

## ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРАЗИДА НЕОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© Л. Г. Чеканова<sup>1</sup>, Ю. Б. Ельчищева<sup>2</sup>, А. В. Харитонова<sup>1</sup>, П. Т. Павлов<sup>2</sup>,  
С. А. Заболотных<sup>1</sup>, Г. В. Чернова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН (филиал ПФИЦ УрО РАН),  
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

<sup>2</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15  
E-mail: larchek.07@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 октября 2020 г.

После доработки 23 декабря 2020 г.

Принята к публикации 8 февраля 2021 г.

*Изучены пять производных гидразида неопентановой кислоты и охарактеризованы их физико-химические свойства (растворимость, протолитические равновесия, гидролитическая устойчивость), определяющие возможность применения реагентов во флотационных процессах концентрирования цветных металлов. Установлен состав комплексных соединений реагентов с  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Co(II)}$  в растворах, рассчитаны их константы нестойкости, а также произведения растворимости препаративно выделенных и идентифицированных комплексов. Показана принципиальная возможность использования реагентов в качестве собирателей на примере флотации сульфидных медно-никелевых и медных руд.*

Ключевые слова: производные гидразидов; неопентановая кислота; цветные металлы; флотация

DOI: 10.31857/S0044461821040058

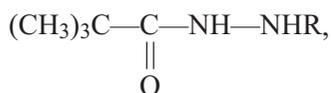
К перспективным реагентам для процессов концентрирования и разделения цветных металлов можно отнести гидразиды и их производные, которые являются типичными хелатообразующими лигандами благодаря наличию в их структуре гидразидной группы  $[-\text{C}(\text{O})\text{NHN}(\text{R})_2]$  [1, 2]. Ее модификация позволяет изменять свойства соединений (кислотно-основные, дентатность и др.), что создает возможность их применения для различных практических задач [3, 4]. Например, гидразиды и 1,2-диацилгидразины  $n$ -алифатических карбоновых кислот предложены для флотационного обогащения калийных руд и сульфидных руд цветных металлов [3, 5, 6]; другие классы производных гидразина —  $\beta$ -N-оксиэтилгидразиды и ацилсульфонилгидразины — как эффективные собиратели для ионной флотации тяжелых металлов [7].

Варьирование углеводородных радикалов в структуре гидразидов позволяет регулировать растворимость реагентов в различных растворителях, гидролитическую стабильность, области значений pH образования комплексов. Введение радикалов высших ( $\text{C}_{15}$ – $\text{C}_{19}$ )  $\alpha$ -разветвленных третичных карбоновых кислот значительно улучшает экстракционные характеристики реагентов [8]. Следует ожидать, что введение низкомолекулярных разветвленных радикалов может придать производным гидразидов ряд свойств, необходимых для использования их во флотационных процессах: повысить растворимость и гидролитическую устойчивость в водных растворах.

Цель работы — исследование производных гидразида неопентановой кислоты для оценки возможности их применения в качестве потенциальных флотационных реагентов.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования выбраны гидразид неопентановой кислоты (I) и его производные: диацилгидразины (II, III) и ацилсульфонилгидразины (IV, V) общей формулы



где R = H (I) — гидразид неопентановой кислоты; R = C(O)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (II) — 1,2-динеопентаноилгидразин; R = C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (III) — 1-неопентаноил-2-бензоилгидразин; R = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (IV) — 1-неопентаноил-2-(*n*-толуолсульфонил)гидразин; R = SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (V) — 1-неопентаноил-2-метансульфонилгидразин.

Соединение (I) получали гидразиолизом этилового эфира неопентановой кислоты; (II), (III) — взаимодействием в пиридине эквимольных количеств гидразида неопентановой кислоты и хлорангидридов соответствующих кислот; \* (IV) и (V) — реакцией неопентаноилхлорида с тозил- и мезилгидразином соответственно [9]. Индивидуальность и чистота реагентов подтверждена данными ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и элементного анализа. ИК-спектры в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> регистрировали на Фурье-спектрометре Vertex 80V (Bruker) (суспензия в вазелиновом масле; число сканирований 64, разрешающая способность 2 см<sup>-1</sup>); спектры ЯМР<sup>1</sup>H — на спектрометре Bruker Avance Neo [400 МГц; в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт — гексаметилдисилазан (0.055 м. д.)], УФ-спектры — на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ-Спектр); масс-спектры — на хроматографе Agilent Technologies 6890N/5975B (колонка HP-5ms, 30 м × 0.25 мм, 0.25 мкм, газ-носитель — гелий, электронная ионизация, 70 эВ; диапазон сканирования 35–435 а. е. м.). Элементный анализ проводили на анализаторе Vario EL cube CHNS (Elementar).

Растворимость реагентов в этиловом спирте изучали рефрактометрическим, \*\* в воде — гравиметрическим, в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> растворе КОН — спектрофотометрическим методом\*\*\* (условия определения: *l* = 1 см; λ<sub>(I)</sub> = 215 нм, λ<sub>(II)</sub> = 245 нм, λ<sub>(III)</sub> = 230 нм,

λ<sub>(IV)</sub> = 235 нм, λ<sub>(V)</sub> = 237 нм). Показатель преломления определяли на рефрактометре RE40D (Mettler Toledo).

