a reagent for the precipitation of non-ferrous metal ions from ammonia solutions”, *Bulletin of the Perm University. Chemistry*, vol. 8, no. 2, pp. 131–144 (in Russ.).
10. Veretennikova, O.V. (1984) Arylsulfohydrazides of disubstituted glycolic acids and their derivatives. Ph. D. dissertation, Perm, Russia.
11. Radushev, A.V., Chekanova, L.G., Gusev, V.Yu. and Sazonova, E.A. (2000), “Determination of hydrazides and 1,2-diacylhydrazines of aliphatic carboxylic acids by conductometric titration”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 55, no. 5, pp. 496–499 (in Russ.).
12. Lange, K.R. (2004) *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva: sintez, svoystva, analiz, primeneniye* [Surfactants: synthesis, properties, analysis, application], Saint-Petersburg, Professiya (in Russ.).
13. Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P. (1986) *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance on photometric methods of analysis], Moscow, Khimiya (in Russ.).
14. Bernstein, I. Ya., Kaminsky, Yu. L. (1986), *Spektrofotometricheskii analiz v organicheskoy khimii* [Spectrophotometric analysis in organic chemistry], Leningrad, Khimiya (in Russ.).
15. Yelchischeva, Yu.B. (2008) Equilibrium in the complexation of 1,2-diacylhydrazines with non-ferrous metal ions, Ph.D. dissertation, Perm, Russia.
16. Abramzon, A.A., Bocharov, V.V., Gaevoy, G.M. (1979), *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva* [Surfactants], Leningrd, Khimiya (in Russ.).
17. Elesina, V.V., Balabanova, S.S., Vereshchagin, A.L. (2018), *Polucheniye i izucheniye ustoychivosti pen* [Obtaining and studying the stability of foams], Biysk, Altay State Technical University (in Russ.).

Information about the authors

Yulia B. Elchischeva, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990), analtik1973@mail.ru.

Olesya M. Sozinva, Student, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990), olesasozinova61@gmail.com

Petr T. Pavlov, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990), pavlovpt@mail.ru

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 07 February 2022; approved after reviewing 12February 2022; accepted 21February 2022

Научная статья

УДК 543.42+035.2

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-36-44>

Флотационное извлечение серебра из остатка выщелачивания медных огарков

Лариса Геннадьевна Чеканова, Светлана Александровна Заболотных, Вера Николаевна Ваулина

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

Аннотация. Рассмотрена возможность использования гидразид 2-этилгексановой кислоты («Гидразекс 18и») в качестве собирателя при извлечении серебра из остатков выщелачивания медных огарков. Изучено влияние pH пульпы, концентрации реагента и предварительной обработки остатка серной кислотой на показатели флотации. Показано улучшение характеристик флотации серебра (качества концентрата и степени извлечения) с «Гидразекс 18и» по сравнению с бутилксантогенатом натрия. Установлена принципиальная возможность обогащения бедных по серебру продуктов в кислых и щелочных средах с помощью предложенного реагента.

Ключевые слова: флотация; серебро; гидразид 2-этилгексановой кислоты

Для цитирования: Чеканова Л.Г., Заболотных С.А., Ваулина В.Н. Флотационное извлечение серебра из остатка выщелачивания медных огарков // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2022. Т. 12, № 1. С. 36–44. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-36-44>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-36-44>

Flotation of silver from the leaching residues of copper cinders

Larisa G. Chekanova, Svetlana A. Zabolotnykh, Vera N. Vaulina

Institute of Technical Chemistry UB RAS (branch of PFRC UB RAS), Perm, Russia

Abstract. The possibility of using 2-ethylhexanoic acid hydrazide (Hydrasex 18i) as a collector in the silver recovery from the leaching residues of copper cinders has been considered. The effect of pulp pH, reagent concentration and pretreatment of residue with sulfuric acid on flotation performance has been studied. An improvement in silver flotation characteristics (concentrate quality and recovery) with Hydrasex 18i compared to sodium butyl xanthate has been shown. The principal possibility of enrichment of silver-poor products in acidic and alkaline media with the help of the proposed reagent has been established.

Key words: flotation, silver, 2-ethylhexanoic acid hydrazide

For citation: Chekanova, L.G., Zabolotnykh, S.A. and Vaulina, V.N. (2022) “Flotation of silver from the leaching residues of copper cinders”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 36–44. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-36-44>.



Серебро часто является сопутствующим металлом во многих полиметаллических (медно-никелевых, цинковых, свинцовых, урановых) рудах. В отличие от золота и металлов платиновой группы при переработке, например, медно-никелевых руд, значительная часть серебра подвергается рассеиванию по различным оборотным продуктам. К примеру, при пирометаллургической переработке серебро способно в значительной степени переходить в газовую фазу и концентрироваться на продуктах газоочистки или безвозвратно теряться [1]. Помимо этого, концентрирование серебра происходит также в нерастворимом остатке при сернокислотном выщелачивании огарков медного концентрата. Полученные продукты газоочистки и остатки выщелачивания направляют на пирометаллургическую переработку, что приводит к дополнительным потерям серебра. Для получения концентратов благородных металлов из остатков выщелачивания были опробованы методы гидро- и пирометаллургического рафинирования и ряд обогатительных способов [2–6]. Одним из методов, позволяющих не только снизить потери серебра, но и получить обогащенные им продукты, является флотация.

Возможность обогащения серебра методом флотации изучена в широком перечне работ. В качестве собирателя чаще всего применяется бутиловый ксантогенат калия (БКК) [7]. Для улучшения процесса возможно введение в пульпу дополнительных реагентов-вспенивателей (флотомасло Т-80 [8], Т-66 [9], оксипропилированные соединения [10]) или применение новых собирателей, например реагента DSP017 (смесь изобутилового дитиофосфата и тионокарбамата) [11] или дибутилдитиофосфата натрия (БТФ) [10].

В работе [12] представлены исследования флотации с бутиловым ксантогенатом калия (БКК) на богатом по серебру промпродукте (порядка 0,2 %) – остатке выщелачивания медных огарков, который образуются на комбинате «Североникель» («Кольская ГМК») по новой технологии получения меди. Установлено, что серебро лучше всего удается сконцентрировать флотацией после предварительной обработки остатка серной кислотой. Однако проведение флотации в таких условиях сопровождается очень большим расходом ксантогената из-за его разложения с выделением сероуглерода, что вызывает необходимость поиска более устойчивых и эффективных флотореагентов. В качестве альтернативы ксантогенату нами предложен гидразид 2-этилгексановой кислоты («Гидразекс18и») [13–15], имеющий умеренную устойчивость к гидролизу в кислой среде [16]. Ранее спектрофотометрическим методом были изучены процессы взаимодействия гидразида неопентановой кислоты с ионами серебра (I) в солянокислых средах [17]. Было установлено образование в растворах комплексов $[Ag(I)] : [реагент] = 1 : 1$. Полученные результаты позволили сделать вывод о возможности применения гидразидов карбоновых кислот в процессах флотационного извлечения серебра.

Экспериментальная часть

Испытания собирателя «Гидразекс 18и» проводили на технологической пробе остатка выщелачивания медных огарков (промпродукт Кольской ГМК), содержащего 0,079 % серебра [8] по следующей методике. Навеску остатка выщелачивания массой $30 \pm 0,1$ г переносили в камеру флотомашины 189ФЛ «Механобр» (объем камеры 0,3 л; скорость вращения импеллера – 3000 об/мин). Флотацию проводили с

использованием дистиллированной воды с рН ~ 6,2, $t = 22 \pm 2$ °С, Т/Ж = 100 г/л. Устанавливали нужное значение рН добавлением серной кислоты (100 г/л) или соды (10%), затем подавали 1%-ный водный раствор собирателя, проводили кондиционирование (1 мин), а затем флотацию (3 мин). Концентраты и камерный продукт («хвосты») обезвоживали, сушили, взвешивали и готовили для анализа. Результаты опытов, с применением «Гидразекс 18и» сравнивали с базовыми опытами с использованием бутилового ксантогената калия (БКК) производства АО «Волжский Оргсинтез» (содержание основного вещества – не менее 90 %).

Для проведения химического анализа продукты флотационных опытов сушили, взвешивали, перемешивали, истирали. Навески продукта, отобранные методом квартования, массой 0,3000–0,5000 г (для пенных) и 0,9000–1,0000 г (для камерных продуктов), помещали в конические колбы объемом 100 мл, добавляли 10 мл концентрированной HNO_3 , проводили разложение при нагревании на плитке до испарения кислоты. После охлаждения добавляли 50 мл 1 моль/л раствора HNO_3 и количественно переносили в мерную колбу емкостью 100 мл, фильтруя взвесь через фильтр «синяя лента», и многократно промывали оставшийся на фильтре осадок водой. Содержание серебра в растворе определяли методом атомной абсорбции на спектрометре iCE 3500 (Thermo Scientific, США; программное обеспечение SOLAAR Data Station) с пламенной атомизацией (ацетилен–воздух). По данным химического анализа продуктов флотации рассчитывали технологические показатели извлечения серебра по формулам:

- содержание металла в концентрате и камерном продукте (M , %)

$$M = \frac{A_i \cdot 0,1}{1000 \cdot m_n} \cdot 100\%,$$

где A_i – содержание серебра в образце, мг/л; 0,1 – объем колбы, л;
 m_n – навеска образца для анализа, г;

- степень извлечения (E , %)

$$E = \frac{M \cdot m_{\text{прод}}}{m_{\text{Ag}}},$$

где $m_{\text{прод}}$ – масса анализируемого продукта флотации (концентрата или хвостов), г;

m_{Ag} – суммарная масса серебра в концентрате и камерном продукте, г.

Обсуждение результатов

Результаты флотационных опытов представлены в таблице. Установлено, что при стандартном режиме флотации исходного остатка выщелачивания степень извлечения серебра (собиратель – БКК) (№ 1) составила 39,8% при его содержании в концентрате 0,620%, в «хвостах» – 0,047%. В условиях стандартного режима (№ 3) применение собирателя «Гидразекс 18и» значительно улучшает показатели флотации: извлечение Ag составляет 52,6% при его содержании в концентрате 0,825% и 0,038% – в камерном продукте.

На примере серии опытов № 3–8 показано влияние рН пульпы на эффективность флотации. Так, смещение значений рН среды в слабощелочную (№ 4 рН ~ 3,5–5,0; без рН регуляторов) и нейтральную область (№ 5, рН ~ 7; 1,7 кг/т соды) приводит к увеличению выхода пенного продукта, и как следствие, – повышению извлечения Ag и снижению качества концентрата.

