

УДК 543.89+543.422.3

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦИЛГИДРАЗОНОВ АЦЕТОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. Л. Г. Чеканова^{а,*}, И. М. Рубцов^а, В. Н. Ваулина^а, А. В. Харитонов^а

^аИнститут технической химии Уральского отделения Российской академии наук — филиал Пермского
федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук
ул. Академика Королева, 3, Пермь, 614068, Россия

*E-mail: larchek.07@mail.ru

Поступила в редакцию 28.05.2024 г.

После доработки 13.06.2024 г.

Принята к публикации 17.06.2024 г.

Разработана методика определения ацилгидразонов ацетона, основанная на образовании в аммиачных растворах окрашенного комплекса с ионами меди(II) состава Cu : реагент = 1 : 2, его последующей экстракции хлороформом и измерении светопоглощения экстрактов при 553 нм ($\epsilon = 128$ л/(моль·см)); линейный диапазон определяемых концентраций 80.0–590.0 мг/л; относительная погрешность <2.80%. На примере гептаноилгидразона ацетона показано, что реагент в составе комплексного соединения количественно извлекается в интервале pH 7–10 при однократной экстракции в течение 3 мин; для его полного извлечения достаточно двукратного избытка меди(II). Спектры комплексов гомологов исследуемого ряда ацилгидразонов ацетона аналогичны. Спектрофотометрическим методом установлена высокая гидролитическая устойчивость реагентов в узком диапазоне значений pH 9–10. Методика опробована на растворах, получаемых при изучении адсорбции реагентов на халькопирите. Правильность результатов анализа проверена методом добавок.

Ключевые слова: спектрофотометрия, ацилгидразоны ацетона, экстракция, комплексные соединения.

DOI: 10.31857/S0044450224110035, EDN: sxctmg

Своеобразие физико-химических свойств гидразонов определяется наличием в их молекулах двух химически связанных, но структурно различных атомов азота и двойной связи углерод–азот [1]. Гидразоны способны образовывать координационные соединения, особенно с металлами переменной валентности [2]. Различные типы гидразонов и их комплексные соединения биологически активны, что позволяет использовать их как основу для противотуберкулезных препаратов, противоопухолевых и антибактериальных средств [3–5]; описано применение в аналитической химии [6], а также в качестве инициаторов при полимеризации, красителей [7], флуоресцентных сенсоров для биологических исследований [8].

Вследствие способности гидразонов к комплексообразованию они могут применяться в процессах для концентрирования ионов цветных металлов. С этой точки зрения заслуживает внимания группа хелатообразующих

гидразонов — ацилгидразонов, являющихся продуктами конденсации гидразидов алифатических или ароматических кислот с различными альдегидами или кетонами [9, 10]. Ранее нами показана принципиальная возможность применения некоторых ацилгидразонов ацетона в процессах ионной флотации [11]. Представляло интерес исследование этих реагентов в качестве собирателей для флотационного обогащения руд цветных металлов. При изучении процессов, происходящих при взаимодействии гидразонов с поверхностью минералов, требуется определение их концентрации в водных растворах.

Известно, что гидразоны используют как аналитическую форму при определении производных гидразина и карбонильных соединений в объектах окружающей среды (воде, почве, воздухе). Для определения гидразонов в основном применяют спектрофотометрию и хроматографию [12, 13]. Для перевода гидразинов в приемлемую для детектирования форму применяют

преимущественно ароматические альдегиды [14], для карбонильных соединений — производные гидразина, также содержащие группы с хромофорной системой сопряженных двойных связей, например арильные, с дополнительными заместителями — ауксохромами в ароматическом кольце [15]. Гидразоны ацетона, предложенные для флотации, содержат алифатический радикал в гидразидной группе; их растворы поглощают излучение в ультрафиолетовой области спектра ($\lambda_{\text{макс}}$ 230–240 нм) [11]. Прямое спектрофотометрическое определение реагентов затруднено из-за образования продуктов выщелачивания минералов, вызывающих помутнение растворов и, следовательно, искажение результатов анализа. Один из вариантов решения этой проблемы — использование способности ацилгидразонов образовывать окрашенные комплексы с ионами цветных металлов, поглощающие излучение в видимой части спектра.