Для определения констант ионизации и устойчивости реагентов к гидролизу использовали спектрофотометрический метод.\*\*\*\* Условия определения констант ионизации: *l* = 1 см; *c*<sub>(I)</sub> = 2.0·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 197 нм (рK<sub>a</sub>), 220 нм (K<sub>a1</sub>); *c*<sub>(II)</sub> = 4.0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 240 нм; *c*<sub>(III)</sub> = 4.0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 280 нм; *c*<sub>(IV)</sub> = 4.0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 217 нм; *c*<sub>(V)</sub> = 8.0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 208 нм. Условия определения гидролитической устойчивости: *l* = 1 см; *c*<sub>(I)</sub> = 2.0·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 215 нм (KOH), 208 нм (HCl); *c*<sub>(II)</sub> = 6.5·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 245 нм; *c*<sub>(III)</sub> = 6.0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 230 нм; *c*<sub>(IV)</sub> = 6.0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 233 нм; *c*<sub>(V)</sub> = 8.0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 236 нм. Выбор длины волны, при которой изучали гидролитическую устойчивость соединений, был обоснован отсутствием при этой длине волны поглощения либо минимальным поглощением возможных продуктов гидролиза [рис. 1, пример для (II)].

Измерения значений pH растворов проводили на pH-метре АНИОН 4100 (НПП «Инфраспак-Аналит») с комбинированным электродом ЭСК10603/7.

Процессы комплексообразования реагентов с ионами цветных металлов исследовали спектрофотометрическим методом [10]. Для создания необходимых значений pH рабочих растворов и для предотвраще-

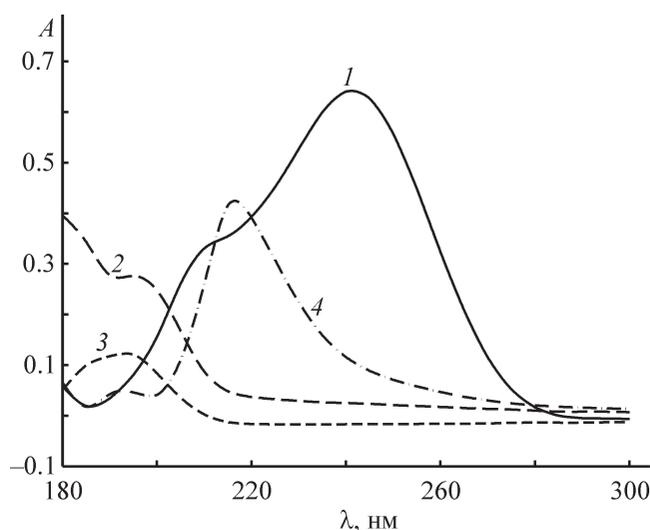


Рис. 1. Спектры поглощения растворов 1,2-динеопентаноилгидразина (1), неопентановой кислоты (2), гидразин-гидрата (3), гидразида неопентановой кислоты (4) в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> растворе КОН; *c*<sub>реагентов</sub> = 4·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>.

\* Общая органическая химия. Т. 3. Азотсодержащие соединения / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Пер. с англ. М.: Химия, 1983. С. 268–275.

\*\* Пилипенко А., Пятницкий И. Аналитическая химия. Кн. 2. М.: Химия, 1990. С. 798.

\*\*\* Бернштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1975. С. 18–19; 144–161.

\*\*\*\* Там же.

ния выпадения труднорастворимых гидроксокомплексов металлов (в случае применения щелочей) в качестве регулятора pH использовали растворы аммиака.

Содержание металлов в растворе определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP 6500 DUO (Thermo Fisher Scientific). Изучение состава комплексов методом насыщения выполняли экстракционно-фотометрическим (органическая фаза — толуол) и кондуктометрическими способами [кондуктометр SEVEN MULTI S70-K (Mettler Toledo)] [11].

Константы устойчивости комплексов по методу Бабко определяли по следующей методике: в мерные колбы емкостью 25.0 мл приливали 10.0 мл аммиачного буферного раствора для создания pH 10–11, водные растворы солей металлов и реагентов в соотношениях  $[M(II)]:[реагент] = 1:1$  или  $1:2$ , объем доводили до метки дистиллированной водой. Растворы перемешивали и измеряли оптическую плотность при длинах волн, соответствующих максимальному поглощению комплекса ( $\ell = 1$  см). Затем растворы комплексов последовательно разбавляли в 2 и 5 раз, измеряя оптическую плотность после каждого разбавления. Условную константу устойчивости комплексов ( $\beta_{MR_n}$ ) рассчитывали по формуле

$$\beta_{MR_n} = \frac{\left( \frac{q^{1/(n+1)} - 1}{\frac{\Delta}{100}} \right)^{n+1}}{c_M^n/n^n},$$

где  $q$  — разбавление;  $\Delta$  — отклонение от основного закона светопоглощения:  $\Delta = \frac{A - A_q}{A}$ ,  $A$  и  $A_q$  — оптические плотности исходного и разбавленного растворов;  $c_M$  — концентрация ионов металлов после разбавления раствора;  $n$  — количество координированных лигандов, найденных методом молярных отношений.

Константы нестойкости комплексов рассчитывали по формуле

$$K = 1/\beta_{MR_n}.$$

Монокристаллический образец комплекса Cu(II) с реагентом (IV) получали из  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ . Рентгеноструктурные исследования проводили на монокристаллическом дифрактометре Xcalibur Ruby с CCD-детектором (Agilent Technologies) по стандартной методике [ $MoK_{\alpha}$ -излучение, 295(2) К,  $\omega$ -сканирование с шагом 1°]. Результаты рентгеноструктурного анали-

за депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2036694).

