

**Ю.Б. Ельчищева, Л.Р. Сунгатуллина, Е.Д. Армянинова, Н.А. Шахторин, П.Т. Павлов,
А. С. Максимов**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА N-АЦИЛ-N'- (2-НАФТИЛСУЛЬФОНИЛ) ГИДРАЗИНОВ

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

Ключевые слова: ацилсульфонилгидразины; комплексообразование; ионная флотация; реагент, цветные металлы

**Y.B. Yelchisheva, L.R. Sungatullina, E.D. Armyaninova, N.A. Shakhtorin, P.T. Pavlov,
A.S. Maksimov¹**

Perm State University, Perm, Russia

PHYSICO-CHEMICAL AND COMPLEX-FORMING PROPERTIES OF N-ACYL-N'- (2-NAPHTHYLSULPHONYL) HYDRAZINS

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

Key words: acylsulfonylhydrazines; complexation; ionic flotation; reagent, non-ferrous metals

Введение

Равновесия реакций комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами в гетерогенных системах имеют место в процессах жидкостной экстракции, сорбции, флотации, которые, в свою очередь, находят широкое применение в гидрометаллургии, технологии обогащения полезных ископаемых и переработки техногенного сырья, решении экологических вопросов.

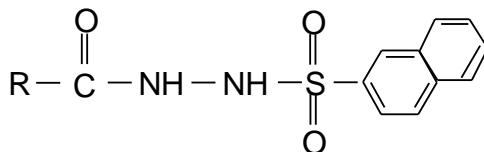
К перспективным реагентам для концентрирования металлоионов, можно отнести ацилсульфонилгидразины (АСГ) — хелатообразующие лиганды, содержащие в своем составе гидразидную группу, способную к образованию прочных комплексных соединений с ионами цветных металлов, и сульфонильную, придающую реагентам поверхностно-активные свойства. Сочетание данных групп в структуре соединений представляет интерес для флотационных процессов концентрирования цветных металлов.

При изучении различных литературных источников стало известно, что на основе ацильных производных арилсульфогидразидов созданы эффективные фунгициды, источники питания в радиоэлектронной технике, медицинские препараты [1, 2]. Но применение их в процессах концентрирования ионов металлов в литературе практически не освещено. Известны N'-сульфонилгидразиды бензиловой кислоты, предлагаемые в качестве реагентов для экстракционно-фотометрического определения осмия (VI). [3]. Авторами [4] были исследова-

ны физико-химические, поверхностно-активные и комплексообразующие свойства N-ацил-N'-сульфонилгидразинов двух рядов: N-ацил-N'-(тозил)- и N-ацил-N'-(мезил)-гидразинов – в качестве собирателей для ионной флотации цветных металлов. В ходе исследований было установлено, что свойства изучаемых соединений удовлетворяют требованиям, предъявляемым к потенциальным собирателям для ионной флотации. По совокупности свойств наиболее оптимальным реагентом ряда является N-(2-этилгексаноил)-N'-бензолсульфонилгидразин. Поэтому представляет несомненный интерес исследование физико-химических и комплексообразующих свойств соединений, относящихся к ряду ацилсульфонилгидразинов.

Настоящая работа посвящена изучению физико-химических свойств и процессов комплексообразования N-ацил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразинов (АСГ, H₂L) и исследованию равновесий реакции комплексообразования реагентов с ионами Cu (II) в амиачных средах с целью определения возможности применения реагента в процессах концентрирования ионов цветных металлов.

Изучаемые реагенты можно представить следующей формулой

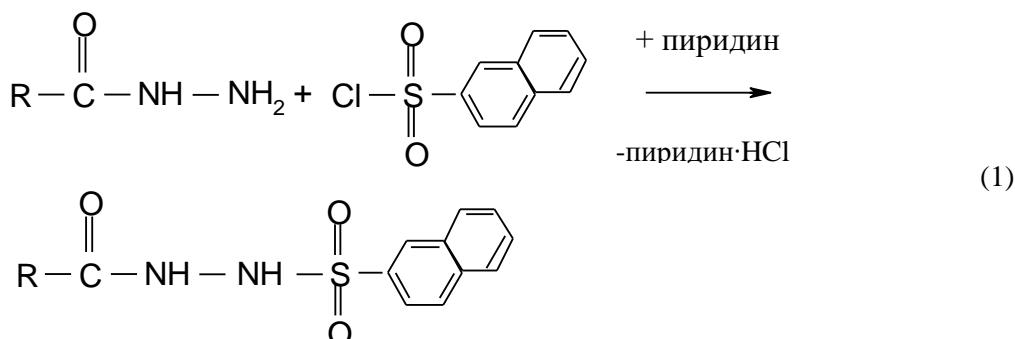


где R = C₅H₁₁ (ГСГ); C₄H₉CH(C₂H₅) (ЭСГ); C₁₄H₂₉ (ПСГ).

Экспериментальная часть

1. Синтез АСГ

АСГ получали взаимодействием 2-нафталинсульфохлорида с гидразидом соответствующей кислоты в среде пиридина [5].