Цель настоящей работы — разработка методики экстракционно-фотометрического определения ацилгидразонов ацетона в водных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура. Объекты исследования — ацилгидразоны ацетона (НЛ) (схема 1), где R = C₆H₁₃ (гептаноилгидразон ацетона, ГГА); (CH₃)₂CH₂ (изобутаноилгидразон ацетона, ИБГА); (C₄H₉)CH(C₂H₅) (2-этилгексаноилгидразон ацетона, ЭГГА).

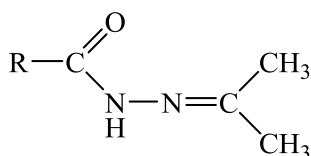


Схема 1. Общая формула ацилгидразонов ацетона.

Реагенты получали взаимодействием в этаноле эквимольных количеств гидразида соответствующей кислоты с ацетоном [16]; исходный гидразид — по методу Курциуса взаимодействием этилового эфира соответствующей кислоты с гидразингидратом [17]. Индивидуальность и чистоту реагентов подтверждали данными ИК-, ЯМР ¹H спектроскопии и элементным анализом.

В работе использовали следующие реактивы: CuSO₄·5H₂O ч., 98.5% (ООО “Уралхимлаб”, Россия), NH₃ (водный) ч.д.а., не менее 25% (ООО “Сигма Тек”, Россия), хлороформ х. ч., 99.85% (АО “Экос-1”, Россия), этиловый спирт 95%-ный (ООО “Константа Фарм М”, Россия), KCl х. ч., 99.8% (ООО “АО Реахим”, Россия), КОН ч. д. а., 85% (АО “ХимРеактивСнаб”, Россия).

Значения pH растворов определяли на иономере И-160М со стеклянным и хлорид-

серебряным электродами; содержание металлов в растворах — на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией (Thermo Scientific, США). Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ-Спектр). Использовали кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. Температуру поддерживали на уровне 298.0 ± 0.5 К внешним термостатированием.

Методики эксперимента. Константы кислотной диссоциации и гидролиза реагентов в водных растворах определяли спектрофотометрическим методом по методикам, описанным в работах [18, 19]. Устойчивость соединений к гидролизу исследовали при длине волны 232 нм, выбранной на основе спектров поглощения растворов реагентов и возможных продуктов их гидролиза. Константы скорости гидролиза (k , мин⁻¹) определяли графически при обработке кинетических кривых в координатах уравнения:

$$\ln(c_0/c_i) = f(\tau), \quad (2)$$

где c_0 — концентрация реагента в начальный момент времени, М; c_i — концентрация реагента в момент времени τ , М. Концентрации реагентов в каждый момент времени рассчитывали из значений оптической плотности с использованием коэффициентов молярного светопоглощения.

Для установления интервала значений pH образования комплексных соединений готовили серию растворов. Для этого в делительные воронки емк. 50 мл вносили 0.25 мл 1.0 × 10⁻² М раствора CuSO₄, 0.5 мл 1.0 × 10⁻² М раствора реагента в этиловом спирте, рассчитанный объем 1.0 × 10⁻² М раствора аммиака для установления необходимого значения pH и доводили водой до 25 мл. Добавляли 5 мл хлороформа и проводили экстракцию в течение 3 мин (время экстракционного равновесия устанавливали предварительно). После расслаивания (через 15 мин) отделяли водную фазу и определяли в ней остаточную концентрацию ионов меди(II). Полноту образования комплекса оценивали по степени извлечения ионов меди:

$$E = \frac{c_i}{c_0} \times 100\%, \quad (3)$$

где E — степень извлечения, c_i — остаточная концентрация меди, мг/л, c_0 — исходная концентрация меди, мг/л.

Количество вещества водородных ионов, выделяющихся при образовании комплексов, определяли при обработке кривой зависимости степени извлечения ионов меди(II) от pH_{равн} [20].

