

**ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА НАН ТАДЖИКИСТАНА**

УДК: 546.32.171.4.226

ББК: 24.6 (2Р)

С - 60

На правах рукописи



СОЛЕХОВА Гулру Нуралиевна

**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РУД
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАРОР И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ (II)
С 3-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ**

**05.17.00-Химическая технология (05.17.01-Технология неорганических веществ) и 02.00.00 – Химия (02.00.01 - Неорганическая химия
(отрасль науки - техническая)**

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата технических наук**

Научные руководители:

**д.х.н., профессор А.О. Азизкулова,
д.т.н., профессор Ш.Р. Самихзода**

Душанбе– 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Перечень сокращений и (или) условных обозначений.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	
1.1. Общая характеристика медистых золотых руд и концентратов.....	17
1.2. Флотационные способы переработки медистых золотых руд.....	19
1.3. Гидрометаллургические методы переработки медистых золотых руд.....	23
1.3.1. Азотнокислотный способ переработки медистых золотых концентратов.....	25
1.4. Комплексообразования d-переходных металлов с производными 1,2,4-триазолтиола.....	27
1.5. Координационные соединения d-переходных металлов с различными органическими лигандами.....	35
1.6. Заключение по литературному обзору.....	41
ГЛАВА 2. ГЕОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ТЕРМОДИНАМИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТЫХ И МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ	
(ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ).....	44
2.1. Химический и минералогический состав руды месторождения Тарор.....	44
2.2. Флотация золотых и медных руд.....	46
2.3. Выщелачивание меди из флотационных концентратов растворами азотной кислоты.....	52
2.4. Термодинамический анализ протекающих процессов при азотнокислотном разложении медистых золотых концентратов.....	58
2.5. Рентгеноструктурный анализ исходного медно-золотосодержащего концентрата и продукта его азотнокислотного выщелачивания.....	63
2.6. Математическое моделирование процесса азотнокислотного выщелачивания концентрата месторождения Тарор.....	66
2.7. Технологическая схема переработки медистых золотых руд месторождения Тарор.....	73

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И СИНТЕЗ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С 3-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ

3.1. Исследование процесса комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворе HCl 5 моль/л.....	75
3.2. Влияние концентрации HCl на устойчивость констант образований комплексов меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом.....	91
3.3. Синтез новых координационных соединений меди (II).....	98
ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	109
4.1. Обсуждение результатов полученных в диссертационную работу.....	109
4.2. Рентгенофазовый анализ синтезированных координационных соединений.....	111
4.3. ИК-спектроскопические исследования координационных соединений меди (II).....	116
ВЫВОДЫ.....	127
ЛИТЕРАТУРА.....	129
Список публикаций автора по теме диссертации.....	143
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	148

Перечень сокращений и (или) условных обозначений

1. ЗИФ – золото извлекательнаф фабрика
2. САИГИМС – Среднеазиатский научно-исследовательский институт геологии и минерального сырья
3. Tr - 1,2,4-триазол
4. TrT - 1,2,4-триазолтиол
5. ВTr-бензотриазол
6. 3MTrT - 3-метил-1,2,4-триазолтиол
7. 4-MTrT - 4-метил-1,2,4-триазолтиол
8. Диметилсульфоксид -DMSO
9. Диметилформамид- DMF
10. FFtr - 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазол
11. Ethylth - N,N-этилентиомочевина
12. Fthc - 1-формил-3-тиосемикарбазид
13. Acthc-1-ацетил-3-тиосемикарбазид
14. FPt - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион
15. RS(RSH)-восстановленная форма серосодержащих лигандов
16. R-S-S-R-окисленная форма серосодержащих лигандов
17. НК-никотиновая кислота
18. Im-malat-имидаулмалат
19. 1-M-2-МИ - 1-метил-2-меркаптоимидазол
20. H₂PIDC⁻ - 2-пропилимидаул-4,5-дикарбоксилат (дипротонированный)
21. Hdmpz - 3,5-диметилпиразол
22. Thio-тиомочевина
23. TSC-тиосемикарбазид
24. МДП - 2-меркапто-4,6 диокси-5 (4-метоксибензил) пиримидин
25. Ру-пиридин
26. MeThio-метилтиомочевина
27. EtThio-этилтиомочевина
28. i-PrThio-изопропилтиомочевина

29. BuThio-бутилтиомочевина
30. 2-MbI - 2-меркаптобензимидазол
31. Im - имидазол
32. РСА-Рентгеноструктурный анализ
33. ИК–инфракрасная спектроскопия
34. РФА-рентгенофазовый анализ
35. ДТА-дифференциальный термический анализ
36. ДТГ-дифференциальная термогравиметрия
37. ТГ–термогравиметрия
38. САИГИМС – Среднеазиатский научно-исследовательский институт геологии и минерального сырья

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Одним из важных экономических показателей Республики Таджикистана является добыча и производство редких и цветных металлов, таких как золото, серебро, медь, свинец, цинк и алюминий.

Сырьевой базой медной промышленности в основном являются комплексные золотомедные руды, как правило, содержащие и другие полезные компоненты, такие как серебро, мышьяк и сурьму.

В Таджикистане в настоящее время наблюдается сокращение легкообогатимых золото-медьсодержащих руд, в то время как в месторождениях страны выявляются достаточные количества труднообогатимых окисленных и смешанных руд, которые можно эффективно перерабатывать. Исследования руд Тарорского месторождения показывают, что значительное разнообразие рудных и нерудных минералов, а также очень мелкая вкраплённость железа, мышьяка, сульфидов меди, их плотное срастание и наличие золота, покрытого оксидной плёнкой, создают особые условия для извлечения ценных компонентов. Руда характеризуется карбонатными породами с различной степенью орудененности, от тонких рассеянных вкраплений в карбонатных массах до значительных сульфидных образований.

Гидрометаллургическое извлечение меди из руд и концентратов представляет собой сложный процесс. Поэтому проблема добычи, переработки и использования местного медьсодержащего сырья с применением различных методов. Поэтому актуальной остается проблема освоения, переработки и рационального использования местного сырья, содержащего медь, с применением различных методов, включая изучение механизмов комплексообразования различных металлов с органическими лигандами в условиях Республики Таджикистан.

Исследование сведений, представленных в научной литературе, демонстрирует, что процессы формирования комплексов Cu(II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом (3MTrT) в кислотной среде практически не подвергались детальному анализу. Отсутствует информация о закономерностях изменения прочности данных соединений, а также о значениях их термодинамических параметров в зависимости от состава растворителей и влияния кислотной среды.

На основании вышеизложенного, актуальными представляются вопросы, касающиеся переработки медистых руд месторождения Тарор, а также целенаправленные исследования процессов синтеза комплексов меди (II) с 3МTrT. Эти исследования направлены на выявление взаимосвязи состава растворителей с особенностями формирования хлоридных комплексов, их термодинамическими характеристиками и термической стабильностью. Установление коэффициентов устойчивости данных соединений и определение оптимальных целевых продуктов в контексте выхода из экономических трудностей представляют собой актуальную научную и практическую задачу.

Степень изученности научной проблемы.

К моменту начала работы над диссертацией в отечественных и зарубежных периодических изданиях и монографиях отсутствовали сведения о переработке медьсодержащих руд месторождения Тарор с получением металлической меди с последующим изучением процессов её комплексообразования с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом.

Таким образом, в данной диссертации исследуется переработка медьзолотосодержащего концентрата месторождения Тарор и потенциометрическим методом исследуется процесс комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 4,0-6,0 моль/л HCl, а также разработаны методики синтеза 12 новых координационных соединений меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом, также определены их состав, строение и свойства современными физико-химическими методами исследования.

Связь работы с научными программами (проектами), темами.

Диссертационное исследование выполнялось на кафедре «Неорганической химии» Таджикского национального университета, "Комплексные соединения d-переходных металлов и аспекты их практического применения (полимерно-композиционные материалы, медицинские материалы, электролиты для покрытий, извлечение благородных и рассеянных металлов из промышленных отходов)" (номер государственной регистрации № 0107 ТД 601) и в НИР лаборатории «Обогащения руд» ГНУ «Института химии им. В.И. Никитина» НАН Таджикистана, «Переработка интенсификационных технологий переработки золотосо-

держащих руд Таджикистана» (номер государственной регистрации № № 0116 TJ 00544)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель исследования заключается в разработке технологии переработки медьсодержащих руд и концентратов, основываясь на процессе азотнокислотного выщелачивания флотоконцентрата месторождения Тарор.

Также в рамках исследования будет проведён анализ процессов по образованию комплексов меди (II) с 3MTrT в растворах соляной кислоты различной концентрации при температурных режимах от 273 до 338 К. Будут изучены ключевые характеристики этих процессов, выявлены их общие закономерности с учетом воздействия окружающей среды, температурных факторов и состава растворов. Кроме того, исследование направлено на усовершенствование методологии синтеза новых металлокомплексов Cu(II) с 3MTrT, что позволит оптимизировать условия их образования и повысить стабильность структур.

Задачи исследования:

1. Изучение химического, гранулометрического, минералогического и вещественного состава медьсодержащего руды Тарорского месторождения.
2. Исследовать физико-химические закономерности азотнокислотного выщелачивания концентратов с последующим получением металлической меди, определить фазовый состав флотоконцентрата и продуктов после азотнокислотного выщелачивания.
3. Создание математической модели процесса азотнокислотного выщелачивания из получаемых кеков меди и золота. Разработка схем-технологий для переработки труднообогатимых медьсодержащих руд Тарорского месторождения.
4. Анализ процессов формирования координационных соединений Cu(II) с 3MTrT в концентрированных растворах хлороводородной кислоты (4.0-6.0 моль/л) методом потенциометрии с электрохимическим редокс-датчиком в температурных условиях 273-338 К.
5. Выявление ключевых факторов, определяющих стабильность образующихся координационных структур меди (II), с учётом термодинамических параметров

среды и состава растворителя. Изучение комплексообразования Cu(II) с 3MTrT, энергетических характеристик и влияния внешних факторов.

6. Разработка усовершенствованных методик синтеза координационных соединений Cu(II) с 3MTrT (одно- и двухзамещённых) в кислотных растворах, изучение их физико-химических характеристик, молекулярного строения с применением передовых методов, включая потенциометрию, РФА и ИК-спектроскопию.

Объектами исследования являются труднообогатимая смешанная медно-золотая руда месторождения Тарор. Система: CuCl₂-3-метил-1,2,4-триазолтиол-HCl-(H₂O), одноядерные и биядерные комплексы Cu(II) с лигандом 3-метил-1,2,4-триазолтиолом.

Предмет исследования: Исследование физико-химических закономерностей азотнокислотного выщелачивания концентратов и разработка принципиальной технологической схемы упорной медьсодержащей руды месторождения Тарор.

Изучение процессов комплексообразования Cu(II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде HCl при 4,0-6,0 моль/л, выявление закономерностей влияния температуры от 273 до 338 К на этот процесс, а также получение и изучение комплексов исследуемого металла с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом.

Научная новизна исследования:

- установлено физико-химические основы процесса азотнокислотного окисления сульфидного флотоконцентрата. При исследовании и анализе кинетических данных были установлены вероятные механизмы, согласно которым протекает процесс азотнокислотного разложения сульфидного флотоконцентрата, также разработана схематическая технология по переработке указанных объектов с целью получения меди;

- создана математическая модель процесса азотнокислотного выщелачивания, которая позволяет контролировать и прогнозировать технологические параметры на любых заданных этапах временных интервалов;

- изучены механизмы формирования координационных комплексов меди (II) с 3MTrT в хлороводородной кислоте (4.0–6.0 моль/л). Для детального изучения использовались методы потенциометрического титрования и специализированный электрохимический редокс-датчик, основанный на 3MTrT и окисленной

форме 3MTrT при температурах от 273–338 K Cu:L.

- в растворах HCl (4.0-6.0 моль/л) значения констант комплексообразования Cu(II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом демонстрируют определённые закономерности. По мере повышения температуры устойчивость комплексов снижается, при этом концентрация кислоты остаётся незначимым фактором в данном процессе;
- по итогам проведённых исследований был получен малый патент Республики Таджикистан на изобретение.

Теоретическая ценность работы. Предложен способ переработки смешанных медсодержащих руд, обоснованы режимные параметры, обеспечивающие высокую степень извлечения цветных металлов из флотоконцентратов. Предложенные оптимальные методики синтеза координационных соединений меди (II) могут быть применены в практике препаративной координационной химии при синтезе новых координационных соединений d-переходных металлов с *тиоамидиными* лигандами.

Теоретические аспекты данного исследования используются и внедрены в учебный процесс при чтении лекции, проведении лабораторных занятиях, написании научных статей, дипломных работ, рефератов по предметам технологии обогащения руд цветных металлов, химической технологии и других.

Практическая ценность работы: разработана технология переработки золото-медиистых упорных концентратов. Найдены оптимальные условия вскрытия медьсодержащих концентратов азотной кислотой: концентрация азотной кислоты – 400 г/дм³; продолжительность процесса – 120 мин; соотношение Т:Ж = 1:5. А также рассчитаны математические модели процессов азотнокислотного выщелачивания и даны рекомендации по их использованию на стадии проектных работ месторождения Тарор, получены точные и подлинные экспериментальные значения на основе исследований.

Сравнение результатов с данными, представленными в литературе, показывают их совместимость и точность установленных практических закономерностей и основных выводов диссертации с основами неорганической химии. Синтезированные вещества и соотношение реагирующих веществ, оптимальные условия реакций в зависимости от физико-химических факторов

научно обоснованы современными физико-химическими методами.

Методы исследования.

Объектами исследований являлись труднообогатимые золото-медьсодержащие руды Тарорского месторождения. Обоснованность результатов и научных выводов работы обеспечены большим объёмом выполненных экспериментов с применением современных физико-химических методов исследования: элементный, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, титрование и термогравиметрия.

Отрасль исследования.

Относится к задачам исследования технологии получения металлического меди путём азотнокислотного выщелачивания концентратов из медно-золотосодержащих руды месторождения Тарор, а также изучение процессов комплексообразования Cu(II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде HCl при 4,0-6,0 моль/л, выявление закономерностей влияния температуры от 273 до 338 К.

Этапы исследования включают изучение имеющихся источников литературы различных авторов по следующим темам: переработка медистых и золотых руд и концентратов различными методами, моделирование процессов переработки медистых и золотых руд и концентратов; физико-химические основы процессов комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворах HCl, синтез и физико-химические исследования новых координационных соединений меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом.

Основная информационная и экспериментальная база включает поиск в информационных международных системах научных журналов, в которых опубликованы близкие к нашей диссертационной теме исследовательские работы. Результаты диссертационной работы получены в исследовательской лаборатории кафедры неорганической химии химического факультета Таджикского национального университета и в лаборатории «Обогащения руд» Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана на современном оборудовании.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты по составу, физическим и химическим свойствам руды Тарорского месторождения, по продуктам, полученным при разложении руды азотной кислотой;
- результаты комбинированной технологии переработки медьсодержащих руд и выщелачивания их концентратов, объединяющей флотационный метод и гидрометаллургические процессы;
- создание математической модели, описывающей процесс разложения концентратов Тарорского месторождения азотнокислотным выщелачиванием, которая позволяет контролировать и прогнозировать ключевые технологические параметры на любом этапе;
- создание усовершенствованной технологической схемы, обеспечивающей эффективное разрушение труднорастворимых медиистых золотых руд месторождения Тарор при азотнокислотном выщелачивании;
- результаты исследования механизмов комплексообразования Cu(II) с 3MTrT растворах 4.0– 6.0 моль/л соляной кислоты при температурных режимах 298– 338 K, с анализом их структурных характеристик;
- установлены закономерности влияния ряда факторов (температурных условий, концентрации HCl, природы органических лигандов, свойств центрального иона) на состав и коэффициенты стабильности образовавшихся комплексов Cu(II) с различными ацидолигандными системами;
- вычисленные термодинамические параметры (ΔH , ΔS и ΔG) процессов комплексообразования Cu(II) с 3MTrT методом температурных коэффициентов, определены основные тенденции их изменения и влияние внешних условий на термодинамическую стабильность соединений.

Достоверность диссертационных результатов. Степень достоверности результатов работы, выводы и рекомендации подтверждаются использованием современных физико-химических методов исследований и математического моделирования.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности:
Диссертация соответствует нескольким пунктам паспорта специальности
05.17.01-Технология неорганических веществ (отрасль науки техническая) по

следующим параметрам.

1. Химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства вещества, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений. В подглавах 2.1, 2.4, 2.5, 2.6, 3.4, 3.5 и 3.6 подробно описаны химический минералогический состав руды месторождения Тарор и расчитаны термодинамические и кинетические параметры.

3. Механический процессы изменения состояния, свойств и формы сырья материалов и компонентов в неорганических технологических процессах. В подглавах 2.2, 2.3 и 2.7 представлены детальное описание методов, а также последовательное выполнения технологических операций и процессов, связанных с переработкой исходного сырья. Эти процессы направлены на производства меди.

4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты. В подглавах 2.1, 2.2, 2.3 и 2.7 подробно изложены методы и последовательность технологических процессов, связанных с переработкой медьсодержащих руд месторождения Тарор.

6. Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами. В подглавах 2.2 и 2.3 изложена принципиальная технологическая схема и оценка разработанной технологии переработки медьсодержащих руд с азотной кислотой. Кроме того, в подглаве 2.7 представлена принципиальная технологическая схема переработки медьсодержащих руд месторождения Тарор.

Диссертация соответствует некоторым пунктам паспорта специальности 02.00.01-Неорганическая химия (отрасль науки техническая) по следующим параметрам.

6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные. В подглавах 3.3, 3.4, 3.5 и 3.6 представлены результаты синтез новых координационных соединений меди

(II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом и исследование физико-химических свойств синтезированных соединений

7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов. В подглавах 3.1 и 3.2 подробна изложена исследования комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом и влияния концентрации соляной кислоты на устойчивость констант образования комплексов.

8. Моделирование процессов, протекающих в окружающей среде, растениях и живых организмах, с участием объектов исследования неорганической химии. В подглавах 2.6, 3.1 и 3.2 изложена математическая моделирования процесса азотнокислотного выщелочивания концентрата месторождения Тарор и комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворах 4,0-6,0 моль/л HCl методом потенциометрического титрования.

Личный вклад соискателя. Личный вклад автора состоит: в постановке задач исследования, систематизации и анализе литературных данных, планировании и проведении необходимых расчётов, теоретических и экспериментальных исследований, в определении путей и методов решения поставленных задач, обработке, обобщении и анализе полученных экспериментальных данных, в формулировке основных выводов и положений диссертации, подготовке и публикации научных статей. Автором сформулированы и составлены основные положения и выводы диссертации.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на: Международной конференции «Химия рения» (Душанбе, 28-29 ноября 2014 г.); Республ. науч.-практ. конф. «Перспективы и развитие современной научной теории оnanoхимии, нанотехнологии и синтез биологически активных веществ» (Душанбе, 30-31 октября 2015 г.); Республ. науч.-теор. конф. проф.-препод. состава и сотр. ТНУ, посвящ. 20-ой годовщине Дня национального единства и Году молодёжи (Душанбе, 2017 г.); Республ. науч.-теор. конф. проф.-препод. состава и сотр. ТНУ, посвящ. Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел»,

«140-ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана С. Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета» (Душанбе, 2018 г.); Республ. науч.-практ. конф. «Синтез новых биологически активных производных глицерина на основе аминокислот, пептидов и фуллеренов C₆₀», посвящ. Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «80-ой годовщине со дня рождения Т. Ю. Юсупова» (Душанбе, 28-29 июня 2018 г.); Межд. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 11-12 октября 2018 г.); IV Межд. науч. конф. «Вопросы физической и координационной химии», посвящ. памяти докторов химических наук профессоров Якубова Х.М. и Юсупова З.Н. (Душанбе, 2019 г.); Республ. науч.-теор. конф. проф.-препод. состава и сотр. ТНУ, посвящ. «Годам развития села, туризма и народных ремёсел (2019-2021 гг.)» и «400-летию Миробиди Сайидо Насафи», Том 1 (Душанбе, 20-27 апреля 2019 г.); Республ. науч.-теор. конф. проф.-препод. состава, сотр. и студентов ТНУ, посвящ. «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 г.)» (Душанбе, 2020 г.); Республ. науч.-теор. конф. проф.-препод. состава и сотруд. ТНУ, посвящ. «30-летия Государственной независимости Республики Таджикистан», 110-летию со дня рождения Народного поэта Таджикистана, Героя Таджикистана Мирзо Турсунзоде, 110-летию со дня рождения Народного писателя Таджикистана Сотима Улугзода и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования. Том 1. (2020-2040 годы)» (Душанбе, 2020 г.); Республ. конф. с междунар. участием «Комплексные соединения и аспект их применения», посвящ 70-летию памяти чл.-корр. АН РТ, д.х.н., проф. АП. А. Аминджановаа (Душанбе, 20-21 октября 2021 г.); V Межд. науч. конф. «Вопросы физической и координационной химии», посвящ. памяти докторов химических наук, профессоров Х. М. Якубова и З. Н. Юсупова (Душанбе, 15-16 ноября 2021 г.); I Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применения», посвящ. памяти проф. С. М. Баситовой, 80-летию со дня рождения и 60-летию педагогической и научно-исследовательской

деятельности д.х.н., проф. О. А. Азизкуловой (Душанбе, 30-31 марта 2022 г.); Республ. конф. «Роль современных методов анализа в развитии науки и производства», посвящ. 20-летию развития естественно-научных, точных и математических дисциплин в области науки и образования (2020-2040 годы) (Душанбе, ТНУ, 2022 г.); VII Межд. науч. конф. «Роль молодых учёных в развитии науки, инноваций и технологий» (Душанбе, НАНТ, 2022 г.); XXVIII Межд. науч.-техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, УГГУ, 2023 г.); Межд. науч.-методич. конф. «Развитие математических, точных и естественных наук в современных условиях: проблемы и перспективы» (Дангара, ДГУ, 2023 г.); Общеуниверситетской науч.-теор. конф. преподавателей и сотрудников ТНУ, посвящ. «30-летию принятия Конституции Республики Таджикистан», «Объявлению 2024 года -Годом правового просвещения» и «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040)» (Душанбе, 2024 г.).

Публикации по теме диссертации. По темы исследования автор имеет 22 публикаций, из них опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан и ВАК РФ, 15 тезисов докладов в материалах республиканских и международных. Получен 1 Малый патент Республики Таджикистан.

Структура и объём диссертации. Диссертация работа включает введения, четырёх глав, в том числе обсуждения результатов, изложени на 149 страницах компьютерного набора, включает 23 таблиц, 35 рисунка, а также список литературы из 125 библиографических наименований.

Диссертационная работа завершается заключением, выводами и списком цитируемой литературы.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Общая характеристика медистых золотых руд и концентратов

Медно-золотые руды обладают сложным химическим составом, отличающимся высокой изменчивостью. Их характерной особенностью является широкий диапазон степеней окисления, наблюдаемый как в золотой, так и в медной минерализации.

Медь в составе сульфидных пород медь встречается в составе блёклых руд ($\text{Cu}_{12}(\text{As},\text{Sb})_4\text{S}_{13})_6$) или в виде соединений, таких как халькопирит (CuFeS_2), ковеллин (CuS), халькозин (Cu_2S) или борнит (Cu_3FeS_4). Соответственно, медь в окисленных разновидностях руд может содержаться в форме минералов куприта, малахита, азурита, хризоколла и ряда других соединений.

Большинство золотых и медистых руд в основном перерабатывается с использованием способов цианирования и флотационных методов, которые могут дополняться дополнительными технологическими операциями. Эти операции зависят от различных факторов, например, от химических составов, минералогических характеристик, а также свойств выделенных рудных концентратов. Часто дополнительные стадии (термоактивация сырья, химическое выщелачивание с применением содей или кислот, автоклавное окисление, интенсивное механическое измельчение, вскрытие золото-меди содержащих руд биохимическими методами, оказываются более сложными в техническом исполнении и требуют значительных финансовых вложений) сравниваются методами цианирования и флотационными методами. Это существенно влияет на экономическую эффективность переработки указанных руд [1].