2. Физико-химические свойства АСГ

Область возможного применения ацилсульфонилгидразинов ограничена их растворимостью. Известно, что для гидрометаллургии практический интерес представляют флотореагенты и экстрагенты, растворимость которых в соответствующих растворителях достаточно велика (не менее 0,03–0,1 моль/л). В качестве растворителей флотореагентов обычно используют воду, растворы кислот или щелочей, а экстрагентов – несмешиваемые с водой органические растворители (углеводоро-

дны, кислородсодержащие соединения или их смеси). Именно этими соображениями был обусловлен выбор исследуемых растворителей.

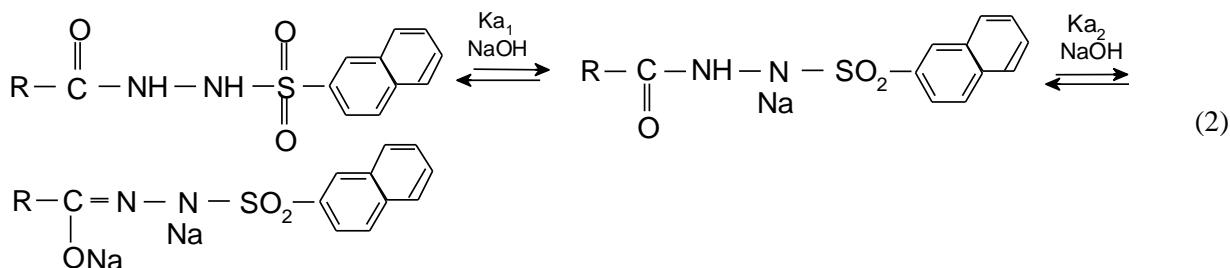
Растворимость реагентов изучали методами гравиметрии, рефрактометрии и спектрофотометрии. Данные исследований представлены в табл. 1, из которой следует, что реагенты нерастворимы в гексане, (за исключением ПСГ), плохо растворимы в толуоле, хорошо растворяются в хлороформе, этиловом спирте и в 0,1 моль/л растворах щелочей.

Таблица 1

Растворимость соединений $\text{RC(O)NHNHSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ в некоторых средах при 20°C

| R | Растворимость, моль/л (г/л) | | | | |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | EtOH | 0,1 моль/л KOH | толуол | хлороформ | гексан |
| C_5H_{11} (ГСГ) | $1,25\cdot 10^{-1}$ (40,0) | $1,22\cdot 10^{-1}$ (39,0) | - | $1,25\cdot 10^{-1}$ (40,0) | н/р |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (ЭСГ) | $2,16\cdot 10^{-1}$ (75,0) | $5,05\cdot 10^{-2}$ (17,6) | $9,48\cdot 10^{-3}$ (3,30) | $5,75\cdot 10^{-1}$ (200) | н/р |
| $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ (ПСГ) | $1,49\cdot 10^{-2}$ (6,65) | $4,59\cdot 10^{-2}$ (20,5) | $6,73\cdot 10^{-3}$ (3,00) | $5,36\cdot 10^{-2}$ (23,9) | $1,12\cdot 10^{-3}$ (0,50) |

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



Спектры поглощения растворов АСГ в нейтральных и щелочных средах отличаются, что подтверждает наличие в растворах соединений кислотно-основных равновесий (рис.1). Для определения константы ионизации АСГ использовали спектрофотометрический метод [7]. С целью нахождения оптимальной длины волны были проанализированы спектры поглощения растворов реагента в зависимости от pH раствора (рис. 1). Для расчета значений pK_a

Ацилсульфонилгидразины могут проявлять себя как слабые двухосновные кислоты [6], характеризуемые константами кислотной диссоциации K_{a1} и K_{a2} (схема 2):

АСГ была изучена зависимость оптической плотности от значений pH среды при оптимальной длине волны. На рис. 2 представлена зависимость оптической плотности раствора ЭСГ от значений pH раствора при оптимальной длине волны. Полученные значения pK реагентов приведены в табл. 2. Можно предположить, что комплексообразование АСГ с ионами Cu (II) должно существовать в щелочных и аммиачных средах.

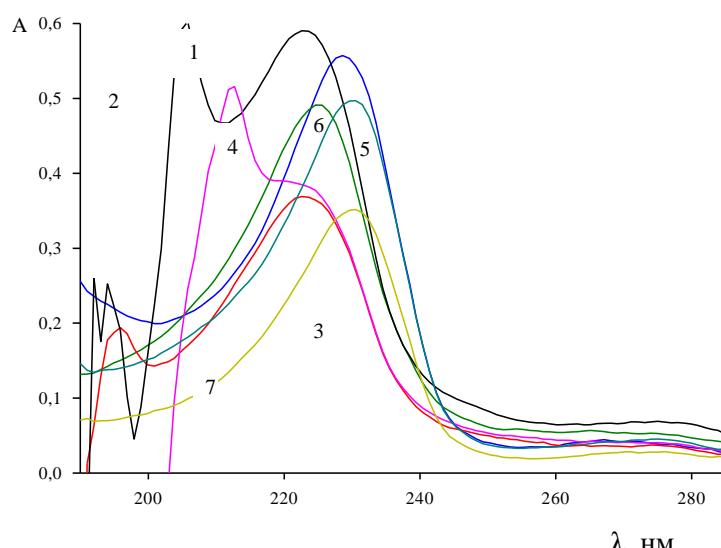


Рис. 1. Спектры поглощения растворов ЭСГ в воде в зависимости от pH;
 $C_{\text{АСГ}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 1 – pH 13,16; 2 – pH 12,31; 3 – pH 11,22; 4 – pH 8,28;
 5 – pH 6,10; 6 – pH 2,80; 7 – pH 4,18 (использовали растворы KOH)