Результаты флотации остатков выщелачивания медного огарка*

| № | Условия проведения опытов | Продукты флотации | Выход продуктов, % | Ag | |
|--|--|-------------------|--------------------|-------|------|
| | | | | М, % | Е, % |
| 1 | Базовый опыт, БКК 580 г/т 40 г/т H ₂ SO ₄ , рН 0,6–0,9 | пенный продукт | 4,8 | 0,620 | 39,8 |
| | | камерный продукт | 95,2 | 0,047 | 60,2 |
| | | Итого | 100 | 0,075 | 100 |
| 2 | БКК 580 г/т без кислоты рН 3,72 | пенный продукт | 5,4 | 0,413 | 26,1 |
| | | камерный продукт | 94,6 | 0,066 | 73,9 |
| | | Итого | 100 | 0,085 | 100 |
| Влияние рН раствора на показатели флотации с «Гидразекс 18и» | | | | | |
| 3 | «Гидразекс 18и» 100 г/т 40 г/т H ₂ SO ₄ рН 0,58 | пенный продукт | 4,8 | 0,825 | 52,6 |
| | | камерный продукт | 95,2 | 0,038 | 47,4 |
| | | Итого | 100 | 0,075 | 100 |
| 4 | «Гидразекс 18и» 100 г/т без кислоты рН 3,6–4,9 | пенный продукт | 14,6 | 0,380 | 63,4 |
| | | камерный продукт | 85,4 | 0,037 | 36,6 |
| | | Итого | 100 | 0,085 | 100 |
| 5 | «Гидразекс 18и» 100 г/т 1,7 кг/т Na ₂ CO ₃ рН 7,2–7,3 | пенный продукт | 16,6 | 0,368 | 71,2 |
| | | камерный продукт | 83,4 | 0,031 | 28,8 |
| | | Итого | 100 | 0,089 | 100 |
| 6 | «Гидразекс 18и» 100 г/т 3,7 кг/т Na ₂ CO ₃ рН 7,8 | пенный продукт | 6,6 | 0,745 | 57,4 |
| | | камерный продукт | 93,4 | 0,039 | 42,6 |
| | | Итого | 100 | 0,085 | 100 |
| 7 | «Гидразекс 18и» 100 г/т 9,2 кг/т Na ₂ CO ₃ рН 9,8 | пенный продукт | 5,2 | 0,906 | 62,9 |
| | | камерный продукт | 94,8 | 0,032 | 37,1 |
| | | Итого | 100 | 0,083 | 100 |
| 8 | «Гидразекс 18и» 100 г/т 18,4 кг/т Na ₂ CO ₃ рН 10,1–10,5 | пенный продукт | 3,5 | 1,051 | 48,0 |
| | | камерный продукт | 96,5 | 0,041 | 52,0 |
| | | Итого | 100 | 0,077 | 100 |
| Влияние концентрации «Гидразекс 18и» на показатели флотации | | | | | |
| 9 | «Гидразекс 18и» 50 г/т без добавок рН 5,2 | пенный продукт | 10,3 | 0,307 | 35,8 |
| | | камерный продукт | 89,7 | 0,063 | 64,2 |
| | | Итого | 100 | 0,088 | 100 |
| 10 | «Гидразекс 18и» 50 г/т 9,2 кг/т Na ₂ CO ₃ рН 9,8 | пенный продукт | 4,3 | 0,766 | 42,3 |
| | | камерный продукт | 95,7 | 0,046 | 57,7 |
| | | Итого | 100 | 0,077 | 100 |
| 11 | «Гидразекс 18и» 150 г/т 9,2 кг/т Na ₂ CO ₃ рН 9,8 | пенный продукт | 6,5 | 0,800 | 65,2 |
| | | камерный продукт | 93,5 | 0,030 | 34,6 |
| | | Итого | 100 | 0,080 | 100 |
| 12 | «Гидразекс 18и» 50 г/т 18,4 кг/т Na ₂ CO ₃ рН 10,5 | пенный продукт | 3,6 | 1,048 | 49,8 |
| | | камерный продукт | 96,4 | 0,039 | 50,2 |
| | | Итого | 100 | 0,075 | 100 |
| 13 | «Гидразекс 18и» 167 г/т 18,4 кг/т Na ₂ CO ₃ рН 10,4 | пенный продукт | 3,9 | 0,975 | 47,8 |
| | | камерный продукт | 96,1 | 0,043 | 52,2 |
| | | Итого | 100 | 0,079 | 100 |
| Опыты с предварительной обработкой** остатка серной кислотой | | | | | |
| 14 | БКК 843 г/т рН 0,15 | пенный продукт | 9,3 | 0,492 | 61,8 |
| | | камерный продукт | 90,7 | 0,031 | 38,2 |
| | | Итого | 100 | 0,074 | 100 |
| 15 | «Гидразекс 18и» 100 г/т рН 0,18 | пенный продукт | 8,1 | 0,531 | 59,5 |
| | | камерный продукт | 91,9 | 0,032 | 40,5 |
| | | Итого | 100 | 0,073 | 100 |

*Содержание Ag, %: 0,079 по среднему значению из анализов продукта выщелачивания (6 опытов); 0,081 по среднему значению из анализов продуктов флотации (из 27 опытов); **Обработку образцов проводили в конических колбах на встряхивателе LS-110 ЛАБ-ПУ-01 в 300 мл 100 г/л H₂SO₄ в течение 60 мин при 60 °С.

При значительном увеличении pH (№ 8, pH ~ 10,5, 18,4 кг/т соды), наоборот, уменьшается выход пенного продукта, и соответственно, снижается извлечение Ag при повышении качества концентрата.

Лучшие в этой серии результаты получены в опыте № 7 (pH ~ 9,8; 9,2 кг/т соды): извлечение Ag в концентрат составляет 62,9%, его содержание в пенном продукте и в «хвостах» – 0,906 и 0,032 %, соответственно. Следует отметить, что во всех опытах с «Гидразекс 18и» показатели флотации выше, чем в базовом опыте, при этом концентрация гидразида значительно меньше, чем БКК (100 г/т и 580 г/т соответственно). Исключение составляют опыты № 4 и 5, в которых, при более высоком (по сравнению с базовым опытом) извлечении, качество концентрата значительно хуже.

В серии опытов № 9–13 исследована зависимость эффективности флотации Ag от концентрации «Гидразекс 18и» при разных значениях pH. Результаты опытов сравнивались с соответствующими опытами из предыдущей серии при расходе реагента 100 г/т. Показано, что как увеличение (167 г/т, № 13), так и уменьшение (50 г/т, № 12) не повлияло на результаты флотации в сильнощелочной среде (№ 8). Увеличение содержания реагента до 150 г/т в щелочной среде (№ 11) также не привело к значительным изменениям (№ 7). Снижение концентрации гидразида до 50 г/т (№ 9 и 10) ухудшило показатели флотации как в слабокислой (№ 4), так и щелочной (№ 7) средах.

В опытах с предварительным выдерживанием остатка в серной кислоте показатели флотации Ag с «Гидразексом 18и» сопоставимы с полученными в базовом опыте. При этом опыт

с гидразидом проведен не в оптимальных для реагента условиях и при концентрации в 6 раз меньшей, чем БКК.

Выводы

1. В условиях стандартного режима при флотации серебра из техногенного отхода – остатка выщелачивания медного огарка с «Гидразекс 18и» – повышается извлечение серебра на 12,8% и его содержание в концентрате – на 0,205% по сравнению с базовым опытом.

2. Собирательная способность гидразида 2-этилгексановой кислоты возрастает с повышением pH пульпы. Лучшие результаты получены при добавлении 9,2 кг/т соды (pH ~9,5–10,0). Извлечение Ag в концентрат составило 62,9 %, его содержание – 0,906%, в «хвостах» – 0,032% (что на 23,1, 0,286 и 0,015 % лучше соответствующих показателей для бутилксантогената калия).

3. Применение реагента позволяет при высокой степени извлечения серебра в пенный продукт снизить расход флотореагента (концентрация «Гидразекс 18и» в 6 раз меньше концентрации БКК (100 г/т и 580 г/т соответственно) и исключить выделение токсичных газов.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания; номер государственной регистрации темы 122012100306-4.

Благодарности

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией ИХТРЭМС КНЦ РАН А.Г. Касикову за предоставленный образец остатка выщелачивания.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Список источников

1. *Кишуманева Е.С., Касиков А.Г., Дьякова Л.В., Волчек К.М., Нерадовский Ю.Н.* Поведение серебра при гидрохлоридном выщелачивании пыли никелевого производства на основе оксида никеля // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9, № 2–1. С. 319–323.
2. *Келлер В.В., Волчек К.М., Беседовский С.Г., Касиков А.Г., Нерадовский Ю.Н.* Разработка технологий получения концентратов благородных металлов из промпродуктов Кольской ГМК // Цветные металлы. 2013. № 10. С. 56–59.
3. *Гудков С.С., Дементьев В.Е., Дружина Г.Я.* Кучное выщелачивание золота и серебра. Иркутск: ОАО Иргиредмет, 2004. 352 с.
4. *Голиков В.В., Рябой В.И., Шендерович В.А., Царелунго В.А.* Испытание и применение эффективных собирателей при флотации руд, содержащих золото и серебро // Обогащение руд. 2008. № 3. С. 15–17.
5. *Самихов Ш.Р., Зинченко З.А., Бобомуродов О.М.* Разработка технологии тиомочевинного выщелачивания золота и серебра из концентратов месторождения Чоре // Цветные металлы. 2014. Т. 854, № 2. С. 62–66.
6. *Шумилова Л.В., Костикова О.С., Черкасов В.Г., Воронов Е.Т., Лимберова В.В.* Исследование реагентного режима при флотации труднообогатимых серебро-полиметаллических руд // Вестник Забайкальского государственного университета. 2020. Т. 26, № 1. С. 68–79. <https://doi.org/10.21209/2227-9245-2020-26-1-68-79>.
7. *Способ* переработки медного концентрата от флотационного разделения фанштейн: патент 2341573 РФ / Демидов К.А., Хомченко О.А., Садовская Г.И., Келлер В.В., Мальц И.Э.; патентообладатель ОАО «Кольская горно-металлургическая компания». – № 2007111075/02; заявл. 26.03.2007; опубл. 20.12.2008, бюл. 35. – 7 с.
8. *Гейхман В.В.* Эффективность применения флотации при переработке цинковых кеков // Цветные металлы. 2000. №5. С. 32–34.
9. *Способ* обогащения шламов электролиза никеля и других продуктов, содержащих платиновые металлы, золото и серебро: патент 2276195 РФ / Грейвер Т.Н., Волков Л.В., Шнеерсон Я.М., Ласточкина М.А., Глазунова Г.В., Гончаров П.А., Позднякова Н.Н., Клементенок М.А., Вергизова Т.В., Тер-Оганесянц А.К., Анисимова Н.Н.; патентообладатель ОАО «Институт Гипроникель». – № 2004126478/02; заявл. 31.08.2004; опубл. 10.05.2006, бюл. 13. – 6 с.
10. *Способ* переработки упорных урановых содержащих пирит и благородные металлы материалов для извлечения урана и получения концентрата благородных металлов: патент 2398903 РФ / Шаталов В.В., Курков А.В., Никонов В.И., Болдырев В.А., Смирнов К.М., Пастухова И.В., Меньшиков Ю.А., Гущина Р.П.; патентообладатели Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом», ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии». – № 2009111773/02; заявл. 30.03.2009; опубл. 10.09.2010, бюл. 25. – 16 с.

11. *Способ* переработки сульфидно-окисленных медных руд с извлечением меди и серебра: патент 2439177 РФ / Адамов Э.В., Крылова Л.Н., Канарский А.В., Рябцев Д.А.; патентообладатель ФГАОУ ВПО «НИУ «МИСиС». – № 2009146021/02; заявл. 14.12. 2009; опубл. 10.01. 2012, бюл. 1. – 8 с.

12. *Касиков А.Г., Волчек К.М., Михеева И.А.* Получение концентратов серебра из промежуточных продуктов АО "Кольская ГМК" // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. Т. 31, № 5. С. 133–136.

