

УДК 543.48

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
С БИС(ЦИКЛОГЕКСАНОН)ОКСАЛИЛДИГИДРАЗОНОМ
ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

С.Л. Горцевич¹, А.И. Пичугина¹, А.Е. Соболев^{1,2}, В.Д. Меденков¹

¹*Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

²*Тверской государственный медицинский университет (г. Тверь)*

© Горцевич С.Л., Пичугина А.И.,
Соболев А.Е., Меденков В.Д., 2024

Аннотация. Исследована кинетика окислительного растворения меди при образовании разнолигандных комплексов. Методом вращающегося диска и количественным определением металла фотометрическим методом с бис(циклогексанон)оксалилдигидразоном определены кинетические параметры процесса растворения, получена математическая модель зависимости скорости перехода меди в раствор от параметров процесса.

Ключевые слова: кинетика окислительного растворения, энергия активации, константа скорости, купризон.

DOI: 10.46573/2658-7459-2024-4-75-80

ВВЕДЕНИЕ

Известно большое число методик определения содержания меди(II) с помощью физических и физико-химических методов анализа, но они зачастую обладают невысокой чувствительностью и избирательностью, требуют применения токсичных органических экстрагентов, сложной пробоподготовки и использования дорогостоящего оборудования. В настоящее время в аналитической практике активно развиваются и применяются комбинированные методы, в которых сочетаются сорбционное концентрирование и последующее определение в твердой фазе. За счет этого можно достичь повышения избирательности определения, а также возможности определения элементов на уровне предельно допустимых концентраций и ниже, автоматизировать процесс определения.

Совершенствование и интенсификация гидрометаллургических процессов извлечения меди из руд и вторичного сырья базируются на изучении кинетики растворения. Продолжаются разработки реагентов-растворителей, которые представляют собой водные растворы окислителя и лигандов. В таких системах могут образовываться прочные комплексы меди, в результате происходят окисление металла, а также переход его в раствор. Применение кислорода в качестве окислителя исключает проблему регенерации реагентов.

МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ

Исследование кинетики окислительного растворения меди проводилось методом вращающегося диска в присутствии комплексообразователей (тиоцианата, тиомочевины). Определение скорости реакции основано на фотометрическом методе анализа металла в виде окрашенного комплекса с купризоном. Ионы двухвалентной меди образуют прочный комплекс голубого цвета при $pH = 9,2-9,5$.

Интенсивность окраски комплекса пропорциональна концентрации меди в растворе. Этим методом можно обнаружить 1,5 мкг меди в 50 см³ рабочего раствора при длине волны 590–610 нм.

Проведение анализа требует предварительной подготовки проб: кислотного разложения комплексных соединений меди и отделения металла от мешающих элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Влияние концентрации тиоцианата калия. Взаимодействие металлической меди с нейтральными растворами тиоцианата калия в присутствии (в качестве окислителя) кислорода воздуха предварительно было изучено методом растворения дисперсного материала, а именно путем определения равновесных концентраций меди в растворе.

Анализ системы $Cu-H_2O-O_2$ показал, что в условиях проведения опытов медь в растворах не обнаружена. Однако в ходе добавления в раствор тиоцианата при продувке кислородом воздуха механизм процесса изменялся:



Таким образом, наличие лигандов, связывающих медь в комплекс, способствует смещению равновесия данной реакции и повышению растворимости меди.

Влияние концентрации комплексообразователя на растворимость металлической меди показано на рис. 1.