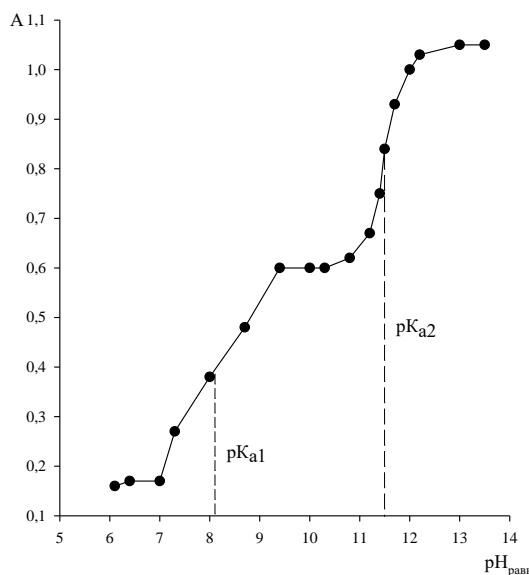


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (A) раствора ЭСГ в воде от pH_{равн}; C_{ЭСГ} = 1,6 · 10⁻⁵ моль/л; λ = 220 нм; l = 1,0 см

Для растворов ЭСГ на кривой A ~ f (pH) наблюдали 2 перегиба. Полученные данные

свидетельствуют о том, что реагент является слабой двухосновной кислотой.

Таблица 2

Значения рK соединений RC(O)NHNHSO₂C₁₀H₇

| R | pK _{a1} | pK _{a2} |
|------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|
| C ₅ H ₁₁ (ГСГ) | 8,46 ± 0,05 | - |
| C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅) (ЭСГ) | 8,20 ± 0,10 | 11,50 ± 0,05 |
| C ₁₄ H ₂₉ (ПСГ) | 8,72 ± 0,07 | 10,79 ± 0,24 |

В растворе ГСГ не была определена pK_{a2}, поэтому можно предположить, что либо значения K_{a1} и K_{a2} близки, либо диссоциация реагента по второй ступени имеет место лишь в очень концентрированных щелочах.

Устойчивость реагентов в щелочных растворах определяли спектрофотометрическим методом [8]. Щелочной раствор АСГ с концентрацией в интервале 1 · 10⁻⁶ — 8 · 10⁻⁶ моль/л в 1 моль/л KOH терmostатировали при (60 ± 0,5) °C в течение трех часов. Убыль концентрации

реагентов определяли через 30, 60, 120 и 180 мин. После охлаждения растворы фотометрировали на фоне холостого опыта при оптимальной длине волны. Зависимость степени гидролиза от времени нагревания растворов АСГ представлена в табл. 3, из которой следует, что достаточно устойчивым к гидролизу является ПСГ.

Таблица 3

Степень гидролиза (α , %) АСГ в 1 моль/л КОН от времени нагревания растворов
 $(C_{ACG} = 8 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $\lambda = 220$ нм; $t = 60 \pm 0,5$ °C)

| R | Степень гидролиза (%) от времени нагревания, мин | | | |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------|-------|-------|
| | 30 | 60 | 120 | 180 |
| C ₅ H ₁₁ (ГСГ) | 8,20 | 17,8 | 26,1 | 42,0 |
| C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅) (ЭСГ) | 12,4 | 18,8 | 24,94 | 47,26 |
| C ₁₄ H ₂₉ (ПСГ) | 0,63 | 3,70 | 16,0 | 48,5 |

Одной из характеристик, позволяющих установить возможность применения того или иного вещества в качестве флотореагента, является его способность понижать поверхностное натяжение на границе жидкость – газ. Адсорбцию АСГ на границе раздела вода – воздух изучали стагнометрическим методом [9]. Из полученных результатов следует, что АСГ не проявляют поверхностной активности в нейтральных водных и водно-спиртовых растворах. Увеличение pH раствора до 11,0 (за счет введения KOH) приводит к снижению поверхностного натяжения в растворах всех соединений и, соответственно, росту поверхностной активности водно-спиртовых растворов.

Причиной роста поверхностной активности является существование при данном значении pH поверхностно-активных анионов (HL⁻), которые адсорбируются на межфазной границе и обеспечивают снижение поверхностного натяжения.