13. *Радусhev А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю.* Гидразиды и 1,2–диацилгидразины. Получение, свойства, применение в процессах концентрирования металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 142 с.

14. *Тимошенко Л.И., Чеканова Л.Г., Маркосян С.М., Байгачева Е.В.* Реагенты класса гидразидов для флотационного обогащения вкрапленных медно-никелевых руд // Химическая технология. 2014. № 8. С. 488–492.

15. *Чеканова Л.Г., Заболотных С.А., Харитонов А.В., Ельчищева Ю.Б., Юровских Е.С.* Гидразиды разветвленных карбоновых кислот – реагенты для флотационного извлечения минералов цветных металлов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9, вып. 4. С. 359–371. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2019-4-359-370>.

16. *Галкин Д.С., Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г.* Физико-химические свойства гидразида 2-этилгексановой кислоты // Современные аспекты химии: материалы VIII молодежной школы-конференции. ПГНИУ, 2021. С. 26–30.

17. *Бардина Е.С., Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г., Максимов А.С.* Исследование комплексообразования гидразида неопентановой кислоты с ионами цветных металлов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2020. Т. 10, № 2. С. 143–149. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2020-2-143-149>.

Информация об авторах

Лариса Геннадьевна Чеканова, кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией органических комплексообразующих реагентов, Институт технической химии УрО РАН – филиал ПФИЦ УрО РАН (614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3), larchek.07@mail.ru

Светлана Александровна Заболотных, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории органических комплексообразующих реагентов, Институт технической химии УрО РАН – филиал ПФИЦ УрО РАН (614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3), zabolotsveta@mail.ru

Вера Николаевна Ваулина, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории органических комплексообразующих реагентов, Институт технической химии УрО РАН – филиал ПФИЦ УрО РАН (614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3), tveran79@mail.ru

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 7 февраля 2022 г.; одобрена 17 февраля 2022 г.; принята к публикации 21 февраля 2022 г.

References

1. Kshumaneva, E.S., Kasikov, A.G., Dyakova, L.V., Volchek, K.M. and Neradovsky, Yu.N. (2018) “Silver behavior features in hydrochloride leaching of materials of copper-nickel production based on nickel

oxide”, *Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, vol. 9, no. 2–1, pp. 319–323 (in Russ.).

2. Keller, V.V., Volchek, K.M., Besedovskiy, S.G., Kasikov, A.G. and Neradovskiy, Yu.N. (2013), “Development of technologies of obtaining of noble metal concentrates from industrial products of Kola Mining and Metallurgical Company”, *Tsvetnye Metally*, no. 10, pp. 56–59 (in Russ.).

3. Gudkov, S.S., Dementiev, V.E. and Druzina, G.Ya. (2004) *Kuchnoye vyshchelachivaniye zolota i serebra* [Heap leaching of gold and silver], OAO Irgiredmet, Irkutsk (in Russ.).

4. Golikov, V.V., Ryaboi, V.I., Shenderovich, V.A. and Tsarelungo V.A. (2008) Ispytaniyei primeneniye effektivnykh sobirateley pri flotatsii rud, soderzhashchikh zoloto i srebro [Testing and application of effective collectors in the flotation of ores containing gold and silver], *Obogashcheniye rud*, no. 3, pp. 15–17 (in Russ.).

5. Samikhov, Sh.R., Zinchenko, Z.A. and Bobomurodov, O.M. (2014), “Development of technology of thiourea leaching of gold and silver from Chore deposit concentrates”, *Tsvetnye Metally*, vol. 854, no. 2, pp. 62–66 (in Russ.).

6. Shumilova, L.V., Kostikova, O.S., Cherkasov, V.G., Voronov, E.T. and Limberova V.V. (2020), “Research of the reagent mode during refractory silver-polymetallic ores flotation”, *Bulletin of the Transbaikalian State University*, vol. 26, no. 1, pp. 68–79 (in Russ.).

7. Demidov, K.A., Khomchenko, O.A., Sadovskaya, G.I., Keller, V.V. and Malts, I.E. (2008) *Sposob pererabotki mednogo kontsentrata ot flotatsionnogo razdeleniya faynshteyn* [Method for processing copper concentrate from matte flotation separation], Russia, RU, Pat. 2341573 (in Russ.).

8. Geikhman, V.V. (2000) Effektivnost' primeneniya flotatsii pri pererabotke tsinkovy khkekov [Efficiency of flotation in the processing of zinc cakes], *Tsvetnye Metally*, no. 5, pp. 32–34 (in Russ.).

9. Grejver, T.N., Volkov, L.V., Shneerson, J.M., Lastochkina, M.A., Glazunova, G.V., Goncharov, P.A., Pozdnjakova, N.N., Klementenok, M.A., Vergizova, T.V., Ter-Oganesjants, A.K. and Anisimova, N.N. (2006) *Sposob obogashcheniya shlamov elektroliza nikelya i drugikh produktov, soderzhashchikh platino-vyye metally, zoloto i srebro* [Method for enrichment of slurries from nickel electrolysis and other products containing platinum metals, gold and silver], Russia, RU, Pat. 2276195 (in Russ.).

10. Shatalov, V.V., Kurkov, A.V., Nikonov, V.I., Boldyrev, V.A., Smirnov, K.M., Pastukhova, I.V., Men'shikov, J.A. and Gushchina, R.P. (2010) *Sposob pererabotki upornykh uranovykh soderzhashchikh pirit i blagorodnyye metally materialov dlya izvlecheniya urana i polucheniya kontsentrata blagorodnykh metallov* [Procedure for processing persistent uranium containing pyrite and valuable materials for extraction of uranium and production of concentrate of valuable metals], Russia, RU, Pat. 2398903 (in Russ.).

11. Adamov, E.V., Krylova, L.N., Kanarskiy, A.V. and Rjabtsev D.A. (2012) *Sposob pererabotki sul'fidno-okislennykh mednykh rud s izvlecheniyem medi i serebra* [Processing method of sulphide-oxidated copper ores with copper and silver extraction], Russia, RU, Pat. 2439177 (in Russ.).

12. Kasikov, A.G., Volchek, K.M. and Mikheeva, I.A. (2015), “Producing of silver concentrates from intermediate products of Kola mining metallurgic company”, *Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, vol. 31, no. 5, pp. 133–136 (in Russ.).

13. Radushev, A.V., Chekanova, L.G. and Gusev, V.Yu. (2010) *Gidrazidy 1,2-diatsilgidraziny. Polucheniye, svoystva, primeneniye v protsessakh kontsentrirvaniya metallov* [Hydrazides and 1, 2-diacylhydrazines. Obtaining, properties, application in the processes of concentration of metals], Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg (in Russian).

14. Timoshenko, L.I., Chekanova, L.G., Markosyan, S.M. and Baigacheva, E.V. (2014) Reagenty klassa gidrazidov dlya flotatsionnogo obogashcheniya vkraplennykh medno-nikelevykh rud [Hydrazide class reagents for flotation enrichment of disseminated copper-nickel ores], *Khimicheskaya Tekhnologiya*, no. 8, pp. 488–492 (in Russ.).

15. Chekanova, L.G., Zabolotnykh, S.A., Kharitonova, A.V., Elchishcheva, Yu.B. and Yurovskikh, E.S. (2019), “Branched carboxylic acids hydrazides – reagents for flotation recovery of non-ferrous minerals”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 9, no. 4, pp. 359–371 (in Russ.).

16. Galkin, D.S., Elchishcheva, Yu.B. and Chekanova, L.G. (2021) Physico-chemical properties of hydrazide 2-ethylhexanoic acid. In: *Modern aspects of chemistry: materials of the VIII youth school-conference*. Perm State University, pp. 26–30 (in Russ.).

17. Bardina E.S., Elchishcheva, Yu.B., Chekanova, L.G., Maksimov, A.S. (2020), “Research of the complex formation of neopentanic acid hydrazide with non-ferrous metal ions”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 10, no. 2, pp. 143–149 (in Russ.).

Information about the authors

Larisa G. Chekanova, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Head of the Laboratory of Organic Complexing Reagents, Institute of Technical Chemistry UB RAS – branch of PFRC UB RAS (3, Koroleva st., Perm, Russia, 614013), larchek.07@mail.ru

Svetlana A. Zabolotnykh, Candidate of Chemistry Sciences, Researcher, Laboratory of Organic Complexing Reagents, Institute of Technical Chemistry UB RAS – branch of PFRC UB RAS (3, Koroleva st., Perm, Russia, 614013), zabolotsveta@mail.ru

Vera N. Vaulina, Candidate of Chemistry Sciences, Researcher, Laboratory of Organic Complexing Reagents, Institute of Technical Chemistry UB RAS – branch of PFRC UB RAS (3, Koroleva st., Perm, Russia, 614013), tveran79@mail.ru

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 07 February 2022; approved after reviewing 17 February 2022; accepted 21 February 2022

Научная статья

УДК 547.835.1

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-45-51>

Подходы к оценке энергии активации процесса генерации молекулярного водорода в присутствии производных акридина

Людмила Александровна Климаева, Милена Александровна Ключнева

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва,
Саранск, Россия

Аннотация. Проведенные ранее исследования показали, что создание электрокаталитических систем на основе органических молекул можно по праву считать наиболее перспективным направлением в области электрокатализа ввиду их характеристик, а также возможности их варьирования. В связи с этим важно подробно изучить закономерности протекания каталитического процесса. В представленной статье, с помощью метода циклической вольтамперометрии и теоретических данных, рассчитана энергия активации процесса, протекающего в растворах солей акридина. Полученные данные позволят более детально подойти к разработке безметалльных электрокатализаторов для получения молекулярного водорода.

Ключевые слова: молекулярный водород; электрокатализ; энергия активации; циклическая вольтамперометрия.

Для цитирования: Климаева Л.А., Ключнева М.А. Подходы к оценке энергии активации процесса генерации молекулярного водорода в присутствии производных акридина // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2022. Т. 12, № 1. С. 45–51. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-45-51>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-45-51>

Approaches to evaluation the activation energy of hydrogen evolution reaction process in the presence of acridine derivatives

Ludmila A. Klimaeva, Milena A. Klochneva

Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

Abstract. Previous studies have shown that the developing of electrocatalytic systems based on organic molecules can be considered as the most promising direction in the field of electrocatalysis due to their characteristics, as well as the possibility of their variation. In this regard, it is important to study in detail the regularities of the catalytic process. In the presented article, using the method of cyclic voltammetry and theoretical data, the activation energy of the process proceeding in solutions of acridine salts will be calculated. The data obtained will allow a more detailed approach to the development of metal-free electrocatalysts for the production of molecular hydrogen.

Key words: molecular hydrogen, electrocatalysis, activation energy, cyclic voltammetry

For citation: Klimaeva, L.A. and Klochneva, M.A. (2022) “Approaches to evaluation the activation energy of hydrogen evolution reaction process in the presence of acridine derivatives”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 45–51. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-45-51>.



Ввиду стремительного увеличения энергетических нужд населения и уменьшения запасов ископаемых источников топлива, в последние десятилетия все больше внимания мирового сообщества концентрируется на вопросе создания альтернативных видов энергии [1, 2]. Одним из наиболее перспективных кандидатов для этих целей считается молекулярный водород [3–5].