Методика экстракционно-фотометрического определения ацилгидразонов ацетона в водных растворах. 10 мл водного раствора, содержащего 0.4–3.2 ммоль ацилгидразона, помещают

в делительную воронку емк. 50 мл, добавляют 5 мл 0.1 М раствора CuSO_4 , 5 мл 1 М раствора KCl , 1.25 мл 1 М раствора NH_3 , доводят объем водой до 25 мл, добавляют 5 мл хлороформа и встряхивают 3 мин. После расслаивания фаз в течение 15 мин водную фазу отделяют и измеряют оптическую плотность органической фазы относительно хлороформа при 553 нм ($l = 1$ см). Содержание ацилгидразона находят по градуировочному графику, построенному в интервале концентраций реагента 80.0–590.0 мг/л.

Методику опробовали на растворах, получаемых в процессе изучения адсорбции гептаноилгидразона ацетона на халькопирите. Использовали фракцию халькопирита с размером частиц 45–71 мкм. 25 мл 4.0×10^{-3} М раствора реагента с навеской минерала 0.3 г помещали в колбу емк. 100 мл, перемешивали в шейкере-инкубаторе KS 4000i control (IKA) 10 мин при 25°C и 200 об/мин. После фильтрования частиц халькопирита определяли концентрацию реагента в растворе ($c_{\text{ост}}$, М) по экстракционно-фотометрической методике, описанной выше. Для проверки правильности результатов анализа применяли метод

стандартных добавок. В качестве добавок в отфильтрованный после адсорбции раствор вводили растворы с известными концентрациями ГГА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие ацилгидразонов ацетона с ионами меди изучено в аммиачных растворах. О протекании процессов комплексообразования свидетельствует появление максимума светопоглощения в электронном спектре смеси реагентов с сульфатом меди(II) ($\lambda_{\text{макс}} = 553$ нм). Спектры растворов в диапазоне pH 6.5–10.0 аналогичны, что указывает на образование комплексов одного состава.

Количественное извлечение ионов меди(II) (на 99%) в составе комплексного соединения с исследуемыми соединениями происходит в интервале pH 7–11 при однократной экстракции. Зеленая окраска экстракта устойчива в течение не менее 5 ч.

В растворах ацилгидразонов в зависимости от значений pH возможны следующие протолитические равновесия [21] (схема 2):

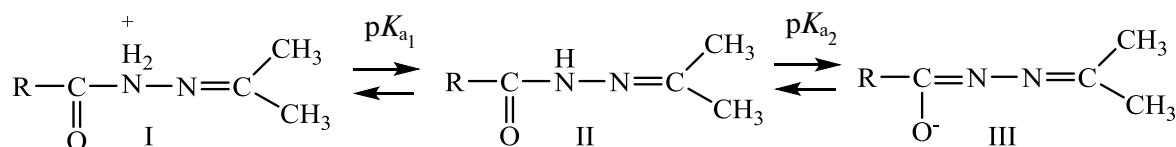


Схема 2. Протолитические равновесия в растворах ацилгидразонов ацетона.

Исходя из значений констант равновесия, определенных спектрофотометрическим методом (табл. 1), реагенты обладают слабыми основными и кислотными свойствами.

Ацилгидразоны в большинстве случаев образуют хелатные комплексы в таутомерной форме α -оксиазина (схема 2, соединение III), выступая как бидентатные лиганды. Описаны комплексы состава $\text{Cu} : \text{реагент} = 1 : 2$ [2]; в некоторых случаях выделены хелаты состава 1 : 1, в которых лиганд также находится в енольной форме [21].

Можно полагать, что комплексы меди(II) существуют в растворах с высокими значениями pH < 11. Однако возможно образование

комплексов при более низких значениях pH, чем предполагается, исходя из констант ионизации реагентов. Данная закономерность характерна и для комплексообразования гидразидов карбоновых кислот и описана в ряде работ [22, 23]. На α -оксиазинную форму реагента в комплексах указывает рассчитанное количество вещества водородных ионов (2 моль), выделяющихся в процессе экстракции при изменении значения pH и неизменном соотношении $[\text{Cu}] : [\text{реагент}] = 1 : 2$. Методом молярных отношений с последующей обработкой кривой в билогарифмических координатах установлен состав экстрагируемого в хлороформ комплекса — $\text{Cu} : \text{ГГА} = 1 : 2$.