Введение АСГ в концентрациях от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л значительно влияет на значения поверхностного натяжения в сравнении с фоновым водным раствором (табл. 4). Изучаемые реагенты снижают поверхностное натяжение на границе стандартный раствор – воздух более чем в два раза, поэтому АСГ можно отнести к сильным ПАВ.

Таблица 4

Измерение поверхностного натяжения ГСГ на границе раствор – воздух, pH = 11,0

| C _{сгг} , моль/л | σ , мН/м |
|---------------------------|-----------------|
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 29,33 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 32,45 |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 51,60 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 58,67 |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | 69,08 |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 71,38 |
| $1 \cdot 10^{-5}$ | 73,84 |

Значение тангенса угла наклона прямой, касательной к изотерме поверхностного натяжения водно-этанольных растворов АСГ соот-

ветствует значению поверхностной активности реагентов [10]. Расчет поверхностной активности осуществляли по формуле

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

Согласно проведенным расчетам, поверхностная активность реагентов (G , $\text{Н}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$) составила: ГСГ – 0,02; ЭСГ – 0,06; ПСГ – 0,02 (рис. 3). Полученное значение согласуется с литературными данными по поверхностной активности анионоактивных ПАВ (0,02 — 0,05 $\text{Н}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$).

Как показали проведенные исследования, увеличение pH до 11 повышает поверхностную активность вследствие диссоциации реагентов, приводящей к образованию поверхностно-активных анионов. Поэтому представляло интерес провести изучение кинетики пенообразования в щелочных растворах. Отме-

тим, что роль пены и ее свойств во флотационном процессе исключительно велика. От пены во многом зависит качество сублата. Несмотря на то, что флотационные пены, содержащие воздух, частицы сублата и воду, являются трехфазными, методически представляется более верным изучение первоначально двухфазных пен [11]. На пенообразование в значительной степени влияют pH раствора, температура [12]. Для проведения таких опытов был предложен ЭСГ, имеющий радикал $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (промежуточный между ГСГ и ПСГ). Результаты измерений приведены в табл. 5.

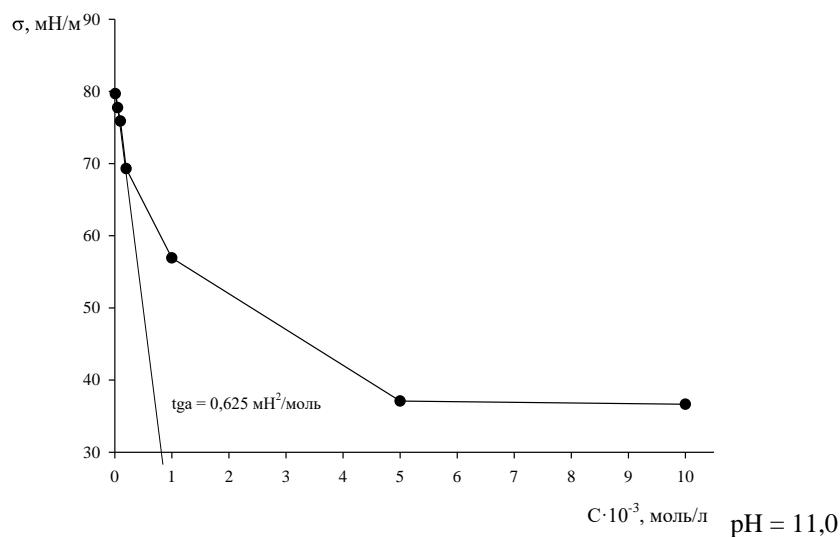


Рис. 3. Изотерма поверхностного натяжения ЭСГ на границе водно-этанольных растворов

Таблица 5

**Кинетика изменения объема пены растворов ЭСГ.
Изменение объема пены (V, мл) от концентрации реагента во времени**

| $C_{\text{ЭСГ}}$, моль/л | τ , с | | | | | |
|---------------------------|------------|----|----|----|----|----|
| | 0 | 5 | 10 | 30 | 60 | 90 |
| $2,50 \cdot 10^{-3}$ | 50 | 30 | 20 | 12 | 5 | 3 |
| $1,25 \cdot 10^{-3}$ | 45 | 30 | 20 | 10 | 5 | 0 |
| $6,25 \cdot 10^{-4}$ | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 | 0 |
| $3,12 \cdot 10^{-4}$ | 40 | 25 | 10 | 1 | 0 | 0 |
| $1,56 \cdot 10^{-4}$ | 30 | 10 | 5 | 0 | 0 | 0 |

Окончание таблицы 5

| $C_{\text{ЭСГ}}$, моль/л | $\tau, \text{с}$ | | | | | |
|---------------------------|------------------|---|---|---|---|---|
| | 15 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| $7,80 \cdot 10^{-5}$ | | | | | | |
| $3,90 \cdot 10^{-5}$ | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Полученные результаты исследований показали, что АСГ образуют достаточно устойчивые пены, поэтому при проведении ионной флотации, возможно, не потребуются дополнительные пеногенераторы.