Экологически чистым вариантом получения молекулярного водорода является электролиз воды: его использование в топливных элементах позволяет получать молекулярный водород из наиболее доступного и практически безграничного источника – воды, и превращать его обратно в воду и электричество, обеспечивая экологичность и возобновляемость процесса.

Однако рациональное использование возобновляемых источников энергии может быть целесообразным только лишь при конверсии полученного электричества в другие виды энергии, чаще всего – в энергию химических связей. Последующее использование полученного молекулярного водорода, например в топливных элементах, позволяет получить электроэнергию именно тогда, когда это необходимо. Тем не менее, существенным препятствием, тормозящим активное внедрение электрокаталитического получения молекулярного водорода во многие области техники, является использование ценных и малодоступных элементов: платины и металлов платиновой группы, используемых в качестве катализаторов [6]. К настоящему моменту синтезировано множество комплексов переходных металлов [7–11], которые обладающих достаточно высокой активностью в электрокаталитической генерации водорода, в том числе превосходящих природные

гидрогеназы по каталитической активности и химической устойчивости [12, 13]. Несмотря на это, ни один из всего существующего многообразия синтетических комплексов не сочетает в себе приемлемых значений перенапряжения с относительной дешевизной, высокой активностью и стабильностью, что позволило бы ему стать конкурентоспособным на современном рынке.

Ранее коллективом авторов были разработаны инновационные электрокаталитические системы для получения молекулярного водорода на основе 10-метил-9-фенилакридиний иодида [14, 15]. По результатам полученных электрохимических данных был предложен наиболее вероятный каталитический механизм процесса электрохимического генерирования молекулярного водорода в присутствии 10-метил-9-фенилакридиний иодида [16]. Тем не менее, для предложенного механизма были мало изучены основные термодинамические параметры, а именно – энергия активации процесса.

В представленной статье описаны электрохимические и термодинамические характеристики систем, на основе акридина и его производных – 9-фенилакридина и 10-метил-9-фенилакридиний иодида.

Объекты и методы исследования

Для исследования были выбраны соответствующие органические гетероциклические соединения – акридин, 9-фенилакридин и 10-метил-9-фенилакридиний йодид. Электрохимические свойства веществ были изучены с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). В ходе исследования были определены эффективные константы скорости переноса электронов k^f при различных температурах и энергии активации процесса.

Электрохимические измерения проводились с помощью цифрового потенциостата-гальваностата GAMRY INSTRUMENTS, подключенного к персональному компьютеру. Вольтамперограммы снимали на фоне 0,4 моль/л третибутиламмония тетрафторбората в апротонном органическом растворителе – ацетонитриле при следующих температурах: 10, 15, 18, 20 и 23°C в специальной электрохимической ячейке, объемом 5 мл. Перед началом эксперимента рабочий стеклоуглеродный электрод ($S = 0,0314 \text{ см}^2$) промывали водой, ацетоном и высушивали с помощью фильтровальной бумаги. Кислород из ячейки удаляли продуванием аргоном. Вольтамперные кривые регистрировали методом циклической вольтамперометрии на стационарном стеклоуглеродном электроде при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. В качестве вспомогательного электрода использовался платиновый электрод, в качестве электрода

сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Результаты и их обсуждения

Чтобы вычислить энергию активации, значения тока регистрировали при постоянной концентрации акридина и его производных $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при температуре 283, 288, 291, 293 и 296 К. Исходя из полученных вольтамперограмм (рис. 1) видно, что ток, как прямого, так и обратного процессов, линейно возрастает с увеличением температуры.

Затем была вычислена эффективная константа скорости переноса электронов k^f по следующей формуле:

$$I_p = k^f [Acr^+],$$

где k^f – эффективная константа скорости реакции восстановления ($\text{см}^3/\text{моль}$),

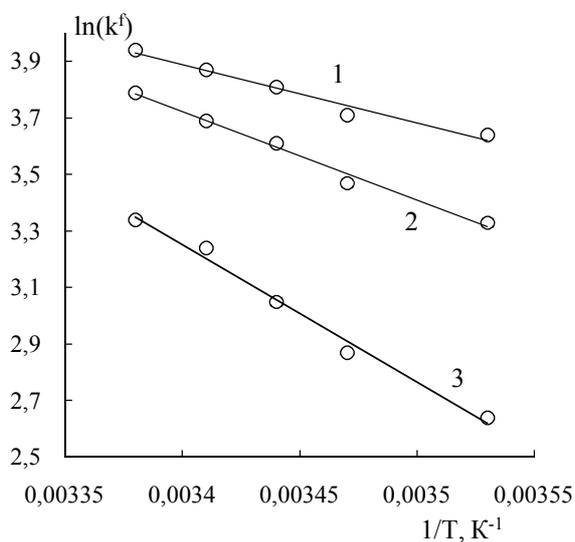
I_p – значение каталитического тока в пике (А),

$[Acr^+]$ – концентрация исследуемого соединения (моль/л).

Значения температур, тока, k^f и $\ln(k^f)$ для $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворов акридина, 9-фенилакридина и 10-метил-9-фенилакридиний йодида

| Температура, К | 1/T, К ⁻¹ | Ток, А | k^f , см ³ /моль | $\ln(k^f)$ |
|---------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|------------|
| Акридин | | | | |
| 283 | 0,00353 | $2,80 \cdot 10^{-5}$ | 28 | 3,33 |
| 288 | 0,00347 | $3,23 \cdot 10^{-5}$ | 32,3 | 3,47 |
| 291 | 0,00344 | $3,70 \cdot 10^{-5}$ | 37 | 3,61 |
| 293 | 0,00341 | $4,01 \cdot 10^{-5}$ | 40,1 | 3,69 |
| 296 | 0,00338 | $4,42 \cdot 10^{-5}$ | 44,2 | 3,79 |
| 9-фенилакридин | | | | |
| 283 | 0,00353 | $3,8 \cdot 10^{-5}$ | 38 | 3,64 |
| 288 | 0,00347 | $4,1 \cdot 10^{-5}$ | 41 | 3,71 |
| 291 | 0,00344 | $4,5 \cdot 10^{-5}$ | 45 | 3,81 |
| 293 | 0,00341 | $4,78 \cdot 10^{-5}$ | 47,8 | 3,87 |
| 296 | 0,00338 | $5,12 \cdot 10^{-5}$ | 51,2 | 3,94 |
| 10-метил-9-фенилакридиний йодид | | | | |
| 283 | 0,00353 | $1,4 \cdot 10^{-5}$ | 14 | 2,64 |
| 288 | 0,00347 | $1,76 \cdot 10^{-5}$ | 17,6 | 2,87 |
| 291 | 0,00344 | $2,11 \cdot 10^{-5}$ | 21,1 | 3,05 |
| 293 | 0,00341 | $2,54 \cdot 10^{-5}$ | 25,4 | 3,24 |
| 296 | 0,00338 | $2,82 \cdot 10^{-5}$ | 28,2 | 3,34 |

Далее рассчитаны значения k^f и $\ln(k^f)$, которые затем использовались для построения зависимости значений константы скорости реакции восстановления от температуры (рис., табл.).



Зависимость $\ln(k^f)$ от температуры для $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворов акридина (1), 9-фенилакридина (2) и 10-метил-9-фенилакридиний йодида (3)

Можно отметить, что для акридина и его производных, при повышении температуры раствора, характерно линейное увеличение значения тока и эффективных констант, соответственно. Вычисление энергии активации (E_{act}) проводилось графическим методом – по тангенсу угла наклона прямой. Таким образом, наибольшее значение $E_{act} = 40,4$ кДж/моль наблюдается для 10-метил-9-фенилакридиний

йодида, наименьшее $E_{act} = 17,1$ кДж/моль – для акридина. В случае 9-фенилакридина было получено промежуточное значение $E_{act} = 25,9$ кДж/моль.

Заключение

Исходя из всего вышесказанного, можно сделать вывод о том, что для всех случаев температура оказывает непосредственное влияние на значения токов, как и на значение эффективных констант скорости электрокаталитического процесса – во всех случаях наблюдается соразмерный рост этих параметров. Отметим, что наибольший показатель зафиксирован для производных солей акридина – это можно объяснить отсутствием заместителей у молекулы акридина, а также это говорит о том, что энергия отрыва интермедиата – катион-радикала, являющегося промежуточным соединением электрокаталитического процесса, – незначительно ниже у акридина, чем в случаях 9-фенилакридина и 10-метил-9-фенилакридиний йодида.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского национального исследовательского университета им Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

Список источников

1. Lewis N.S., Nocera D.G. Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2006. Vol. 103. P. 15729–15735. <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>.
2. Lu G., Evans P., Zangari G. Electrocatalytic properties of Ni-based alloys toward hydrogen evolution reaction in acid media // Journal of Electrochemistry Society. 2003. Vol. 150. P. 551–557.
3. Turner J.A. Sustainable hydrogen production // Science. 2004. Vol. 305. P. 972–974. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>.

4. *Burchardt T.* Hydrogen evolution on NiP_x alloys: the influence of sorbed hydrogen // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2001. Vol. 26. P. 1193–1198. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00053-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00053-2).
5. *Norskov J.K.* Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution // *Electrochemistry Society*. 2005. Vol. 152. P. 23–26.
6. *Wang M., Chen L., Sun L.* Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts // *Energy & Environmental Science*. 2012. Vol. 5. P. 6763–6778. <https://doi.org/10.1039/C2EE03309G>.
7. *Merki D, Hu X.* Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts // *Energy & Environmental Science*. 2011. Vol. 4. P. 3878–3888. *Divisek J, Schimz H., Steffen B.* Electrocatalyst materials for hydrogen evolution // *Electrochimica Acta*. 1994. Vol. 39. P. 1723–1731. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85157-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85157-3).
8. *Helm M.L., Stewart M.P., Bullock R.M.* Synthetic nickel electrocatalyst with a turnover frequency above 100,000 s⁻¹ for H₂ production // *Science*. 2011. Vol. 333. P. 863–866. <https://doi.org/10.1126/science.1205864>.
9. *Lazarides T., McCormick T., Du P., Luo G., Lindley B., Eisenberg R.* Making Hydrogen from Water Using a Homogeneous System without Noble Metals // *Journal of American Chemistry Society*. 2009. Vol. 131. P. 9192–9194. <https://doi.org/10.1021/ja903044n>.
10. *Esposito D.V., Hunt S.T., Kimmely C., Chen J.G.* New Class of Electrocatalysts for Hydrogen Production from Water Electrolysis: Metal Monolayers Supported on Low Cost Transition Metal Carbides // *Chemistry Society*. 2012. Vol. 134. P. 3025–3033. <https://doi.org/10.1021/ja208656v>.
11. *Frey M.* Hydrogenases: Hydrogen-Activating Enzymes // *ChemBioChem*. 2002. Vol. 3, № 153. P. 60–64.
12. *Cracknell J.A., Vincent K.A, Armstrong F.A.* Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis // *Chemical Reviews*. 2008. Vol. 108. P. 2439–2461. <https://doi.org/10.1021/cr0680639>.
13. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Moiseeva D.N., Yurova V.Y., Sakanyan J.R., Shmelkova N.M., Lobanov V.V.* Acridinium salts as metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction // *Electrochemistry Communications*. 2016. Vol. 68. P. 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.04.015>.
14. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Ivantsova P.M., Tsebulaeva Y.V., Kostrukov S.G., Moiseeva D.N., Shmelkova N.M., Yurova V.Y., Balakireva O.I., Trushkova N. N., Nagaeva I.G.* Metal-free Electrocatalyst for Hydrogen Production from Water // *International Journal of Electrochemical Science*. 2016. Vol. 11. P. 9559–9565. <https://doi.org/10.20964/2016.11.24>.
15. *Koper N.W.* Electrochemistry of the 9-phenyl-10-methylacridan/acridinium redox system; a high-potential NADH/NAD⁺ analogue // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. 1985. Vol. 104. P. 296–301. <https://doi.org/10.1002/recl.19851041106>.