Месторождения меди содержащих руд, с позиции процесса обогащения, классифицируются следующим образом:

1. Порфировые руды – наиболее распространённый тип, на который приходится более 60% меди, получаемой из месторождений данного типа. Этого основного медные руды, отличающиеся крупными масштабами и относительно низким содержанием меди. Среди известных месторождений порфировых руд – Каньон Бингем (США), Ла-Эскондида и Чукикамата (Чили), Грасберг (Индонезия).

2. Месторождения с медьюсодержащими пиритами – в основном это месторождения, образованные вулканогенно-осадочными и вулканическими породами. Характеризуются изменчивым составом, часто являются полиметаллическими рудами с высокими содержаниями минералов пирротина и пирита.

3. Стратиформные залежи, которые отлагаются в метаморфических и осадочных породах. Медьюсодержащие руды в месторождениях в основном встречаются в глинистых морских образованиях, реже в мергельных образованиях. Медьюсодержащие минералы образуют связующую структуру песчаников, представлены в виде микроскопических зёрен, распределённых в карбонатных и глинистых жилах и породах. Среди стратиформных залежей известными являются месторождения: Белая сосна (США), Купфершифер (Польша), Нчанга (Замбия).

4. Медьюсодержащие сульфатные руды полиметаллического типа. Сюда отнесены руды, в составе которых имеются, например, свинец – это медно-свинцовые руды, молибден – медно-молибденовые руды, никель – медно-никелевые руды, цинк и свинец – медно-свинцово-цинковые и др.

Порфировые руды, несмотря на относительно низкое содержание меди (обычно ниже 1%), относятся к легко плавящимся. Полученные концентраты порфировых руд содержат около 30% меди, что делает их важным объектом переработки.

Технология переработки медно-молибденовых руд является достаточно сложной, и самыми сложными этапами этой технологии являются процессы термообработки коллектичного медно-молибденового концентрата перед разделением меди и молибдена [2].

Некоторые медьюсодержащие минералы, как борнит Cu_5FeS_4 , ковеллин CuS , халькозин Cu_2S , относящиеся к простым сульфидам меди, а также минералы группы сульфосолей обладают высокой реакционной способностью в среде цианидных растворов, что приводит к преимущественному образованию устойчивых соединений типа $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ и $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CNS})(\text{CN})_3$, которые имеют хорошую растворимость. К таким сульфосолям относятся энергит (Cu_3AsS_4) и тетраэдрит (Cu_3SbS_3)[3, 4].

1.2. Флотационные способы переработки медистых золотых руд

Медные руды, которые добываются из месторождений и перерабатываются на рудоперерабатывающих заводах, в основном представлены сложными составами. Эти рудные породы демонстрируют неоднородную восприимчивость к процессам обогащения, что обусловлено их литологическими особенностями. Медные залежи подразделяются на три основные структурные группы, каждая из которых обладает уникальными физико-химическими характеристиками: песчаниковая формация, сланцевый тип и карбонатная разновидность.

Переработку медных руд с сульфидной минерализацией в основном проводят флотационными методами, когда полученные концентраты направляются на плавление на медеплавильных заводах, где извлечение золота и серебра из концентратов преимущественно осуществляется посредством пирометаллургических технологий в рамках металлургического цикла переработки меди [5, 6].

Флотационный метод в промышленности используют для обогащения золоторудного сырья на различных мировых предприятиях, включая Pamour Porcupine Mines Ltd, Opemiska, Copper Rand (Канада), El Indio (Чили), Batu Hijau (Индонезия), а также Telfer, Selvin, Red Dome, Horseshoe (Австралия) и другие.

На некоторых из указанных производств (Horseshoe, Telfer, Selvin, Red Dome) процесс флотационного обогащения используется не только для выделения меди из сульфидных руд, но и для переработки смешанных пород, содержащих оксидные соединения меди. Для повышения эффективности извлечения металла в кондиционные концентраты (с содержанием меди 20–25 процентов) применяется сульфид натрия – сульфидизирующий реагент, который способствует переводу оксидных минералов в формы, которые далее легко подвергаются флотации, значительно повышая извлекаемость меди.

Флотация минералов меди, после их предварительной сульфидизации демонстрирует высокую эффективность лишь для медных руд, которые являются оксиленными только частично. В случае высоких степеней окисления этот метод не гарантирует необходимых показателей извлечения металла. В современных условиях ведутся активные исследования по совершенствованию данного процес-

са. Учёные внедряют новые технологии, включая автоклавную обработку медных оксидов с элементарной серой, а также пропитку рудных масс растворами серосодержащих реагентов.

Авторы [7] относят к бедным медным рудам карбонатные залежи, содержащие незначительные (до 5%) вкрапления мелких зёрен халькопирита или арсенопирита.

В работе [8] авторы описывают результаты исследованияминералогического состава скрап-порфирного месторождения Бату Ходжау, расположенного в Индонезии и представленного золото-медными рудами. В своём исследовании они рассматривают актуальные проблемы повышения эффективности переработки золотосодержащей руды, внедрение новых технологий, а также экологические аспекты их применения.

Актуальность технологических основ переработки руд с содержаниями меди и золота [9, 10]:

- экономическая значимость – медь и золото представляют собой ценные металлы для различных отраслей промышленного комплекса;
- экологические преимущества - современные методы переработки указанных руд позволяют сократить вредное воздействие на окружающую среду. Улучшенные технологии извлечения металлов позволяют снизить уровень отходов и выбросов в атмосферу, что способствует экологической безопасности;
- необходимость технологического прогресса - в связи с истощением богатых руд требуется постоянное развитие новых методов добычи и переработки для обеспечения устойчивого производства.

Более эффективными представляются комбинированные способы обогащения окисленных медьсодержащих руд.

Технологические свойства окисленных и смешанных руд цветных металлов зависят от химико-минералогических составов. Одним из ключевых факторов являются сложный минералогический состав, что существенно влияет на процессы переработки и извлечения полезных компонентов. Уникальные свойства таких руд требуют при их флотации тщательного контроля реагентного режима, по-

скольку минералы окисленных и смешанных полиметаллических руд имеют различную реакцию на используемые реагенты [11-13].

Большое разнообразие минеральных составов окисленных руд обуславливает их сложность в переработке. В процессе окисления сульфиды замещаются сульфатами, оксидами и гидроксидами. Гидроксиды, в свою очередь, трансформируются в карбонаты, силикаты и другие соединения. При этом устойчивые элементы, такие как железо, марганец, хром и алюминий, переходят в формы оксидов и гидроксидов, что влияет на технологию извлечения металлов. В окисленных рудах разнообразие минеральных форм цветных металлов требует применения продвинутых методов обогащения. Флотация остается одним из ключевых способов переработки, причем особое внимание уделяется выбору реагентов для повышения селективности процесса[14-17].

Медные руды, прошедшие комплексную обработку, как правило, отличаются низким содержанием золота и серебра. Основной объём золота и серебра концентрируется в объединённом флотационном продукте, что позволяет повысить эффективность комплексной переработки сырья.

Одним из существенных недостатков переработки меди-золотосодержащих методом флотационного обогащения представляется сложность получения кондиционных медных концентратов и отвальных хвостов флотации по золоту, особенно при наличии значительных содержаний золотосодержащих сульфидов железа.

Для переработки руд, содержащих труднодоступное золото, тонкодисперсно распределённое в сульфидах цветных металлов, оптимальным решением является комплексный метод флотации Au и Cu. Образующиеся концентраты подвергаются многоэтапной обработке, которая состоит из следующих этапов:

- высокотемпературный окислительно-сульфатизирующий процесс, повышающий извлекаемость металлов;
- водное выщелачивание медных соединений, позволяющее эффективно выделить металл из обожжённого сырья;
- цианирование золотоносных остатков [18].

Примером современного промышленного применения данной технологии является металлургический комплекс Zhoongjin Gold Smelter, обеспечивающий эффективное извлечение золота и меди.

На этом заводе [19] концентраты направляют на специальную площадку, где они шихтуются для достижения оптимального содержания серы (27%). Затем во влажном состоянии концентраты поступают в печь (при соотношении Т:Ж=70:30), а процесс разгрузки печи осуществляется непрерывно. В результате в огарке содержание серы снижается до 5-6%. Газы, содержащие SO_2 , направляются в сернокислотное производство. После этого остаточный огарок, смешанный с микродисперсными частицами, подвергается гидрометаллургическому выщелачиванию, в ходе которого медь в раствор переходит в форме сульфата меди (CuSO_4). Процесс отделения жидкой фазы от твёрдого остатка реализуется в трёх мощных сгустительных аппаратах, имеющих диаметр по 25 м, после чего выделенный огарок направляется на стадию цианирования. Цианистый раствор используется для осаждения золота путём взаимодействия с цинком, а твёрдые отходы подвергаются фильтрации с последующей сушкой и складированием кеков. Далее цинковые осадки поступают в аффинажный цех для окончательной переработки.

В качестве альтернативы переработке сульфидных медистых руд с упорным золотом применяются:

- автоклавное (POX) окисление, осуществляясь среде серной кислоты, что обеспечивает глубокую трансформацию минералов сульфидной группы;
- биохимическое (BIOX) окисление использует специализированные микроорганизмы, ускоряющие процес разрушения минералов сульфидной группы.

Данные технологии способствуют эффективному разделению меди и золота, позволяя извлекать их как из жидкой среды, так и из твёрдых остатков, остающихся после кислотного выщелачивания [20, 21].

Технологические схемы переработки медистых золотых руд включают различные ключевые этапы, каждый из которых зависит от физико-химических и

минералогических характеристик руд. Обычно процесс состоит из следующих шагов: дробление и измельчение – первичная обработка руды для достижения необходимого размера частиц; флотация – выделение ценных минералов и получение концентрата; пирометаллургический процесс – высокотемпературное извлечение металлов, включая плавку и обжиг; электролиз – очищение меди и золота, получение металлов высокой чистоты; химическая обработка – дополнительное извлечение и рафинирование металлов, а также удаление примесные соединений.

На каждом этапе технологического процесса осуществляется строгий контроль параметров и точность выполнения, чтобы достичь наивысшей эффективности извлечения Au и Cu. Постоянное совершенствование методик способствует оптимизации затрат и снижению воздействия на окружающую среду.

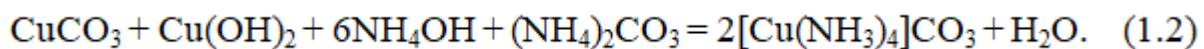
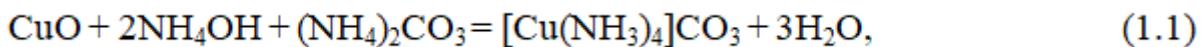
1.3. Гидрометаллургические методы переработки медиистых золотых руд

В настоящее время для маточного производственного золото-медьсодержащего раствора могут быть применены различные способы выщелачивания.

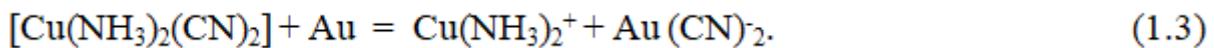
Основным методом добычи благородных металлов из руд месторождений является цианирование, обеспечивающее высокий уровень извлечения золота (до 90%) и значительные объемы серебра. Однако существуют так называемые труднообрабатываемые руды, для которых данный способ либо малоэффективен, либо вовсе неприменим. К числу таких пород относятся и медиистые золотые рудные образования, широко встречающиеся в различных регионах мира. Главная сложность их переработки заключается в присутствии меди, которая, с одной стороны, является ценным компонентом, но одновременно служит нежелательной примесью, создающей препятствия в процессе цианирования. Высокий расход цианида (на 1 кг Cu требуется от 2 до 4 кг NaCN) усложняет процесс извлечения из растворов соединений Au, что может создавать ряд дополнительных экологических рисков[22].

Согласно материалам Международного симпозиума, прошедшего в Канаде в 2005 году, обработка золотосодержащих руд была одной из ключевых технологических проблем золотодобывающей отрасли в начале XX века.

Одним из перспективных подходов к переработке золото-медных руд является аммиачное выщелачивание меди, основанное на специфических химреакциях:



В аммиачно-цианистых растворах комплексное соединение меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ обладает способностью взаимодействовать с металлическим золотом, инициируя специфические химические реакции [24]:



В присутствии кислорода (O_2) одновалентная медь в аммиачной среде легко превращается в процессе окисления в двухвалентную формы (Cu^{2+}), которая играет роль активного окислителя золота, способствуя его выделению из руды. Аммиак оказывает значительное влияние на эффективность аммиачно-цианистого метода извлечения золота, способствуя осаждению растворённой меди, которая формирует устойчивые координационные медные комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ или $[\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_3(\text{CN})_4]$.

С целью минимизации воздействия посторонних ионов на получение золота методом аммиачного выщелачивания рекомендуется введение специализированных стабилизаторов в пульпу, что позволяет быстро осаждать ферро- и феррицианидные соединения меди, как $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и/или $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

При агитационном выщелачивании процесс проводится в последовательно соединённых ёмкостях при интенсивном перемешивании пульпы. Перемешивание осуществляют сжатым воздухом или специальными мешалками.

Обычно этот метод применяется для руд, в которых содержание благородных металлов достаточно высокое. Продуктивные растворы, полученные в процессе агитационного выщелачивания, содержат больше металла по сравнению с растворами, полученными при кучном выщелачивании.

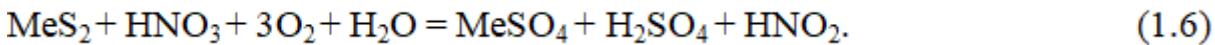
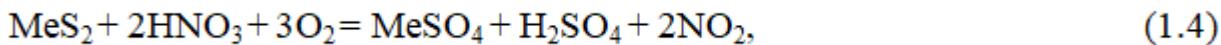
Для чановного выщелачивания руда предварительно измельчается до 80-95% с размером частиц 0,074 мм, что обеспечивает эффективное извлечение металлов. В процессе применяется серная кислота, способствующая растворению целевых элементов. На этапе обогащения полученная пульпа поступает в сгустители, где отделяется твёрдая фаза - сгущённый продукт, который отправляется в отвал. Жидкая фаза, содержащая 2,5 г/л меди, направляется на экстракцию. После экстракции концентрация меди в растворе увеличивается до 20-25 г/л, а содержание серной кислоты достигает 100-130 г/л. Далее полученный раствор используется в процессе электролиза для последующего выделения меди [25].

1.3.1. Азотнокислотный способ переработки медиистых золотых концентратов

Извлечение золота, заключённого в сульфидных минералах, традиционно осуществлялось методом высокотемпературного окислительного обжига, который многие годы эффективно применяется в индустриальном производстве. Однако этот процесс сопровождается потерями золота из-за испарения, а использование сырья остаётся неэффективным. В связи с этим все большее внимание уделяется альтернативным методам переработки сульфидно-мышьяковых концентратов, включая гидрометаллургические технологии [26].

Исследователи в [27, 28] для переработки золото-мышьяковых сульфидных концентратов применяли азотную кислоту, демонстрирующую высокую реакционную способность при окислении минералов, включая аксенопирит, пирит и различные сульфидные соединения цветных металлов. В результате разложения сульфидных компонентов азотнокислотным методом в раствор извлекаются элементы, такие как Fe, Cu, As, Cd, Zn, в твёрдом остатке при этом остаются сурьма, золото и свинец. Важным и ключевым преимуществом использования азотной кислоты является её высокая степень регенерации, что повышает экономическую эффективность и минимизирует экологические риски данного процесса.

Процессы химических преобразований сульфидов металлов в присутствии азотной кислоты и кислорода можно представить в виде следующих химических реакций:



Практическая реализация данных химических процессов (1.4)-(1.6) возможна в условиях замкнутого технологического цикла, обеспечивающего многократную рециркуляцию нитрозных газов. Оксид азота, образующийся в ходе реакций, остается преимущественно в газовой фазе из-за крайне низкой растворимости в жидкости. Взаимодействуя с атмосферным кислородом, он подвергается окислению и превращается в диоксид азота, который обладает высокой водорастворимостью, что способствует эффективному восстановлению азотной кислоты в ходе технологического процесса.

Азотная кислота широко применяется в процессах гидросульфатизации при разложении медно-цинковых руд, которые трудно поддаются разделению стандартными методами обогащения. Высокая технологическая эффективность данного процесса характеризуется основной регенерацией из состава нитрозных газов азотной кислоты. В промышленной практике успешно применяется азотнокислотное выщелачивание молибденовых руд и концентратов [29, 30].

В рамках технологии «Nitrox» азотнокислотное выщелачивание осуществляется в присутствии кислорода из воздуха при температуре 80–90°C и атмосферном давлении на протяжении двух часов. Этот метод обеспечивает полное окисление мышьяка, железа и сульфидной серы, а также сульфидные соединения растворяются интенсивно. В ходе реакции происходит выделение газообразного NO, который вступает в взаимодействие с кислородом в зоне растворения, исключая его выброс в окружающую среду [31–33].

Как отмечают исследователи [34], на базе САИГИМС были проведены работы по изучению возможности использования азотнокислотного метода разложения флотационных концентратов, которые были получены из золотосодержащих сульфидно-мышьяковых руд отдельных месторождений Среднеазиатского региона.

Оценочные расчёты технологической эффективности данного подхода, вы-

полненные для модельного предприятия с производственной мощностью 80 тыс. тонн концентрата в год, показали, что внедрение этой методики позволит сократить затраты на переработку на 7–10% по сравнению с традиционными технологиями, включающими стадию окислительного обжига и последующее цианирование образовавшегося огарка [35].

1.4. Комплексообразования d-переходных металлов с производными 1,2,4-триазолтиола

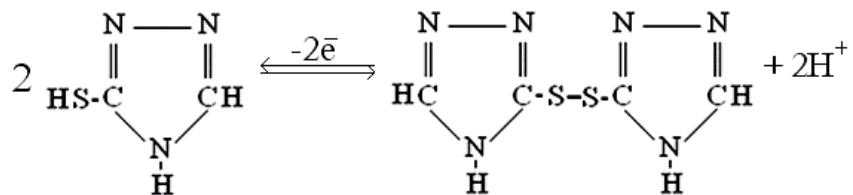
Важным фундаментальным направление современной неорганической химии можно назвать количественное исследование стабильности комплексных соединений в жидких системах. В ходе формирования комплексов переходных металлов с различными группами биоактивных органических веществ, в том числе и азолов широко используются спектрофотометрические, потенциометрические и ряд других методов.

Современная химия азолов активно развивается, формируя междисциплинарное направление на стыке органической и неорганической химии. Оно охватывает процессы получения соединений, анализ структурных особенностей и изучение физических и химических характеристик комплексных соединений металлов с азольными лигандами. Уникальные свойства этих соединений определяются сложностью их молекулярной организации и структурным разнообразием, которое зависит как от металлического центра, так и от присутствия различных функциональных групп, интегрированных в азольный гетероцикл [36].

Координационные комплексы металлов с полиазотистыми гетероциклическими лигандами, включая производные 1,2,4-триазола и тетразолы, демонстрируют уникальные магнитные характеристики, открывая перспективы создания материалов с заданными свойствами. Соединения металлов с производными 1,2,4-триазола находят широкое применение в биохимии, фармацевтике, геологии, аналитической химии, а также используются в разработке биоактивных препаратов и биолигандов. Авторами [37] изучена реакция комплексообразования дигидрата хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с N(1)-, N(2)- и N(4)- алкил-1,2,4-триазолом, где в реак-

ции вступают только наиболее основные N(1)- и N(4)-замещённые производные 3-нитро-1,2,4-триазола, при этом происходит образование комплексов со стехиометрическим составом CuL₂Cl₂, в этом комплексе N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазол выполняет роль лиганда.

В исследовании [38] рассмотрена реакция комплексообразования Cu-ионов (II) и 1,2,4-триазолтиола-5. Исходными соединениями меди авторами был выбран дважды перекристаллизованный хлорид меди высокой квалификации (ЧДА). Выполнение потенциометрического титрования осуществляли с применением компаратора напряжения “Р-3003”. Для получения растворов с различными концентрациями окисленных и восстановленных форм 1,2,4-триазолтиола-5 исходное вещество окисляли в растворе 0,1 н J₂ с созданием нейтральной среды. Реакционную систему перемешивали с помощью газообразного азота, предварительно очищенного от кислорода. Было установлено, что процесс окисления 1,2,4-триазолтиола сопровождается переходом одного электрона от каждой молекулы лиганда, приводя к образованию его окисленной формы согласно реакции:



В [39] проведено исследование процесса формирования комплексов Cu(II) с 3МTrT посредством потенциометрического анализа. Исследование было направлено на изучение механизмов комплексообразования Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде NaNO₃(0,5 моль/л) при температурном интервале 273–338 K. Дополнительно проводился анализ термодинамических параметров.

Исследования Азизкуловой О. А. и её коллег показали, что добавление раствора CuCl₂ к 1,2,4-триазолтиолу-5 в нейтральной среде сопровождается постепенным изменением цвета раствора - от зелёного оттенка к синему. При дальнейшем введении 1,2,4-триазолтиола-5 в полученный синий раствор происходит обратное изменение окраски, и авторы указывают на то, что данный процесс является ступенчатым, и имеется возможность обратимой трансформации соединений

меди (II) с данным веществом. Кроме того, в ходе эксперимента система, содержащая 1,2,4-триазолтиол-5 одновременно с его окисленной формой, титровалась раствором хлорида меди, и происходил стабильный рост равновесного потенциала (ΔE). Этот результат подтверждает, что 1,2,4-триазолтиол принимает активное участие в комплексообразовании с Cu-ионами (II) [40].

На основе данных работы [41] установлено, что при формировании комплексов Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом наблюдается сохранение общей формы кривой, однако она смещается в область более низких значений $Lg[L]$. Эти результаты указывают на единообразие механизма комплексообразования в температурном интервале 273–338 K. Экспериментальные данные подтверждают, что в нейтральной среде при взаимодействии Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 происходит последовательное образование четырёх различных комплексных структур. При этом выявлено, что четвертая комплексная форма меди сохраняет свою устойчивость только в пределах температур 273–338 K.

Установлено, что добавление водно-спиртового раствора 1,2,4-триазола к системе, содержащей Ag(I), приводит к снижению на индикаторном электроде потенциала. Полученные на индикаторном электроде значения потенциала позволили рассчитать равновесные концентрации серебра (I), а также 1,2,4-триазолтиола и функцию Ледена [42].

Аминджанов А. А. и его коллеги [43] провели исследование параметров комплексообразования в редокс-системе, включая константы образования. Редокс-система представляла собой 3-Э-4-MTT и его окисленный вариант. В ходе работы проводилось титрование указанной системы раствором $H_2[ReOCl_5]$ в хлороводородной кислоте (6.0 моль/л). Дополнительно была изучена возможность обратимости данного редокс-процесса, для чего анализировалась кинетика окисления 3-Э-4-MTT при различных температурах.

Этими авторами впервые исследования проводились в области линейных олигопирролов и были направлены на установление доминирующих структурных и сольватационных факторов, управляющих процессами комплексообразования d-металлов (Zn (II), Cd (II), Cu (II), Co (II), Ni (II), Pb (II), Hg (II) и др.) с алкилиро-

ванными 2,2¹-2,3¹-3,3¹-дипирролилметенами (H_2L) - родоначальником группы 2,2¹-бис(дипирролилметенов) [44-47].

В исследовании [48] методом потенциометрического анализа было изучено образование 1,2,4-триазолтиольных комплексов молибдена (V) в хлороводородной кислоте (5.0 моль/л) при температуре 328 К. В ходе работы были идентифицированы пять различных комплексных частиц, возникающих при взаимодействии молибдена с 1,2,4-триазолтиолом. Дополнительное уточнение их характеристик проводилось графическим методом.