3. Комплексообразующие свойства АСГ

Комплексообразование АСГ с ионами Cu (II) изучали методом осаждения, так как образующиеся осадки нерастворимы в воде и обычных растворителях. Реагенты осаждают ионы Cu (II) в достаточно широком интервале pH 5,0–11,0. Максимальная степень осаждения составляет 99,99. Экспериментально установ-

лено, что для созревания осадков комплексов достаточно 5–10 мин. На рис. 4 представлена зависимость степени извлечения Cu (II) с ЭСГ от pH_{равн} раствора.

Изучение молярных соотношений [Cu (II)]:[АСГ] проводили методами насыщения (рис. 5), сдвига равновесия (рис. 6) и Асмусса (рис. 7) [7]. Также полученные результаты были подтверждены методом кондуктометрического титрования (рис. 8). Полученные данные позволили установить соотношение [Cu(II)]:[ЭСГ] = 1:1 и 1:2.

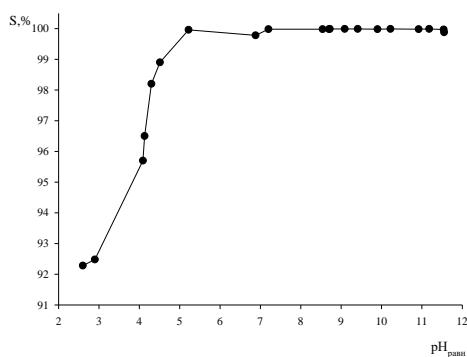


Рис. 4. Зависимость степени извлечения (S, %) ионов Cu (II) с ЭСГ от pH_{равн} раствора;
 $C_{\text{Cu(II)}} = 57,94 \text{ мг/л}; [\text{Cu(II)}]:[\text{ГСГ}] = 1:1;$
 аммиачная среда

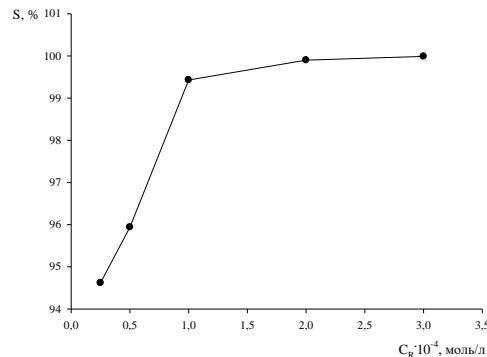


Рис. 5. Зависимость степени извлечения Cu (II) (S, %) от концентрации ЭСГ; $C_{\text{пср}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; аммиачная среда, pH = 8,60

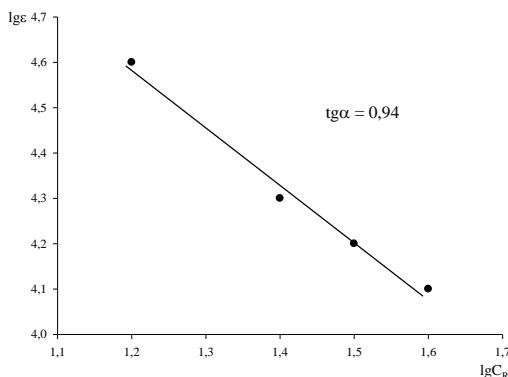


Рис. 6. Обработка кривой насыщения ЭСГ с ионами Cu (II) методом сдвига равновесий

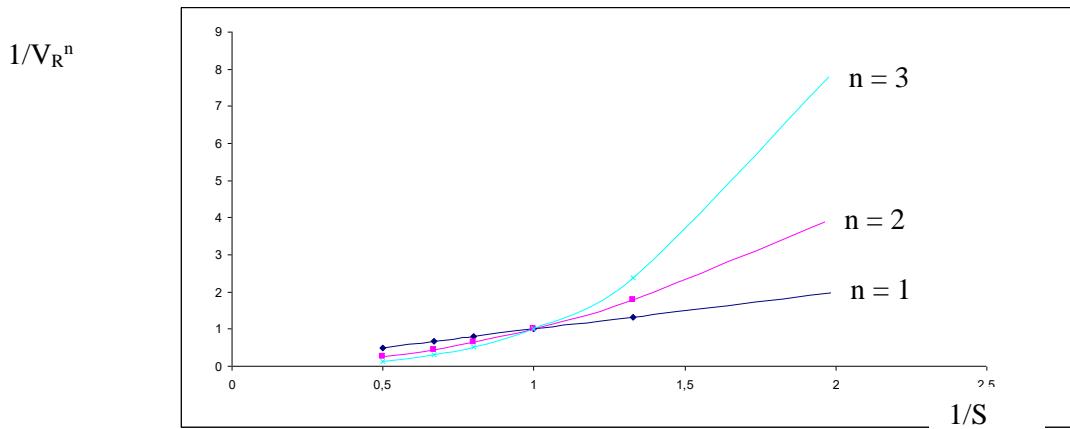


Рис. 7. Изучение состава комплекса $[Cu(II)]:[ПСГ]$ методом Асмуса;
 $C_{ПСГ} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; аммиачная среда, $pH = 8,80$