Флотоактивность реагента (I) изучали при обогащении сульфидной медно-никелевой руды Печенгского промышленного района (Мурманская обл.) с содержанием (мас%): Ni — 0.548, Cu — 0.184, Co — 0.025. Пробу руды массой 240 г, характеризующуюся размером частиц 3 мм, смешивали с  $Na_2CO_3$  (взятым из расчета  $3 \text{ кг} \cdot \text{г}^{-1}$ ) и измельчали в шаровой мельнице до заданного размера частиц: ( $-0.063$ ) мм не менее 80%. Флотацию проводили в лабораторной флотомашине 237ФЛ (НПК «Механобр-Техника») по коллективной схеме, включающей основную (10 мин) и контрольную (15 мин) флотации. При выполнении флотационных опытов с реагентами (IV) и (V) с сульфидной медной рудой Томинского месторождения (Челябинская обл.) с содержанием Cu 0.32 мас% навеска руды составляла 175.0 г [фракция с размером частиц ( $-0.071$ ) мм не менее 85%], время основной и контрольной флотации — 2 мин. Собиратели вводили в пульпу в виде 1%-ных водных растворов или растворов в  $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  КОН. Полученные после проведения экспериментов продукты сушили, взвешивали и истирали. Разложение проб для проведения анализа проводили их растворением в смеси  $HCl:HNO_3$  (3:1) с использованием микроволнового нагрева в системе MARS 6 (CEM Corporation). Содержание цветных металлов в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 (Thermo Fisher Scientific). По данным химического анализа продуктов флотации осуществляли расчет технологических показателей обогащения руды, которые сравнивали с показателями обогащения, полученными в экспериментах с использованием в качестве собирателя бутилового ксантогената калия (АО «Волжский Оргсинтез») (базовый опыт).

В работе использовали реактивы: гидразин-гидрат (содержание гидразина 64.16%, АО «Вектон»), неопентановую кислоту (99%, Acros Organics BVBA), метансульфохлорид (99.5%, Acros Organics BVBA),  $n$ -толуолсульфохлорид (99%, Acros Organics BVBA), этанол (95%, ООО «Константа — Фарм М»), толуол (х.ч., 99.6%, АО «Экос-1»), бутиловый ксантогенат калия (96%, АО «Волжский Оргсинтез»), бутиловый ксантогенат калия (58.5%, ООО «НАКС Технолджи-Ск»), дибутилдитиофосфат натрия (бутиловый аэрофлот) (ТУ 2452-00151848149-003, АО «Квадрат Плюс»), HCl (х.ч., 35%, АО «Башкирская содовая компания»),  $HNO_3$  (х.ч., 65%, ООО «РМ Инжиниринг»),  $NH_3$  (водный) (ч.д.а., 25%, ООО «Сигма Тек»),  $Na_2CO_3$  (х.ч., 99.8%, АО «Вектон»),  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (ч., 98.5%, ООО «Уралхимлаб»).

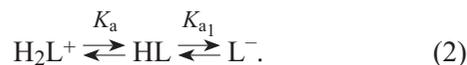
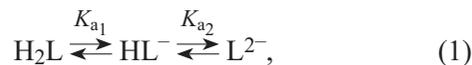
### Обсуждение результатов

Соединения (I)–(V) — белые кристаллические вещества. В литературе описаны свойства соединения (I), представляющего интерес в качестве исходного и промежуточного продуктов в синтезе биологически активных веществ [12]. Соединения (II)–(V) охарактеризованы спектральными методами и константами ионизации, рассчитанными с использованием программного обеспечения Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02.

Установлено, что все реагенты хорошо растворимы в этаноле и водных щелочных растворах, соединение (I) — также в водных растворах кислот. По сравнению с гомологами нормального строения растворимость (I)–(III) в водных растворах кислот и щелочей значительно выше (табл. 1). Например, растворимость производных пентановой кислоты: гидразида в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> HCl — 144.5 г·л<sup>-1</sup> (найденно экстраполяцией данных) [3, с. 22]; 1,2-диацилгидразина в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> KOH — 14.0 г·л<sup>-1</sup> [3, с. 93]. Для соединений (IV), (V) растворимость в исследуемых растворителях сопоставима с растворимостью гомологов нормального строения.

Реагенты (II)–(V) (H<sub>2</sub>L) — двухосновные кислоты (1). Процесс диссоциации соединений (IV), (V) по I ступени связан с отрывом протона NHSO<sub>2</sub>-фрагмента за счет большего акцепторного действия сульфониальной группы по сравнению с карбонильной [13]. Реагент (I) (HL) — амфотерное соединение, основность которого характеризуется константой

диссоциации ( $K_a$ ) сопряженной кислоты (H<sub>2</sub>L<sup>+</sup>), кислотность — константой диссоциации ( $K_{a1}$ ) нейтральных молекул (HL) (2) [3, с. 23, 94]. Определенные спектрофотометрическим методом значения констант диссоциации реагентов приведены в табл. 1.



Гидролитическая устойчивость является важной характеристикой промышленного реагента, поскольку определяет не только его расход, но и вторичную токсичность, обусловленную продуктами гидролиза. Устойчивость исследуемых соединений изучали в щелочных средах, так как, исходя из значений констант диссоциации, можно предположить, что процессы комплексообразования с ионами металлов будут преимущественно протекать в щелочных растворах [для (I) — также и в кислых средах]. По уменьшению концентраций реагентов в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> растворе KOH, определенных спектрофотометрическим методом, рассчитали степень гидролиза при различной продолжительности термостатирования (табл. 2). Установлено, что все реагенты устойчивы к щелочному гидролизу при температуре 22°C; соединение (I) менее подвергается гидролизу в кислых средах, чем в щелочных (табл. 2).