Информация об авторах

Людмила Александровна Климаева, студент, кафедра неорганической и аналитической химии, Институт физики и химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевикская, 68), l_klimaeva@mail.ru

Милена Александровна Ключнева, студент, кафедра неорганической и аналитической химии, Институт физики и химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевикская, 68), klochnevamilenamur@gmail.com.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 18 ноября 2021 г.; одобрена 10 января 2022 г.; принята к публикации 20 января 2022 г.

References

1. Lewis, N.S. and Nocera, D.G. (2006) "Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, pp. 15729–15735.
2. Lu, G., Evans, P. and Zangari, G. (2003) "Electrocatalytic properties of Ni-based alloys toward hydrogen evolution reaction in acid media", *Journal of Electrochemistry Society*, vol. 150, pp. 551–557.
3. Turner, J.A. (2004) "Sustainable hydrogen production", *Science*, vol. 305, pp. 972–974.
4. Burchardt, T. (2001) "Hydrogen evolution on NiP_x alloys: the influence of sorbed hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, pp. 1193–1198.
5. Norskov, J.K. (2005) "Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution", *Electrochemistry Society*, vol. 152, pp. 23–26.
6. Wang, M., Chen, L. and Sun, L. (2012) "Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts", *Energy & Environmental Science*, vol. 5, pp. 6763–6778.
7. Merki, D. and Hu, X. (2011) "Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts", *Energy & Environmental Science*, vol. 4, pp. 3878–3888.
8. Divisek, J, Schimz, H. and Steffen, B. (1994) "Electrocatalyst materials for hydrogen evolution", *Electrochimica Acta*, vol. 39, pp. 1723–1731.
9. Helm, M.L. and Stewart, M.P. and Bullock, R.M. (2011) "Synthetic nickel electrocatalyst with a turnover frequency above 100,000 s⁻¹ for H₂ production", *Science*, vol. 333, pp. 863–866.
10. Lazarides, T., McCormick, T., Du, P., Luo, G., Lindley, B. and Eisenberg, R. (2009) "Making Hydrogen from Water Using a Homogeneous System without Noble Metals", *Journal of American Chemistry Society*, vol. 131, pp. 9192–9194.
11. Esposito, D.V., Hunt, S.T., Kimmel, Y.C. and Chen, J.G. (2012) "New Class of Electrocatalysts for Hydrogen Production from Water Electrolysis: Metal Monolayers Supported on Low Cost Transition Metal Carbides", *Chemistry Society*, vol. 134, pp. 3025–3033.
12. Frey M. (2002) "Hydrogenases: Hydrogen-Activating Enzymes", *ChemBioChem*, vol. 3, no. 153, pp. 60–64.

13. Cracknell, J.A., Vincent, K.A. and Armstrong, F.A. (2008) “Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis”, *Chemical Reviews*, vol. 108, pp. 2439–2461.
14. Dolganov, A.V., Tanaseichuk, B.S., Moiseeva, D.N., Yurova, V.Y., Sakanyan, J.R., Shmelkova, N.M. and Lobanov, V.V. (2016) “Acridinium salts as metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction”, *Electrochemistry Communications*, vol. 68, pp. 59–63.
15. Dolganov, A.V., Tanaseichuk, B.S., Ivantsova, P.M., Tsebulaeva, Y.V., Kostrukov, S.G., Moiseeva, D.N., Shmelkova, N.M., Yurova, V.Y., Balakireva, O.I., Trushkova, N. N. and Nagaeva, I.G. (2016) “Metal-free Electrocatalyst for Hydrogen Production from Water”, *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 11, pp. 9559–9565.
16. Koper, N.W. (1985) “Electrochemistry of the 9-phenyl-10-methylacridan/acridinium redox system; a high-potential NADH/NAD⁺ analogue”, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 104, pp. 296–301.

Information about the authors

Ludmila A. Klimaeva, Student, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Institute of Physics and Chemistry, Ogarev Mordovia State University (68, Bolshevistskaya st., Saransk, Russia, 430005), l_klimaeva@mail.ru.

Milena A. Klochneva, Student, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Institute of Physics and Chemistry, Ogarev Mordovia State University (68, Bolshevistskaya st., Saransk, Russia, 430005), klochnevamilenamur@gmail.com.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 18 November 2021; approved after reviewing 10 January 2022; accepted 20 January 2022

Научная статья

УДК 547.835.1

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-52-59>

Кинетические параметры процесса получения молекулярного водорода в присутствии акридина и его производных

Людмила Александровна Климаева, Милена Александровна Ключнева

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва,
Саранск, Россия

Аннотация. С целью более детального изучения механизма получения молекулярного водорода, знание которого необходимо для практической реализации имеющихся идей и разработок в области современного электрокатализа и водородной энергетики в целом, были изучены электрокаталитические свойства акридина и его производных в присутствии кислот различной природы. Полученные электрохимические данные позволили рассчитать кинетические параметры указанных систем, а также выявить зависимость константы скорости лимитирующей стадии процесса генерации водорода от pK_a используемых кислот. Результаты работы позволяют с большим пониманием отнестись к созданию «молекулярных платформ» на основе органических соединений, а также будут способствовать повышению эффективности каталитического процесса и варьированию имеющихся параметров.

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия; электрокатализ; потенциал; ток.

Для цитирования: Климаева Л.А., Ключнева М.А. Кинетические параметры процесса получения молекулярного водорода в присутствии акридина и его производных // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2022. Т. 12, № 1. С. 52–59. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-52-59>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-52-59>

The study of kinetic parameters of the hydrogen evolution reaction in the presence of acridine and its derivatives

Ludmila A. Klimaeva, Milena A. Klochneva

Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

Abstract. In order to study in more detail the mechanism of hydrogen evolution reaction, knowledge of which is necessary for the practical implementation of existing ideas and developments in the field of modern electrocatalysis and hydrogen energy in general, the electrocatalytic properties of acridine and its derivatives in the presence of acids of various natures were studied. The obtained electrochemical data made it possible to calculate the kinetic parameters of these systems, as well as to reveal the dependence of the rate constant of the limiting stage of the hydrogen generation process on the pK_a of the acids used. The results of the work will make it possible to treat with greater understanding the creation of «molecular platforms» based on organic compounds, as well as improving the efficiency of the catalytic process and varying the available parameters.

Key words: cyclic voltammetry, electrocatalysis, potential, current.

For citation: Klimaeva, L.A. and Klochneva, M.A. (2022) The study of kinetic parameters of the hydrogen evolution reaction in the presence of acridine and its derivatives, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 52–59. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-52-59>.



В связи с наблюдаемым увеличением энергетических нужд растущего населения и сокращением запасов ископаемых источников энергии, мировое сообщество в последние десятилетия все больше внимания уделяет поиску альтернативных видов топлива [1–6]. На данный момент наиболее перспективным кандидатом для использования в качестве «топлива будущего» является водород, запасы которого в водах мирового океана практически неисчерпаемы [7, 8].

Известно, что эффективное использование возобновляемых источников энергии возможно лишь при конверсии полученного электричества в другие виды энергии, чаще всего – в энергию химических связей, в том числе в молекулы водорода. Дальнейшее использование полученного молекулярного водорода в топливных элементах позволяет получить электрическую энергию именно в те моменты, когда в ней возникает потребность.

Тем не менее, еще одним важным препятствием, которое делает электрокаталитическое получение и окисление молекулярного водорода экономически невыгодным, является использование дорогой и доступной в ограниченных количествах металлической платины в качестве катализатора [9, 10]. К настоящему моменту синтезировано множество комплексов переходных металлов [11–13], обладающих высокой активностью в электрокаталитической генерации водорода, в том числе превосходящих гидрогеназы по каталитической активности и стабильности [14–17]. Несмотря на это, ни один из большого многообразия молекулярных комплексов не сочетал низких значений перенапряжения с доступностью, высокой активностью и стабильностью, что является не-

обходимым условием экономически жизнеспособного катализатора.

Ранее разработаны уникальные электрокаталитические системы процесса генерации молекулярного водорода на основе иодида 10-метил-9-фенилакридина (PhAcrl) [18]. На основе электрохимических данных был предложен вероятный каталитический механизм процесса электрохимического генерирования молекулярного водорода в присутствии PhAcrl в ацетонитриле и в воде при различных значениях pH [19, 20]. Однако для предложенного механизма ранее не были исследованы основные кинетические параметры: константа скорости лимитирующей стадии процесса k_1 , а также ее зависимость от pK_a кислот, использующихся в качестве источников H^+ .

В представленной статье описаны электрохимические и кинетические параметры систем, на основе акридина (Acrl) и его производных – 9-фенилакридина (PhAcrl) и иодида 10-метил-9-фенилакридина.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны органические гетероциклические соединения – акридин, 9-фенилакридин и йодид 10-метил-9-фенилакридина. Электрохимические свойства веществ были изучены с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Были определены следующие параметры: константа скорости лимитирующей стадии и ее зависимость от pK_a используемых кислот – хлорной ($pK_a = 2,1$), трифторметансульфоновой ($pK_a = 2,7$); *p*-толуолсульфоновой ($pK_a = 8,7$); гидрохлорида триэтиламина ($pK_a = 18,7$) и уксусной ($pK_a = 22,3$) [21].

Все электрохимические измерения проводились с помощью цифрового потенциостата-

гальваностата GAMRYINSTRUMENTS, подключенного к персональному компьютеру. Вольтамперограммы снимали на фоне 0,4 моль/л трет-бутиламмония тетрафторбората в безводном органическом растворителе (ацетонитриле) при 25°C в специальной электрохимической ячейке, объемом 5 мл. Перед началом эксперимента рабочий стеклоуглеродный электрод ($S = 0,0314 \text{ см}^2$) промывали водой, ацетоном и высушивали с помощью фильтровальной бумаги. Кислород из ячейки удаляли продуванием аргоном. Вольтамперные кривые регистрировали методом ЦВА на стационарном стеклоуглеродном электроде. В качестве вспомогательного электрода использовался платиновый электрод, в качестве электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Результаты и их обсуждение

Акридин и его производные представляют в настоящее время уникальную «молекулярную платформу» для создания фотокаталитических и электрокаталитических систем. Тем не менее, на основе производных акридина разработано большое количество фотокаталитических систем и лишь незначительное количество электрокаталитических. Однако наличие высокой химической и термической устойчивости, обратимой окислительно-восстановительной активности и низкого редокс-потенциала расширяет возможности его применения и в качестве электрокатализатора.

Все исследуемые системы редокс-активны в катодной области, в которой наблюдается обратимый переход, соответствующий восстановлению катиона до радикала для PhAcgI, а в случае Acg и PhAcg – нейтральная молекула – анион – радикал.