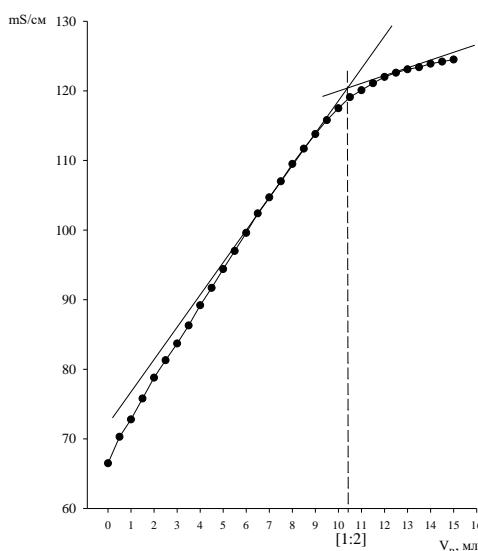


Рис. 8. Зависимость электропроводности раствора (W) $CuSO_4$ от количества ЭСГ;
 $C_{ЭСГ} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{Cu(II)} = 5$ мл; $V_o = 70$ мл ($EtOH:H_2O = 2:1$); аммиачная среда,
 $pH = 10,65$

4. Препартивное выделение комплексов

На примере ПСГ были препартивно выделены комплексы из аммиачных сред в условиях осаждения ($pH \sim 9 \div 10$) при взятых соотношениях $[Cu(II)]:[H_2L] = 1:1$ и $1:2$, которые представляют собой кристаллические осадки зеленого цвета [13]. Для определения строения выделенных соединений были проанализированы ИК-спектры лиганда и комплексов (табл. 6), а также выполнен элементный анализ (табл. 7). Оказалось, что в обоих случаях выделенные комплексы нерастворимы в воде и обычных

органических растворителях, идентичны по свойствам и составу, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии и элементного анализа. В спектрах реагента наблюдаются две полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связей NH; в спектрах комплексов – одна полоса. В ИК-спектрах комплексов отсутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям N–H и C=O связей. Появляются полосы поглощения C=N и C–O связей. Это подтверждает, что в комплексообразовании с ионами Cu (II) участвует дважды депро-

тонированная форма АСГ (L^{2-}). Наличие нафтилинового кольца подтверждается при-

существием в ИК-спектрах полос с частотами 1592 и 1508 cm^{-1} [14].

Таблица 6

**Частоты валентных колебаний (cm^{-1}) в ИК-спектрах
N-пентадеканоил-N-(2-нафтилсульфонил)гидразина и его комплекса с Cu (II)
(сuspension в вазелиновом масле)**

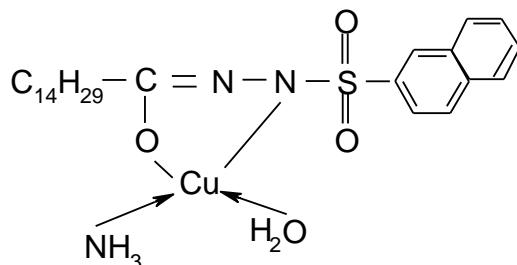
| Соединение | $\nu(\text{NH-CO})$ | $\nu(\text{NH-SO}_2)$ | $\nu(\text{C=O})$ | $\nu(\text{C=N})$ | $\nu(\text{C-O})$ | $\nu(\text{SO}_2)$ | $\nu(\text{OH})$ |
|--------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| ПСГ | 3344 | 3207 | 1683 | - | - | 1331 1167 | - |
| [Cu(II)]:[ПСГ]=1:1 | 3306 3277 3214 | - | - | 1538 | 1281 | 1348 1143 | 3585 3520 |

Таблица 7

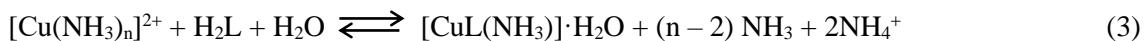
Элементный анализ комплекса [Cu (II)]:[ПСГ]

| Соединение | Практические, % | | | | Теоретические, % | | | |
|--------------------------------------------------|-----------------|------|------|------|------------------|------|------|------|
| | C | N | H | S | C | N | H | S |
| [CuL(NH ₃)] <cdot h<sub="">2O</cdot> | 56,40 | 7,28 | 7,36 | 5,95 | 55,40 | 7,74 | 7,56 | 5,91 |

Элементный анализ комплекса показал, что практические результаты наиболее близки к теоретическим расчетам для комплекса состава $[\text{CuL}(\text{NH}_3)]\cdot \text{H}_2\text{O}$, где L^{2-} – ионизированная по II ступени форма реагента. На основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопии можно предположить следующую структурную форму выделенного комплекса (рис. 9):

Рис. 9 Предполагаемая структура комплекса $[\text{CuLNH}_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$

Процесс образования комплекса ионов Cu (II) с АСГ в аммиачных средах можно представить уравнением (3):



Для оценки потенциальной возможности использования реагентов в процессах ионной флотации, необходимо знать растворимость

образующихся комплексов. С этой целью были рассчитано значение ПР осадка комплекса АСГ с ионами Cu (II) в аммиачных растворах.