В исследовании [49] выполнен потенциометрический анализ с использованием высокоточного компаратора напряжения «Р-3003М1», который поддерживал стабильную температуру (при отклонении равном $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$). В качестве исходных реагентов использовались следующие компоненты – HClаналитической чистоты ЧДА, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (FPt). Для корректировки баланса окисленных и восстановленных форм FPt проводилось его частичное окисление 0,1N раствором элементарного йода в HCl сконцентрацией 6.5 моль/л. В ходе эксперимента платиновая пластина использовалась в качестве индикаторного электрода, а хлорсеребряный электрод - в роли сравнительного. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось магнитной мешалкой. Для определения равновесной концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона (FPt) на каждой стадии титрования применялась специализированная расчётная формула:

$$\lg[L] = \frac{E_{\text{исх}} - E_i}{1,983 \cdot 10^{-4} \cdot T} + \lg C_L^{\text{исх}} + \frac{1}{2} \lg \frac{V_{\text{исх.}}}{V_{\text{общ.}}};$$

Параметр (n), представляющий собой функцию формирования комплексов по Бьеrrому, рассчитывался согласно следующему уравнению:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_{\text{Me}}}.$$

Расчёты при анализе комплексообразования, вычисления равновесных концентраций лиганда, ступенчатых констант формирования комплексов молибдена (V) с FPt, а также оценка мольных долей выполнялись с использованием компью-

терных алгоритмов. Для обработки данных применялись программы Excel и Borland Delphi на операционной системе Windows 7. Исходные расчёты проводились на основе выражения $K\ddot{n} = 1/[L]$, где значения n были равны 0.5; 1.5; 2.5; 3.5 и 4.5, соответственно.

В исследованиях [50, 51] проведён потенциометрический анализ формирования комплексов Cu(II) с N-ацетилтиомочевиной в растворах хлороводородной кислоты и температурном интервале 273–338 K. Исходными веществами в эксперименте были выбраны следующие – хлороводородная кислота высокой чистоты (ХЧ), N-ацетилтиомочевина и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Константы комплексообразования в редокс-системе, включающей N-ацетилтиомочевину и её окисленный аналог, были вычислены методом титрования. Раствор N-ацетилтиомочевины (0,05 моль/л) подвергался ступенчатому титрованию раствором CuCl_2 в среде хлороводородной кислоты концентрацией 3–5 моль/л. Эксперимент показал, что добавление к кислотному раствору N-ацетилтиомочевины раствора хлорида меди инициирует последовательное изменение окраски: изначально насыщенный синий оттенок плавно трансформируется в зелёный, а затем в жёлтый. Дальнейшая добавка избыточного количества хлорида меди вызывает обратное изменение окраски раствора, что подтверждает многослойную природу комплексообразования и обратимость процесса взаимодействия Cu(II) с N-ацетилтиомочевиной [52, 53].

Авторами [54] проведено потенциометрическое титрование окислительно-восстановительной системы R-S-S-R/RS, где RS – N,N-этилентиомочевина, титрование осуществлялось раствором $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ в среде хлороводородной кислоты с концентрацией 5 моль/л. В ходе эксперимента наблюдалась последовательная смена окраски раствора: первоначальная красная окраска изменялась на фиолетовую, затем на голубую и зелёную по мере увеличения концентрации Re (V). При добавлении различных количеств N,N-этилентиомочевины к полученному зелёному раствору происходило обратное изменение цвета, что подтверждает ступенчатый механизм взаимодействия компонентов. По мнению авторов [54], данный факт, пусть и косвенно, подтверждает ступенчатый и обратимый характер процесса образования комплекса рения (V) с N,N-этилентиомочевиной. В ходе по-

тенциометрического титрования наблюдается повышение равновесного потенциала окислительно-восстановительной системы при увеличении объёма вводимого в систему $H_2[ReOCl_5]$. Это свидетельствует о том, что в комплексообразовании с реагентом (V) участвует именно N,N-этилентиомочевина, а не её окисленная форма. Равновесное состояние в каждой точке достигалось в течение 10-15 мин. После определения значения ΔE рассчитывали равновесную концентрацию N,N-этилентиомочевины на каждом этапе титрования. По рассчитанным значениям $[L]$,наряду с аналитическими концентрациями N,N-этилентиомочевины и $H_2[ReOCl_5]$, рассчитывали функцию комплексообразования по Бьеरруму. Это позволило провести углубленный анализ механизма взаимодействия, уточнить его ключевые закономерности и термодинамические параметры, влияющие на стабильность образующихся соединений.

Исследование, представленное в [55], показывает, что для комплексов Mo(V), которые были синтезированы в растворах HCl (4.0 моль/л) величины pK_i^* ниже, чем для аналогичных соединений, полученных в растворах HCl (6.5 моль/л). По результатам исследования сделано заключение что снижение кислотности среды приводит к уменьшению стабильности ступенчатых комплексов 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона с Mo(V). Разница составляет 1,1-1,5 раза. Подобное снижение значений pK_i^* отмечается и при других расчётных параметрах, равных 1,13; 1,19; 1,28.

Потенциометрический анализ [56] показал, что образование комплексов между 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и ионами молибдена (V) в растворе HCl(4.0 моль/л) при 288 K происходит в несколько этапов. В ходе эксперимента было выявлено образование пяти координационных форм, четыре из которых характеризуются разнолигандной организацией. Эти данные указывают на сложность механизма комплексообразования Mo(V) в кислой среде, а также его зависимость от условий титрования [56].

В работе [57] указывается, что сопоставление параметров ΔE для комплексов рения (V) с 1-этил-2-меркаптоимидазолом, полученных в растворе HCl(4.0 моль/л) при 298 K, с аналогичными комплексами, содержащими 1-метил-2-

меркаптоимидазол, продемонстрировало повышение ступенчатых констант образования соединений при замене метильного радикала на этильный. Увеличение устойчивости комплексов рения (V) при введении в молекулу 2-меркаптоимидазола этильной группы можно объяснить тем, что при этом происходит увеличение на атоме серы его электронной плотности, что оказывает более значительное влияние, чем введение метильной группы. Авторами [58] были построены диаграммы распределения всех комплексных форм, возникающих в системе $(H_2[ReOCl_5])-(1\text{-этил-}2\text{-меркаптоимидазол})$ -хлороводородная кислота концентрации 4 моль/л при температуре 298 К. Анализ полученных данных позволил определить области доминирования отдельных равновесных комплексов и установить максимальные условия их образования. Это стало основой для выбора оптимальных параметров выделения целевых комплексных соединений из раствора, а также для уточнения их состава и пространственной структуры.

Авторы в [59] показали, что методом потенциометрического анализа изучено формирование комплексных соединений Cu(II) с 4-MTrT(4-метил-1,2,4-триазолтиолом) в растворах с различными концентрациями. Выявлено в экспериментах, что постепенное добавление раствора Cu^{2+} к системе, в которой находится 4-MTrTi его окисленная модификация, вызывает закономерное увеличение в системе равновесного потенциала.

Анализ графиков распределения комплексных форм Cu(II) с 4-MTrT продемонстрировал, что в диапазоне концентраций 4-метил-1,2,4-триазолтиола от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л преобладающим является монозамещённый комплекс, достигающий выхода более 45%. При дальнейшем росте концентрации 4-метил-1,2,4-триазолтиола монозамещённый комплекс переходит в двухзамещённый. Определены максимальные значения выхода различных комплексных форм 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) во всем исследованном температурном интервале, что позволяет более точно установить закономерности процесса комплексообразования.

Авторами [60] проведён детальный потенциометрический анализ комплексообразования Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом в растворе хлороводородной кислоты

(6.0 моль/л) при 298 К. Эксперимент был основан на использовании обратимой редокс-системы, включающей 1,2,4-триазолтиол и его окисленный аналог. Экспериментальные данные показали, что в данной системе последовательно формируются четыре комплексные формы меди (II). Также были определены константы их образования, что позволило более детально охарактеризовать механизм взаимодействия компонентов.

Исследование [61] показало, что устойчивость 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов Ag (I) уменьшается с повышением температуры, что характерно для термодинамически экзотермических процессов комплексообразования. Сравнительный анализ наших данных с данными работы [62] подтверждает, что переход от 1,2,4-триазолтиола к его метилзамещённым аналогам сопровождается снижение устойчивости комплексов. Так, константа устойчивости монозамещённого комплекса Ag (I) с 1,2,4-триазолтиолом при 298 К составляет 6,73 лог. ед., тогда как для 4-метил-1,2,4-триазолтиольного комплекса при той же температуре это значение равно 6,03. Кроме того, авторы отмечают, что введение серосодержащего заместителя в молекулу 1,2,4-триазола влияет не только на устойчивость комплексов, но и на количество их возможных форм в растворе. Анализ данных показал, что в системе $(Ag^+)-(1,2,4\text{-триазол})-(H_2O)$ при 298 К образуются три комплексные частицы, тогда как в системе $(Ag^+)-(1,2,4\text{-триазолтиол-5})-H_2O$ при той же температуре формируются четыре комплексные структуры. Возможно, при комплексообразовании Ag (I) определяющее значение принадлежит стерическим факторам. Сравнение полученных нами экспериментальных данных с литературными источниками свидетельствует о том, что устойчивость 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра (I) примерно в 1,5-2 раза выше, чем у триазольных комплексов. Такая несогласованность объясняется различными способами координации органических лигандов с серебром (I): триазолтиолы образуют связи через атом серы тионной группы, а триазольные соединения координируются через атома азота, входящего в состав пиридинового фрагмента.

Потенциометрическое титрование, проведённое в [63] показало, что наблю-

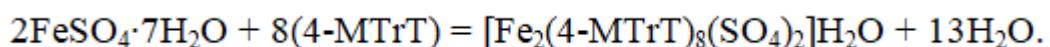
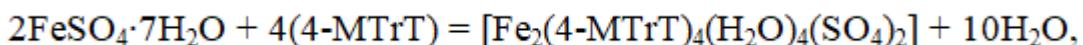
дается систематическое увеличение потенциала редокс-электрода, то есть 1-метил-2-меркаптоимидазол активно участвует образовании комплексов. Но в реакции при этом не принимает участие окисленная форма указанного соединения. Также в работе [63] проводился анализ закономерностей, согласно которым формируются смешанные хлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольные комплексы Cu(II) в растворе хлороводородной кислоты (5,0 моль/л) при 298 K. Полученные данные позволили определить закономерности процесса комплексообразования, а также установить ключевые параметры формирования и устойчивости изучаемых соединений.

1.5. Координационные соединения d-переходных металлов с различными органическими лигандами

Исследования, проведённые авторами [64], показали, что процесс термического разложения 1,2,4-триазольных и 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра (I) является сложным и включает несколько последовательных стадий. Определяющим фактором, влияющим на термолиз, выступает природа центральных ионов и лигандов, которая оказывает влияние на термодинамическую устойчивость указанных комплексов. На основании полученных данных были изучены термические свойства координационных 1,2,4-триазольных и 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра (I), что позволило более точно охарактеризовать их термодинамическое поведение. На основе полученных данных были идентифицированы промежуточные и конечные продукты термолиза координационных триазольных соединений серебра (I). Определены основные реакции термического разложения, включая процессы термодегидратации, такие как удаление кристаллизационной и координационной воды, а также последовательное высвобождение ацидо- и органических лигандов из состава комплексов. Кроме того, установлено, что температура начала дегидратации каждого комплексного соединения зависит от природы образованного комплекса и механизма присоединения H_2O .

Авторами [65] были изучены синтезированные координационные соедине-

ния методами физико-химических исследований (ИК-спектроскопия, кондуктометрия, дериватография). Авторами [65] проведено комплексное исследование синтезированных координационных соединений методами физико-химического анализа, включая ИК-спектроскопию, кондуктометрию и дериватографию. На основании данных элементного анализа и результатов определения степени окисления Fe (II) и Fe (III) предложены вероятные реакции образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов железа (II) и железа (III). Показано, что в среде H_2SO_4 железо (II) реагирует с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом ступенчато, приводя к поэтапному формированию моно- и димерных координационных соединений. Характер протекания этих реакций описывается соответствующими химическими уравнениями, отражающими ключевые механизмы комплексообразования:

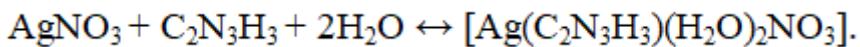


Соответственно, в ходе исследований были разработаны оптимизированные методики синтеза координационных соединений Fe(III) и Fe(II) с 4-MTrT (4-метил-1,2,4-триазолтиолом). Применение методов физико-химического анализа позволило установить состав полученных комплексов и охарактеризовать механизм их образования.

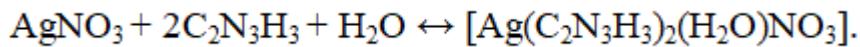
При взаимодействии CoSO_4 с бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этаном (H_2L) и 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислотой (H_4OEDP) был синтезирован координационный комплекс сложного состава $[\text{Co}_2\text{H}_2\text{L}(\text{H}_2\text{OEDP})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, подвергшийся углублённому изучению посредством элементного анализа, электронной и ИК-спектроскопии, а также магнетохимических исследований. Структура соединения была определена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Комплекс представляет собой пространственно организованный димер, в котором два Со-катаиона (II) соединены бисхелатирующей молекулой бис(триазолил)этана. Дифосфонатные анионы играют терминальную роль, связываясь с центральным атомом через две депротонированные фосфорильные группы, образующие шестичленные хелатные циклы. Дополнительно каждый Со-катаион (II) координирует две молекулы воды, формируя координационный поли-

эдр с псевдооктаэдрической пространственной конфигурацией [66-68].

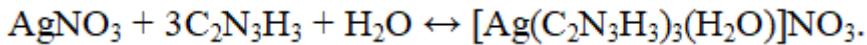
В исследовании [69] предложены наиболее вероятные сценарии комплексообразования 1,2,4-триазола (Tr) с соединениями серебра (I). Показано, что реакция нитрата серебра и триазола протекает поэтапно, а при мольном соотношении компонентов $1 \geq 1$ в растворе выпадает осадок, состав которого подтверждён методами элементного анализа и физико-химических исследований. Определено, что полученное соединение имеет эмпирическую формулу $[Ag(C_2N_3H_3)(H_2O)_2NO_3]$, а процесс его образования соответствует следующему химическому взаимодействию:



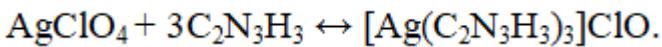
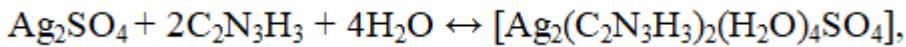
Если в раствор концентрацию 1,2,4-триазола увеличить до соотношения 1:3, образуется сложное координационное соединение $[Ag(C_2N_3H_3)_2(H_2O)NO_3]$, его образование протекает в соответствии со следующей химреакцией:



Также возможно формирование нитратного комплекса $[Ag(C_2N_3H_3)_3(H_2O)]NO_3$, когда соотношение 1,2,4-триазол/Ag(I) равно $3 \leq 1$, при этом протекает следующая химреакция:



Кроме того, установлено, что вне зависимости от соотношения реагентов 1,2,4-триазол взаимодействует с сульфатом и перхлоратом серебра, образуя устойчивые комплексы $[Ag_2(C_2N_3H_3)_2(H_2O)_4SO_4]$ и $[Ag(C_2N_3H_3)_3]ClO_4$ согласно соответствующим химическим реакциям :



Для определения способа координации 1,2,4-триазола к серебру (I) в полученных соединениях нами применялся ИК-спектроскопический метод исследования. Интерпретация ИК-спектров синтезированных комплексов основывалась на данных об ИК-спектре нитрата серебра, которые приводятся в работе [70], а также ИК-спектрометрических сведений 1,2,4-триазола и его производных [71]. Согласно данным [72] ИК-спектр 1,2,4-триазола включает характерные полосы коле-

баний: $\nu(\text{N-H})$ – 3295 и 3175 см⁻¹; $\nu(\text{C-H})$ – 3115 см⁻¹; $\nu(\text{C=N})$ - 1540 и 1465 см⁻¹; $\delta(\text{NH}_2)$ – 1615 см⁻¹; $\delta(\text{C-H})$ - 1220, 1200 и 1075 см⁻¹; $\delta(\text{C-H})$ – 890 и 850 см⁻¹. Соответственно, методом ИК-спектроскопии подтверждено координирование серебра (I) с молекулой 1,2,4-триазола, которое осуществляется через атом азота, расположенный в положении 4 кольца триазола.

Полифункциональные производные 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазола образуют новый класс органических лигандов, образующих с ионами Zn²⁺, Cd²⁺ и Ag⁺ разнообразные координационные соединения. Полученные комплексы проявляют уникальные магнитные, оптические и биологические свойства [73-75]. Были синтезированы координационные комплексы Zn[(L₃)(OAc)₂]·PrOH, где L₃ представлен сложным органическим соединением - 3-(пиридин-2-ил)-5-(бензилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолтиолом, а затем проведён их детальный анализ и структурная идентификация. Выяснено, что ион Zn²⁺ обладает переменным координационным числом, что связано с динамическими процессами разрушения и восстановления связи Zn=O в комплексе. Рассматривался биядерный комплекс [Zn₂(L₂)₂], в котором L₂ представлен также сложным органическим соединением - 3-(пиридин-2-ил)-5-(салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолом. Показано, что квантовый выход флуоресценции имеет тенденцию снижаться в присутствии органических растворителей (тетрагидрофуран, диметилсульфоксид), что связано с изменением электронной структуры комплекса по сравнению с изолированным лигандом L₂.

После процесса синтеза соединения с ионами Zn²⁺, Cd²⁺ и Ag⁺ идентифицированы методами РСА, ИК- и ЯМР¹H спектроскопии. Установлено, что полученные координационные комплексы Zn²⁺ проявили сильную электро- и фотолюминесцентную активность [76, 77], демонстрируют значительную устойчивость к окислительным процессам и характеризуются высокой термической стабильностью.

В работе [78] предложена методика получения разнолигандных координационных соединений сложного состава Fe(Htrz)_{3(1-x)}-(NH₂trz)_{3x}DiF₆·mH₂O, где 0 < x < 1, m = 1, 2, с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом. Твёрдые

комплексные соединения выделены из водно-этанольных растворов и проведены исследования методами инфракрасной спектроскопии и мёссбауэрского анализа (при 200 и 298 К). Выявлено, что температурные параметры фазовых переходов зависят от синтезированных соединений их состава.

Авторам в [79] удалось получить новые координационные соединения Cu(II) с TrT, синтез которых был осуществлён в нейтральной среде. Для изучения состава и структуры синтезированных веществ применялись такие методы, как инфракрасная спектроскопия, кондуктометрический метод, рентгенофазовый анализ, элементный химический анализ. Экспериментально подтверждено, что 1,2,4-триазолтиол образует бидентатную координацию с Cu-ионом (II), используя азот гетероциклической системы и серу тиольной группы в качестве донорных атомов, что подчёркивает особенности их взаимодействия в данных координационных соединениях.

Методами кондуктометрии и ИК-спектроскопии были исследованы синтезированные координационные соединения молибдена (V) с 1,2,4-триазолтиолом. Проведённые исследования показывают, что все исследованные координационные соединения проявляют себя как слабые электролиты типа 1:1. Для изучения механизма связывания молекулы 1,2,4-триазолтиола с Mo-ионом (V) был выполнен анализ инфракрасных спектров синтезированных комплексов и исходных лигандов. Анализ данных ИК-спектров показал, что координация молекулы органического лиганда к иону комплексообразователя осуществляется посредством монодентатной связи через серы тионной группы, который в этом случае является донорным атомом [80].

В рамках исследований [81, 82] синтезированы новые координационные комплексы парамолибдата аммония с 1,2,4-триазолтиолом (TrT) в среде уксусной кислоты, что позволило определить их структурные особенности и состав. Методы элементного анализа, инфракрасной спектроскопии и кондуктометрии использованы для детального изучения соединения, его физико-химических характеристик, а также идентификации внутренней и внешней координационной сферы комплекса Mo(V) с 1,2,4-триазолтиолом-5.

Исследователи в [83, 84] излагают данные о синтезе и изучении координационных соединений различных переходных металлов с 1,2,4-триазолтиолом и производными этого лиганда. Установлено, что триазолы преимущественно действуют как бидентатно-мостиковые лиганды, способствуя образованию хелатных или полиядерных комплексов. Кроме того, в отдельных координационных соединениях переходных металлов, содержащих гетероциклические органические лиганды, в состав которых входят серо- и азотсодержащие элементы, были зафиксированы магнитные фазовые переходы [85].

Авторы работы [86] использовали синтезированные координационные соединения Mn (II) и Zn (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом для изучения их влияния на процесс прорастания семян чечевицы, рапса и капустных рап. При исследовании полученных координационных соединений установлено, что независимо от их концентрации они оказывают ингибирующее действие, а также избирательно действуют как в зависимости от их концентрации, так и в зависимости от типа семян сельскохозяйственной культуры.

В работе [87] авторами синтезированы новые координационные 1,2,4-триазолтиольные соединения меди (II) в нейтральных средах. На основании данных химического анализа, ИК-спектроскопического, кондуктометрического и рентгенофазового методов были установлены строение и элементный состав синтезированных соединений. Проведенные исследования позволили определить типы кристаллических решёток и параметры элементарных ячеек для синтезированных координационных соединений Cu (II) с органическими гетероциклическими лигандами, что дает важную информацию о пространственной структуре и особенностях связывания в данных комплексах.

Инфракрасный спектральный анализ показал, что введение метильной группы в четвёртую позицию 1,2,4-триазолтиола смешает равновесие между тионной и тиольной формами в пользу тиольной модификации. Спектроскопические исследования твёрдого состояния 4-метил-1,2,4-триазолтиола подтвердили, что для твёрдого состояния молекулы 4-метил-1,2,4-триазолтиола характерны две формы – тионная и тиольная. Однако при координации лиганда к центру металла

тиольная форма претерпевает переход в тионную в нейтральной среде. Дополнительно подтверждено, что молекула органического лиганда координируется к атому ртути (II) монодентатно, используя в качестве донорного центра атом серы тионной группы, что определяет специфику взаимодействия в данных координационных соединениях [88].

1.6. Заключение по литературному обзору

Современные методы переработки золото- и медьсодержащих руд и концентратов обладают большим разнообразием, что обусловлено значительными различиями в их минеральном и фракционном составе. В связи с этим выбор подходящего метода требует учета специфики каждого типа сырья, а также оптимального сочетания ключевых факторов технологического процесса. На основе проведенного литературного обзора сделаны следующие заключения:

-был выполнен анализ современных подходов к переработке медиистых золотых руд и концентратов. Были изучены отличительные черты различных технологий и их адаптация в зависимости от состава исходного материала. Выделены главные трудности, встречающиеся при обработке медиистых золотых руд и их концентратов;

- разрушение ультрадисперсного золота перед этапом цианирования невозможно без разрушения его кристаллической решётки, которая взаимосвязана с окружающими минералами. Для этого действуют различные методы, включая микронное измельчение оуды, окислительный отжиг, автоклавное выщелачивание, кислотное разложение;

- перспективным методом обогащения золото- и медьсодержащих природных или техногенных руд представляется метод азотокислотного их выщелачивания. Его актуальность особенно возрастает на фоне постепенного снижения ценности руд, что требует поиска более эффективных технологий их переработки;

- ограниченность интерпретации практических применений координационных соединений переходных металлов обусловлена постоянным расширением их состава и свойств. Учитывая, что ежедневно синтезируются новые соединения с

уникальными характеристиками, краткое изложение их физико-химических и биологических свойств не может охватить весь спектр возможных приложений;

- также остаётся малоизученным использование координационных соединений при переработке природных минеральных руд и обогащении медь-золотосодержащих концентратов.

Как показал анализ литературных данных, сведения о образовании комплексов Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом и его производными, среди которых также использовался 3-метил-1,2,4-триазолтиол, являются недостаточно полными и ограниченными.

Не исследованы координационные комплексы 3MTrT с Cu-ионом (II) в растворах кислот различных концентраций, нет сведений о физико-химических параметрах указанных комплексов, особенно в присутствии различных кислородсодержащих лигандов. Недостаточность сведений о реакциях механизма замещения координационных молекул в галоген- и тиоцианатсодержащих комплексах Cu(II) с 3MTrT приводит к пробелу в понимании их химических характеристик и механизмов взаимодействия.

Научные данные свидетельствуют о том, что процессы формирования комплексов Cu(II) с 3MTrT, которые были синтезированы в нейтральных или кислых растворах в интервале температур 273 – 338 К остаются малоизученными. Термодинамические параметры образования рассматриваемых комплексов Cu(II) в средах HCl (4 – 6 моль/л) остаются недостаточно изученными, что затрудняет детальное понимание их устойчивости, координационного окружения и химической природы. Однако полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что в концентрированном растворе HCl (6 моль/л) при 298 К возможно последовательное образование четырех комплексных форм, и определены их константы устойчивости.