При подборе реагентов-собирающих для флотации металлсодержащих полезных ископаемых руковод-

Таблица 1

Физико-химические характеристики производных гидразида неопентановой кислоты

Реагент	$T_{пл}$ , °C	Растворимость, г·л <sup>-1</sup> , при 20°C				Значения констант диссоциации $n = 5, P = 0.95$	
		вода	этанол	0.1 моль·л <sup>-1</sup> KOH	0.1 моль·л <sup>-1</sup> HCl	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
Гидразид неопентановой кислоты	55–57	291	152.7	234	267.5	14.13 ± 0.11	—
1,2-Динеопентаноилгидразин	233–235	8.7	162.4	21.3	—	11.33 ± 0.02	12.83 ± 0.25
1-Неопентаноил-2-бензоилгидразин	188–190	2.0	104.9	16.3	—	10.25 ± 0.12	11.75 ± 0.15
1-Неопентаноил-2-( <i>n</i> -толуолсульфонил)гидразин	155–157	0.6	58.9	11.9	—	8.31 ± 0.05	13.34 ± 0.10
1-Неопентаноил-2-метансульфонилгидразин	185–188	—	17.9	16.0	3.8	8.78 ± 0.03	12.97 ± 0.25

Примечание.  $pK_a$  гидразида неопентановой кислоты 3.23 ± 0.11.

Таблица 2

Степень гидролиза производных гидразида неопентановой кислоты в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> КОН при  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ 

Реагент	Степень гидролиза, %, при продолжительности реакции, мин			
	30	60	120	180
Гидразид неопентановой кислоты:				
0.1 моль·л <sup>-1</sup> КОН	1.9	2.2	4.1	5.4
0.1 моль·л <sup>-1</sup> HCl	—	1.4	2.5	3.0
1,2-Динеопентаноилгидразин	5.0	7.4	8.4	8.8
1-Неопентаноил-2-бензоилгидразин	—	—	—	2.5
1-Неопентаноил-2-( <i>n</i> -толуолсульфонил)гидразин	1.8	2.3	4.1	5.2
1-Неопентаноил-2-метансульфонилгидразин	2.8	4.1	6.5	7.1

ствуются характеристиками сродства органических соединений к определенным металлам и проводят аналогию между взаимодействием реагентов с катионами в растворе и соединениями этих металлов на поверхности минералов [11]. Поэтому с целью оценки возможности протекания реакций комплексообразования с цветными металлами, находящимися в поверхностном слое минералов, были изучены соответствующие процессы в растворах.

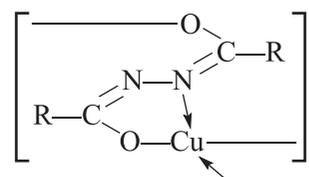
Спектры поглощения смесей аммиачных комплексов металлов и исследуемых реагентов не являются суперпозицией спектров компонентов: в спектрах смесей наблюдаются сдвиги максимумов поглощения и изменения их интенсивности по сравнению с исходными соединениями (рис. 2).

Для подтверждения природы образующихся комплексов проводили их экстракцию в толуол, достигая при этом от 90 до 95% извлечения. Количественный переход ионов металлов в органическую фазу возможен только в составе их комплексных соединений с реагентами, так как аммиачные комплексы металлов не экстрагируются в толуол (что было доказано дополнительными исследованиями).

Состав образующихся комплексных соединений устанавливали методом молярных отношений\* с последующей обработкой данных методом сдвига равновесия\*\* и кондуктометрическим титрованием [3, с. 104–105]. Было показано, что в растворах при pH 10.0–11.0 все исследуемые реагенты образуют комплексы с молярными соотношениями  $[M(II)]:[\text{реагент}] = 1:1$  и  $1:2$  (табл. 3). Расчеты констант устойчивости комплексных соединений выполнены только для комплексов (1:2), так как получить

воспроизводимые результаты для состава (1:1) данным методом не удалось. Низкие значения констант подтверждают образование в растворах устойчивых комплексных соединений, а сопоставление констант нестойкости с аналогичными константами аммиачных комплексов металлов\*\*\* свидетельствует о приоритетности протекания реакций комплексообразования цветных металлов с исследуемыми реагентами.

Комплексообразование реагентов (II)–(IV) с Cu(II) изучали методом осаждения (как это было сделано для неразветвленных гомологов [3, с. 105–113]), поскольку образующиеся комплексные соединения малорастворимы в воде. Для соединений (II), (III) были препаративно выделены комплексы состава CuL, для (IV) —  $[Cu(HL)_2]$  (табл. 4).



Структура комплекса Cu(II) с соединением (IV) была также подтверждена рентгеноструктурным исследованием выращенного монокристалла (рис. 3, а).

Образование пятичленных хелатных металлоциклов с двумя лигандами происходит за счет ковалентного связывания Cu(II) с азотом сульфамидной группы и координации по кислороду карбонильной группы. За счет межмолекулярных водородных связей  $N^1-H^1 \cdots O^2$  молекулы связаны в бесконечные цепи, вытянутые вдоль оси  $0b$  (рис. 3, б).

Расчет произведения растворимости (ПР) (табл. 5) комплексов выполнен аналогично методике, опи-

\* Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. С. 244, 245, 267.

\*\* Там же.

\*\*\* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии М.: Химия, 1979. С. 328, 329.