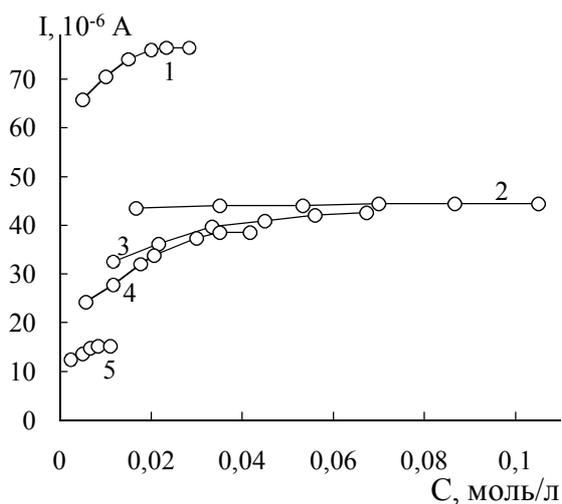
Далее были изучены электрокаталитические свойства соединений в реакции выделения молекулярного водорода в присутствии различных по природе кислот – хлорной, уксусной, п-толуолсульфоновой, трифторметансульфоновой и триэтиламина гидрохлорида.

Во всех случаях для Acg и PhAcg добавление кислот способствует смещению исходной волны в анодную область до минус 0,5В и к исчезновению обратимости, то есть отмечается полное сглаживание пика на обратном скане. Значение тока в пикерастет с увеличением концентрации кислоты. Стоит отметить, что увеличение тока происходит при добавлении всех кислот (рис. 1, а, б). Данное поведение характерно для протекания электрокаталитического процесса.

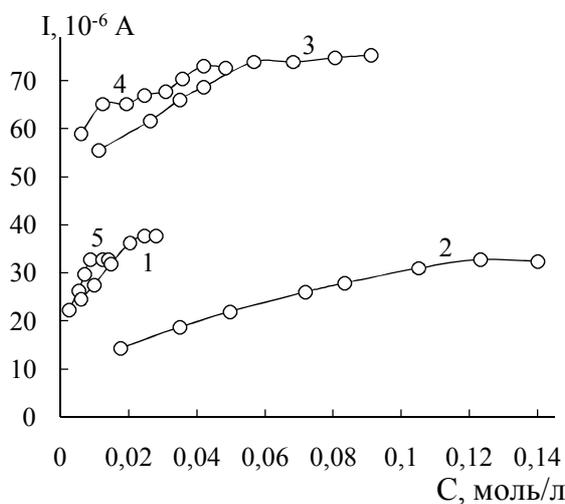
Для PhAcgI, в случае хлорной, п-толуолсульфоновой, трифторметансульфоновой кислот и триэтиламина гидрохлорида потенциал пика каталитической волны также смещается в анодную область. Однако при добавлении уксусной кислоты потенциал пика каталитической волны напротив, смещается в катодную область. Значение тока также растет с увеличением концентрации кислоты (рис. 1, в). Отметим, что увеличение тока происходит при добавлении всех кислот, что свидетельствует о протекании электрокаталитического процесса.

Как видно из представленных результатов, при добавлении кислот в случае всех соединений наблюдается увеличение значения тока, причем в зависимости от силы кислоты значения сильно меняются.

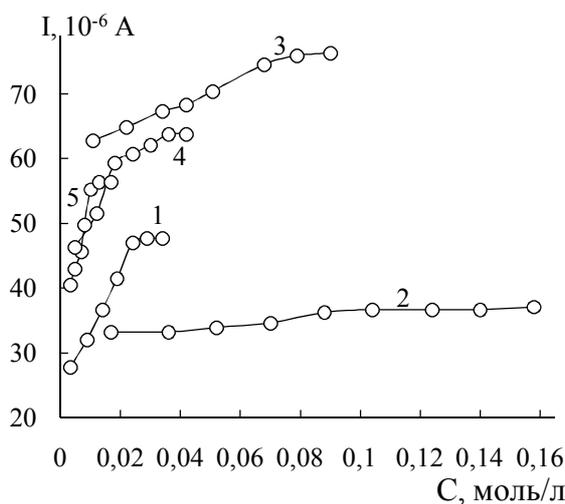
На основе полученных электрохимических данных можно сделать лишь качественное сравнение.



а



б



в

Рис. 1. Зависимость тока от концентрации добавляемых кислот к Acr (а), PhAcr (б) и PhAcrI (в): 1 – *p*-толуолсульфоновая, 2 – уксусная, 3 – трифторметансульфоновая, 4 – хлорная, 5 – гидрохлорид триэтиламина

Для нахождения количественных характеристик протекающих электрокаталитических процессов нами были найдены значения k_1 , а также зависимость константы лимитирующей стадии от pK_a кислот.

Расчет k_1 проводили по уравнению

$$k_1 = \frac{\text{slope}^2 \cdot 0,4463^2 \cdot Fv}{4RT} \cdot \frac{1}{C_A^0},$$

где slope – отношение тока в катодном пике (i_c) к току в пике исходной волны (i_0) при том же значении потенциала; v – скорость развертки потенциала, В/с; C_A^0 – начальная концентрация кислоты, моль/л.

Далее была построена зависимость константы лимитирующей стадии k_1 от pK_a кислот. Как видно из рис. 2, для акридина и его производных с увеличением pK_a уменьшается константа k_1 – это подтверждает предположение, что лимитирующая стадия процесса является стадией протонирования электрохимически генерируемого радикала.

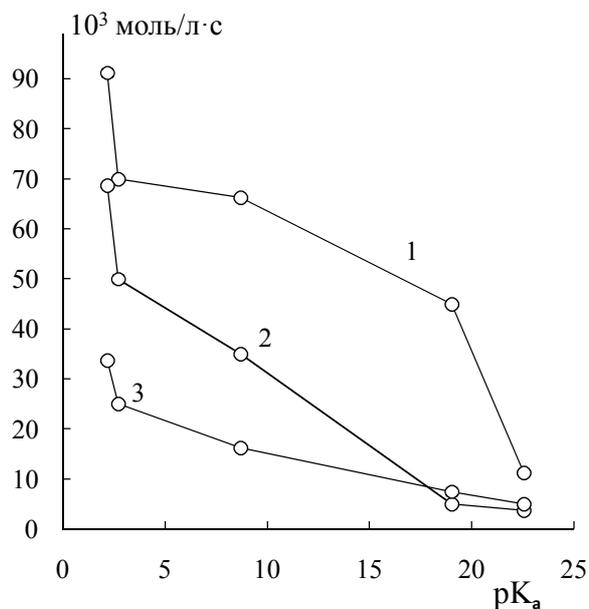


Рис. 2. Зависимость k_1 от pK_a кислот в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворах Acr (1), PhAcr (2) и PhAcrI (3)

Заключение

Таким образом, в представленном исследовании были рассмотрены кинетические параметры электрокаталитических систем на основе органических гетероциклических соединений – акридина, 9-фенилакридина и 10-метил-9-фенилакридина йодида. Были рассчитаны значения констант скорости лимитирующей стадии электрохимического процесса для каждой системы, а также исследована зависимость значений этих констант от pK_a используемых кислот. По полученным результатам можно сказать о том, что природа кислоты, а также характер вводимых в систему заместителей играют значительную роль в скорости электрохимического процесса. Было выявлено, что с увеличением pK_a кислоты, используемой в качестве источников протонов, константа скорости про-

порционально увеличивается для всех исследуемых соединений. Кроме того, отметим, что значения констант скорости лимитирующей стадии уменьшаются в ряду $Acg \rightarrow PhAcgI \rightarrow PhAcg$. Это, вероятно, связано с двумя факторами: во-первых, вследствие отсутствия заместителей у молекулы акридина и его интермедиагов, во-вторых, энергия отрыва промежуточного катион-радикала, в случае Acg , незначительно ниже, чем у $PhAcg$ и $PhAcgI$.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского национального исследовательского университета им Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

Список источников

1. Lewis N.S., Nocera D.G. Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2006. Vol. 103. P. 15729–15735. <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>.
2. Zheng Y., Jiao Y., Zhu Y., Li L.H. Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst // Nature communications. 2014. Vol. 5. P. 3783. <https://doi.org/10.1038/ncomms4783>.
3. van der Berg A.W.C., Arean C.O. Materials for hydrogen storage: current research trend and perspective // Chemical Communication. 2008. № 6. P. 668–681. <https://doi.org/10.1039/B712576N>.
4. Cook T., Dogutan D.K., Reece S.Y., Surendranath Y., Teets T.S., Nocera D.G. Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds // Chemical reviews. 2012. Vol. 110. P. 6474–6502. <https://doi.org/10.1021/cr100246c>.
5. Turner J.A. Sustainable hydrogen production // Science. 2004. Vol. 305. P. 972–974. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>.
6. Walte M.G., Warren E.L., McKone J.R., Boettcher S.W., Qixi M., Santori E.A., Lewis N.S. Solar water splitting cell // Chemical reviews. 2010. Vol. 110. P. 6446–6473. <https://doi.org/10.1021/cr1002326>.
7. Frey M. Hydrogenases: Hydrogen-Activating Enzymes // ChemBioChem. 2002. Vol. 3, № 153. P. 60–64.
8. Lu G., Evans P., Zangari G. Electrocatalytic properties of Ni-based alloys toward hydrogen evolution reaction in acid media // Journal of the Electrochemical Society. 2003. Vol. 150, № 5. P. A551.

9. Helm M.L., Stewart M.P., Bullock R.M. Synthetic nickel electrocatalyst with a turnover frequency above $100,000 \text{ s}^{-1}$ for H_2 production // *Science*. 2011. Vol. 333. P. 863–866. <https://doi.org/10.1126/science.1205864>.
10. Norskov J.K. Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution // *Electrochemistry Society*. 2005. Vol. 152. P. 23–26.
11. Burchardt T. Hydrogen evolution on NiP_x alloys: the influence of sorbed hydrogen // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2001. Vol. 26. P. 1193–1198. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00053-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00053-2).
12. Wang X., Maeda K., Thomas A. Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light // *Native Materials*. 2009. Vol. 8. P. 76–80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>.
13. Han Q., Liu K., Wei X. Progress of nanoscience in China // *International Journal Hydrogen Energy*. 2003. Vol. 28. P. 1207–1212. <https://doi.org/10.1007/s11467-013-0324-x>.
14. Divisek J., Schimz H., Steffen B. Electrocatalyst materials for hydrogen evolution // *Electrochimica Acta*. 1994. Vol. 39. P. 1723–1731. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85157-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85157-3).
15. Cracknell J.A., Vincent K.A., Armstrong F.A. Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis // *Chemical reviews*. 2008. Vol. 108. P. 2439–2461. <https://doi.org/10.1021/cr0680639>.
16. Wang M., Chen L., Sun L. Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts // *Energy & Environmental Science*. 2012. Vol. 5. P. 6763–6778. <https://doi.org/10.1039/C2EE03309G>.
17. Merki D., Hu X. Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts // *Energy & Environmental Science*. 2011. Vol. 4. P. 3878–3888. <https://doi.org/10.1039/C1EE01970H>.
18. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Moiseeva D.N., Yurova V.Y., Sakanyan J.R., Shmelkova N.M., Lobanov V.V. Acridinium salts as metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction // *Electrochemistry Communications*. 2016. Vol. 68. P. 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.04.015>.
19. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Ivantsova P.M., Tsebulaeva Y.V., Kostrukov S.G., Moiseeva D.N., Shmelkova N.M., Yurova V.Y., Balakireva O.I., Trushkova N. N., Nagaeva I.G. Metal-free Electrocatalyst for Hydrogen Production from Water // *International Journal of Electrochemical Science*. 2016. Vol. 11. P. 9559–9565. <https://doi.org/10.20964/2016.11.24>.
20. Koper N.W. Electrochemistry of the 9-phenyl-10-methylacridan/acridinium redox system; a high-potential NADH/NAD^+ analogue // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. 1985. Vol. 104. P. 296–301. <https://doi.org/10.1002/recl.19851041106>.
21. Felton G.A., Glass R.S., Lichtenberger D.L., Evans D.H. Iron-only hydrogenase mimics. Thermodynamic aspects of the use of electrochemistry to evaluate catalytic efficiency for hydrogen generation // *Inorganic Chemistry*. 2006. Vol. 45. P. 9181–9184. <https://doi.org/10.1021/ic060984e>.