Выражение для расчета ПР осадков комплексов будет иметь вид:

$$\text{ПР}_{\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{L}} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{L}^{2-}] \cdot [\text{NH}_3] \quad (4)$$

Расчет произведения растворимости комплекса выполнен аналогично описанному в работе [9], но без учета ионных состояний металла над осадком. Равновесная концентрация ионной формы лиганда ($[\text{HL}^-]$) рассчитана по уравнению

$$[\text{L}^{2-}] = \frac{\text{K}_{a_1} \cdot \text{K}_{a_2} (\text{C}_{\text{H}_2\text{L}} - \text{C}_M \cdot \frac{S_i}{100})}{[\text{H}^+]^2} \quad (5)$$

где K_{a_1} и K_{a_2} – константы диссоциации лиганда H_2L по I и II ступени; C_M и $\text{C}_{\text{H}_2\text{L}}$ – концентрации иона Cu (II) и добавленного лиганда соответственно, моль/л; S_i – степень осаждения иона Cu (II) в точке наблюдения на кривой осаждения, %; $[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода, моль/л.

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

$$\text{ПР} = \left(\frac{\text{K}_{a_1} \cdot \text{K}_{a_2} (\text{C}_{\text{H}_2\text{L}} - \text{C}_M \cdot \frac{S_i}{100})}{[\text{H}^+]^2} \right) \cdot [\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн.}}^{\text{oc.}} \cdot [\text{NH}_3] \quad (6)$$

Значение $K_{\text{равн.}}$ реакции комплексообразования рассчитывали по формуле [15]:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}{\text{ПР}_{\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{L}}} \quad (7)$$

Результаты расчетов представлены в табл. 7. Полученные экспериментально значения степени осаждения ионов Cu (II) и рассчитанные значения ПР комплексов и константы равновесия служат доказательством полноты прохождения реакции комплексообразования в процессе осаждения, а также свидетельствуют о полном осаждении ионов меди.

Таким образом, по совокупности свойств, предъявляемым к потенциальным собирателям для ионной флотации (хорошая растворимость в растворах щелочей, устойчивость к щелочно-му гидролизу, низкая растворимость комплексов с цветными металлами в воде) наиболее оптимальным реагентом ряда является N-пентадеканоил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразин.

Таблица 7

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

| R | pH _{равн} | S, % | $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн.}}^{\text{oc.}} \cdot 10^7$ моль/л | $[\text{L}^{2-}] \cdot 10^5$, моль/л | ПР | $K_{\text{равн.}}$ |
|----------------------------------------------------------------|--------------------|-------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------|
| C_5H_{11} (ГСГ) | 8,88 | 99,96 | 3,32 | 3,02 | $6,00 \cdot 10^{-14}$ | $1,56 \cdot 10^1$ |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (ЭСГ) | 8,70 | 99,98 | 1,70 | 0,50 | $5,14 \cdot 10^{-15}$ | $1,82 \cdot 10^2$ |
| $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ (ПСГ) | 8,80 | 99,99 | 1,27 | 1,23 | $2,37 \cdot 10^{-15}$ | $3,94 \cdot 10^2$ |

Библиографический список

1. Джиджилаева А.Б., Коновалова М.Я.Ю Ко-
стенко В.И. и др. Гидразиды ароматических
сульфокислот // Журнал общей химии.
1965. Т. 35. № 5. С. 831–833.
2. Ariesan V., Michaela P., Aurelia M. Dartstel-
lung von Acylsulfonyl-Hydrazin-Derevaten.
Arch. Pharm. 1972. 305. Р. 199–208.
3. Воробьева Н.Е. Ацилсульфонилгидразины –
реагенты на осмий: автореф. дис. ... канд.
хим. наук. Рига, 1989. 17 с.
4. Отчет о научно-исследовательской работе
(№ 02201362191) Исследование равновесий
в гетерогенных системах, содержащих со-
единения металлов и N,O-содержащие орга-
нические лиганды/ Пермь, ИТХ УрО РАН
2014. 172 с.
5. Веретенникова О.В. Арилсульфогидразиды
дизамещенных гликолевых кислот и их
производные: дис. канд. хим. наук. Пермь,
1984. 138 с.
6. Чеканова Л.Г., Ельчищева Ю.Б., Павлов
П.Т., и др. Физико-химические и комплексо-
сообразующие свойства N-(2-этил-
гексаноил)-N'-сульфонилгидразинов //
Журнал общей химии. 2015. Т.85, вып. 6. С
923–928.
7. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое
руководство по фотометрическим методам
анализа. Л.: Химия, 1986. С. 240–250.
8. Ельчищева Ю.Б. Равновесия при комплексо-
образовании 1,2-диацилгидразинов с иона-
ми цветных металлов: дис. канд. хим. наук.
Пермь, 2008. 113 с.
9. Айазов Б.В. Практикум по химии поверх-
ностных явлений и адсорбции. М.: Высшая
школа, 1973. 208 с.
10. Коллоидная химия: метод. указания к вы-
полнению лабораторных работ / Перм. ун-т;
сост. М. Г. Щербань. Пермь, 2006. 72 с.]
11. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотация.
М.: Недра, 1973. 384 с..
12. Ланге К.Р. Поверхностно-активные веще-
ства: синтез, свойства, анализ, применение.
СПб.: Профессия, 2004. 240 с.
13. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Шабалина
Л.С. Комплексообразование ионов тетрам-
мин меди (II) с 1,2-диацилгидразинами //
Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49,
№ 3. С. 477.
14. Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. Опре-
деление строения органических соедине-
ний. М.:Бином, 2006. 438 с.
15. Тананаев Н.А. Теоретические основы ана-
литической химии. Ч. I. Св.: УПИ, 1958. 170
с.