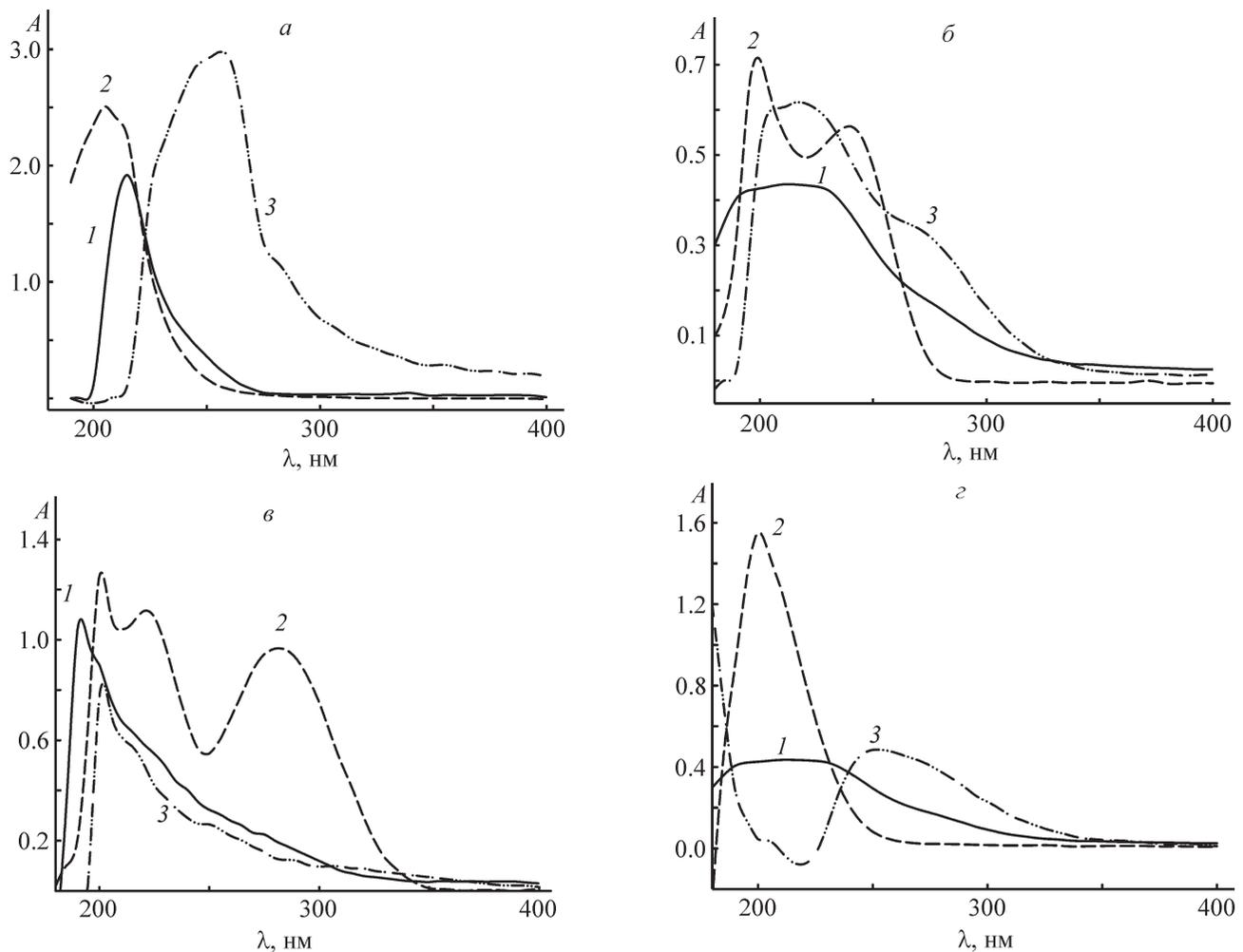


Рис. 2. Спектры поглощения растворов реагентов и предполагаемых комплексных соединений в аммиачных растворах.

- а:* 1 — Co(II),  $c = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 2 — гидразид неопентановой кислоты,  $c = 2.0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 3 — смесь гидразида неопентановой кислоты и Co(II);  $\text{pH}_{\text{равн}} 11.0$ .
- б:* 1 — Cu(II),  $c = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 2 — 1,2-динеопентаноилгидразин,  $c = 2.0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 3 — смесь 1,2-динеопентаноилгидразина и Cu(II);  $\text{pH}_{\text{равн}} 10.5$ .
- в:* 1 — Ni(II),  $c = 8.0 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 2 — 1-неопентаноил-2-бензоилгидразин,  $c = 1.6 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 3 — смесь 1-неопентаноил-2-бензоилгидразина и Ni(II);  $\text{pH}_{\text{равн}} 11.2$ .
- г:* 1 — Cu(II),  $c = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 2 — 1-неопентаноил-2-метансульфонилгидразин,  $c = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 3 — смесь 1-неопентаноил-2-метансульфонилгидразина и Cu(II);  $\text{pH}_{\text{равн}} 10.0$ .

санной в работе [3, с. 114–119], но без учета ионных состояний металлов над осадком по формулам (3) [для комплексов реагентов (II), (III)] и (4) [для (IV)]:

$$\text{ПР}_{\text{CuL}} = \left( \frac{K_{a1}K_{a2} \left( c_{\text{H}_2\text{L}} - c_{\text{Cu}^{2+}} \frac{S_i}{100} \right)}{[\text{H}^+]^2} \right) [\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн}}^{\text{ос}} \quad (3)$$

$$\text{ПР}_{[\text{Cu}(\text{HL})_2]} = \left( \frac{K_{a1} \left( c_{\text{H}_2\text{L}} - 2c_{\text{Cu}^{2+}} \frac{S_i}{100} \right)}{[\text{H}^+]^2} \right)^2 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн}}^{\text{ос}} \quad (4)$$

где  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  — константы диссоциации лигандов  $\text{H}_2\text{L}$  по I и II ступеням;  $c_{\text{Cu}^{2+}}$  и  $c_{\text{H}_2\text{L}}$  — концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  и добавленного лиганда соответственно (моль  $\cdot$  л $^{-1}$ );  $S_i$  — степень осаждения  $\text{Cu}^{2+}$  (%);  $[\text{H}^+]$  — равновесная концентрация  $\text{H}^+$  (моль  $\cdot$  л $^{-1}$ );  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн}}^{\text{ос}}$  — равновесная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  над осадком, определенная экспериментально (моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ).