Исследование и синтез новых координационных соединений Cu(II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом представляют собой значимую область научной работы, особенно в контексте изучения термодинамических характеристик процессов их формирования. Проведение детального анализа изменений в составе и устой-

чивости комплексов, возникающих под воздействием различных температурных условий и концентраций кислых растворов, имеет важное значение как для развития теоретической химии, так и для практического применения.

Кроме того, определение закономерностей комплексообразования и анализ физических, химических и термодинамических свойств данных соединений открывают перспективы их дальнейшего использования. Особое внимание уделяется биологической активности синтезированных комплексов, их воздействию на физиологические процессы в живых организмах. Эти исследования создают предпосылки для применения данных соединений в агрохимии и биомедицине, что свидетельствует о высокой актуальности изучаемой темы.

ГЛАВА 2. ГЕОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ТЕРМОДИНАМИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТЫХ И МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ)

2.1. Химический и минералогический состав руды месторождения Тарор

В богатых рудах рудообразующие минералы занимают значительную часть площади разреза (от половины до 80%) и размещаются в виде отдельных включений, скоплений в форме гнёзд, а также изредка в виде небольших прожилков, достигающих длины до 3 миллиметров.

В скудных рудах в основном представлены карбонатные породы с малой (не выше 5%) степенью зернистости мелких частиц таких элементов, как халькопирит или арсенопирит, такое их соедржание определяет их более сложные технологические особенности переработки.

Анализ исследований руд Тарорского месторождения демонстрирует сложность их состава и текстурных особенностей. Значительное разнообразие минеральных компонентов, тонкая дисперсность сульфидов, меди, мышьяка и железа, а также их плотные взаимосрастания создают сложные условия для извлечения ценных элементов. Золото представлено в субмикроскопической форме, тесно связанной с сульфидами и материнскими породами, а также покрыто тонкими плёнками окислов, что затрудняет его выделение.

Минеральный состав руды варьируется от тонко распределённых сульфидных вкраплений в карбонатной массе до массивных скоплений сульфидов.

В [89] отмечается неравномерность окислительных процессов руд Тарорского месторождения, что дополнительно усложняет процессы обогащения и переработки. Такие характеристики требуют специфического подхода к извлечению золота и других ценных компонентов.

В составе руды Тарорского месторождения наиболее распространённым сульфидным минералом является арсенопирит, который подвергся интенсивному разрушению. Его трещины заполнены более поздними сульфидными отложениями, а также вторичными минералами, такими как гидроксиды железа и скородит.

Пирит встречается преимущественно в виде мелкодисперсных включений в карбонатах, а также реже - в виде агрегатов с другими сульфидами, локализованных в трещинах арсенопирита. Он представлен как отдельными мелкими выделениями размером около 0,2 мм, так и сростками с арсенопиритом и халькопиритом. В некоторых случаях пирит образует идиоморфные кристаллы размером до 0,2 мм, что свидетельствует о его специфической морфологии и условиях образования.

Ковеллин - количественно преобладающий минерал меди, обычно в центральной части зёрен. Очень характерна ассоциация ковеллина с вторичными минералами железа и скородитом. В агрегатах этих минералов ковеллин наблюдается в виде неправильной формы выделений с размерами от 0,01 до 0,50 мм [90, 91].

Халькопирит в значительной степени представлен в виде агрегатов с ковеллином, причём его основные скопления сосредоточены в центральных частях этих минеральных ассоциаций. Малахит является доминирующим медным минералом, характеризуется тесной связью со скородитом и гидроксидами железа. Он формирует механически неустойчивые землистые выделения. В более бедных рудах он встречается в виде мелких прожилков, образующих иногда неравномерно зернистые агрегаты или рассеянные мелконеправильные зерна.

Хальказин - встречается в халькопирите как включения различных форм размерами в диапазоне 0.04-0.02 мм. Он обладает тесной взаимосвязью с халькопиритом и контактирует с его участками, граничащими с нерудными породами.

Пирротин обнаруживается в форме небольших вкраплений (порядка 0,1 мм) и встречается в некоторых шлифах и прессованных образцах, где формирует объединения с пиритом и арсенопиритом. Медный сульфат представлен в виде отдельных зеленоватых частиц, размер которых достигает примерно 0,15 мм.

Марказит и замещённый им пирротин пользуются незначительным распространением [92,93].

Данные по химическому составу руды обобщены в виде рисунка 1, где представлен химический состав соединений и отдельных химических элементов в

процентном соотношении. Содержание золота и серебра в руде определено в 4.2 и 32.0 г/тонну.

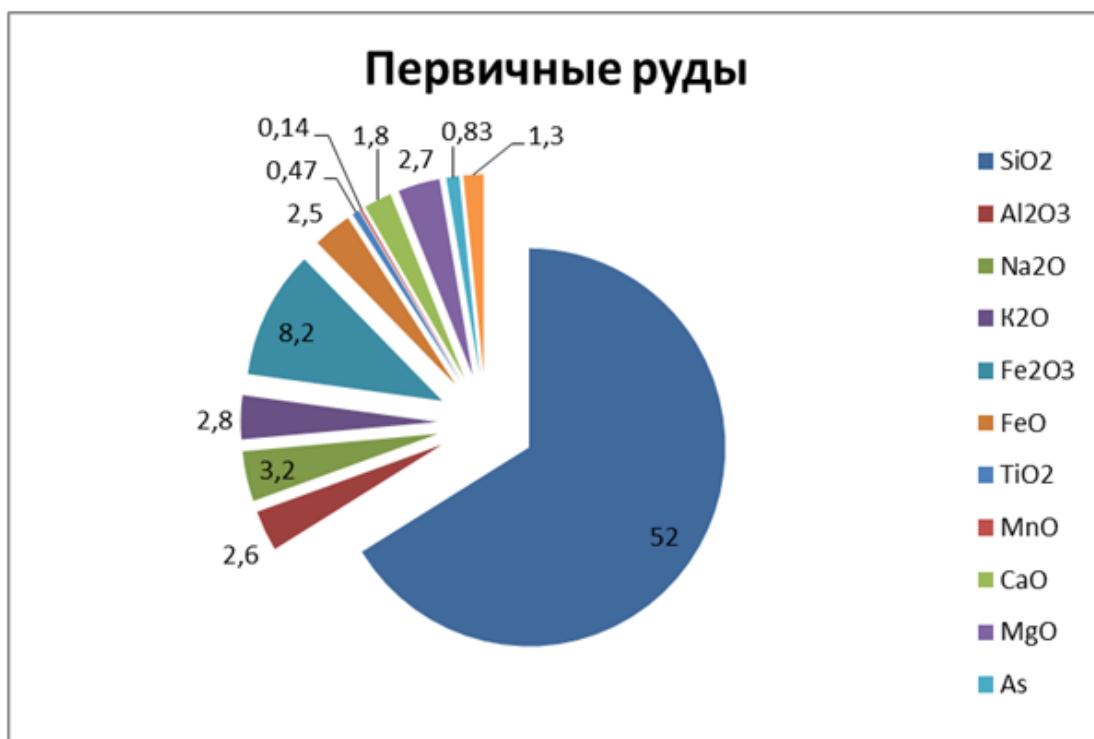


Рисунок 1. - Химический состав соединений и отдельных химических элементов в исходной руде (в процентном соотношении)

По результатам определения химического состава руды можно заключить, что руда месторождения Тарор относится к золотосодержащим медно-мышьяковым рудам.

2.2. Флотация золотых и медных руд

Упорные золотосодержащие руды представляют собой первичные руды, из которых извлечение благородных металлов традиционными методами цианирования не превышает 80%. Основной фактор, влияющий на их упорность, заключается в тонком рассеянии золота внутри сульфидных минералов, где оно присутствует в изоморфной или дисперсной форме, затрудняющей доступ реагентов для выщелачивания. Переработка таких руд — актуальная задача, требующая специальных технологий, направленных на разрушение минералов, вмещающих золото, или модификацию условий выщелачивания. Для эффективного извлечения могут

применяться методы предварительного окисления, ультратонкого измельчения, био- и термической обработки.

Ситовой анализ распределения меди по классам крупности руды показывает, что максимальный выход (28,1%) приходится на крупную группу (в соответствии с классом крупности) – 2,0+1,0 мм. Однако содержание меди возрастает в более мелких группах. Так, в группе -0,063 мм доля меди всего 2,2%, причём именно в этом классе сосредоточено 28,6% общего количества металла (таблица 1). Эти результаты указывают на то, что более мелкие классы руды обладают более высокой концентрацией меди, что может иметь значение при выборе оптимальной технологии обогащения.

Таблица 1. - Распределение меди по классам крупности руд

Крупность частиц руды (в мм)	Выход		Cu (в%)	Распределение Cu по классам (в %)	Распределение суммарной Cu по классам (в %)
	Г	%			
-2,0+1,0	28,1	28,1	0,86	20,2	20,2
-1,0+0,63	14,4	42,5	0,71	8,5	28,7
-0,63+0,315	18,9	61,4	0,82	12,9	41,6
-0,315+0,125	12,7	74,1	1,42	15,1	56,7
-0,125+0,063	10,3	84,4	1,71	14,7	71,4
-0,063	15,6	100	2,20	28,6	100
Исходная руда	100		1,3	100	

Для проведения исследований были предварительно выполнены эксперименты по измельчению руды, результаты которых представлены на рисунке 2. Эти данные позволяют оценить поведение руды при дроблении и измельчении, что важно для выбора оптимальной технологии переработки.

При определении условий и параметров флотационной переработки золотомедных руд изучены различные факторы, оказывающих влияние на процесс флотации, таких как: степень измельчения руды до флотации и реагентный режим флотации.

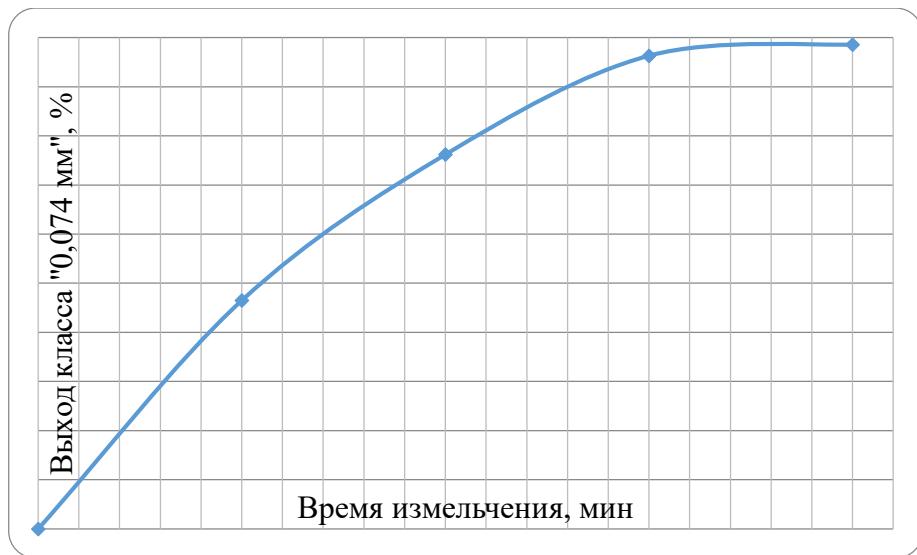


Рисунок 2. – Влияние времени измельчения на выход классов измельчения руды

Для дальнейших исследований необходимо было установить необходимую тонину помола руды. С этой целью навески руд были подвергнуты измельчению при разной его продолжительности времени. При этом соблюдались следующие условия: навеска руды – 1000 грамм, отношение Т:Ж:ШАР – 1:0,6:11. Процесс измельчения руды варьировался в диапазоне от 10 до 20 минут, однако для дальнейших исследований было выбрано минимальное время измельчения в 15 минут. При этом достигалась высокая степень измельчения - 96,34% и измельчённая руда относилась к классу «<-0,074 мм>», что указывает на эффективное разрушение материала.

Технологические свойства окисленных и смешанных руд цветных металлов во многом определяются их вещественным составом. Одна из ключевых характеристик смешанных руд - сложность их минерального состава, что усложняет процессы переработки. Специфика вещественного состава окисленных и смешанных полиметаллических руд требует при флотации особо тщательного контроля реагентного режима, чтобы обеспечить максимальное извлечение полезных компонентов [94-97].

Процесс окисления руд отличается значительным разнообразием и сложностью их минерального состава. В ходе окислительных преобразований сульфиды замещаются сульфатами, или же оксидами или гидроксидами, которые впоследствии подвергаются дальнейшим изменениям, формируя карбонатные, силикат-

ные и другие соединения. Протекание указанных процессов способствует замещению устойчивых в окислительной среде элементов, таких как Fe, Mn, Al, на их соответствующие оксидные и гидроксидные формы. Такое многообразие минеральных форм цветных металлов при окислении руд существенно влияет на технологическую сложность их переработки. Для эффективного извлечения металлов требуется тщательное изучение вещественного состава руд и оптимизация реагентного режима. Ключевые методы флотации, применяемые для обработки этих руд, подробно рассмотрены в работах [98-101].

Установлены основные параметры флотационного обогащения меднозолотосодержащих руд: оптимальная крупность помола руды 96% класса -0,074 мм (время измельчения 15 минут), расход реагента класса Z -200 изопропилтионокарбаматный собиратель 60 г/т, вспениватель сосновое масло 50 г/т. В процессе сульфидной флотации pH пульпы необходимо поддерживать в пределах 8-10 единиц. При pH более 10 ед. выход пенного продукта и, соответственно, извлечение меди в концентрат снижается. Извлечение меди в концентрат при данных параметрах составляет 40-42%.

Исследования флотационного обогащения проводились в соответствии со схемой (рисунок 3), включающей основную и контрольную стадии флотации. Продолжительность каждой стадии составила 10 минут, что позволило оценить эффективность процесса и степень извлечения целевых компонентов.

Опыты по флотации с двумя перечистными флотациями концентрата и контрольной флотацией хвостов обеспечили получение из руды кондиционного медного концентрата с содержанием меди 17,6% при извлечении меди 41,6% (таблица 2).

В соответствии с разработанной схемой с использованием двух перечисток концентрата наработаны медный концентрат и хвосты флотации для проведения дальнейших исследований.

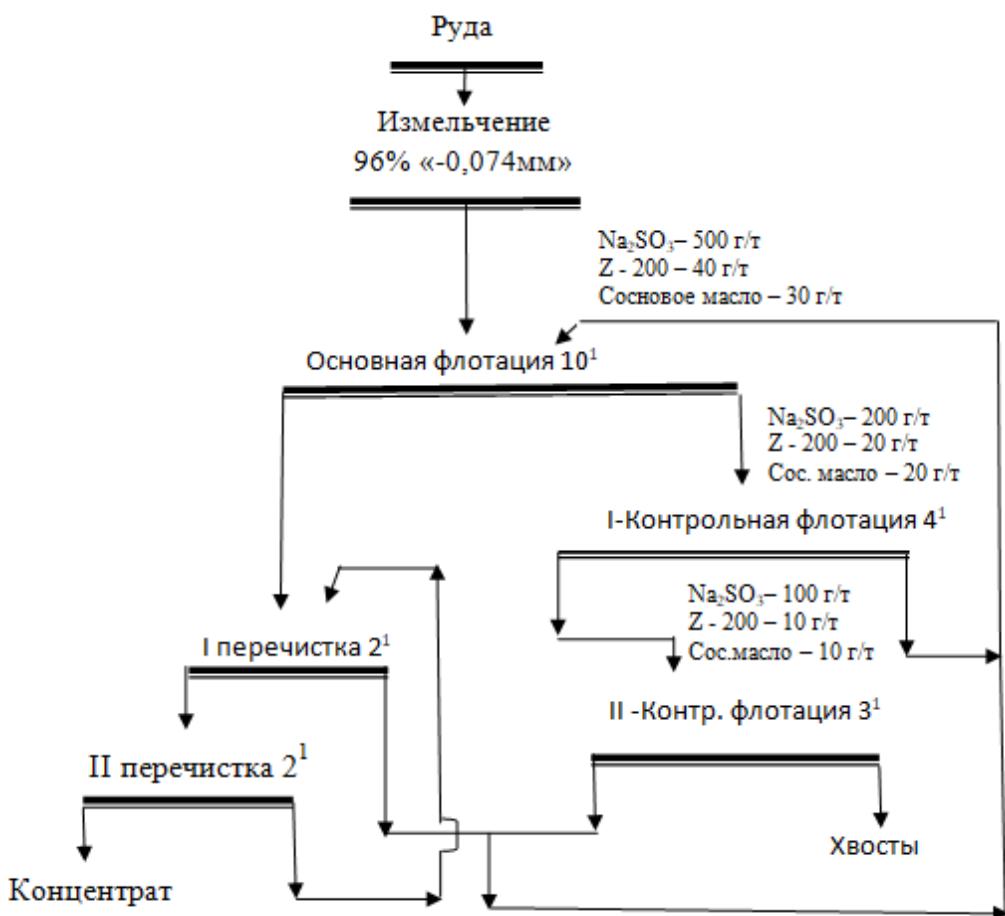


Рисунок 3. - Флотационная схема опыта в замкнутом цикле

Результаты химического и пробирного анализа флотационного концентрата, полученного из руды месторождения Тарор, представленные в таблице 3, подтверждают его состав как сульфидного золото-, медно-, мышьякового продукта. Согласно данным анализа, содержание меди в концентрате достигает 14,5%, что указывает на его высокий потенциал в металлургической переработке.

Таблица 2. - Результат флотации руды месторождения Тарор

№	Продукты	Выход		Содержание Cu, %	Извлечение, %
		г	%		
1.	Медный концентрат	11,6	17,58	41,57	1,16
2.	Хвосты	988,4	0,29	58,43	98,84
3.	Исходная руда	1000	0,54	100	100

Таблица 3. – Данные химического и пробирного исследований концентрата

Компоненты	Содержание (%)	Компоненты	Содержание (%)
Ag (г/т)	78,6	As	7,22
Au (г/т)	20,2	MgO	5,57
CO ₂	16,28	Al ₂ O ₃	1,87
S	17,11	TiO ₂	0,19
Fe	17,43	Щелочные металлы	0,74
Cu	14,55	P ₂ O ₅	0,14
CaO	12,14	MnO	0,08
SiO ₂	6,10		

Результаты ситового анализа, представленные в таблице 4, демонстрируют распределение золота и других компонентов по классам крупности концентрата. Согласно данным исследования, золото характеризуется мелким размером частиц и его распределение тесно связано с присутствием сульфидов.

Таблица 4. -Распределение металлов, присутствующих в составе концентрата, по классам крупности

Крупность (мм)	%	%						г/т	
		Cu	As	Au	Ag	Cu	As	Ag	Au
+0,20	4,16	3,15	2,82	2,90	3,06	13,06	0,21	98,48	41,06
-0,20+0,10	12,67	9,00	8,65	9,28	10,74	12,26	0,21	113,60	43,17
-0,10+0,071	15,34	14,61	13,46	8,51	13,66	16,44	0,27	119,34	32,71
-0,071+0,063	8,39	8,15	7,09	7,20	6,91	16,76	0,26	110,47	50,62
-0,063+0,04	12,08	12,02	12,55	13,36	11,50	17,18	0,32	127,53	65,20
-0,04	47,36	53,07	55,43	58,75	54,13	19,34	0,36	153,16	73,14
Итого	100	100	100	100	100	16,07	0,26	125,48	51,40

Результаты фазового анализа, представленные на рисунке 4, позволяют более детально изучить характер вкраплённости золота в минеральные компоненты концентрата, что важно для выбора оптимальной технологии его извлечения.

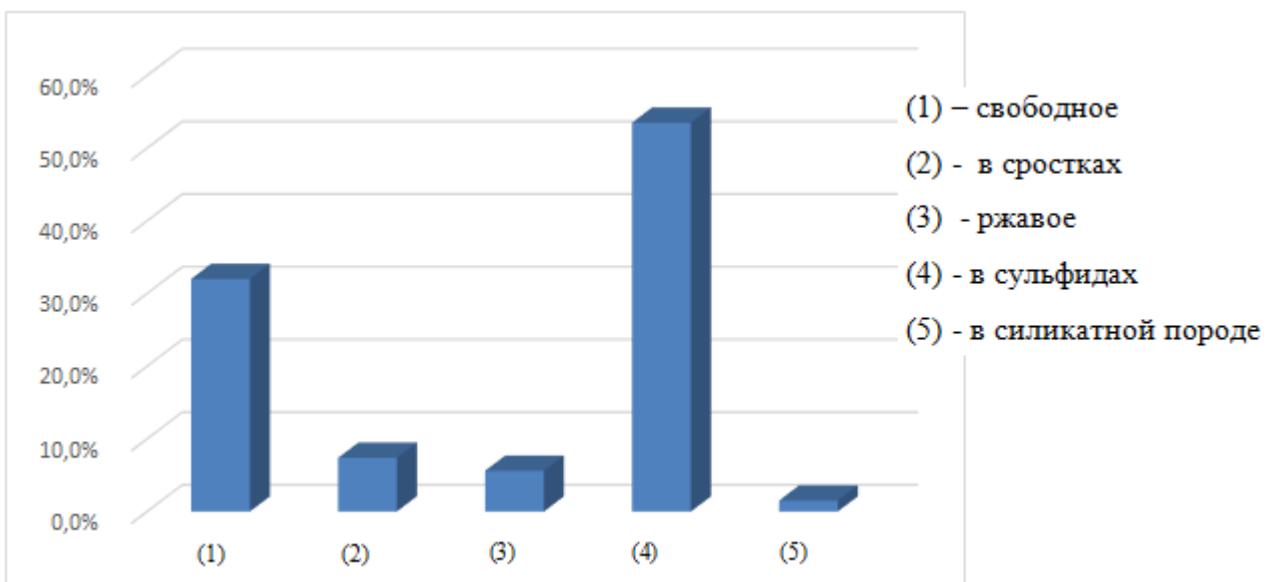


Рисунок 4. - Распределение золота в флотоконцентрате по результатам фазового анализа.

Данные фазового анализа демонстрируют, что ассоциация золота в основном происходит с минералами, содержащими сульфиды, что оказывает влияние на выбор методов его извлечения.

При окислении сульфидных соединений в кислой среде могут образовываться различные химические продукты, усложняющие последующие процессы переработки. Вскрытие золото- мышьяксодержащих сульфидных концентратов традиционно проводится методом окислительного обжига. Однако этот процесс сопровождается выбросами диоксида серы и мышьякосодержащих частиц в атмосферу, что создаёт серьёзные экологические риски [102, 103].

В связи с этим особое внимание уделяется разработке и совершенствованию гидрометаллургических методов переработки, позволяющих минимизировать вредные выбросы и повысить эффективность извлечения золота.

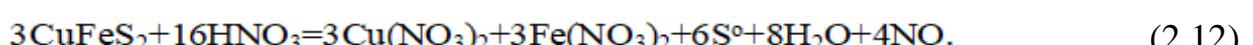
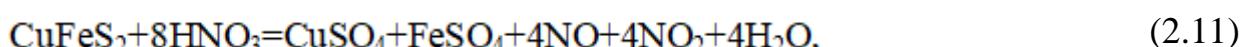
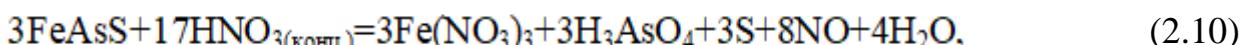
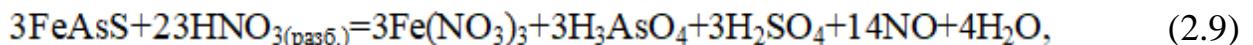
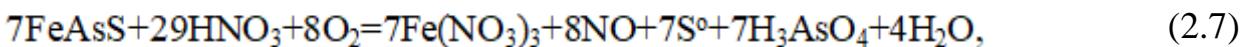
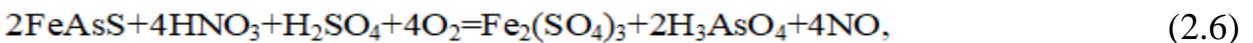
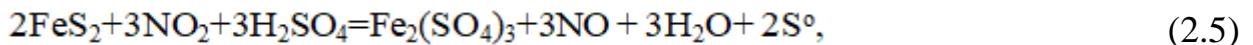
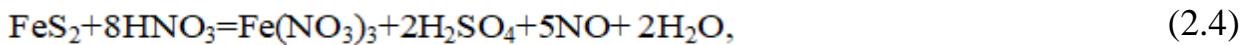
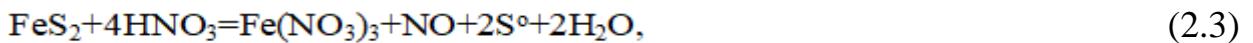
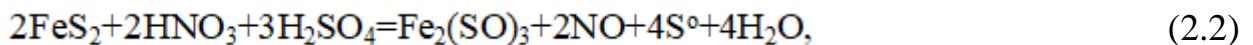
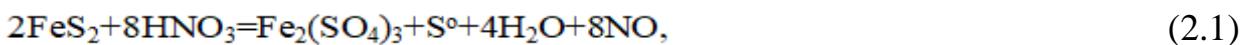
2.3. Выщелачивание меди из флотационных концентратов растворами азотной кислоты

Метод гидросульфатирования в среде HNO_3 рассматривается как перспективный метод, его применяют для разложения сложных золото-сульфидных концентратов [104, 105]. В промышленной практике применяют процесс разложения

сульфидных соединений азотнокислотным методом, например, на предприятиях, занимающихся переработкой концентратов с содержаниями молибдена [106].