Таблица 1. Показатели констант диссоциации (pK_a) и константы гидролиза ацилгидразонов ацетона (298.0 ± 0.5 К, $n = 3-5$, $P = 0.95$)

Реагент	pK_{a_1}	pK_{a_2}	Константа гидролиза, k , мин^{-1}		
			pH 7.0	pH 10.0	pH 13.0
ГГА	3.96 ± 0.15	12.13 ± 0.17	4.15×10^{-2}	3.63×10^{-5}	2.50×10^{-2}
ИБГА	3.96 ± 0.22	12.00 ± 0.22	4.86×10^{-2}	1.06×10^{-3}	2.00×10^{-2}
ЭГГА	3.61 ± 0.12	11.78 ± 0.14	5.06×10^{-2}	4.73×10^{-4}	1.87×10^{-2}

При постоянной концентрации реагента методом насыщения найдено, что для его полного извлечения достаточно двукратного избытка меди(II).

Для определения влияния факторов, связанных с побочными реакциями ацилгидразонов ацетона в нейтральных и щелочных средах, исследовали их гидролитическую устойчивость. Предположили, что в процессе гидролиза фактическая концентрация реагента будет понижаться, что, в свою очередь, приведет к заниженным результатам анализа. Гидролиз ацилгидразонов в щелочных растворах, в отличие от кислых, мало изучен. Очевидно, он происходит с образованием на первой стадии соответствующего гидразида и карбонильного соединения (в нашем случае — ацетона) (схема 3):

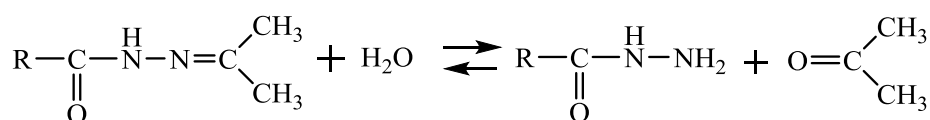


Схема 3. Гидролиз ацилгидразонов ацетона.

Гидролитическую устойчивость соединений изучали спектрофотометрическим методом при длине волны 232 нм, при которой поглощение возможных продуктов гидролиза либо отсутствует, либо пренебрежимо мало (рис. 1). Следовательно, изменение оптической плотности

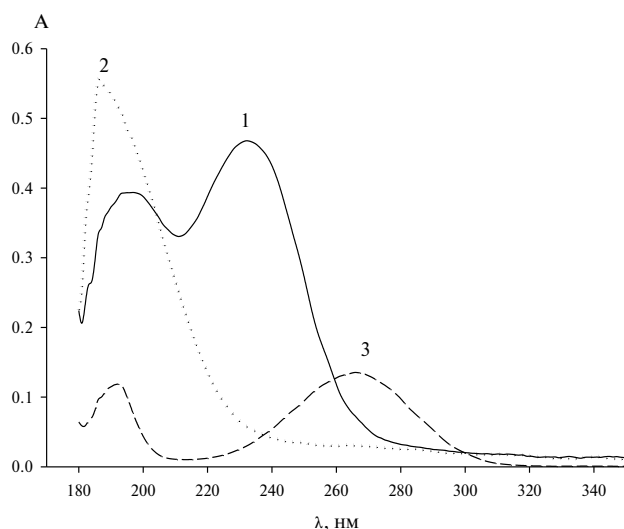


Рис. 1. Спектры поглощения 8.0×10^{-5} М водных растворов гептаноилгидразона ацетона ($\lambda_{\text{max}} = 201$ и 232 нм) (1) и продуктов его гидролиза: 8.0×10^{-5} М раствора гидразида гептановой кислоты ($\lambda_{\text{max}} = 186$ нм) (2) и 6.76×10^{-2} М раствора ацетона ($\lambda_{\text{max}} = 192$ и 266 нм) (3); pH 10.

исследуемых растворов при 232 нм связано с изменением только концентрации гидразона.