Найденные значения ПР подтверждают, что комплексные соединения — труднорастворимые осадки (табл. 5), что может быть основанием для рекомендации использования реагентов (II)–(IV) для ионной флотации Cu(II).



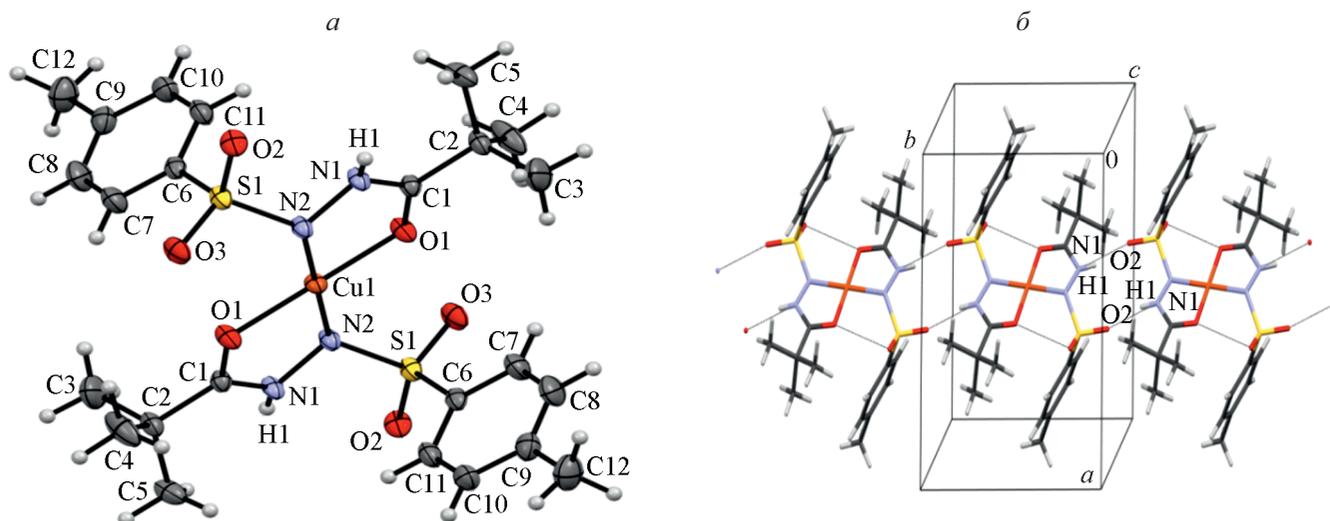


Рис. 3. Молекулярная (а) и кристаллическая структура (б) комплекса  $\text{Cu}^{2+}$  с 1-неопентаноил-2-(*n*-толуолсульфонил)-гидразином по данным рентгеноструктурного анализа.

Гидразид неопентановой кислоты (табл. 6) в процессе флотации сульфидной медно-никелевой руды в условиях базового опыта проявляет себя как менее сильный собиратель по сравнению с используемым на обогатительных фабриках бутиловым ксантогенатом калия. Сочетание гидразида с ксантогенатом незначительно увеличивает извлечение Cu и Co, однако качество пенных продуктов при этом ухудшается. Лучшие результаты достигнуты со смесью гидразида неопентановой кислоты и бутилового ксантогената калия, синтезированного по инновационной технологии NAX TECHNOLOGY с содержанием основного вещества 58.5%. При расходе бутилового аэрофлота натрия вдвое меньшем, чем в базовом опыте, извле-

чение никеля в коллективный концентрат повышается на 2.48%, кобальта — на 3.43%. При этом потери меди с хвостами соответствуют потерям в базовом опыте, никеля и кобальта — снижаются; качество концентрата сопоставимо (Cu, Co) или несколько выше (Ni), чем в базовом опыте.

На примере сульфидной медной руды показано, что применение в качестве собирателей реагентов (IV) и (V) позволило увеличить степень извлечения меди на 8.85 и 3.18% и повысить содержание металла в концентрате на 0.76 и 1.58% соответственно (табл. 7) при равных расходах по сравнению с базовым опытом.

Таблица 5

Характеристики растворимости комплексных соединений  $\text{Cu}^{2+}$  с производными гидразида неопентановой кислоты ( $\text{H}_2\text{L}$ )

Комплексное соединение	$[\text{H}^+]$	$S_i$ , %	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн}}^{\text{ос}}$ , моль·л <sup>-1</sup>	$[\text{L}^{2-}]$ , $[\text{HL}^-]$ , моль·л <sup>-1</sup>	-lgPP
Cu-1,2-динеопентаноилгидразин CuL	$3.31 \cdot 10^{-10}$	99.98	$2.00 \cdot 10^{-7}$	$6.29 \cdot 10^{-9}$	14.90
Cu-1-неопентаноил-2-бензоилгидразин CuL	$3.16 \cdot 10^{-10}$	99.95	$5.00 \cdot 10^{-7}$	$1.00 \cdot 10^{-6}$	12.30
Cu-1-неопентаноил-2-( <i>n</i> -толуолсульфонил)гидразин $[\text{Cu}(\text{HL})_2]$	$1.00 \cdot 10^{-8}$	99.90	$1.00 \cdot 10^{-6}$	$1.48 \cdot 10^{-6}$	17.66

Примечание. PP — произведение растворимости комплексных соединений;  $\text{L}^{2-}$  — диссоциированные по 1 и по 2 ступеням формы 1,2-динеопентаноилгидразида и 1-неопентаноил-2-бензоилгидразида;  $\text{HL}^-$  — диссоциированная по 1 ступени форма 1-неопентаноил-2-(*n*-толуолсульфонил)гидразида;  $S_i$  — степень осаждения  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $[\text{H}^+]$  — равновесная концентрация  $\text{H}^+$ ;  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн}}^{\text{ос}}$  — равновесная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  над осадком;  $[\text{L}^{2-}]$ ,  $[\text{HL}^-]$  — равновесные концентрации ионов  $\text{L}^{2-}$  и  $\text{HL}^-$  соответственно.