References

1. Gigilayeva AB, Konovalova M.Ya.Yu. Kostenko V.I. Hydrazides of aromatic sulfonic acids // Journal of General Chemistry .1965. Т. 35. № 5. Р. 831-833.
2. Ariesan V., Michaela P., Aurelia M. Dartstel-
lung von Acylsulfonyl-Hydrazin-Derevaten.
Arch. Pharm., 1972, 305, s. 199-208.
3. Vorobyeva N.E. Acyl sulfonylhydrazines - rea-
gents for osmium: author's abstract. Dis. ...
cand. Chem. Sciences. Riga, 1989. 17 p.
4. Report on research work (No. 02201362191)
Study of equilibria in heterogeneous systems
containing metal compounds and N, O-

- containing organic ligands / Perm, ITH UB RAS 2014. - 172 p.
5. Veretennikova O.V. Arylsulfohydrazides of disubstituted glycolic acids and their derivatives. Diss. ... cand. Chem. Sciences. Perm, 1984. 138 p.
6. Chekanova LG, Elchischeva Yu.B., Pavlov PT, Voronkova OA, Botalova ES, Mokrushin IG "Physico-chemical and complexing properties of N-(2-ethylhexanoyl)-N'-sulfonylhydrazines" // Journal of General Chemistry. 2015. T.85. Issue. 6. From 923-928.
7. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. A practical guide to photometric methods of analysis. - L.: Chemistry, 1986.- C. 240-250.
8. Elchischeva Yu.B. Equilibria in the complexation of 1,2-diacylhydrazines with non-ferrous metal ions: diss. Candidate of Chemistry. Sciences. Perm, 2008. 113 pp.
9. Aivazov B.V. Workshop on the chemistry of surface phenomena and adsorption. - Moscow: Higher School, 1973. - 208 p.
10. Colloid chemistry: a method. Instructions for laboratory work / Perm. Un-t; Comp. M.G. Scherban. - Perm, 2006. - 72 pp.]
11. Glembotsky VA, Classen VI Flotation. - Moscow: Nedra, 1973. 384 p.].
12. Lange K.R. Surface-active substances: synthesis, properties, analysis, application. - St. Petersburg: Profession, 2004. 240 sec.]
13. Chekanova LG, Radushev AV, Shabalina L.S. Complexation of tetrammine copper (II) ions with 1,2-diacylhydrazines // Journal of Inorganic Chemistry. 2004. P. 49. № 3. P. 477.
14. E. Prech, F. Buhlmann, K. Affolter Determination of the structure of organic compounds. - M.: Binom, 2006. 438 p.
15. Tananaev NA Theoretical bases of analytical chemistry. Part I. Sv.: UPI, 1958. 170 p.

Об авторах

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

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

About the authors

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

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

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

Сунгатуллина Лилия Раисовна,
студент кафедры аналитической химии и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
ya.lilya498@yandex.ru

Армянинова Екатерина Денисовна,
студент кафедры аналитической химии и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15,
chemistbazalt@icloud.com

Шахторин Николай Алексеевич,
студент кафедры аналитической химии и экспертизы
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

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

Sungatullina Liliya Raisovna,
student of the Department of Analytical Chemistry and Expertise
Perm State University
614990, Perm State University. 15, Bukirev st.,
Perm, Russia
ya.lilya498@yandex.ru

Armyaninova Ekaterina Denisovna,
student of the Department of Analytical Chemistry and Expertise
Perm State University
614990, Perm State University. 15, Bukirev st.,
Perm, Russia,
chemistbazalt@icloud.com

Shakhtorin Nikolay Alekseevich,
student of the Department of Analytical Chemistry and Expertise
Perm State University
614990, Perm State University. 15, Bukirev st.,
Perm, Russia,
shakhtorinkolya2010@yandex.ru

Информация для цитирования

Ельчицева 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. Вып. 2. С. 194–208. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-194-208.

Elchishcheva Iu.B., Sungatullina L.R., Armianinova E.D., Shakhtorin N.A., Pavlov P.T., Maksimov A.S. . fiziko-khimicheskie i kompleksoobrazuiushchie svoistva n-atsil-n'-(2-naftilsulfonil) gidra-zinov [physico-chemical and complex-forming properties of n-acyl-n'-(2-naphthylsulphonyl) hydrazins] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiiia» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. № 2. P. 194–208. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-194-208.