На рис. 2а–в показано изменение спектров поглощения растворов ИБГА с различными значениями pH во времени. Поскольку концентрация растворителя избыточна по отношению к концентрации гидразона и в ходе реакции практически не меняется, интегральные кинетические кривые гидролиза (рис. 3а) обрабатывали в линейных координатах первого порядка (рис. 3б). Значения констант приведены в табл. 1. Устойчивость ацилгидразонов высока в узком диапазоне значений pH 9–10. В данном интервале при температуре 298 К в течение часа соединения гидролизуются на ~1%. В нейтральной и сильнощелочной среде (pH 13) степень

гидролиза составила 86 и 72% соответственно. При проведении анализа необходимо строго соблюдать pH растворов для исключения погрешностей, связанных с гидролизом реагентов.

Количественная экстракция комплексов меди(II) со всеми исследуемыми реагентами, а также их идентичные спектральные характеристики позволяют использовать градуировочный график, полученный для одного представителя ряда, для определения всех гомологов.

Сходимость результатов спектрофотометрических измерений иллюстрирует табл. 2. Удовлетворительная относительная погрешность

Таблица 2. Метрологические характеристики методики экстракционно-фотометрического определения ацилгидразонов ацетона на примере гептаноилгидразона ацетона ($n = 5$, $P = 0.95$)

Характеристика методики	Введено ГГА, мг/л	Найдено ГГА, мг/л	Отн. погрешность, %
ЛДОК _г * 80.0–590.0 мг/л	294.4	297.2 ± 3.8	1.3
$A = 0.0627c - 0.0185$ ($R^2 = 0.9999$)	202.0	198.7 ± 3.7	1.8
$c_{\text{min}} = 78.9$ мг/л	316.8	322.4 ± 8.4	2.7

*ЛДОК_г — линейный диапазон определяемых концентраций.

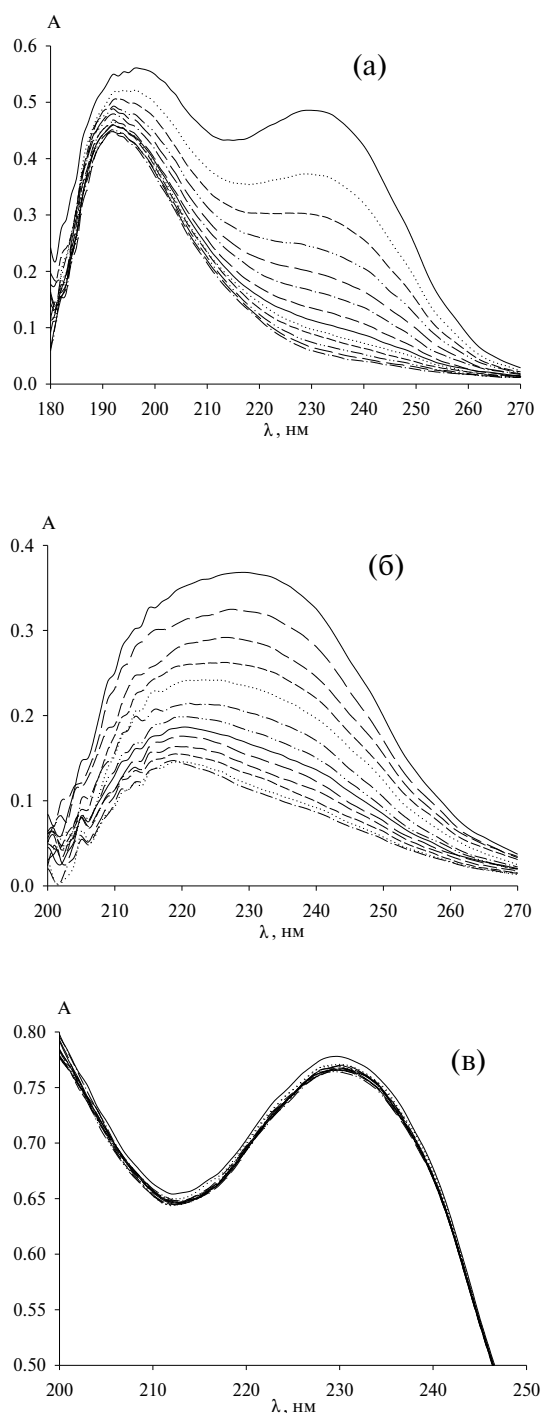


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов изобутаноилгидразона ацетона от времени при различных значениях pH: (а) – 6.0; (б) – 13.0; (в) – 10.0. $c_{\text{ИБГА}} = 8 \times 10^{-5}$ М; $\lambda = 232$ нм; $\Delta\tau = 5$ мин; 298.0 ± 0.5 К.