Таблица 6

Результаты коллективной флотации медно-никелевой руды в черновой концентрат с собирателями бутиловым ксантогенатом калия и гидразидом неопентановой кислоты

Условия флотации	Продукт флотации	Выход, %	Ni		Cu		Co	
			среднее содержание, %	степень извлечения, %	среднее содержание, %	степень извлечения, %	среднее содержание, %	степень извлечения, %
БКК базовый опыт	Основная	31.4	1.23	72.46	0.499	84.18	0.055	66.61
	Контрольная	22.5	0.36	14.98	0.072	8.75	0.019	16.27
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>53.9</b>	<b>0.87</b>	<b>87.44</b>	<b>0.32</b>	<b>92.93</b>	<b>0.040</b>	<b>82.88</b>
	Камерный продукт	46.0	0.15	12.56	0.029	7.07	0.010	17.12
	Итого	100	0.53	100	0.19	100	0.026	100
Гидразид неопентановой кислоты	Основная	27.3	1.35	74.56	0.492	83.97	0.053	73.76
	Контрольная	23.5	0.25	11.72	0.052	7.60	0.009	10.71
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>50.8</b>	<b>0.84</b>	<b>86.28</b>	<b>0.288</b>	<b>91.58</b>	<b>0.032</b>	<b>84.47</b>
	Камерный продукт	49.2	0.14	13.72	0.027	8.42	0.006	15.53
	Итого	100	0.49	100	0.16	100	0.019	100
БКК-гидразид неопентановой кислоты = 1:1	Основная	33.2	1.12	77.99	0.412	87.95	0.045	78.46
	Контрольная	21.3	0.22	9.82	0.044	5.98	0.008	9.03
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>54.5</b>	<b>0.77</b>	<b>87.81</b>	<b>0.268</b>	<b>93.92</b>	<b>0.031</b>	<b>87.49</b>
	Камерный продукт	45.5	0.13	12.19	0.021	6.08	0.05	12.51
	Итого	100	0.49	100	0.16	100	0.019	100
БКК <sup>NT</sup> -гидразид неопентановой кислоты = 1:1 без применения Af	Основная	30.0	1.22	69.18	0.502	81.67	0.053	65.69
	Контрольная	32.4	0.32	19.34	0.063	11.08	0.015	19.95
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>62.4</b>	<b>0.75</b>	<b>88.52</b>	<b>0.274</b>	<b>92.75</b>	<b>0.033</b>	<b>85.64</b>
	Камерный продукт	37.6	0.16	11.48	0.036	7.25	0.009	14.36
	Итого	100	0.53	100	0.18	100	0.024	100
БКК <sup>NT</sup> -гидразид неопентановой кислоты = 1:1, концентрация, г-т-1: Af — 30 (о. ф.), 18 (к. ф.)	Основная	32.2	1.38	80.20	0.487	86.49	0.060	74.57
	Контрольная	22.8	0.24	9.71	0.052	6.51	0.013	11.75
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>55.0</b>	<b>0.90</b>	<b>89.92</b>	<b>0.306</b>	<b>93.00</b>	<b>0.041</b>	<b>86.31</b>
	Камерный продукт	45.0	0.12	10.08	0.028	7.00	0.008	13.69
	Итого	100	0.55	100	0.18	100	0.026	100

Примечание. БКК — бутиловый ксантогенат калия (АО «Волжский Оргсинтез»); БКК<sup>NT</sup> — бутиловый ксантогенат калия (ООО «НАКС Технолджи-Ск»); Af — бутиловый аэрофлот натрия;  $\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$  — суммарное значение показателей основной и контрольной флотации. Расход реагентов, г-т-1; основная флотация (о. ф.) — БКК — 100, Af — 60, CuSO<sub>4</sub> — 15; контрольная флотация (к. ф.) — БКК — 35, Af — 35, CuSO<sub>4</sub> — 15.

Таблица 7

Результаты флотации медной руды с собирателями бутилксаногенатом калия, 1-неопентаноил-2-(*n*-толуолсульфонил)гидразином и 1-неопентаноил-2-метансульфонилгидразином

Условия флотации	Продукт флотации	Выход, %	Cu	
			среднее содержание, %	степень извлечения, %
БКК базовый опыт	Основная	9.91	2.280	70.10
	Контрольная	5.33	0.827	13.66
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>15.23</b>	<b>1.77</b>	<b>83.76</b>
	Камерный продукт	84.77	0.062	16.24
	Итого	100	0.32	100
1-Неопентаноил-2-( <i>n</i> -толуол-сульфонил)гидразин	Основная	7.84	3.75	87.24
	Контрольная	4.50	0.40	5.37
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>12.34</b>	<b>2.53</b>	<b>92.61</b>
	Камерный продукт	87.66	0.028	7.39
	Итого	100	0.34	100
1-Неопентаноил-2-метан-сульфонилгидразин	Основная	5.64	4.60	76.67
	Контрольная	3.14	1.11	10.26
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>8.78</b>	<b>3.35</b>	<b>86.94</b>
	Камерный продукт	91.22	0.049	13.06
	Итого	100	0.34	100

Примечание. БКК — бутиловый ксантогенат калия; Af — бутиловый аэрофлот натрия;  $\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$  — суммарное значение показателей основной и контрольной флотации. Расход реагентов, г·г<sup>-1</sup>: основная флотация — БКК — 25.2, Af — 10.8; контрольная флотация — БКК — 11.2 Af — 10.8.