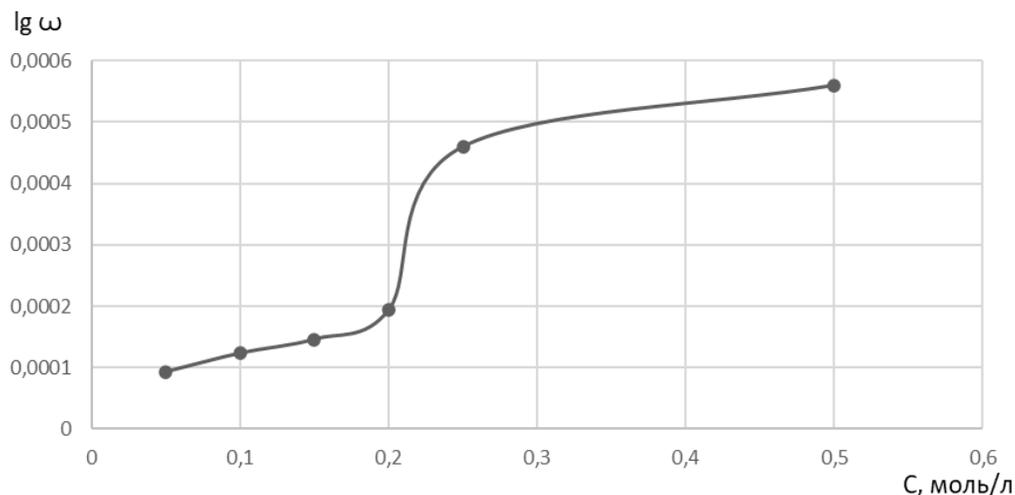


Рис. 1. Влияние концентрации комплексообразователя на растворимость металлической меди

График зависимости растворимости от концентрации тиоцианата имеет типичный характер для подобных систем. При изменении концентрации одного из реагентов рост

растворимости происходит до предела концентрации тиоцианата, равного 0,25 моль/л (рис. 2).

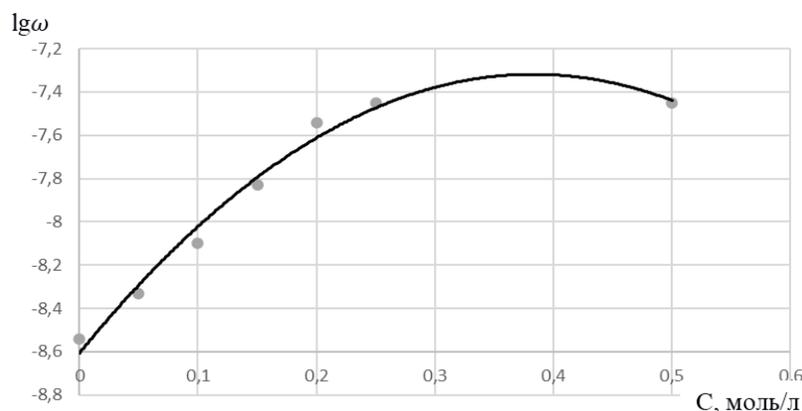


Рис. 2. График зависимости скорости растворения Cu от концентрации тиоцианата при $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 3$, $n = 10 \text{ об/с}$, концентрация тиоцианата – от 0 до 0,5 моль/л

С увеличением исходной концентрации тиоцианата скорость окисления меди сначала резко увеличивается (до предельной области; порядок реакции по концентрации тиоцианата равен 0,91), а затем, по достижении фиксированной концентрации, эта скорость практически не меняется (запредельная область реакции по концентрации тиоцианата приближается к нулю).

Влияние частоты вращения диска. Опыты проведены с целью дальнейшего уточнения характера лимитирующей стадии процесса окисления меди, поскольку зависимость скорости от числа оборотов диска позволяет однозначно ответить на вопрос о режиме протекания процесса. Условия опытов: $T = 298 \text{ K}$; $[\text{Cu}] = 0,25 \text{ M}$; число оборотов изменяли от 1,6 до 25 об/с (рис. 3).