Данный подход позволяет эффективно переводить в продуктивные растворы такие важные и ценные химические элементы, как железо, мышьяк и серу, образуя мышьяковистую и серную кислоты, с образованием нитратов и сульфатов железа.

При взаимодействии пирита, арсенопирита и халькопирита с растворами азотной кислоты могут возникать растворимые, тяжёлые и газообразные продукты, что подтверждается результатами химических уравнений:



Сделано заключение, что большую вероятность протекания среди всех упомянутых реакций имеют следующие: (2.1), (2.2), (2.4), (2.6) и (2.7).

Взаимодействие азотной кислоты с сульфидами приводит к первоначальному образованию элементарной серы, которая затем подвергается дальнейшему окислению, после чего серный ангидрид вступает во взаимодействие с водой, приводя к образованию серной кислоты. Увеличение концентрации и расхода HNO_3 способствует повышению степени окисления серы до серного ангидрида, что наглядно показывают реакции (2.3), (2.6) и (2.7).

Проведение исследования осуществлялось при условии непрерывного пе-

ремешивания, что позволяло обеспечить течение реакций в равномерном режиме. Оборудование, использованное для изучения выщелачивания флотоконцентратов и кинетики этого процесса, представлено на рисунке 5.



Рисунок 5. - Лабораторная установка для исследования разложения флотационных концентратов растворами HNO_3

В ходе экспериментов сусpenзия флотационного концентрата в колбе обрабатывалась порционно добавляемой разбавленной HNO_3 . Перемешивание осуществлялось мешалкой с частотой 90 об/мин, а температура регулировалась с помощью терморегулятора. В процессе обработки благородные металлы концентрировались в кеке, который впоследствии отделялся фильтрацией от кислых продуктивных растворов. Таким образом, получали нерастворимый остаток, который затем подвергали высушиванию, продолжавшемуся два часа при температуре 110°C .

В рамках экспериментов пульпа, полученная из флотационного концентрата, тщательно перемешивалась на лабораторном шейкере (15 мин), а затем фильтровалась. Образовавшийся осадок представлял собой многокомпонентную смесь, включающую сульфат кальция, сульфат железа, арсенат железа, мышьяковый сульфид и ряд других соединений. После разделения твёрдой и жидкой фаз, полученные образцы подвергались детальному химическому анализу. установления их состава и свойств.

Во всех экспериментах степень извлечения компонентов определялась проведением химического состава исходного сырья и остаточного кека, который был получен после процесса выщелачивания.

В данной работе проведено исследование влияния различных факторов на вскрываемость концентрата месторождения Тарор, охватывающее широкий спектр изменений параметров. Результаты показали, что флотационный концентрат, содержащий золото, медь и мышьяк, характеризуется следующим химическим составом: Cu – 136 г/кг, Au – 52,4 мг/кг, Ag – 86,7 мг/кг. Для исследований была использована 60% азотная кислота, которая эффективно способствует разрушению минеральной структуры руды.

Изучение процесса извлечения меди из флотационного концентрата проводилось в разных условиях (длительность до 120 мин, температур 80°C , соотношение T:Ж = 1:5 и концентрация HNO_3 400 г/л). Согласно информации, представленной в таблице 5, наибольший уровень извлечения Cu(95.7%) был достигнут при максимальной длительности процедуры (120 мин), что подтверждает высокую результативность разложения сульфидных структур.

Данные экспериментов, проведённых с разным уровнем расхода HNO_3 , отображённые в таблице 6, демонстрируют, что концентрация 400 г/л эффективно способствует вскрытию флотационного концентрата, позволяя перевести значительную часть металлов в раствор. Это подтверждает целесообразность применения оптимизированного режима кислотного выщелачивания при переработке концентратов.

Полученный после азотнокислотного выщелачивания кек поступал далее на цианирование, что позволило достичь извлечения золота в диапазоне 82,3–97,6% (таблица 6). Эти результаты подтверждают эффективность предварительного вскрытия концентрата азотной кислотой.

По результатам исследований установлены оптимизированы параметры для азотнокислотного вскрытия концентрата: температура 80°C , продолжительность процесса 120 минут, соотношение твёрдой и жидкой фаз (T:Ж) 1:5, а также концентрация 60% азотной кислоты в пределах 350–400 г/л.

Таблица 5. – Условия проведения выщелачивания Au и Cu из концентратов

№	Время, мин	Т:Ж	Тем-ра, °C	Конц.Н NO ₃ , г/л	Концентрация в р-ре (в мг/л)		Извлечение в р-р (в %)	
					Cu	Au	Cu	Au
1	120	1:5	25	400	$1.077 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	39.6	0,2
2	120	1:5	30	400	$1.376 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	50.6	0,1
3	120	1:5	40	400	$1.695 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^{-2}$	62.3	0,3
4	120	1:5	60	400	$2.3238 \cdot 10^4$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	85.4	0,6
5	120	1:5	80	400	$2.603 \cdot 10^4$	$8.9 \cdot 10^{-2}$	95.7	0,8
6	30	1:5	80	400	$1.480 \cdot 10^4$	-	54.4	-
7	60	1:5	80	400	$1.939 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	71.3	0,1
8	100	1:5	80	400	$2.437 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	89.6	0,2
9	120	1:5	80	400	$2.595 \cdot 10^4$	$4.2 \cdot 10^{-2}$	95.4	0,4
10	160	1:5	80	400	$2.606 \cdot 10^4$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	95.8	0,6
11	120	1:5	80	100	$9.846 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	36.2	0,1
12	120	1:5	80	200	$1.684 \cdot 10^4$	-	61.9	-
13	120	1:5	80	300	$2.187 \cdot 10^4$	$6.1 \cdot 10^{-2}$	80.4	0,6
14	120	1:5	80	350	$2.519 \cdot 10^4$	$8.3 \cdot 10^{-2}$	92.6	0,8
15	120	1:5	80	400	$2.595 \cdot 10^4$	$10.4 \cdot 10^{-2}$	95.4	1,0
16	120	1:3	80	400	$1.355 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	49.8	0,2
17	120	1:4	80	400	$2.056 \cdot 10^4$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	75.6	0,3
18	120	1:5	80	400	$2.584 \cdot 10^4$	$7.3 \cdot 10^{-2}$	95.0	0,7
19	120	1:6	80	400	$2.546 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^{-2}$	93.6	0,3

Таблица 6. –Данные, полученные по выщелачиванию концентратов Тарорского месторождения с использованием азотнокислотного метода (опыты 1-5)

№	HNO ₃ (мг/л)	Выход кека (в %)	Содержание в кеке		Извлечение из кека		Цианируемое золото (в %)	
			Cu (%)	Au, г/т	Cu, %	Au, г/т	до вскрытия	после вскрытия
1	200	61	0.42	61	3.6	98.9	52	82.3
2	300	60	0.35	67	3.2	98.6	51	88.6

3	400	51	0.29	78	2.3	98.9	48	96.2
4	450	48	0.31	80	2.6	99.4	46	97.2
5	500	46	0.23	88	1.9	99.2	42	97.6

При пиromеталлургической переработке меди электролитическое рафинирование играет ключевую роль в удалении вредных примесей и извлечении ценных элементов. На завершающем этапе обжигается черновая медь, после чего она подвергается электролизу, что обеспечивает её практически полную очистку от примесей. Электролитический метод не только улучшает качество получаемой меди, но и позволяет эффективно извлекать благородные металлы, такие как золото (Au), серебро (Ag), селен (Se) и теллур (Te). Эти компоненты концентрируются в анодном шламе, который затем подвергается дальнейшей переработке.

Гидрометаллургическая переработка меди включает её преобразование в растворе азотной кислоты, получаемой из исходного материала, с последующим использованием этого же раствора. Электролитический метод извлечения меди из растворов позволяет получить катодный металл высокой степени чистоты [107].

В ходе исследований разработан эффективный процесс электролитического выделения Cu из концентрированных растворов, образующихся при выщелачивании с применением азотной кислоты. Ключевым компонентом электролита выступал раствор, полученный в результате обработки сульфидного концентрата азотной кислотой, что обеспечивало оптимальные условия для электрохимического осаждения металла.

Непосредственно сам электролиз проводился в специализированной ванне при уровне pH 2 и температуре 25°C. Электрический ток величиной 0,5 А подавался через трансформатор модели «KDF 300A/12V». Катодом был выбран титановый электрод на основе нержавеющей стали, что обеспечило восстановление 84,3% меди. В результате обработки было получено 8,3 г шлама с высоким содержанием меди (94,8%) (таблица 7). Эти данные подтверждают эффективность метода электролиза для очистки меди и её концентрирования.

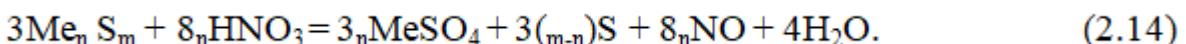
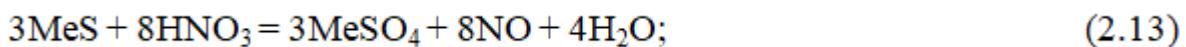
Таблица 7. - Результаты электролизного извлечения Cu

Объем электро- лита (в мл)	Катод	Время электро- лизации (ч)	Содержание Cu (мг/л)		Извлечение Cu (%)
			До электролиза	после электролиза	
600	Нержавеющая сталь	2	16864	10017	40,6
		4		4991	70,4
		6		3102	81,6
		8		2647	84,3

2.4. Термодинамический расчёт протекающих процессов при азотнокислотном разложении медистых золотых концентратов

Технологический процесс обработки с применением азотнокислотного метода обеспечивает растворение железа, серы и мышьяка, приводя к их химическим трансформациям. В результате взаимодействия серы и мышьяка с реакционной средой они переходят в формы соответствующих кислот – серной и мышьяковистой. Железо, в свою очередь, вступает в реакцию с азотной кислотой, образуя нитраты и сульфаты железа.

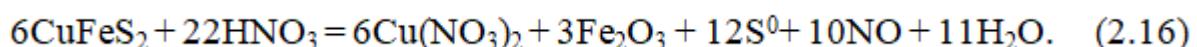
В актуальном научном представлении установлено, что окисление сульфидных соединений азотной кислотой приводит к формированию сульфатных соединений, протекающих по реакциям:



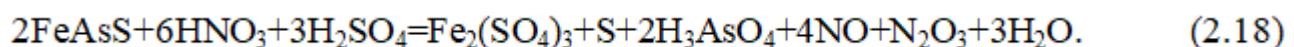
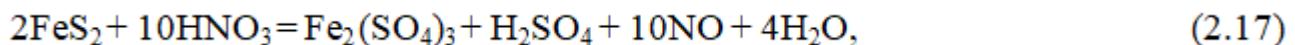
В реакционном процессе (2.13) избыток азотной кислоты играет ключевую роль в окислении серы, приводя к образованию серной кислоты. Данное превращение осуществляется в соответствии с химической реакцией:



Взаимодействие азотной кислоты и халькопирита происходит согласно уравнению:



Выщелачивание может замедляться в результате формирования защитных слоёв нерастворимых соединений, таких как элементарная сера (S_0) и оксид железа (Fe_2O_3), которые покрывают поверхность исходных сульфидов и препятствуют дальнейшему взаимодействию. Этот эффект усиливается при недостаточной концентрации кислоты в реакционной среде. Окисление пирита и арсенопирита в присутствии азотной кислоты может быть выражено следующими химическими уравнениями:



Взаимодействие азотной кислоты с концентратом приводит к образованию оксидов азота, которые вступают в реакцию с кислородом, последовательно окисляясь до соединений с максимальными степенями окисления, в соответствии с химическими реакциями:



При взаимодействии оксидов азота с водой происходит образование азотной и азотистой кислот, что можно описать следующим химическим уравнением:



Создание новых химико-технологических процессов, их исследование и внедрение в практику невозможно без предварительного термодинамического анализа, который требует знания методов вычисления термодинамических параметров и данных о свойствах веществ, участвующих в рассматриваемом процессе. Вычисление термодинамических характеристик предоставляет возможность решать множество ключевых задач, возникающих в ходе производства, проектирования и научных экспериментов, исключая необходимость в практических испытаниях.

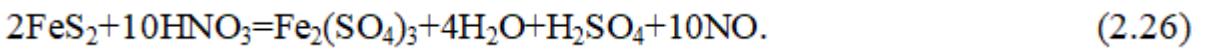
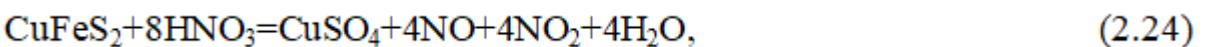
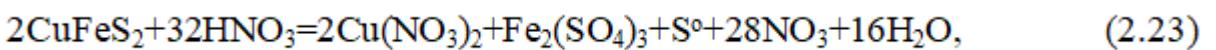
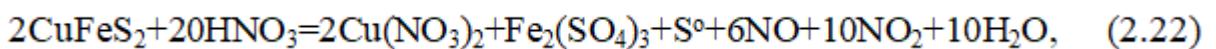
Энергия Гиббса (ΔG) имеет особое значение для оценки разложения минералов. Как известно, значение ΔG можно использовать для прогнозирования реак-

ции. В некоторых процессах ΔG имеет положительное значение, но этот процесс происходит за счет кинетических и других энергетических факторов.

Термодинамические расчёты продемонстрировали возможность протекания реакций между данными минералами и азотной кислотой при атмосферных условиях в диапазоне температур 333–368 К. Показано, что повышение температуры ускоряет химическое взаимодействие между компонентами, участвующими в процессе.

Рассмотрен процесс разложения меди содержащего концентрата месторождения Тарор с применением азотной кислоты. Объектом исследования стал концентрат, полученный путём флотационного обогащения. Содержание оксида меди в образце достигало 26% и выше.

В основе процесса азотнокислотного разложения меди содержащего концентрата лежат следующие реакции:



Для анализа возможности протекания указанных реакций (2.22)-(2.26) были выполнены расчёты термодинамических параметров процесса разложения концентрата с использованием азотной кислоты. Начальные значения термодинамических характеристик веществ, принимающих участие в реакциях (2.22) - (2.26), приводятся в таблице 8. Результаты вычислений термодинамических характеристик для процесса разложения медного концентрата с применением азотной кислоты обобщаются в таблице 9.

Таблица 8. – Вычисленные термодинамические характеристики для исходных соединений и конечных продуктов реакций (2.22)-(2.26)

Соединения	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	ΔS_f^0 , кДж/моль · K
CuFeS ₂	$-1.941 \cdot 10^{-1}$	$1.44 \cdot 10^{-4}$
Cu(NO ₃) ₂	$-1.576 \cdot 10^{-1}$	$2.02 \cdot 10^{-4}$
CuSO ₄	$-8.441 \cdot 10^{-1}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$
CuS	$-5.314 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{-5}$
FeS ₂	$-1.632 \cdot 10^{-1}$	$5.3 \cdot 10^{-5}$
FeSO ₄	$-9.981 \cdot 10^{-1}$	$-1.1286 \cdot 10^{-1}$
Fe ₂ (SO ₄) ₂	$-2.8259 \cdot 10^{-2}$	$5.64 \cdot 10^{-4}$
HNO ₃	$-1.741 \cdot 10^{-1}$	$1.55 \cdot 10^{-4}$
H ₂ SO ₄	$-8.142 \cdot 10^{-1}$	$1.57 \cdot 10^{-4}$
NO	$9.025 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
NO ₂	$3.350 \cdot 10^{-2}$	$2.40 \cdot 10^{-4}$
H ₂ O	$-2.858 \cdot 10^{-1}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$
S	$2.729 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$

Согласно данным термодинамических вычислений, проведённых с использованием метода Темкина-Шварцмана, все компоненты вступают в химическое взаимодействие с азотной кислотой при различных температурных условиях. В ходе этих реакций сначала формируются свободный газ и побочные соединения, затем под воздействием накопившейся азотной кислоты происходит разложение железа и меди, с дальнейшим образованием целевых соединений.

Согласно результатам проведённых вычислений, все химические реакции происходят необратимо. Наиболее подходящей температурой для осуществления процесса является 298 K. В целом, процесс разложения концентрата с использованием азотной кислоты носит экзотермический характер.

Таблица 9. – Значения энергии Гиббса для рассматриваемых реакций (2.22)–(2.26) в диапазоне температур 298 – 353 К при азотнокислотном разложении компонентов медной руды

Реакция (2.22):					
$2\text{CuFeS}_2 + 20\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S}^\circ + 6\text{NO} + 10\text{NO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$					
T, К	298	303	313	333	353
- ΔG _r , кДж/моль	1270,3	1275,4	1285,2	1304,8	1324,4
Реакция (2.23): $2\text{CuFeS}_2 + 32\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S}^\circ + 28\text{NO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$					
T, К	298	303	313	333	353
- ΔG _r , кДж/моль	1295,8	1308,5	1333,8	1384,4	1435,1
Реакция (2.24): $\text{CuFeS}_2 + 8\text{HNO}_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 4\text{NO} + 4\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$					
T, К	298	303	313	333	353
- ΔG _r , кДж/моль	1356,4	1453,2	1532,1	1623,5	1691,2
Реакция (2.25): $3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{CuSO}_4 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$					
T, К	298	303	313	333	353
- ΔG _r , кДж/моль	1874,4	1878,1	1885,6	1900,6	1915,5
Реакция (2.26): $2\text{FeS}_2 + 10\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{NO}$					
T, К	298	303	313	333	353
- ΔG _r , кДж/моль	1907,3	1908,9	1912,1	1918,4	1924,7

Взаимодействие азотной кислоты с компонентами концентраты происходит самопроизвольно (рисунок 6), однако изменение температуры оказывает разное влияние на протекание отдельных реакций. При повышении температуры на начальной стадии, когда азотная кислота взаимодействует с пиритом меди, энергия Гиббса уменьшается незначительно. Вместе с тем, на следующем этапе, при взаимодействии сульфида меди и пирита с азотной кислотой, энергия Гиббса, наоборот, возрастает. Повышение температуры также благоприятно влияет на побочные процессы (2.22) и (2.23), способствуя более полному разложению этих веществ. Однако, в целом, увеличение температуры оказывает негативное воздействие на общий процесс азотнокислотного разложения.

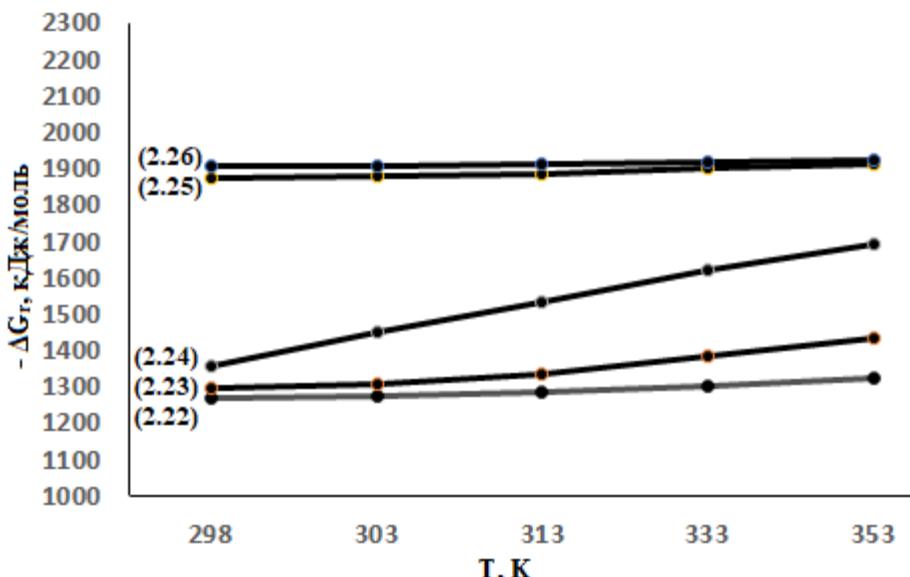


Рисунок 6. - Зависимость энергии Гиббса от температуры для рассматриваемых реакций (2.22)-(2.26) при 298 – 353 K при азотнокислотном разложении компонентов медной руды

Следовательно, в соответствии с термодинамическими вычислениями, процесс разложения компонентов концентрата с использованием азотной кислоты происходит естественным образом, самопроизвольно, без необходимости предварительного нагрева или химического воздействия.

2.5. Рентгеноструктурный анализ исходного медно-золотосодержащего концентрата и продукта его азотнокислотного выщелачивания

Для анализа фазового состава исследуемых объектов был применён метод рентгенофазового анализа (РФА). Определение вещественного состава проводилось с использованием рентгеновской дифрактометрии, реализованной на дифрактометре “Дрон-3” с Cu_α -анодом. Этот метод позволяет выявить кристаллические структуры исследуемых образцов, определить их минеральный состав и особенности фазовых переходов.

Виды рентгеновских порошковых дифрактограмм исходного концентрата и продукта, полученного после азотнокислотного выщелачивания этого концентрата, представленные на рисунках 7 и 8, демонстрируют изменения фазового состава материала.

Каждая из минеральных фаз имеют различные уникальные кристаллические структуры решёток, которые определяют характер их отображения на дифрактограмме в виде специфических пиков. Дифрактограмма, проводя анализ много компонентных материалов, фиксирует сигналы от всех присутствующих фаз, что позволяет идентифицировать их и изучить структурные изменения, происходящие в процессе выщелачивания.

Рентгенограмма исходного флотационного концентрата руды месторождения Тарор, представленная на рисунке 7, демонстрирует наличие нескольких ключевых минералов. В составе концентрата выявлены минералы куприт, аурокуприд, сечнерит, а также соединения меди, серебра и ртути в форме их оксидов. Анализ рентгенограмм помогает оценить распределение минералов, их кристаллическую структуру и возможные трансформации, происходящие в процессе обработки.