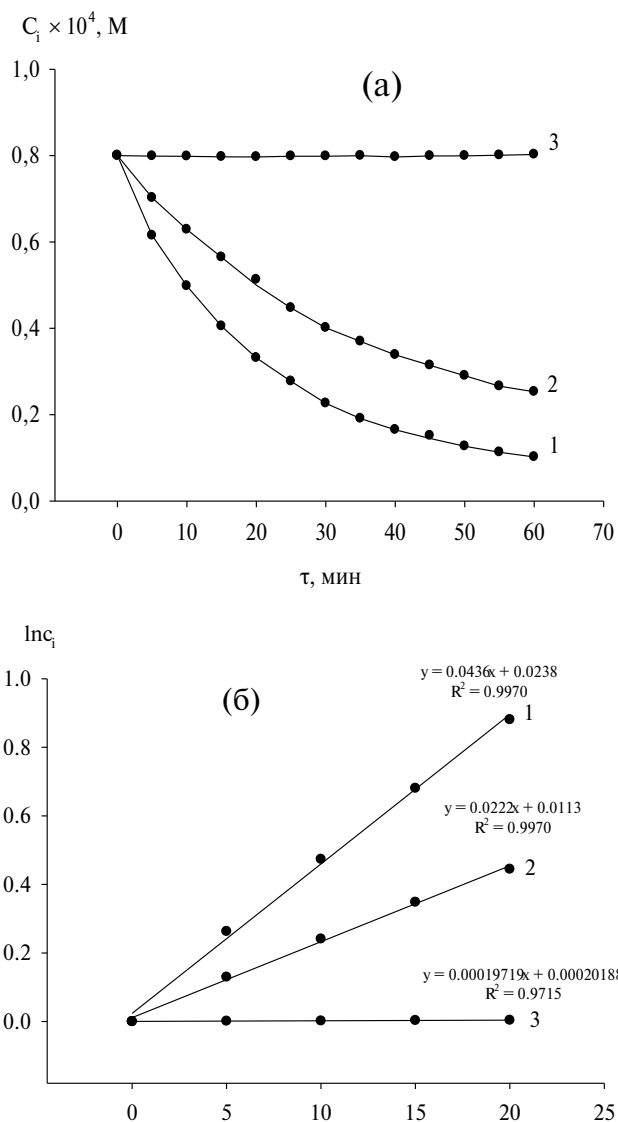


Рис. 3. Кинетические кривые гидролиза изобутаноилгидразона ацетона (а) и линейризованные кинетические зависимости в координатах уравнения первого порядка (б) при различных значениях pH: 1 – 6.0; 2 – 13.0; 3 – 10.0.

свидетельствует о возможности практического использования разработанной методики.

Методику опробовали на растворах, получаемых в процессе изучения адсорбции реагентов на халькопирите. Правильность результатов анализа проверяли методом добавок (табл. 3). Погрешность при определении реагента в добавках не превышала 5%.

Таблица 3. Проверка правильности результатов (мг/л) экстракционно-фотометрического анализа методом добавок (введено–найдено)

№ пробы	Найдено без добавки	Введено	Найдено с добавкой	Найдено в добавке	Отн. погрешность, %
1	157.7 ± 4.2	237.6	392.5 ± 5.5	234.8 ± 7.5	1.2
2	117.7 ± 2.8	237.6	354.7 ± 4.7	237.0 ± 5.0	0.3