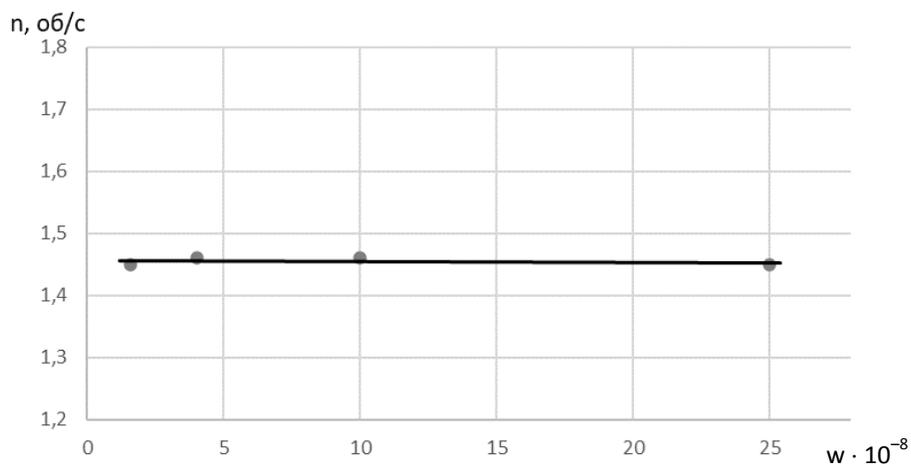


Рис. 3. Влияние скорости вращения диска на растворение меди

Отсутствие зависимости скорости растворения от частоты вращения диска свидетельствует о протекании процессов в кинетической области. Об этом также говорит и высокая энергия активации данного процесса.

Влияние температуры на скорость растворения металлической меди. Опыт проводили в интервале температур 288–318 К, величина энергии активации составила 56,9 кДж, а константы скорости – $4,05 \cdot 10^{-10}$. В данном случае отмечалось тормозящее действие химической стадии, что также подтверждает протекание процесса растворения в кинетической области (рис. 4).

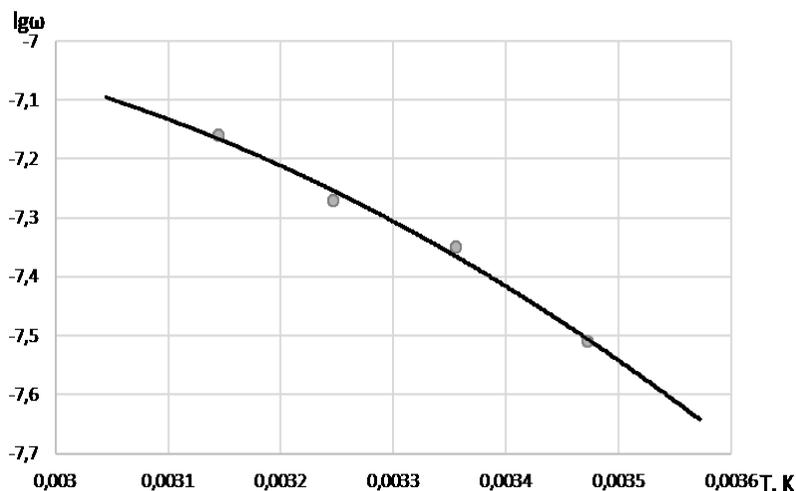


Рис. 4. График зависимости скорости растворения меди от температуры

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом нелинейной аппроксимации рассчитаны кинетические характеристики процесса окисления меди, предложена математическая модель, описывающая зависимость скорости растворения от концентраций комплексообразователя и окислителя:

$$W = 87,046 \times 10^{-7} [Tcy]^{0,85}.$$

Экспериментальная энергия активации составила 28,1 кДж/моль, реакция протекала во внешнедиффузионном режиме, лимитирующая стадия – диффузия комплексов меди от поверхности в объем раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горичев И.Г., Михальченко Н.С., Зенченко Н.С. О механизме влияния комплексонов на скорость растворения оксидов железа и меди // *Координационная химия*. Т. 15. № 10. С. 1324–1330.
2. Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов / Я.М. Колотыркин // *Успехи химии*. 1962. Т. 31. № 3. С. 322–335.
3. Kolotyркин Ya.M. Achievements in Advancing the Electrochemical Theory of Corrosion // *Brit. Corr. J.* 1980. Vol. 15. No. 3, pp. 102–110.
4. Hauser A.K., Newman J. Effects of Finite Rates of a Homogeneous Reaction on the Steady-State Dissolution of Copper in Chloride Solutions // *J. Electrochem. Soc.* 1989. Vol. 136. No. 11, pp. 3249–3255.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ГОРЦЕВИЧ Светлана Леонидовна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