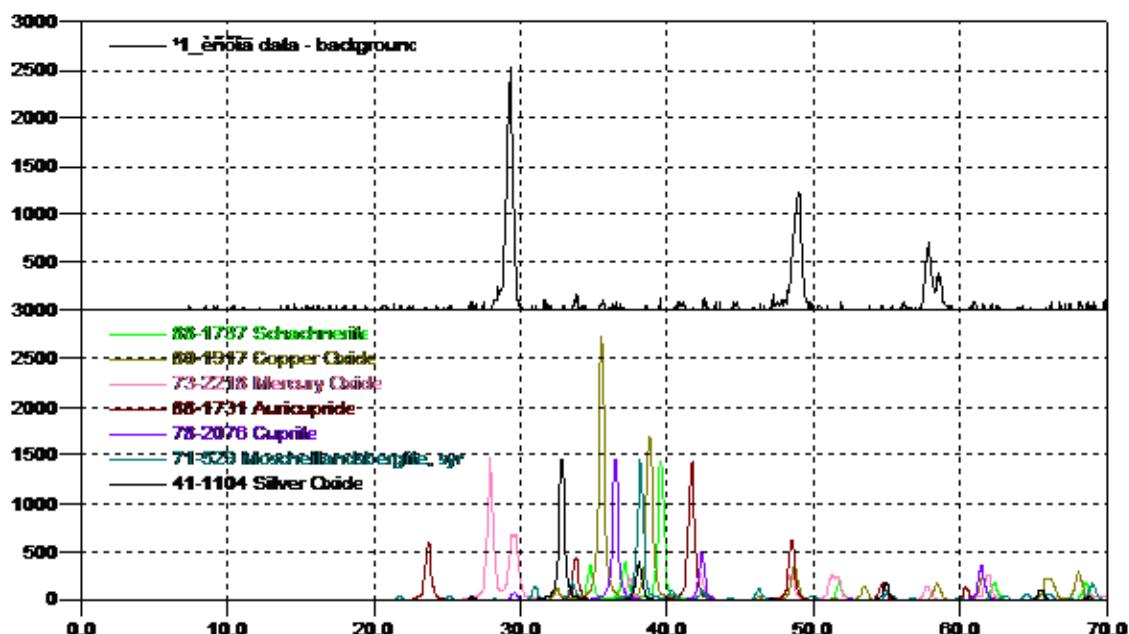


Рисунок 7. - Рентгенодифрактограмма исходного флотационного концентрата руды Тарорского месторождения

Минералогический состав концентратов исследуемых месторождений показывает явное преобладание соединений меди в флотационном концентрате руды месторождения Тарор. Это свидетельствует о высокой концентрации медных минералов, что играет важную роль в процессе переработки и выборе оптимальных

методов извлечения. Согласно данным рисунка 8, при взаимодействии основных соединений меди азотной кислоты образуются как растворимые, так и тяжёлые продукты, среди которых выделяются герхардит и нитрид меди. Эти реакции могут существенно влиять на технологию переработки концентрата, требуя специфических условий для максимального извлечения меди.

Рентгенограммы продукта, полученные при оптимальных условиях азотнокислотного выщелачивания флотационного концентрата руды Тарор (рисунок 9), демонстрируют значительные изменения в фазовом составе материала. Согласно данным рентгеновской дифрактограммы, интенсивность линий счечнерита, аурокуприда, куприта, а также оксидов меди и серебра резко снижается. Это указывает на их высокую растворимость в азотной кислоте и подтверждает эффективность процесса выщелачивания.

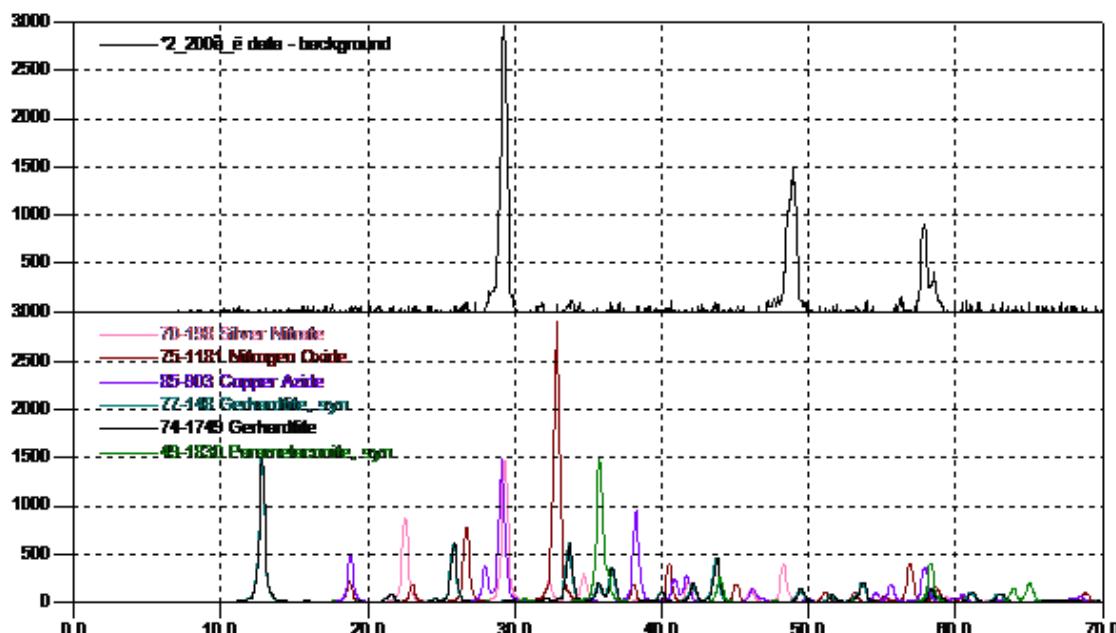


Рисунок 8. – Рентгенодифрактограмма промежуточного продукта, полученного после азотнокислотного выщелачивания флотационного концентрата руды Тарорского месторождения

Результаты химического и минералогического анализа находят подтверждение в рентгенографическом исследовании как исходного флотационного концентрата, так и продукта его азотнокислотного выщелачивания. Это подтверждает эффективность технологии обработки, демонстрируя изменения фазового состава

и степень растворимости ключевых соединений.

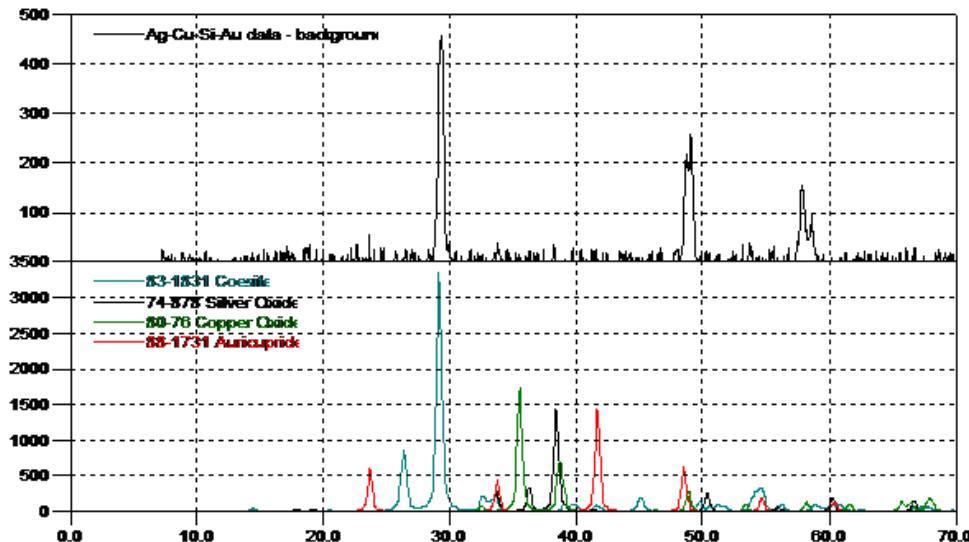


Рисунок 9. -Рентгенодифрактограмма продукта после азотнокислотного выщелачивания флотационного концентрата руды Тарорского месторождения

Следовательно, рентгеновская дифрактометрия даёт ценные сведения о последовательном разложении исходного флотоконцентраты в процессе азотнокислотного выщелачивания. Она позволяет отслеживать трансформацию фазового состава на разных стадиях обработки, выявляя закономерности растворимости минералов и эффективность процесса.

2.6. Математическое моделирование процесса азотнокислотного выщелачивания концентрата месторождения Тарор

Создание математической модели процесса азотнокислотного выщелачивания золото-, медьсодержащего концентрата месторождения Тарор - это важный шаг для прогнозирования эффективности технологии и её оптимизации. Такая модель позволяет учитывать ключевые параметры процесса, включая концентрацию кислоты, температуру, соотношение твёрдой и жидкой фаз, а также кинетику реакций.

Одним из методов нахождения неизвестных параметров в эмпирических зависимостях является метод средних значений. В этом методе необходимо выполнение следующего условия: опытные данные хотя бы для одной переменной должны располагаться в возрастающем или убывающем порядке. Для математи-

ческого моделирования данного процесса координаты точек были подставлены в уравнения, которые затем разделялись на две группы. Их суммирование привело к формированию двух уравнений, решение которых позволило определить искомые параметры системы [108].

Опытные данные, представленные в таблице 6, были включены в расчёты, обеспечивая количественную оценку влияния ключевых факторов на процесс выщелачивания.

$$y = \rightarrow x + b, \quad (2.27)$$

здесь: x – концентрация раствора, мг/л,

y – степень извлечения в раствор, в %.

Первая группа: Вторая группа:

$$21868.4 \rightarrow + b = 80.4$$

$$9846.4 \rightarrow + b = 36.223228.8 \rightarrow + b = 85.4$$

$$10771.2 \rightarrow + b = 39.624371.2 \rightarrow + b = 89.6$$

$$13545.6 \rightarrow + b = 49.825187.2 \rightarrow + b = 92.6$$

$$+ 13763.2 \rightarrow + b = 50.6 + 25459.2 \rightarrow + b = 93.6$$

$$14796.8 \rightarrow + b = 54.425840.0 \rightarrow + b = 95.0$$

$$16836.8 \rightarrow + b = 61.925948.8 \rightarrow + b = 95.4$$

$$16945.6 \rightarrow + b = 62.325948.8 \rightarrow + b = 95.4$$

$$19393.6 \rightarrow + b = 71.326030.4 \rightarrow + b = 95.7$$

$$20563.2 \rightarrow + b = 75.626057.6 \rightarrow + b = 95.8$$

$$136462.4 \rightarrow + 9 b = 501.7249940.8 \rightarrow + 10 \downarrow = 918.9$$

Из полученных уравнений была составлена система следующего вида:

$$\begin{cases} 136462.4 \rightarrow + 9 \downarrow = 501.7 / \bullet 10 \\ 249940.8 \rightarrow + 10 \downarrow = 918.9 / \bullet 9 \end{cases}$$

При решении этих уравнений были определены параметры \rightarrow и \downarrow :

$$\begin{cases} -1364624 \rightarrow + 90 \downarrow = 501.7 \\ 2249467.2 \rightarrow + 90 \downarrow = 8270.1 \end{cases}$$

$$-884843 \rightarrow = -3253.1$$

$$a \approx 0.0037$$

Затем в первое уравнение системы подставляем значение, полученное для \rightarrow :

$$1364624 \cdot 0,0037 + 90\downarrow = 5017,$$

или

$$5049,1088 + 90\downarrow = 5017,$$

или

$$90\downarrow = -32,1088.$$

Далее получим:

$$\downarrow = -0,3568.$$

Далее при подстановке в уравнение (2.27) величин \rightarrow и \downarrow , получаем эмпирическое уравнение:

$$y = 0,0037x - 0,3568. \quad (2.28)$$

Следующим этапом находим процентное отклонение, используя формулу:

$$(y_{\text{выч.}} - y_{\text{опыт.}}) \cdot \frac{100\%}{y_{\text{опыт.}}} \quad (2.29)$$

Используя формулу (2.28) и заданные значения (x_1), вычисляем значение ($y_{\text{выч.}}$). Далее, применяя уравнение (2.29), определяется степень процентного отклонения, результаты которого представлены в таблице 10.

Среднее квадратичное отклонение от истинных значений после вычисления составило:

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{19} [-4.5 + / -4.1 / + / -0.08 / + / -0.06 / + / -0.02 / + 0.06 + 0.07 \\ &\quad + 0.14 + 0.17 + 0.2 + 0.64 + 0.24 + 0.25 + 0.26 + 0.26 \\ &\quad + 0.27 + 0.27 + 0.27 + / -0.27 /] = \frac{1}{19} \cdot 12.13 \approx 0.64. \end{aligned}$$

Таким образом, выводная эмпирическая формула демонстрирует высокую точность в описании экспериментальных данных, что подтверждает её применимость для моделирования процесса.

Множественная регрессия позволяет учитывать влияние нескольких независимых переменных на результирующий показатель, и рассчитывается по уравнению:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n, \quad (2.30)$$

здесь: a_0, a_1, \dots, a_n – коэффициенты уравнения; x_1, x_2, \dots, x_n – независимые переменные; y – зависимая переменная.

Таблица 10. – Определение величин процентного отклонения

x_1	9846.4	10771.2	13545.6	13763.2	14796.8	16836.8	
$y_{\text{выч}}$	36.0749	39.4966	49.7619	50.567	54.3914	61.9394	
% откл.	-4.5	-4.1	-0.08	-0.06	-0.02	+0.06	
x_1	16945.6	19393.6	20563.2	21868.8	23228.8	24371.2	
$y_{\text{выч}}$	62.3419	71.3995	75.727	80.5577	85.9466	89.8166	
% откл.	+0.07	+0.14	+0.17	+0.2	+0.64	+0.21	
x_1	25187.2	25459.2	25840.0	25948.8	23228.8	26030.4	26057.6
$y_{\text{выч}}$	92.8358	93.8422	95.2512	95.6538	95.6538	95.9557	96.0563
% откл.	+0.25	+0.26	+0.26	+0.27	+0.27	+0.27	-0.27

Уравнение (2.30) служит для восстановления зависимости y от ключевых факторов x_1, x_2, \dots, x_n . Согласно методу наименьших квадратов [104], затем вычисляют значения коэффициентов a_0, a_1, \dots, a_n , что представляет собой задачу минимизации функции многих переменных. Этот метод позволяет получить наиболее точные значения параметров модели, обеспечивая её адекватность экспериментальным данным.

$$f(a_0, a_1, \dots, a_n) = \sum_{i=1}^n (a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n - y_i)^2 \rightarrow \min$$

При нахождении производных функции f по соответствующим переменным a_i ($i = \overline{0, n}$) можно определить их влияние на результирующий показатель, используя следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\delta f}{\delta a_0} = 2 \sum_{i=1}^n (a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n - y) = 0, \\ \frac{\delta f}{\delta a_1} = 2 \sum_{i=1}^n (a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n - y) x_1 = 0, \\ \frac{\delta f}{\delta a_n} = 2 \sum_{i=1}^n (a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n - y) x_n = 0. \end{cases} \quad (2.31)$$

После математических вычислений получена следующая система уравнений:

$$\begin{cases} a_0 N + a_1 \sum_{i=1}^n x_1 + a_2 \sum_{i=1}^n x_2 + \dots + a_n \sum_{i=1}^n x_n = \sum y, \\ a_0 \sum_{i=1}^n x_1 + a_1 \sum_{i=1}^n x_1^2 + a_2 \sum_{i=1}^n x_1 x_2 + \dots + a_n \sum_{i=1}^n x_1 x_n = \sum_{i=1}^n x_1 y \\ a_0 \sum_{i=1}^n x_2 + a_1 \sum_{i=1}^n x_1 x_2 + a_2 \sum_{i=1}^n x_2^2 + \dots + a_n \sum_{i=1}^n x_2 x_n = \sum_{i=1}^n x_2 y \\ a_0 \sum_{i=1}^n x_n + a_1 \sum_{i=1}^n x_1 x_n + a_2 \sum_{i=1}^n x_2 x_n + \dots + a_n \sum_{i=1}^n x_n^2 = \sum_{i=1}^n x_n y \end{cases}$$

Соответственно, после всех вычислений получена система уравнений $(n+1)$ с $(n+1)$ неизвестными $(a_0, a_1, +, a_n)$.

При решении системы (2.31) с использованием методов Крамера или Гаусса, определяются величины искомых коэффициентов $a_0, a_1, a_2, + \dots + a_n$.

При решении системы уравнений (2.31) с применением методик Гаусса или Крамера определяются необходимые коэффициенты, которые описывают зависимость степени извлечения меди из концентраты Тарорского месторождения.

На основе экспериментальных данных (таблица 8) устанавливается зависимость извлечения Cu из концентраты указанного месторождения в раствор (у, %) от длительности процесса (x^1 , мин), температурных условий (x^2 , $^{\circ}\text{C}$) и концентрации в растворе (x^3 , мг/л). На основании методики построения системы уравнений (2.32), выполняем необходимые вспомогательные расчёты, результаты которых представлены в таблице 11.

По результатам вычислений согласно таблицы 11 составляем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} 19a_0 + 2150a_1 + 1355a_2 + 6950a_3 = 1420,6, \\ 2150a_0 + 256100a_1 + 152200a_2 + 782000a_3 = 163338, \\ 1355a_0 + 152000a_1 + 102725a_2 + 490000a_3 = 104740, \\ 6950a_0 + 782000a_1 + 490000a_2 + 2662500a_3 = 532330 \end{cases} \quad (2.32)$$

Систему уравнений (2.32) решаем методом Крамера (стандартный метод) и получаем значения коэффициентов:

$$a_0 = -723403; a_1 = 0.32247; a_2 = 0,76465; a_3 = 0,15333.$$

Соответственно, уравнение связывает следующий вид:

$$y = -723403 + 0,32247x_1 + 0,76465x_2 + 0,15333x_3$$

Таким образом, созданная математическая модель процесса выщелачивания медиистых золотых концентратов с применением азотной кислоты выступает в роли действенного инструмента для прогнозирования и контроля технологических параметров процесса. Применение данной модели способствует оптимизации технологических условий, обеспечивая максимальную эффективность выщелачивания. Кроме того, она позволяет адаптировать процесс в зависимости от состава сырья, что делает её универсальной для обработки различных типов руд.

Таблица 11. – Вспомогательный расчёт необходимых показателей

x_1	x_2	x_3	y	$x_1 \cdot y$	$x_2 \cdot y$	$x_3 \cdot y$	x_1^2	x_2^2	x_3^2	$x_1 \cdot x_2$	$x_1 \cdot x_3$	$x_2 \cdot x_3$
120	25	400	39.6	4752	990	15840	14400	625	160000	3000	48000	10000
120	30	400	50.6	6072	1518	20240	14400	900	160000	3600	48000	12000
120	40	400	62.3	7476	2492	24920	14400	1600	160000	4800	48000	16000
120	60	400	85.4	10248	5124	34160	14400	3600	160000	7200	48000	24000
120	80	400	95.7	11484	7656	38280	14400	6400	160000	9600	48000	32000
30	80	400	54.4	1632	4352	21760	900	6400	160000	2400	12000	32000
60	80	400	71.3	4278	5704	28520	3600	6400	160000	4800	24000	32000
100	80	400	89.6	8960	7168	35840	10000	6400	160000	8000	40000	32000
120	80	400	95.4	11448	7632	38160	14400	6400	160000	9600	48000	32000
160	80	400	95.8	15328	7664	38320	25600	6400	160000	12800	64000	32000
120	80	100	36.2	4344	2896	3620	14400	6400	10000	9600	12000	8000
120	80	200	61.9	7428	4952	12380	14400	6400	40000	12800	24000	16000
120	80	300	80.4	9648	6432	24120	14400	6400	90000	9600	36000	24000
120	80	350	92.6	11112	7408	32410	14400	6400	122500	9600	42000	28000
120	80	400	95.4	11448	7632	38160	14400	6400	160000	9600	48000	32000
120	80	400	49.8	5976	3984	19920	14400	6400	160000	9600	48000	32000
120	80	400	75.6	9072	6048	30240	14400	6400	160000	9600	48000	32000
120	80	400	95.0	11400	7600	38000	14400	6400	160000	9600	48000	32000
120	80	400	93.6	11232	7488	37440	14400	6400	160000	9600	48000	32000
$\Sigma 2150$	1355	6950	1420.6	163338	104740	532330	256100	102715	2662500	152200	780000	490000

2.7. Технологическая схема переработки медно золотых руд месторождения Тарор

Применение азотнокислотной технологии переработки золото-медьсодержащих концентратов в условиях Республики Таджикистан может привести к значительному экономическому эффекту. Эта технология не только повышает извлечение ценных металлов, но и открывает перспективы для разработки других золото-медьсодержащих руд других месторождений Таджикистана.

Оптимизация процесса азотнокислотного выщелачивания позволит увеличить эффективность металлургической переработки, снизить затраты и минимизировать экологические риски. Внедрение данной технологии может сыграть ключевую роль в развитии национальной горно-металлургической отрасли, способствуя рациональному использованию природных ресурсов.

Разработанная технологическая схема переработки золото-медьсодержащей руды Тарорского месторождения (рисунок 10) обеспечивает эффективное извлечение ценных компонентов. Она включает следующие ключевые этапы: дробление и измельчение до 80% класса «-0,074 мм», что повышает степень вскрытия минералов и улучшает условия последующей флотации; флотация с получением золото-медьсодержащих концентратов высокого качества; безавтоклавное азотнокислотное выщелачивание концентрата, что позволяет эффективно извлекать ценные металлы без применения сложных высокотемпературных процессов.

После завершения процесса азотнокислотного выщелачивания концентрат проходит стадию фильтрации и промывки, что позволяет отделить твёрдую фазу от жидкой. Фильтрат, содержащий медь в растворённом виде, направляется на электролиз, где происходит её осаждение в виде катодного металла высокой чистоты. Оставшийся ненасыщенный раствор возвращается на повторное использование в начало процесса, что способствует снижению расхода реагентов и повышению общей эффективности технологии. Твёрдый остаток (kek выщелачивания), обогащённый драгоценными металлами, проходит стадию цианирования, на которой золото и другие ценные компоненты извлекаются и превращаются в сплав Доре - полуфабрикат с высоким содержанием драгоценных металлов.

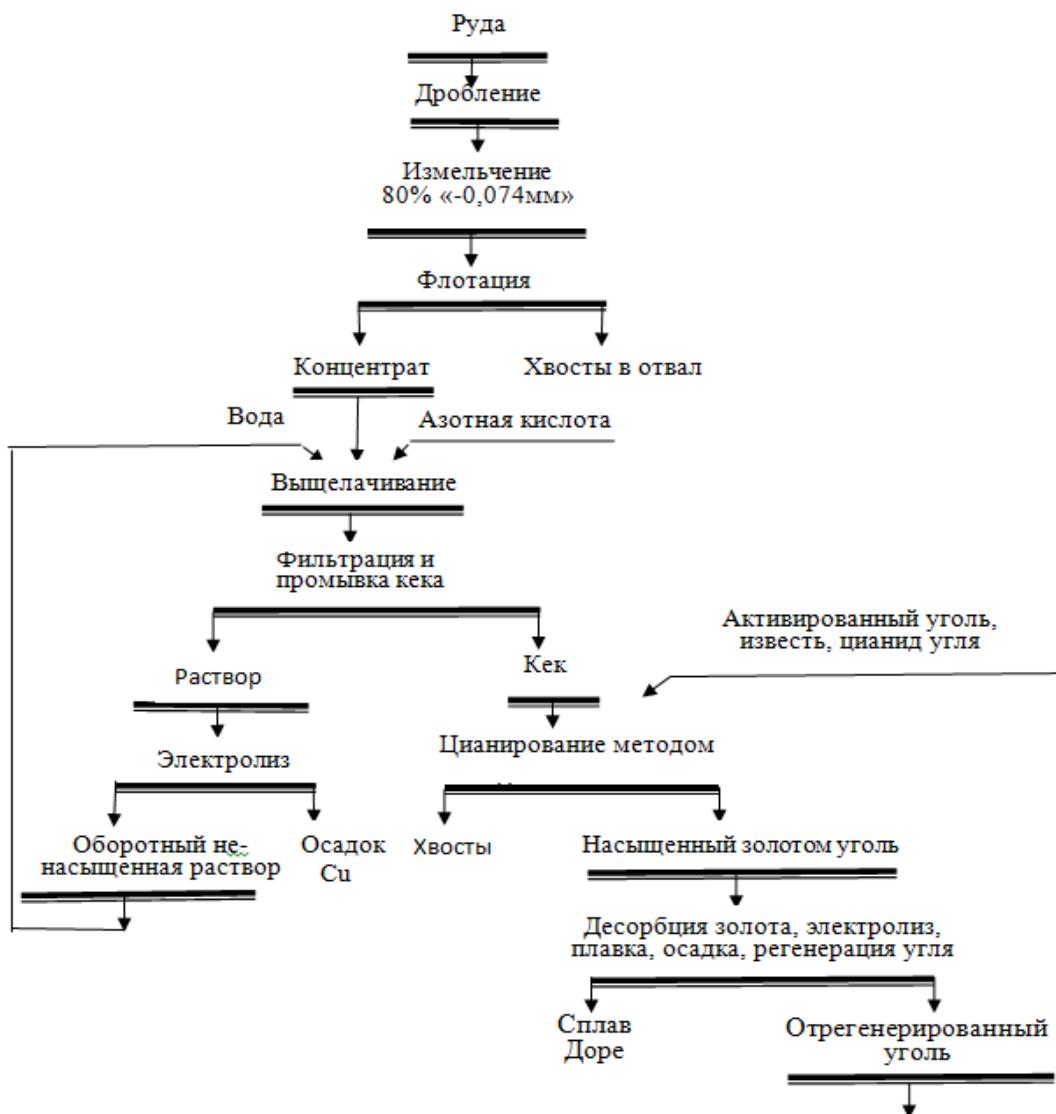


Рисунок 10. – Технология-схема переработки медистых золотых руд Тарорского месторождения

Извлечённая медь из местного медьсодержащего концентрата была использована для дальнейших исследований, связанных с образованием комплексов и процессами образования комплексов Cu(II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом. Проведение данного исследования представляется важным, раскрывая механизмы взаимодействия меди с органическими лигандами, и определяя химические свойства полученных координационных комплексов Cu(II) с органическими лигандами.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И СИНТЕЗ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С 3-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ

3.1. Исследование процесса комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворе HCl 5 моль/л

Исследование [109] подтвердило вероятность обратимого окисления 3-метил-1,2,4-триазолтиола (3MTrT) в растворах HCl при различных концентрациях. В ходе экспериментов, проведённых с использованием электрода на основе 3MTrT и его окисленной формы, были изучены механизмы комплексообразования рения (V) в кислотных средах. Потенциометрический анализ позволил определить равновесные концентрации комплексов Re(V) с 3MTrT, а также рассчитать функции образования Бьеерума и Ледена для системы $Re(V) - 3MTrT - HCl$. Однако в доступной литературе пока отсутствуют данные о формировании комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворах HCl (4–6 моль/л) при температурах 273–338 K.