Информация об авторах

Людмила Александровна Климаева, студент, кафедра неорганической и аналитической химии, Институт физики и химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевикская, 68), l_klimaeva@mail.ru

Милена Александровна Ключнева, студент, кафедра неорганической и аналитической химии, Институт физики и химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевикская, 68), klochnevamilenamur@gmail.com

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 16 ноября 2021 г.; одобрена 3 февраля 2022 г.; принята к публикации 21 февраля 2022 г.

References

1. Lewis, N.S. and Nocera, D.G. (2006) "Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, pp. 15729–15735.
2. Zheng, Y., Jiao, Y., Zhu, Y. and Li, L.H. (2014) "Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst", *Nature Communications*, vol. 5, pp. 3783.
3. van der Berg, A.W.C. and Arean, C.O. (2008) "Materials for hydrogen storage: current research trend and perspective", *Chemical Communication*, no. 6, pp. 668–681.
4. Cook, T., Dogutan, D.K., Reece, S.Y., Surendranath, Y., Teets, T.S. and Nocera, D.G. (2012) "Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds", *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 6474–6502.
5. Turner, J.A. (2004) "Sustainable hydrogen production", *Science*, vol. 305, pp. 972–974.
6. Walte, M.G., Warren, E.L., McKone, J.R., Boettcher, S.W., Qixi, M., Santori, E.A. and Lewis, N.S. (2010) "Solar water splitting cell", *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 6446–6473.
7. Frey M. (2002) "Hydrogenases: Hydrogen-Activating Enzymes", *ChemBioChem*, vol. 3, no. 153, pp. 60–64.
8. Lu, G., Evans, P. and Zangari, G. (2003) "Electrocatalytic properties of Ni-based alloys toward hydrogen evolution reaction in acid media", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, no. 5, pp. A551.
9. Helm, M.L., Stewart, M.P. and Bullock, R.M. (2011) "Synthetic nickel electrocatalyst with a turnover frequency above 100,000 s⁻¹ for H₂ production", *Science*, vol. 333, pp. 863–866.
10. Norskov, J.K. (2005) "Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution", *Electrochemistry Society*, vol. 152, pp. 23–26.
11. Burchardt, T. (2001) "Hydrogen evolution on NiP_x alloys: the influence of sorbed hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, pp. 1193–1198.
12. Wang, X., Maeda, K. and Thomas, A. (2009) "Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light", *Nature Materials*, vol. 8, pp. 76–80.

13. Han, Q., Liu, K. and Wei, X. (2003) "Progress of nanoscience in China", *International Journal Hydrogen Energy*, vol. 28, pp. 1207–1212.
14. Divisek, J., Schimz, H. and Steffen, B. (1994) "Electrocatalyst materials for hydrogen evolution", *Electrochimica Acta*, vol. 39, pp. 1723–1731.
15. Cracknell, J.A., Vincent, K.A. and Armstrong, F.A. (2008) "Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis", *Chemical Reviews*, vol. 108, pp. 2439–2461.
16. Wang, M., Chen, L. and Sun, L. (2012) "Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts", *Energy & Environmental Science*, vol. 5, pp. 6763–6778.
17. Merki, D. and Hu, X. (2011) "Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts", *Energy & Environmental Science*, vol. 4, pp. 3878–3888.
18. Dolganov, A.V., Tanaseichuk, B.S., Moiseeva, D.N., Yurova, V.Y., Sakanyan, J.R., Shmelkova, N.M. and Lobanov, V.V. (2016) "Acridinium salts as metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction", *Electrochemistry Communications*, vol. 68, pp. 59–63.
19. Dolganov, A.V., Tanaseichuk, B.S., Ivantsova, P.M., Tsebulaeva, Y.V., Kostrukov, S.G., Moiseeva, D.N., Shmelkova, N.M., Yurova, V.Y., Balakireva, O.I., Trushkova, N.N. and Nagaeva, I.G. (2016) "Metal-free Electrocatalyst for Hydrogen Production from Water", *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 11, pp. 9559–9565.
20. Koper, N.W. (1985) "Electrochemistry of the 9-phenyl-10-methylacridan/acridinium redox system; a high-potential NADH/NAD⁺ analogue", *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 104, pp. 296–301.
21. Felton, G.A., Glass, R.S., Lichtenberger, D.L. and Evans, D.H. (2006) "Iron-only hydrogenase mimics. Thermodynamic aspects of the use of electrochemistry to evaluate catalytic efficiency for hydrogen generation", *Inorganic Chemistry*, vol. 45, pp. 9181–9184.

Information about the authors

Ludmila A. Klimaeva, Student, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Institute of Physics and Chemistry, Ogarev Mordovia State University (68, Bolshevistskaya st., Saransk, Russia, 430005), l_klimaeva@mail.ru.

Milena A. Klochneva, Student, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Institute of Physics and Chemistry, Ogarev Mordovia State University (68, Bolshevistskaya st., Saransk, Russia, 430005), klochnevamilenamur@gmail.com.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 16 November 2021; approved after reviewing 03 February 2022; accepted 21 February 2022

Правила оформления и предоставления рукописей статей в журнал «Вестник Пермского университета. Серия «Химия»

Общие положения

Научный журнал «Вестник Пермского университета. Серия «Химия» публикует результаты оригинальных исследований и научные обзоры по основным направлениям химии на русском и английском языках, в том числе по:

- физико-химическому анализу водно-органических и водно-солевых систем;
- физико-химическим основам получения новых материалов;
- направленному синтезу синтез органических соединений, обладающих различными свойствами;
- процессам комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами и применению комплексных соединений в процессах разделения и концентрирования;
- электрохимическим процессам и процессам защиты от коррозии.

Опубликованные материалы, а также материалы, представленные для публикации в других журналах, в том числе на других языках, к рассмотрению не принимаются. Все поступающие рукописи проходят обязательную проверку на плагиат в системе «Антиплагиат». Статьи, оформленные с нарушением правил, возвращаются авторам без рассмотрения по существу.

Статьи, направляемые в редакцию, подвергаются одностороннему слепому рецензированию. При подаче статьи просим указать трех потенциальных рецензентов (Фамилию, Имя, Отчество, ученую степень, ученое звание, электронную почту). Окончательный выбор рецензентов остается за редакцией. Рекомендательные рецензенты и автор статьи не должны работать в одной организации и иметь совместных научных работ. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала на основании представленных рецензий, и ее решение является окончательным. О приеме или отклонении статьи редакция извещает автора по электронной почте.

После набора статья направляется авторам по электронной почте на корректуру и должна быть выслана в редакцию в указанный в письме срок. В авторской корректуре допускается исправления ошибок и незначительные изменения в тексте, таблицах и подрисовочных подписях. В случае невозвращения статьи после корректуры или отсутствия ответа от автора редакция принимает решение о публикации статьи самостоятельно.

После опубликования авторам по электронной почте высылаются электронный оттиск статьи. Оглавления выпусков журнала, а также опубликованные статьи в открытом доступе размещены на сайте журнала <http://press.psu.ru>.

Представление рукописей

Рукописи статей представляются в редакцию в электронном виде через сайт журнала <http://press.psu.ru> или по электронной почте chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru. К статье должны быть приложены: заключение о возможности открытого опубликования; лицензионный договор, подписанный всеми авторами; список трех потенциальных рецензентов. Образец договора размещен на сайте <http://press.psu.ru> в разделе «Вестник Пермского университета. Серия Химия – Отправить статью», а также может быть запрошен по электронной почте chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru. Статья не может быть принята к печати, пока авторы не представили указанных документов.

Отправка статьи на доработку и возвращение исправленного варианта осуществляется посредством электронной системы на сайте <http://press.psu.ru> или электронной почты.

Правила оформления статьи

Рукопись должна быть набрана на компьютере в текстовом редакторе Microsoft Office Word. Размер страницы – А4. Поля – 2 см со всех сторон. Расстояние до верхнего и нижнего колонтитулов – 1,25 см, колонтитулы должны быть пустыми. Интервал до и после абзаца – 0 пт. Основной текст статьи набирается шрифтом TimesNewRoman, кегль (размер шрифта) – 11 пт, междустрочный интервал – полуторный. Перенос слов – автоматический, слова разделяются одним пробелом. Абзацный отступ – 0,5 см. Не следует использовать клавишу Tab для форматирования текста, клавиша Enter используется только для создания нового абзаца.

При подготовке рукописи желательно использовать стилевой шаблон, который доступен на сайте <http://press.psu.ru> и направляется авторам по запросу на электронную почту chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru.

При оформлении статьи необходимо различать знаки дефис (-) и тире (–), знаки ноль (0) и букву О, английскую букву l (L) и единицу (1). Между числами ставится знак тире без отбивки (пробе-

лов), напр.: 12–15. Пробел ставится между инициалами и фамилией, цифрой и размерностью кроме градусов, процентов и промилле, знаком номера или параграфа и числом, в ссылках на рисунки и таблицы (рис. 1, табл. 1). Пробел не ставится между кавычками или скобками и заключенными в них словами, числом и буквой в обозначениях (рис. 1а). Точка ставится после сносок (в том числе в таблицах), примечаний к таблице, подписей к рисункам, сокращений, кроме подстрочных индексов, соответствующих одному слову. Точка не ставится: после УДК, названий статьи, таблиц и рисунков, фамилий авторов, адресов, заголовков и подзаголовков, размерностей. Следует избегать смешанного употребления русских и латинских индексов. Все сокращения должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общеупотребительных.

В материалах должны использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), и относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C . В расчетных работах необходимо указывать используемые программы. При названии соединений следует использовать терминологию ИЮПАК.

Математические формулы набираются в редакторе Microsoft Equation версии 3.0 или ниже. Если формула набирается на отдельной строке, то она форматируется по центру.

Формулы и схемы химических реакций нумеруются только в случае их упоминания в тексте. Структурные формулы химических соединений и схемы химических реакций должны быть выполнены с помощью редактора химических формул ChemDraw (стиль ACS, шрифт TimesNew Roman, кегль – 11, масштабирование – 100 %).

Таблицы и рисунки подлежат нумерации в случае, если их больше одного. Текст должен содержать ссылки на все таблицы и рисунки. Дублирование данных в таблицах, рисунках и тексте недопустимо.