* * *

Разработана экстракционно-фотометрическая методика определения в водных растворах ацилгидразонов ацетона, содержащих алифатический радикал в гидразидной группе. Методика основана на образовании в аммиачных растворах окрашенного комплекса с ионами меди(II), его последующей экстракции хлороформом и измерении светопоглощения экстракта. На примере гептаноилгидразона ацетона установлены условия реакции комплексообразования в аммиачной среде. Показано, что в диапазоне pH 6.5–10.0 образуются комплексы зеленого цвета одного типа, окраска которых устойчива в течение не менее 5 часов. Время установления экстракционного равновесия – 3 мин. Спектрофотометрическим методом определены значения констант возможных протолитических равновесий в растворах гидразонов, сделано предположение об образовании хелатного комплекса с енольной формой реагента. Методом молярных отношений установлен состав экстрагируемого в хлороформ комплекса – Cu : ГГА = 1 : 2. Значения констант гидролиза ацилгидразонов в аммиачных растворах в интервале pH 6–13, найденные спектрофотометрическим методом, показали, что ацилгидразоны высокоустойчивы только в узком диапазоне pH 9–10, который рекомендован для проведения анализа. Удовлетворительная относительная погрешность определения концентрации реагентов свидетельствует о возможности практического использования разработанной методики.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 24-11-00269) с использованием оборудования ЦКП “Исследования материалов и вещества” Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бузыкин Б.И., Китаев Ю.П. Гидразоны. М.: Наука, 1974. 415 с.
2. Тропольская Т.В., Мунин Е.Н. Гидразоны в координационной химии. М.: Наука, 1977. С. 72.
3. Fekria R., Salehia M., Asadib A., Kubickic M. Synthesis, characterization, anticancer and antibacterial evaluation of Schiff base ligands derived from

- hydrazone and their transition metal complexes // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 484. P. 245. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.022>
4. Mo Q. Y., Deng J. G., Liu Y., Huang G. D., Li Z. W., Yu P., Gou Y., Yang F. Mixed-ligand Cu(II) hydrazone complexes designed to enhance anticancer activity // Eur. J. Med. Chem. 2018. V. 156. P. 368. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.07.022>
5. Khattar T., Govindaiah P., Mishra A., Ansari M. D. M., Kaur P. A systematic review on hydrazones their chemistry and biological activities / Proceedings of the International Conference on Materials for Emerging Technologies. 2023. V. 2800. № 1. Article 020289. <https://doi.org/10.1063/5.0168993>
6. Katyal M., Dutt G. Analytical applications of hydrazones // Talanta. 1975. V. 22. № 1. P. 151.
7. Гамов Г.А., Завалишин М.Н. Образование комплексов La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} с гидразонами пиридоксаль-5-фосфата в нейтральном буфере трис-HCl // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1474. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21100056> (Gamov G. A., Zavalishin M. N. La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , and Gd^{3+} complex formation with hydrazones derived from pyridoxal 5'-phosphate in a neutral tris-HCl buffer // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1561.)
8. Aysha T., Zain M., Arief M., Youssef Y. Synthesis and spectral properties of new fluorescent hydrazone disperse dyes and their dyeing application on polyester fabrics // Heliyon. 2019. V. 5. № 8. Article 02358. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02358>
9. Коган В.А., Зеленцов В.В., Гэрбэлэу Н.В., Лукков В.В. Современные представления о строении координационных соединений переходных металлов с органическими производными гидразина // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. № 11. С. 2831.
10. Тропольская Т.В., Ситдииков Р.А., Титова З.С., Китаев Ю.П. Синтез и строение комплексов ацилгидразонов ацетона с некоторыми переходными металлами. // Изв. АН СССР Р. 1980. № 6. С. 1280.
11. Чеканова Л.Г., Радужев А.В., Ельчищева Ю.Б., Муксинова Д.А. Гидразоны ацетона – потенциальные собиратели для ионной флотации цветных металлов // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 2. С. 117.
12. Лебединская К.С., Крымская Т.П., Ламоткин С.А. Спектрофотометрическое определение фармацевтической субстанции амброксола гидрохлорида // Труды БГТУ. 2023. Сер. 2. № 1. С. 30. <https://doi.org/10.52065/2520-2669-2023-265-1-4>
13. Kim H.-J., Shin H.-S. Simple and automatic determination of aldehydes and acetone in water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry // J. Sep. Sci. 2011. V. 34 № 6. P. 693. <https://doi.org/10.1002/jssc.201000679>