В исследованиях [110–112] проводилось изучение образования комплексов Cu(II) с 3MTrT, применяя потенциометрический метод и селективный лигандный электрод, основанный на взаимодействии с его окисленной формой. На основании имеющихся [110–112] данных нами исследовано формирование комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворах HCl (4–6 моль/л) при температурах 273–338 K. Выяснилось, что при титровании раствором хлорида меди системы, включающей 3MTrT и его окисленную форму, наблюдается рост равновесных потенциалов (ΔE). Это подтверждает, что в комплексообразовании с Cu(II) участвует именно неокисленная форма 3MTrT.

Выявлено, что при проведении титрования системы R-S-S-R/RS (где RS представляет 3-MTrT, а R-S-S-R – его окисленную форму) раствором хлорида меди потенциал достигает устойчивого значения в пределах 10–15 минут. На основе полученных экспериментальных данных была рассчитана равновесная концентрация 3MTrT, используя уравнение следующего вида:

$$\lg[L] = \frac{E_{\text{исх}} - E_i}{1,983 \cdot 10^{-4} \cdot T} + \lg C_L^{\text{исх}} + \frac{1}{2} \lg \frac{V_{\text{исх.}}}{V_{\text{общ.}}}, \quad (3.1)$$

При обработке материалов, полученных при потенциометрическом исследовании, использование уравнения (3.1) позволяет избежать необходимости вычисления стандартного потенциала редокс-системы ($\Delta E = E_{\text{исх.}} - E_i$). Для анализа системы необходимо сначала определить её начальный потенциал ($E_{\text{исх.}}$) в условиях отсутствия комплексообразующего агента, а затем измерить потенциал (E_i) во всех точках титрования при наличии металла, выступающего в роли комплексообразователя. После вычисления равновесной концентрации 3MTrT на каждой стадии титрования по уравнению (3.1) далее проводится расчёт функции образования, используя соответствующую математическое уравнение:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_{\text{Me}}}, \quad (3.2)$$

в котором:

C_L - концентрация лиганда, рассчитанная для всех точек титрования;

$[L]$ - равновесная концентрация лиганда, рассчитанная для всех точек титрования;

$C_{\text{Cu(II)}}$ - концентрация раствора CuCl_2 , рассчитанная для всех точек титрования.

Вычисления равновесных концентраций лиганда, мольных долей, функций формирования термодинамических характеристик различных комплексных частиц выполнены с применением специально созданной программы, реализованной на платформе “Microsoft Office Excel”. В рамках исследования было также проведено изучение влияния ионной силы раствора на величины констант формирования комплексных соединений Cu(II) с 3MTrT. Эксперименты выполнялись, варьируя концентрацию соляной кислоты (4.0 – 6.0 моль/л).

Была выполнена серия потенциометрических экспериментов, направленных на исследование функции образования комплексов Cu(II) с 3MTrT. В рамках исследования рассчитаны равновесные концентрации Су-ионов (II) и 3MTrT для си-

стемы $\text{CuCl}_2 - 3\text{MTrT} - \text{HCl}$ (концентрация 5 моль/л) при $273 - 338\text{ K}$. Итоговые данные расчетов, полученных для температур 298 K , обобщены, в таблицах 12.

Таблица 12. – Равновесные концентрации Си-ионов (II) в комплексах 3MTrT, органического лиганда, а также функции образования Бъеррума в растворе HCl (5 моль/л) при 298 K

$\Delta E, \text{мВ}$	$C_{\text{Cu}} (\text{моль/л})$	$C_L (\text{моль/л})$	$\text{Lg}[L]$	\tilde{n}
68,7	0,00097	0,00403	3,21	3,54
71,3	0,00100	0,00400	3,25	3,43
74,9	0,00104	0,00396	3,32	3,34
78,5	0,00108	0,00392	3,38	3,25
81,6	0,00111	0,00389	3,43	3,16
84,7	0,00115	0,00385	3,49	3,07
86,8	0,00118	0,00382	3,53	2,98
89,4	0,00122	0,00378	3,57	2,89
91,5	0,00125	0,00375	3,61	2,80
94,5	0,00128	0,00372	3,66	2,73
96,9	0,00132	0,00368	3,70	2,65
98,4	0,00135	0,00365	3,73	2,57
101,5	0,00138	0,00362	3,79	2,51
103,5	0,00141	0,00359	3,82	2,44
105,5	0,00144	0,00356	3,86	2,38
107,5	0,00147	0,00353	3,89	2,32
109,5	0,00151	0,00349	3,93	2,24
110,9	0,00155	0,00345	3,96	2,15
112,2	0,00160	0,00340	3,98	2,06
112,3	0,00164	0,00336	3,99	1,98
113,5	0,00169	0,00331	4,01	1,90
114,7	0,00177	0,00323	4,03	1,77
116,2	0,00185	0,00315	4,06	1,65

Продолжение таблицы 12

116,5	0,00193	0,00307	4,07	1,55
117,8	0,00200	0,00300	4,10	1,46
118,4	0,00207	0,00293	4,12	1,38
119,7	0,00213	0,00287	4,14	1,31
120,5	0,00226	0,00274	4,17	1,18
122,5	0,00237	0,00263	4,21	1,08
126,2	0,00252	0,00248	4,29	0,96
128,1	0,00266	0,00234	4,33	0,86
131,7	0,00278	0,00222	4,40	0,78
134,4	0,00289	0,00211	4,459	0,72
137,2	0,00299	0,00201	4,52	0,66
138,5	0,00308	0,00192	4,549	0,61
140,5	0,00317	0,00183	4,59	0,57
142,7	0,00324	0,00176	4,64	0,54
145,5	0,00331	0,00169	4,69	0,50
148,5	0,00338	0,00162	4,75	0,48
150,4	0,00344	0,00156	4,80	0,45
152,5	0,00349	0,00151	4,84	0,43
156,5	0,00354	0,00146	4,91	0,41
158,6	0,00359	0,00141	4,96	0,39
160,7	0,00364	0,00136	5,00	0,37
162,5	0,00368	0,00132	5,03	0,36
164,5	0,00372	0,00128	5,08	0,34
164,7	0,00376	0,00124	5,09	0,33
164,9	0,00379	0,00121	5,10	0,32

Результаты потенциометрических исследований в температуре 298 К, показала, что равновесный потенциал (ΔE) системы варьируется в зависимости от концентрации HCl, что отражается на величинах констант комплексообразо-

вания. Так, с ростом исследуемой системе концентрации 3МTrT при 298 K фиксируется понижение равновесного потенциала. Аналогичные изменения наблюдаются при других температурных условиях в системах редокс-электродами, содержащих селективный лиганд. Выявленная закономерность свидетельствует о протекании образования 3-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) в исследуемых температурных диапазонах и диапазонах концентраций HCl. Как указывается в литературе [111], чтобы определить количество присоединённых к иону металла молекул органического лиганда целесообразно предварительное построение графика зависимости по формуле:

$$\Delta E = f(\log[Cl]), \quad (3.3)$$

здесь: ΔE - изменение равновесного потенциала для исследуемых систем;

$\log[Cl]$ - логарифм концентрации в растворе ионов хлора;

$f(\log[Cl])$ - функциональная зависимость потенциала от концентрации Cl-ионов.

Исследование формы кривых потенциометрического анализа позволяет определить особенности комплексообразования - образование одной единой комплексной структуры либо ступенчатое формирование, сопровождающееся появлением в растворе множества различных комплексных соединений. В системах с последовательным комплексообразованием устойчивость формирующихся комплексов определяется с использованием разнообразных подходов, в частности, потенциометрии. В данной работе устойчивость комплексов Cu(II) с 3МTrT рассчитывалась с применением метода Бьеरрума.

Согласно данным из таблиц 12, для температуры 298 K построены графики зависимости $\tilde{\eta} = f(-\log[L])$, которые отражают функцию образования комплексов. Константы комплексообразования были определены на основании полуцелых значений функции образования $\tilde{\eta}$, что обеспечило высокую точность сведений о термодинамической стабильности соединений. На рисунке 10 представлены кривые, иллюстрирующие процесс комплексообразования Cu(II) с 3МTrT в растворе HCl (5 моль/л) при 273 – 338 K. Эти данные демонстрируют влияние температуры на формирование устойчивых координационных соединений.

Как демонстрируется на рисунке 11, в системе CuCl₂ – 3MTrT – HCl (5 моль/л), в результате взаимодействия растворов хлорида меди и 3-метил-1,2,4-триазолтиола последовательно образуются четыре различных комплексных соединения. Эти комплексы включают от одной до пяти координированных молекул неокисленной формы 3MTrT, что указывает на ступенчатую природу механизма комплексообразования.

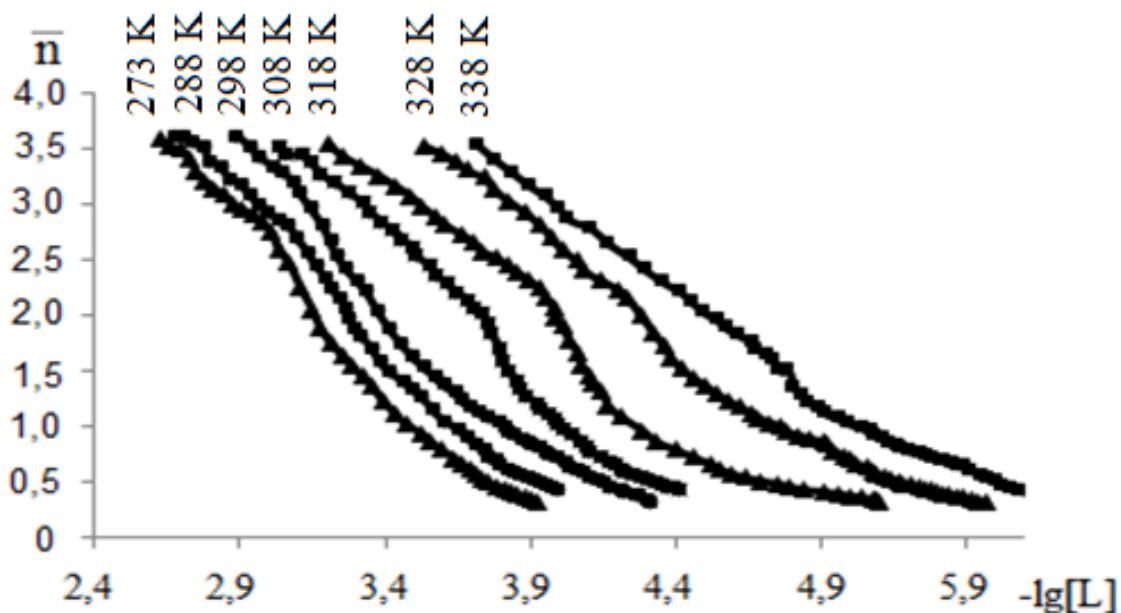


Рисунок 11. - Кривые образования комплексов Cu(II) с 3MTrT (раствор HCl (5 моль/л) и температура 273 – 338 K)

Используя графики кривых образования и зависимости вида $\tilde{n} = f(-\lg L)$, при полуцелых значениях функции обучения \tilde{n} выполнен анализ приблизительных показателей ступенчатых констант стабильности ($\lg K$) образования комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворе хлороводородной кислоты концентрацией 5 моль/л, в температурном диапазоне 273 – 338 K. Полученные расчётные значения обобщаются в таблице 13.

Для повышения точности полученных приближенных значений ступенчатых констант устойчивости комплексов нами было применено следующее уравнение:

$$\tilde{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + 3\beta_3[L]^3 + 4\beta_4[L]^4}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4}, \quad (3.4)$$

которое приводится в [39, 41], это уравнение используется для более точного определения концентрации 3-метил-1,2,4-триазолтиола и основано на известных значениях β и β . В уравнении (3.4) величина β представляет собой общую константу устойчивости. На основе уравнения (3.4) была определена зависимость β от $-\lg[L]$ с уточнением для лиганда более точной концентрации, а методом Бьеरрума графически найдены для образованных комплексных частиц их ступенчатые константы устойчивости.

Таблица 13. – Ступенчатые константы устойчивости Cu(II) с 3MTrTb растворе HCl(5 моль/л) при температуре 273 – 338 K, рассчитанные согласно метода Бьееррума

T, K	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄
273	5,50±0,15	4,76±0,08	4,25±0,12	3,73±0,11
288	5,14±0,11	4,42±0,09	4,01±0,18	3,54±0,15
298	4,64±0,15	4,07±0,17	3,79±0,14	3,21±0,19
308	4,22±0,12	3,80±0,15	3,51±0,13	3,06±0,17
318	4,05±0,19	3,53±0,12	3,23±0,10	2,93±0,13
328	3,89±0,12	3,38±0,08	3,13±0,06	2,77±0,24
338	3,71±0,11	3,29±0,07	3,03±0,05	2,66±0,10

Для нахождения решения уравнения (3.4) была учтена уточнённая концентрация лиганда [L], при этом использовалась специальная программа, разработанная в среде Borland Delphi. Для вычисления корня уравнения Р_{4y}=0 применялся метод деления отрезка пополам. Расчёт равновесных концентраций лиганда проводился для значений β в диапазоне от 0.5 до 3.5 с шагом 0.1. На рисунке 12 представлены графики, демонстрирующие зависимость β от $-\lg[L]$. Эти графики построены с учётом корректированной концентрации [L] для комплексов меди (II) с 3MTrT в растворе соляной кислоты (концентрация 5 моль/л) в температурном диапазоне 273 – 338 K.

Данный анализ позволяет более точно оценить устойчивость образованных координационных соединений и влияние температурного фактора на процесс комплексообразования.

В таблице 14 нами обобщаются уточнённые константы устойчивости комплексов Cu (II) с 3MTrT после уточнения точной концентрации лиганда 3MTrT.

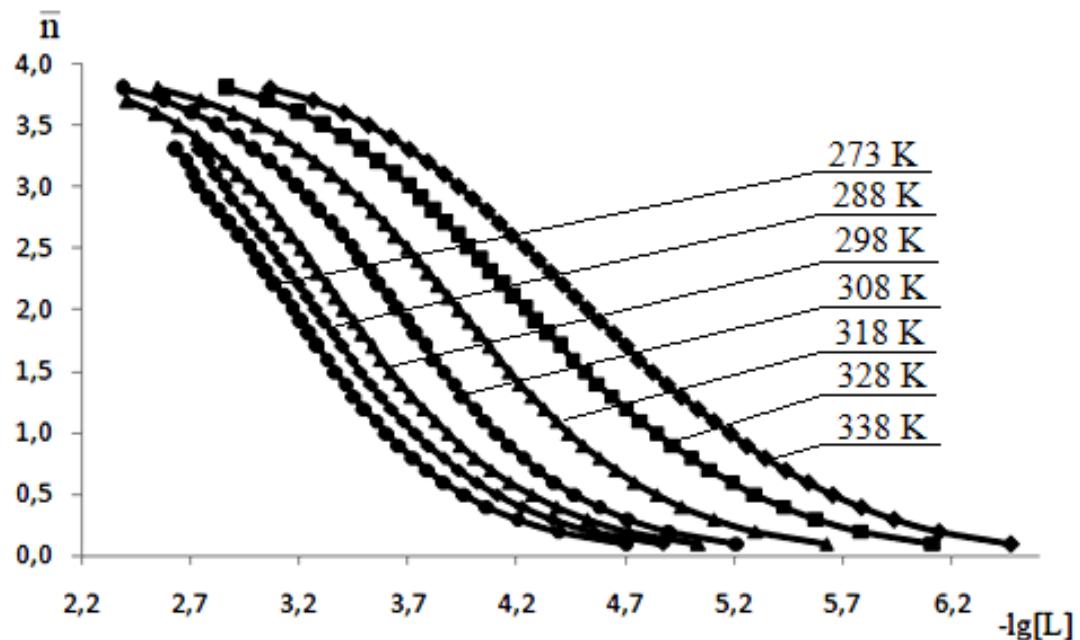


Рисунок 12. - Кривые образования комплексов Cu(II) с 3MTrT (раствор HCl (5 моль/л) и температура 273 – 338 K), после уточнения концентрации лиганда согласно уравнения (3.4)

Таблица 14. – Уточнённые константы устойчивости комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl(5 моль/л) при температуре 273 – 338 K

T, K	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
273	$3,16 \cdot 10^5$	$5,75 \cdot 10^4$	$1,77 \cdot 10^4$	$5,37 \cdot 10^3$
288	$1,38 \cdot 10^5$	$2,63 \cdot 10^4$	$1,02 \cdot 10^4$	$3,46 \cdot 10^3$
298	$4,36 \cdot 10^4$	$1,17 \cdot 10^4$	$6,16 \cdot 10^3$	$1,62 \cdot 10^3$
308	$1,65 \cdot 10^4$	$6,31 \cdot 10^3$	$3,23 \cdot 10^3$	$1,14 \cdot 10^3$
318	$1,12 \cdot 10^4$	$3,38 \cdot 10^3$	$1,69 \cdot 10^3$	$8,51 \cdot 10^2$
328	$7,76 \cdot 10^3$	$2,93 \cdot 10^3$	$1,34 \cdot 10^3$	$5,88 \cdot 10^2$
338	$5,12 \cdot 10^3$	$1,94 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^3$	$4,57 \cdot 10^2$

Как показывают данные, приведённые в таблице 14, рост температуры приводит к заметному уменьшению в комплексах ступенчатых констант, что неблагоприятно отражается на их прочности в процессе образования между ионами Cu и 3MTrT. На основании таблицы 14 можно заключить, что увеличение во внутрен-

ней координационной сфере комплексов числа координированных молекул органических лигандов также приводит к снижению значений ступенчатых констант устойчивости. Полученные в эксперименте результаты свидетельствуют о том, что уменьшение в комплексных соединениях меди (II) с 3MTrT их устойчивости связано с пространственными ограничениями, которые были созданы за счёт координированных объемных молекул лиганда, которые в свою очередь влияют на координационную сферу комплекса и его структуру, затрудняя последующее связывание новых лигандов. Соответственно, результаты проведенных нами потенциометрических исследований согласуются с основными положениями теории релаксации. Согласно данной теории, внутрисферные молекулы лиганда обладают способностью замещать друг друга, обеспечивая динамическое равновесие координационной структуры комплекса. Это подтверждает наличие определенного механизма перегруппировки лигандных окружений, что играет ключевую роль в процессах комплексообразования меди (II) в растворе.

Для вычисления общих констант стабильности комплексов Cu(II) с 3MTrT использовали графический метод Бьеरрума. В ходе исследования значения этих констант были определены с применением нескольких независимых методик, включая графический метод Бьеरрума и другие альтернативные расчетные подходы (таблица 13). Сравнение результатов позволяет оценить точность применяемых методик и их согласованность.

Представленные в таблице 15 данные свидетельствуют о том, что значения общих констант устойчивости комплексов, полученные различными независимыми методами, демонстрируют высокую степень согласованности. Это подтверждает достоверность используемых расчетных методик. В последующих вычислениях были применены уточненные значения констант устойчивости комплексов, определенные на основе кривых комплексообразования, нами была также осуществлена предварительная корректировка концентрации лиганда 3MTrT, что позволило повысить точность оценки термодинамических параметров.

Таблица 15. – Обобщённые константы устойчивости комплексов Cu(II) с 3MTrT (по графическому методу Бьееррума и независимым расчётным методам ($\lg\beta$))

T, K	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
273	5,50±0,15	10,26±0,23	14,51±0,35	18,24±0,46
288	5,14±0,11	9,56±0,20	13,57±0,38	17,11±0,53
298	4,64±0,15	8,71±0,32	12,50±0,46	15,71±0,65
308	4,22±0,12	8,02±0,27	11,53±0,40	14,59±0,57
318	4,05±0,19	7,58±0,31	10,81±0,41	13,74±0,54
328	3,89±0,12	7,27±0,20	10,40±0,26	13,17±0,50
338	3,71±0,11	7,00±0,18	10,03±0,23	12,69±0,33

Графические данные зависимости pK_i от $1/T$ для 3-метил-1,2,4-

триазолтиольных комплексов меди (II) в растворе HCl (5 моль/л) и температурном диапазоне 273 – 338 K также приводятся в виде графиков на рисунке 13. Данный графический анализ позволяет наглядно выявить влияние температуры на устойчивость комплексов.

Анализ зависимости pK_i от $1/T$ для всех комплексов меди (II) с 3MTrT показывает, что во всем исследуемом температурном диапазоне эта зависимость сохраняет линейную форму. Такой результат подтверждает единообразие механизма образования комплексов при данных условиях потенциометрического титрования и указывает на предсказуемость термодинамических параметров процесса.

Соответственно, используя данные рисунка 13, через расчёты тангенса угла наклона (α) прямых вычислены термодинамические характеристики - энталпия (ΔH) и энтропия (ΔS) этих процессов. Энергия Гиббса вычислялась на основе классического уравнения:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Определение для химических процессов, включая реакции комплексообразования, их термодинамических характеристик позволяет не только установить их направление, но и охарактеризовать механизмы взаимодействия между реагирующими компонентами.