Таблицы должны быть оформлены с применением табличной разметки, иметь порядковые номера, названия, и вставлены непосредственно в текст статьи. Сокращения, структурные формулы и рисунки в таблицах не допускаются. Названия таблиц набираются прямым полужирным шрифтом, кегль (размер шрифта) – 10 пт и форматируются по центру. Вставка таблиц без названий не допускается.

Рисунки должны быть выполнены на компьютере и вставлены непосредственно в текст статьи. Фотографии и растровая графика должна быть представлена в формате TIFF, JPEG или PNG, векторная графика – в формате EPS. Рекомендуемое разрешение – не ниже 300 dpi. Использование импортированных объектов Microsoft Office Excel, Sigma Plot и других программ не допускается. Рекомендуется, чтобы размер рисунка в рукописи позволял его воспроизведение без масштабирования 7,0–7,5 см (на одну колонку), либо 16–17 см (на две колонки). При наличии нескольких частей одной иллюстрации они должны располагаться последовательно и иметь общую подпись. Внутри файла не следует группировать рисунки каким-либо способом.

Журнал является черно-белым изданием, поэтому представление цветных рисунков не допускается. Малоинформативные рисунки и микрофотографии, которые могут быть описаны в тексте, не публикуются. ИК-, ЯМР-спектры и ТГ-кривые публикуются только в тех случаях, когда они необходимы для выявления особенностей строения или поведения соединений и смесей. Количество рисунков и таблиц должно соотноситься с объемом рукописи. В процессе рецензирования и подготовки статьи к печати количество рисунков может быть изменено.

Подрисуночные подписи набираются прямым светлым шрифтом, кегль (размер шрифта) – 10 пт и форматируются по центру. Вставка рисунков без подрисуночных подписей не допускается.

Структура рукописи

Первая страница рукописи оформляется следующим образом:

- Индекс Универсальной десятичной классификации (УДК).
 - Авторы (инициалы перед фамилией), фамилии иностранных авторов пишутся на языке оригинала, для языков с нелатинским шрифтом приводится англоязычная транскрипция.
 - Полное наименование учреждений, где работают авторы. Указываются традиционные названия учебных учреждений и академических институтов без формы принадлежности. После наименования организации указывается город и страна.
 - Название статьи. Следует исключить использование в названии аббревиатур, математических и специальных символов.
 - Аннотация объемом 100–150 слов должна содержать сжатое описание основных результатов исследования и путей их достижения и новизну исследования. Использование аббревиатур и специальных символов не допускается.
 - Ключевые слова (от 3 до 6) характеризующие тематику статьи и не повторяющие ее название.
- Далее приводятся все указанные данные на английском языке.

Основное содержание статьи рекомендуется систематизировать. Рекомендуется использовать подзаголовки: Введение, Теоретический анализ, Объекты и методы, Экспериментальная часть, Результаты и обсуждение, Заключение.

Если исследование выполнено при финансовой поддержке какой-либо организации или спонсоров необходимо добавить раздел «Финансирование», где указать полное наименование организации, при финансовой поддержке которой выполнена работа, и номер гранта (договора).

Информацию о помощи в выполнении исследования, в том числе участие в обсуждении, благодарности коллегам, информацию об использовании уникального оборудования и оборудования центров коллективного пользования следует отразить под заголовком «Благодарности».

Обязательным является раздел «Конфликт интересов», где авторы заявляют о наличии или отсутствии конфликта интересов в любой сфере, связанной с темой статьи.

Если исследования проводились на животных или с участием людей, то необходимо обязательно добавить раздел «Соблюдение этических норм», где указать: «Все исследования с участием животных соответствовали этическим стандартам учреждения, нормативным актам РФ и международных организаций» или «Все исследования, выполненные с участием людей, соответствуют этическим стандартам национального комитета по исследовательской этике и Хельсинкской декларации 1964 г. и ее последующим изменениям или сопоставимым нормам этики. От каждого из включенных в исследование участников было получено информированное добровольное согласие».

После списка литературы и references размещаются сведения об авторах статьи, содержащие следующие данные: Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, должность, место работы, адрес, контактные телефон и(или) адрес электронной почты на русском и английском языках.

Оформление списка литературы

В соответствии с требованиями баз цитирования в конце рукописи необходимо приводить два списка – «Список литературы» и «References», которые располагаются последовательно один за другим под соответствующими заголовками.

Рекомендуемое количество цитируемых работ – не менее 20. Обязательно следует цитировать литературу, изданную в последние десять лет, а также избегать чрезмерного самоцитирования.

В списке литературы приводятся только опубликованные материалы, включая электронные издания. Ссылки на диссертации и авторефераты не рекомендуются, их следует заменить на опубликованные работы автора. Следует по возможности избегать цитирования малодоступных источников – сборников трудов конференций, депонированных рукописей и т.п. Источники в списке литературы располагают в порядке цитирования, в тексте рукописи указывается номер источника в квадратных скобках, например, [5], [5, 6], [7–10], [1, 3–5], [1, 3, 4].

Источники в списке литературы оформляются в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5–2008. В References указываются те же источники, что и в списке литературы и оформляются в соответствии со стандартом Harvard. Подробный образец оформления доступен на сайте ПГНИУ (psu.ru) в разделе Наука – Научные журналы – Методические материалы, а также на сайте журнала (press.psu.ru) в разделе Отправка статей.

При подготовке References следует учитывать правила:

– Если цитируемая работа написана на языке, использующем романский алфавит (английский, немецкий, итальянский и т.п.), то ссылку следует привести на оригинальном языке. Если цитируемая работа написана не на латинице (кириллица, иероглифы и т.п.), то необходимо привести официальный перевод или самостоятельный перевод (парафраз) на английский язык.

– Если у цитируемой работы существует официальный англоязычный вариант названия, то следует указать его. Если официального перевода нет или найти его не удастся, то необходимо привести самостоятельный перевод, в этом случае сначала приводится транслитерация, а затем в квадратных скобках парафраз.

– Если у журнала существует официальный англоязычный вариант названия или переводная версия, то следует указать его. Если официального перевода нет, то необходимо привести транслитерацию названия.

– При подготовке ссылки следует указывать перевод на английский язык места издания и транслитерацию названия издательства.

– Если цитируемая работа не англоязычная, то есть требовался перевод или транслитерация названия, то в конце ссылки необходимо указать идентификатор языка первоисточника, например (in Russian), (in German) и т.п.

– Во всех случаях при транслитерации рекомендуется использовать стандарт BSI (British Standard Institute, UK).

Примеры оформления Списка литературы и References

1. Статья на английском языке в англоязычном журнале

Murakami Y., Hiraiwa K., Sasaki Y., Fujiwara I., Tagashira S. Surfactant gel adsorption of platinum (II), (IV) and palladium (II) as chloro-complexes and kinetic separation of palladium from platinum using EDTA // *Analytical sciences*. 2007. V. 23, №. 9. P. 1147–1149.

Murakami, Y., Hiraiwa, K., Sasaki, Y., Fujiwara, I., and Tagashira, S. (2007) “Surfactant gel adsorption of platinum (II), (IV) and palladium (II) as chloro-complexes and kinetic separation of palladium from platinum using EDTA”, *Analytical sciences*, vol. 23, no. 9, pp. 1147–1149.

2. Статья на немецком языке, опубликованная в немецкоязычном журнале

Hofmeister F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze // *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*. 1988. V. 24. P. 247–260.

Hofmeister, F. (1888) “Zur Lehre von der Wirkung der Salze”, *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, vol. 24, pp. 247–260 (in German).

3. Статья в русскоязычном журнале, имеющем переводную версию на английском языке или статья на русском языке, имеющая официальный перевод названия, опубликованная в журнале, имеющем официальное англоязычное название (можно найти на сайте журнала или в базах данных):

Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. Высаливание бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия солями аммония как основа разработки процессов мицеллярной экстракции // *Журнал общей химии*. 2015. Т. 85, № 11. С. 1918–1923.

Elokhov, A.M., Lesnov, A.E. and Kudryashova, O.S. (2015), “Salting out of potassium bis(alkylpolyoxyethylene) phosphate with ammonium salts as the base of micellar extraction processes development”, *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 85, no. 11, pp. 2657–2662 (in Russian).

4. Статья на русском языке, не имеющая официального перевода названия, опубликованная в журнале, не имеющем официальное англоязычное название:

Горденчук А.Д., Елохов А.М., Кудряшова О.С. Влияние ряда параметров на процесс кристаллизации формиата кальция // *Вестник Технологического университета*. 2017. Т. 20, № 22. С. 9–12.

Gordenchuk, A.D., Elokhov, A.M. and Kudryashova, O.S. (2017) Vliyaniye ryada parametrov na protsess kristallizatsii formiata kal'tsiya [Influence of a number of parameters on the crystallization of calcium formate], *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, vol. 20, no. 22, pp. 9–12 (in Russian).

5. Книги, монографии с авторами

Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратов. ун-т, 1969. 240 с.

Nikurashina, N.I. and Mertslyn, R.V. (1969) *Metod sechenij. Prilozhenie ego k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnyh sistem* [The method of sections. Application to the study of his state multiphase multicomponent systems], Saratov University, Saratov (in Russian).

6. Книги без авторов под общей редакцией

Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / под ред. М.Ю. Плетнева. М.: Фирма Кламель, 2002. 715 с.

Pletnev, M.Yu. (ed.) (2002) *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva i kompozitsii. Spravochnik* [Surfactants and compositions. Handbook], Firma Klavel, Moscow (in Russian).

7. Главы в книге

Yamini Y., Feizi N., Moradi M. Surfactant-Based Extraction Systems // *Liquid-Phase Extraction* / Poole C.F., editor. Elsevier, 2020. P. 209–239.

Yamini, Y., Feizi, N. and Moradi, M. (2020) Surfactant-Based Extraction Systems. In: Poole, C.F. (ed.) *Liquid-Phase Extraction*, Elsevier, pp. 209–239.

8. Патенты

Состав для предотвращения наледи на дорогах: патент 2127293 Российская Федерация / Дубиновский М.З., Войтович В.А., Мухина Е.В., Исаков А.Е.; заявитель и патентообладатель Товарищество с ограниченной ответственностью «Ассоциация Легхим». – № 98101338/04; заявл. 20.01.1998; опубл. 10.03.1999, бюл. 25. – 5 с.

Dubinovsky, M.Z., Voitovich, V.A., Mukhina, E.V. and Isakov, A.E. (1999) *Sostav dlya predotvrashcheniya naledi na dorogakh* [Composition for the prevention of ice on roads], Russia, RU, Pat. 2127293 (in Russian).

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 12 (2022)

Выпуск 1

Редактор *Е.В. Шумилова*
Корректор *В.Е. Пирожкова*
Компьютерная верстка *А.М. Елохов*
Дизайн обложки *И.В. Машевская*

Адрес учредителя и издателя:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15

Адрес редакции:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15,
Химический факультет
Тел. +7 (342) 239-67-08;
e-mail: chemvestnik@psu.ru

Подписано в печать 15.03.2022. Выход в свет 18.03.2022
Формат 60x84¹/₈. Усл. печ. л. 7,44. Тираж 500 экз. Заказ 38



Издательский центр
Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография
Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Распространяется бесплатно и по подписке.
Подписка на журнал осуществляется онлайн на сайте
«Пресса России. Объединенный каталог». Подписной индекс 41026