ПИЧУГИНА Анна Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

СОБОЛЕВ Александр Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22; доцент кафедры химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет» Минздрава России, 170000, г. Тверь, ул. Советская, 4.

МЕДЕНКОВ Вячеслав Дмитриевич – магистрант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Горцевич С.Л., Пичугина А.И., Соболев А.Е., Меденков В.Д. Исследование кинетики растворения меди фотометрическим методом с бис(циклогексанон)оксалилдигидразоном при образовании разнолигандных комплексов // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2024. № 4 (24). С. 75–80.

**INVESTIGATION OF THE KINETICS OF COPPER DISSOLUTION
BY THE PHOTOMETRIC METHOD WITH BIS(CYCLOHEXANONE)OXALYL
DIHYDRAZONE IN THE FORMATION OF MULTI-LIGAND COMPLEXES**

S.L. Gortsevich¹, A.I. Pichugina¹, A.E. Sobolev^{1,2}, V.D. Medenkov¹

¹*Tver State Technical University (Tver)*

²*Tver State Medical University (Tver)*

Abstract. The kinetics of oxidative dissolution of copper at formation of dissimilar ligand complexes has been investigated. The kinetic parameters of the dissolution process were determined by the rotating disk method and quantitative determination of metal by photometric method with bis(cyclohexanone)oxalyl dihydrazone, and a mathematical model of the dependence of the rate of copper transition into solution on the process parameters was obtained.

Keywords: kinetics of oxidative dissolution, activation energy, rate constant, cuprizon.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

GORTSEVICH Svetlana Leonidovna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

PICHUGINA Anna Igorevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

SOBOLEV Alexander Evgenievich – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia; Associate Professor of the Department of Chemistry, Tver State Medical University, Ministry of Health of the Russian Federation, 4, Sovetskaya Str., 170000, Tver.

MEDENKOV Vyacheslav Dmitrievich – Undergraduate Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

CITATION FOR AN ARTICLE

Gortsevich S.L., Pichugina A.I., Sobolev A.E., Medenkov V.D. Investigation of the kinetics of copper dissolution by the photometric method with bis(cyclohexanone)oxalyl dihydrazone in the formation of multi-ligand complexes // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2024. No. 4 (24), pp. 75–80.

УДК 544.773.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ МНОГОКРАТНОГО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

А.И. Пичугина, Н.Ю. Старовойтова, М.В. Оспенников
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Пичугина А.И., Старовойтова Н.Ю.,
Оспенников М.В., 2024

Аннотация. Проведено исследование процессов отверждения предускоренной ненасыщенной полиэфирной смолы методом ИК-Фурье-спектроскопии с использованием приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения. Получено оптимальное соотношение компонентов для достижения максимальной прочности полимера и минимальной эмиссии вредного стирола в окружающую среду.

Ключевые слова: ненасыщенная полиэфирная смола, степень отверждения, перекись метилэтилкетона, ИК-Фурье-спектроскопия.

DOI: 10.46573/2658-7459-2024-4-80-85

ВВЕДЕНИЕ

Исследование свойств непредельных полиэфирных смол имеет большое значение для промышленности. Знание аналитических зависимостей некоторых характеристик, изучаемых в этой работе, позволит производить материалы с лучшими свойствами.

В настоящей работе рассматриваются композиции на основе полиэфирной смолы СПЭФ-ST-10 (RTM), различающиеся по составу в плане влияния количества отвердителя