### Выводы

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности применения производных гидразида неопентановой кислоты в качестве собирателей для флотации цветных металлов. Введение короткого разветвленного радикала в структуру гидразидов увеличивает растворимость соединений в воде и водных растворах кислот и щелочей по сравнению с неразветвленными гомологами, а также придает им умеренную гидролитическую устойчивость. Низкие значения констант нестойкости свидетельствуют об образовании в растворах прочных комплексных соединений реагентов с Cu(II), Ni(II) и Co(II), благодаря чему следует ожидать формирование прочных соединений и при закреплении лигандов на поверхности минералов металлов и, как следствие, эффективность ее гидрофобизации, что подтверждается результатами флотационных опытов (увеличение степени извлечения и содержания металлов в концентрате). Лучшие флотационные свойства проявляют ацилсульфонилгидразины — 1-неопентаноил-2-(*n*-толуолсульфонил)гидразин и 1-неопентаноил-2-метансульфонилгидразин, причем наличие ароматического радикала в

составе реагента 1-неопентаноил-2-(*n*-толуолсульфонил)гидразина повышает его активность в отношении сульфидов меди.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 20-69-46066) с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

Л. Г. Чеканова и Ю. Б. Ельчищева провели исследование физико-химических и комплексообразующих свойств реагентов; П. Т. Павлов и А. В. Харитоновна синтезировали образцы реагентов; С. А. Заболотных и Г. В. Чернова исследовали флотационные свойства реагентов.

### Информация об авторах

Чеканова Лариса Геннадьевна, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1792-6945>

Ельчищева Юлия Борисовна, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9182-9508>

Харитоновна Анастасия Владимировна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4791-5799>

Павлов Петр Тимофеевич, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1029-8790>

Заболотных Светлана Александровна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8307-0386>

Чернова Галина Викторовна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1766-5696>

### Список литературы

- [1] Коган В. А., Зеленцов В. В., Гэрбэлэу Н. В., Луков В. В. Современные представления о строении координационных соединений переходных металлов с органическими производными гидразида // ЖНХ. 1986. Т. 31. № 11. С. 2831–2843.
- [2] Liu D., Chen Z., Qin S., Huang W., Jiang L., Liang F. Synthesis, characterization, and properties of four metal complexes with multidentate N-acyl-salicylhydrazide ligands // J. Inorg. Gen. Chem. 2011. V. 637. N 10. P. 1401–1408. <https://doi.org/10.1002/zaac.201100092>
- [3] Радушев А. В., Чеканова Л. Г., Гусев В. Ю. Гидразиды и 1,2-диацилгидразида. Получение, свойства, применение в процессах концентрирования металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. С. 64–68, 22–23, 93–94, 104–119.
- [4] Sharifan M., Wan Yunus W. M. Z., Haron M. J., Rahman M. Z. A. Extraction and separation of molybdenum (VI) from acidic media by hydrazides of fatty acids // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2008. V. 83. P. 1565–1569. <https://doi.org/10.1002/jctb.1971>
- [5] Тимошенко Л. И., Чеканова Л. Г., Маркосян С. М., Байгачева Е. В. Реагенты класса гидразидов для флотационного обогащения вкрапленных медно-никелевых руд // Хим. технология. 2014. № 8. С. 488–492.
- [6] Тетерина Н. Н., Радушев А. В., Адеев С. М., Гусев В. Ю. Гидразиды карбоновых кислот как собиратели при флотации сильвина из калийных руд // ЖПХ. 1995. Т. 68. № 1. С. 3–8.
- [7] Пат. РФ 2422437 (опубл. 2011). Способ извлечения ионов меди(II) из аммиачных сред с использованием бета-*n*-оксиэтилгидразидов алифатических карбоновых кислот.
- [8] Radushev A. V., Batueva T. D., Kataev A. V. Versatic functional tert-carboxylic acids as metal extractive agents // Separ. Sci. Technol. 2015. V. 50. N 4. P. 512–519. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.968258>
- [9] Овербергер Ч. Дж., Ансели Ж.-П., Ломбардино Дж. Г. Органические соединения со связями азот–азот. Л.: Химия, 1970, С. 128.
- [10] Пашкина Д. А., Гусев В. Ю., Радушев А. В. Комплексообразование меди(II) с 2',2'-диалкил-*para*-третбутилбензогидразидами // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 4. С. 552–556. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14040138> [Pashkina D. A., Gusev V. Yu., Radushev A. V. Complexation of copper (II) with 2',2'-dialkyl-*para*-tert-butylbenzohydrazides // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. N 4. P. 394–398. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040135>].
- [11] Рябой В. И. О поверхностных реакциях флотореагентов с минералами на основе их донорно-акцепторного взаимодействия // Обогащение руд. 2008. № 6. С. 24–30.
- [12] Li B., Bemish R. J., Bill D. R., Brenek S., Buzon R. A., Chiu C. K.-F., Newell L. Preparation of pivaloyl hydrazide in water // Org. Synth. 2005. V. 81. P. 254–261. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.081.0254>
- [13] Черных В. П., Макурина В. И. Реакционная способность замещенных амидов и гидразидов ароматических сульфокислот // Реакцион. способность орг. соединений. 1977. Т. XIV. № 1 (49). С. 106–115.