14. Косяков Д.С., Амосов А.С., Ульяновский Н.В., Ладесов А.В., Хабаров Ю.Г., Шпигун О.А. Спектрофотометрическое определение гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина с предварительной дериватизацией 5-нитро-2-фуральдегидом // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 2. С. 145. <https://doi.org/10.7868/S0044450217020062> (Kosyakov D.S., Amosov A.S., Ul'yanovskii N.V., Ladesov A.V., Khabarov Y.G., Shpigun O.A. Spectrophotometric determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine with preliminary derivatization by 5-nitro-2-furaldehyde // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. № 2. P. 171. <https://doi.org/10.1134/S106193481702006X>)
15. Волкова Н.В., Вернигора А.Н., Фролов А.В. Спектрофотометрическое определение 2-фуральдегида с использованием 2,4-динитрофенилгидразина. // Изв. высш. учеб. завед. Поволжский регион. Естеств. науки. 2017. № 4. С. 105. <https://doi.org/10.21685/2307-9150-2017-4-9>
16. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 474.
17. Овербергер Ч.Дж., Ансели Ж.-П., Ломбардино Дж.Г. Органические соединения со связями азот-азот. Л.: Химия, 1970. 123 с.
18. Радусhev А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю. Гидразиды и 1,2-диацилгидразины. Получение, свойства, применение в процессах концентрирования металлов. Екатеринбург: Уральский центр академического обслуживания, 2010. 146 с.
19. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1975. С. 18, 144.
20. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. 5 изд., перераб. Л.: Химия, 1986. 432 с.
21. Попов Л.Д., Аскаленова О.И., Коган В.А. Протолитические и комплексообразующие свойства ацилгидразонов замещенных салициловых альдегидов и константы устойчивости комплексов меди(II) на их основе // Журн. неорг. химии. 2007. Т. 52. № 4. С. 686.
22. Попель А. А., Шукин В. А. Исследование комплексообразования меди(II) и никеля(II) с гидразидами ряда ароматических кислот в водных растворах // Журн. неорг. химии. 1975. Т. 20. № 7. С. 1917.
23. Гусев В.Ю., Радусhev А.В. Кристаллическая структура комплекса CuCl_2 с двумя молекулами N',N'-диметил пара-третбутилбензогидразида $[\text{Cu}(\text{N}-(\text{t-Bu})\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHN}(\text{Me})_2)_2]\text{Cl}_2 \cdot 1.34 \text{ H}_2\text{O}$ // Координационная химия. 2016. Т. 42. № 12. С. 736. <https://doi.org/10.7868/S0132344X16120021> (Gusev V.Y., Radushev A.V. Crystal structure of the CuCl_2 complex with two molecules of N',N'-dimethyl-para-tert-butylbenzohydrazide $[\text{Cu}(\text{N}-(\text{t-Bu})\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHN}(\text{Me})_2)_2]\text{Cl}_2 \cdot 1.34 \text{ H}_2\text{O}$ // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 12. P. 763. <https://doi.org/10.1134/S1070328416120022>)

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ACETONE ACYLHYDRAZONES IN AQUEOUS SOLUTIONS

L. G. Chekanova^{a,*}, I. M. Rubtsov^a, V. N. Vaulina^a, A. V. Kharitonova^a

^aInstitute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences
Perm, Russia

*E-mail: larchek.07@mail.ru

Abstract. A method for the determination of acetone acylhydrazones has been developed based on the formation of a colored complex with copper(II) ions in ammonia solutions of the composition Cu : reagent = 1 : 2, its subsequent extraction with chloroform and measurement of the light absorption of extracts at 553 nm ($\epsilon = 128 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$); the linear range of determined concentrations is 80.0–590.0 mg/l; relative error <2.80%). Using the example of heptanoyl hydrazone acetone, it is shown that the reagent in the composition of the complex compound is quantitatively extracted in the pH range of 7–10 with a single extraction for 3 minutes; a two-fold excess of copper(II) is sufficient for its complete extraction. The spectra of homologue complexes of the studied series of acetone acylhydrazones are similar. The spectrophotometric method has established high hydrolytic stability of reagents in a narrow range of pH values 9–10. The technique has been tested on solutions obtained by studying the adsorption of reagents on chalcopyrite. The correctness of the analysis results was verified by the additive method.

Keywords: spectrophotometry, acetone acylhydrazones, extraction, complex compounds.