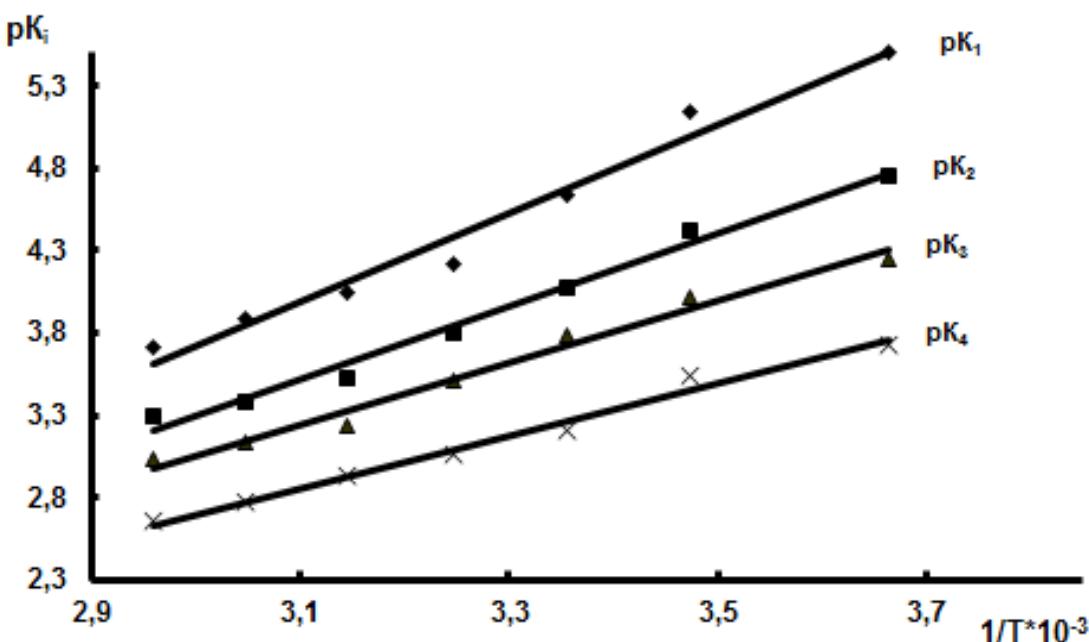


Рисунок 13. – Влияние обратной температуры на величины pK_i для комплексов $\text{Cu}(\text{II})\text{c}$ 3MTrT растворе HCl (5 моль/л) и температуре $273 – 338 K$

Для расчета ΔH реакции комплексообразования сначала для зависимости $\lg K_i = f(1/T)$ определяют тангенс угла наклона. Далее все вычисления проводятся согласно соответствующему уравнению:

$$\Delta H = -2,3 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

Энергия Гиббса (ΔG) рассчитывалась по установленному уравнению:

$$\Delta G = -2,3 \cdot RT \cdot \lg K_i,$$

а значение энтропии (ΔS) определялось исходя из отрезка, который прямая зависимости pK_i от $1/T$ пересекала на оси ординат, согласно классическому уравнению определения энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Как видно из рисунка 13, зависимость pK_i от $1/T$ в температурном диапазоне $273–338 K$ имеет линейный характер. Это подтверждает, что изменение температуры оказывает пропорциональное влияние на значения констант стабильности.

В таблице 16 представлены термодинамические характеристики образования 3-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) в растворе HCl (5 моль/л). Анализ этих данных показывает, что во всей системе $\text{CuCl}_2 – 3\text{MTrT} – \text{HCl}$

(5 моль/л) на всех этапах комплексообразования энталпия (ΔH) и энтропия (ΔS) остаются отрицательными. Это подтверждает экзотермический характер процесса, а снижение значений ΔS указывает на упорядочение системы вследствие образования координационных соединений.

Таблица 16. – Термодинамические характеристики образования комплексных соединений Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl (5 моль/л)

Соединения	$-\Delta G$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(мольК)
[CuL(H ₂ O) ₂ Cl] ⁺	31,38±0,85	51,33±9,34	82,67±30,62
[CuL ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	27,16±0,45	42,70±5,58	64,70±18,29
[CuL ₃ (H ₂ O)] ²⁺	24,25±0,68	35,92±5,65	49,22±18,53
[CuL ₄] ²⁺	21,28±0,62	30,34±4,21	39,32±13,81

Экспериментальные данные свидетельствуют, что в системе CuCl₂ - 3MTrT – HCl (5 моль/л) максимальный тепловой эффект наблюдается при формировании моно- и четырёхкоординированных комплексов Cu(II). Показано, что с увеличением числа присоединённых молекул 3MTrT в структуре комплексов возрастает значение энергии Гиббса (ΔG). Вероятно, это обусловлено пространственными факторами, возникающими при введении во внутреннюю координационную сферу комплекса дополнительных массивных молекул органического лиганда, что соответственно, изменяет его термодинамическую устойчивость.

Для подробного изучения распределения комплексных частиц, образующихся в системе CuCl₂ - 3MTrT – HCl (5 моль/л) при 273 – 338 К, были проанализированы константы их формирования. В качестве графической иллюстрации на рисунках 14–20 представлены диаграммы, отражающие динамику и особенности распределения различных комплексных соединений в указанных условиях.

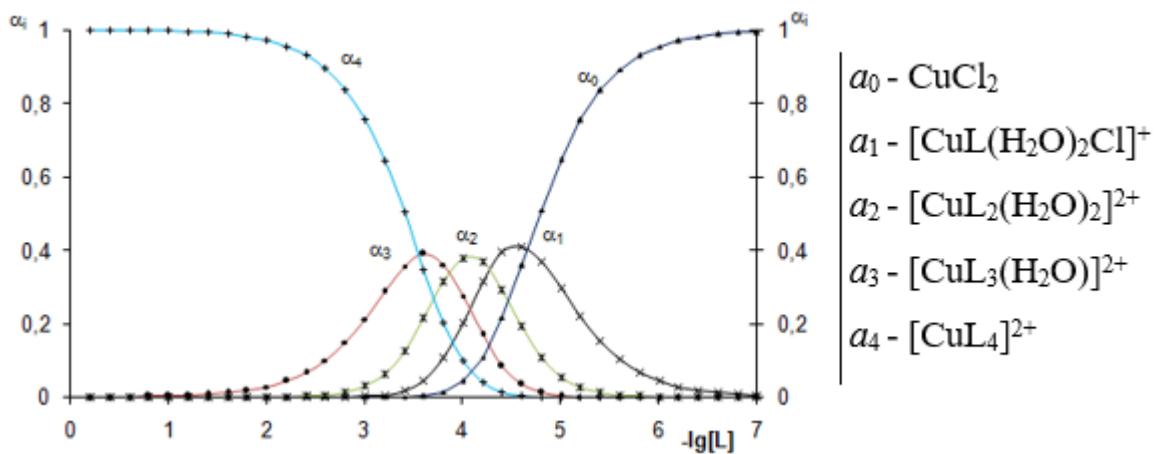


Рисунок 14. – Распределение комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl (5 моль/л) при 273 K

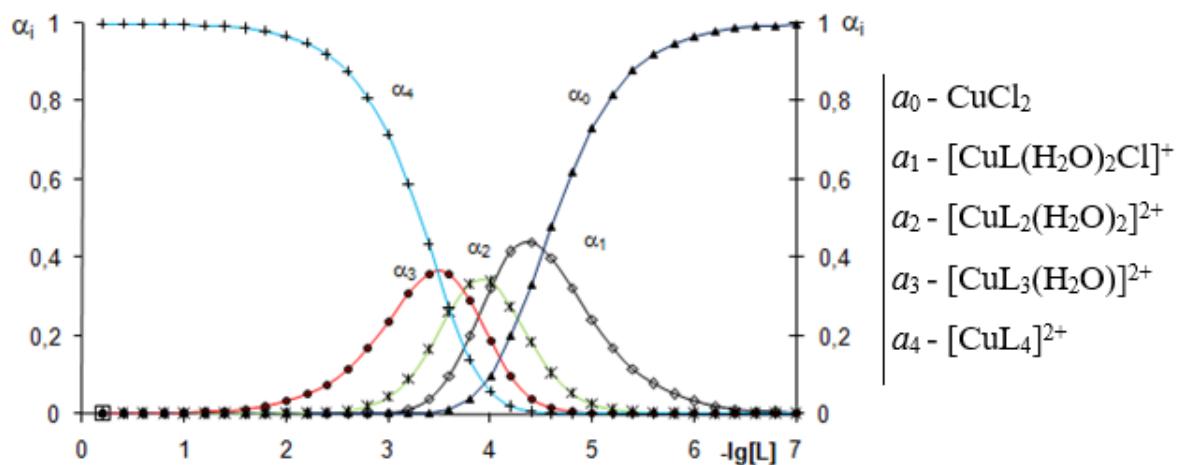


Рисунок 15. - Распределение комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl (5 моль/л) при 288 K

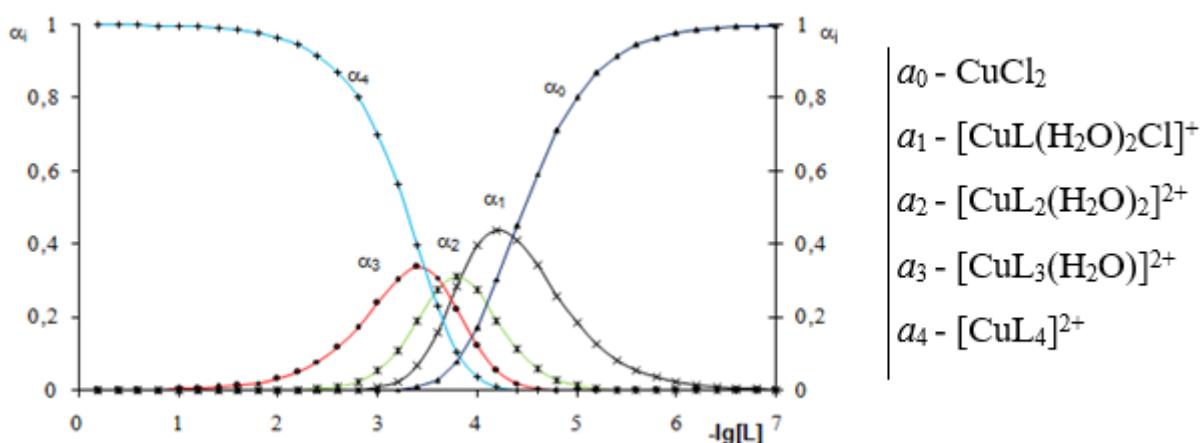


Рисунок 16. - Распределение комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl (5 моль/л) при 298 K

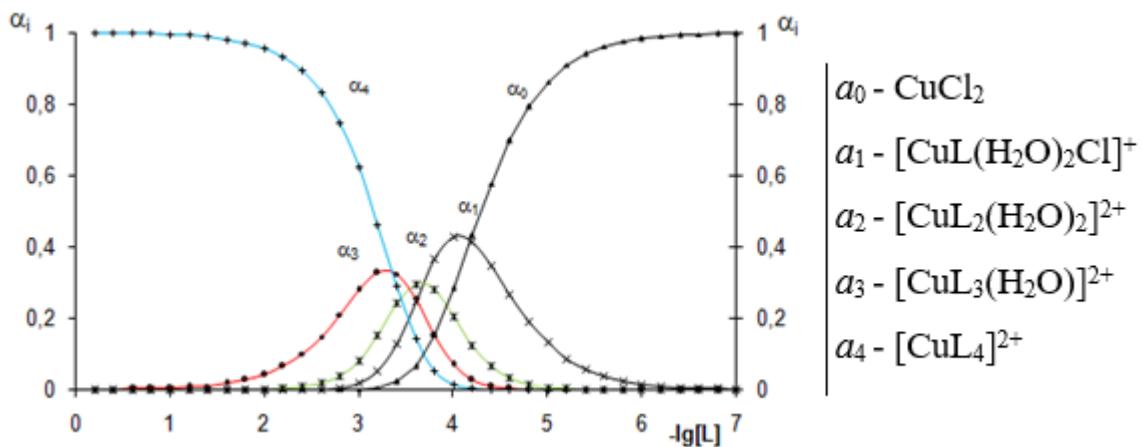


Рисунок 17. - Распределение комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl (5 моль/л) при 308 K

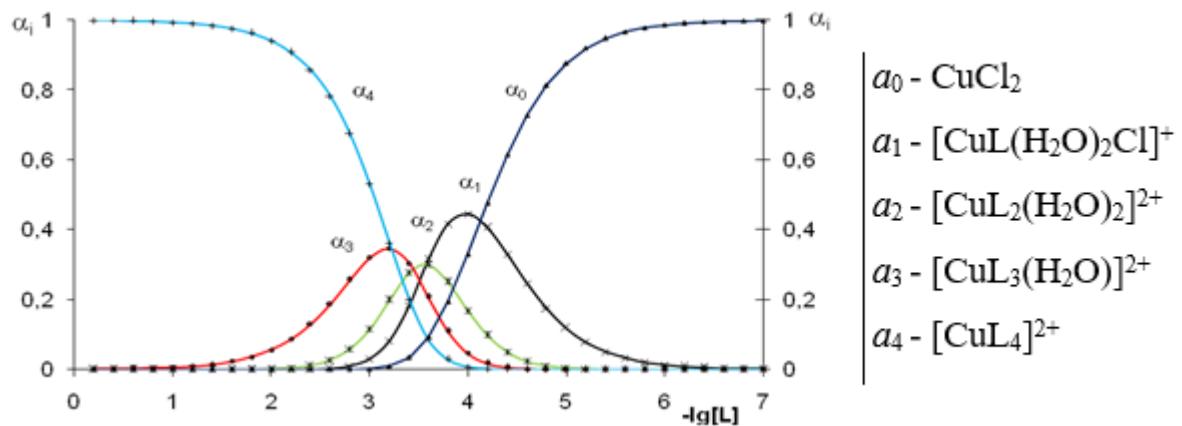


Рисунок 18. - Распределение комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl (5 моль/л) при 318 K

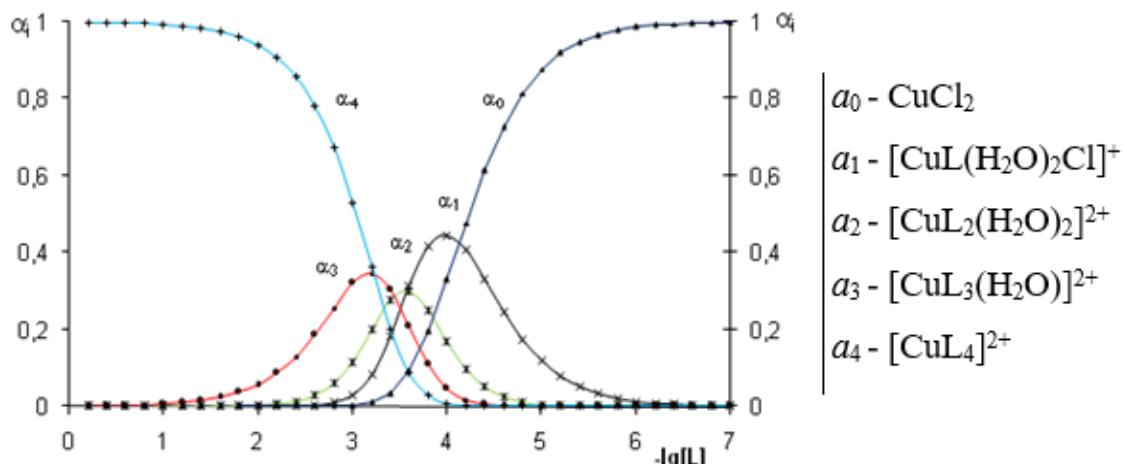


Рисунок 19. - Распределение комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl (5 моль/л) при 328 K

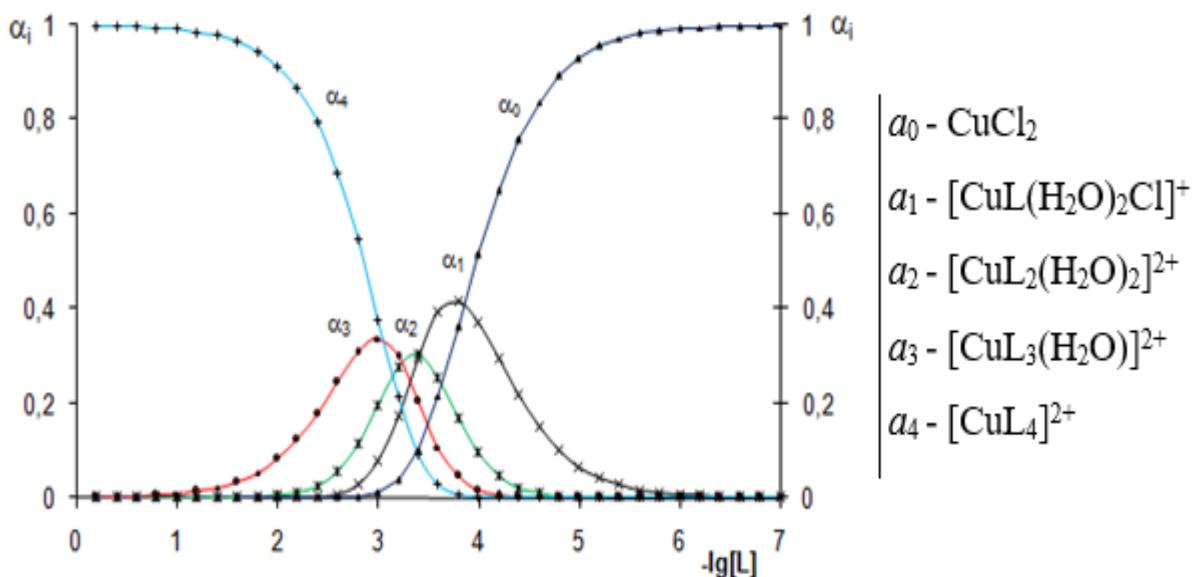


Рисунок 20. - Распределение комплексов Cu(II) с 3МTrT в растворе HCl (5 моль/л) при 338 K

Результаты проведённых исследований показывают, что зависимость функций распределения комплексных частиц от температуры эксперимента выражается в снижении их выхода при повышении температуры. Показано уменьшение количества формируемых комплексов при повышении температуры от 273 до 338 К: в 1,12 раза сокращается образование двухзамещённого комплекса, и монозамещённого комплекса - сокращается в 1,13 раза. Эти результаты подчёркивают характеристические термодинамические свойства исследуемой системы, демонстрируя влияние температуры на стабильность образующихся соединений.

Изменение температуры сказывается как на предельных выходах комплексов, так и на диапазоне их устойчивого существования для соединений Cu(II) с 3MTrT. В ходе экспериментов было выявлено, что рост температуры вызывает смещение значения α_{\max} в область более высоких равновесных концентраций гетероциклического лиганда. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению общего выхода всех формируемых комплексов. Эта закономерность подробно представлена в таблице 17, где отображено изменение положения максимума (α_{\max}) выхода равновесных форм координационных соединений Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl при температуре 273–338 K.

Дополнительно был проведён детальный расчет максимальных количественных показателей образования комплексных структур Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl (5.0 моль/л) при температуре 273–338 K. Обобщённые результаты вычислений обобщены в таблице 18.

Таблица 17. - Данные о зависимости максимума выхода равновесных форм комплексов меди (II) с 3MTrT в растворах HCl в температурном диапазоне 273-338 K от общего выхода комплексных частиц

Формы комплексов	Равновесные концентрации $-Ig[L]$ при α_i^{\max}						
	273 K	288 K	298 K	308 K	318 K	328 K	338 K
$[CuL(H_2O)_2Cl]^+$	5,20	4,80	4,40	4,10	3,90	3,80	3,60
$[CuL_2(H_2O)_2]^{2+}$	4,60	4,20	4,10	3,60	3,40	3,40	3,20
$[CuL_3(H_2O)]^{2+}$	4,10	3,80	3,40	3,20	3,10	2,80	2,80
$[CuL_4]^{2+}$	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

Таблица 18. – Максимальные выходы комплексных частиц комплексов меди (II) с 3MTrT в растворах HCl(5 моль/л) в температурном диапазоне 273-338K

Формы комплексов	Максимальные выходы комплексов (α_i^{\max})						
	273 K	288 K	298 K	308 K	318 K	328 K	338 K
$[CuL(H_2O)_2Cl]^+$	0,54	0,51	0,46	0,41	0,45	0,44	0,42
$[CuL_2(H_2O)_2]^{2+}$	0,44	0,40	0,36	0,35	0,35	0,32	0,34
$[CuL_3(H_2O)]^{2+}$	0,45	0,43	0,47	0,43	0,32	0,39	0,39

Анализ построенных диаграмм распределения, а также рассмотрение данных таблиц 17 и 18, позволили определить зоны преобладания и существования различных устойчивых комплексных частиц. Эти результаты дают более глубокое понимание закономерностей формирования комплексов в зависимости от температурных условий и концентрации лиганда, что в свою очередь может быть полезным для дальнейших исследований их стабильности и реакционной способности.

3.2. Влияние концентрации HCl на устойчивость констант образований комплексов меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом

В рамках изучения воздействия концентрации HCl на состав и устойчивость комплексов Cu(II) с 3MTrT был выполнен потенциометрический анализ, охватывающий концентрации HCl (4 и 6 моль/л) при 273–338 K. Полученные результаты визуализированы на рисунках 21 и 22, где представлены графики, отражающие динамику образования комплексов Cu(II) с 3MTrT (3-метил-1,2,4-триазолтиолом) в данных условиях.

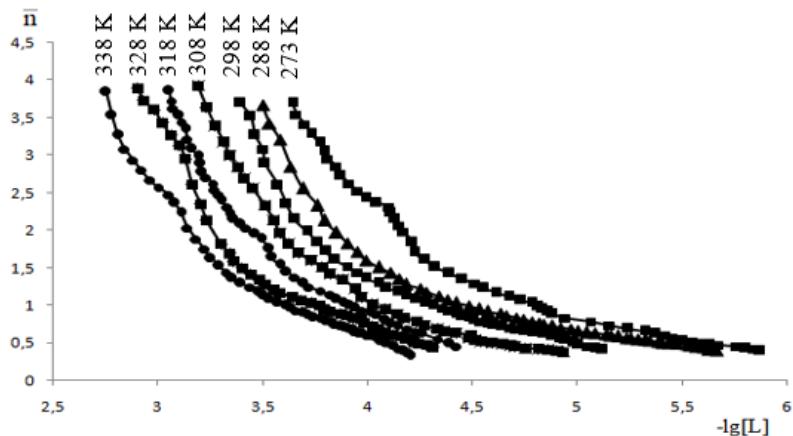


Рисунок 21. - Динамика образования комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl (6 моль/л) и температуре 273 – 338 K

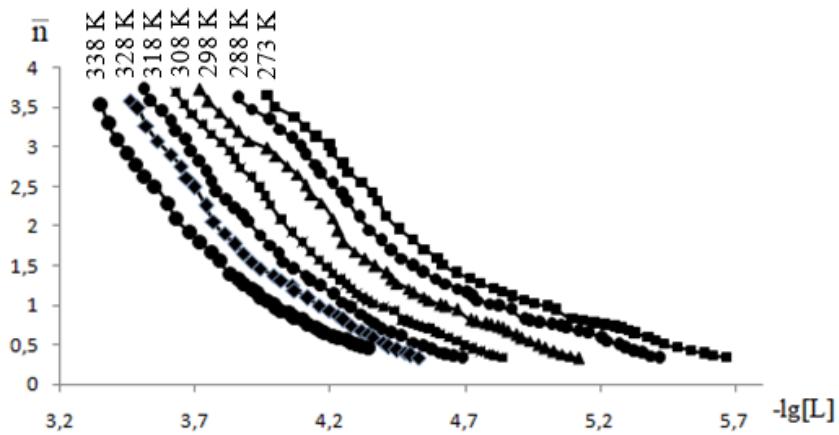


Рисунок 22. - Динамика образования комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl (4 моль/л) и температуре 273 – 338 K

Анализ процесса формирования комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворах HCl (4 и 6 моль/л) показал, что изменение кислотности среды не оказывает заметного влияния на характер кривых комплексообразования при наличии смешанных ли-

гандов. При этом для указанных кислых растворов удалось установить константу образования четырехзамещенного комплекса, который демонстрирует максимальный выход. Соответственно, увеличение концентрации HCl инициирует усиление образования данного комплекса, что позволяет с высокой точностью определить его константу посредством потенциометрического метода.

Методом Бьеरрумапо кривых образования комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворах HCl (4 и 6 моль/л) вычислялись ступенчатые константы образования указанного комплекса, представленные в таблице 19.

Таблица 19. – Ступенчатые константы образования комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворах HCl (4 и 6 моль/л) и температуре 273 – 338 K

а) концентрация HCl= 6 моль/л				
T, K	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
273	3,54x10 ⁵	2,23x10 ⁴	8,70x10 ³	4,67x10 ⁴
288	2,57x10 ⁵	1,17x10 ⁴	5,01x10 ³	3,31x10 ³
298	9,54x10 ⁴	8,31x10 ³	3,80x10 ³	2,63x10 ³
308	3,80x10 ⁴	6,02x10 ³	2,81x10 ³	1,73x10 ³
318	2,45x10 ⁴	3,71x10 ³	1,94x10 ³	1,28x10 ³
328	1,65x10 ⁴	2,57x10 ³	1,47x10 ³	1,04x10 ³
338	1,17x10 ⁴	2,13x10 ³	1,09x10 ³	5,88x10 ²
б) концентрация HCl= 4 моль/л				
T, K	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
273	2,51x10 ⁵	4,67x10 ⁴	2,18x10 ⁴	1,20x10 ⁴
288	1,94x10 ⁵	3,23x10 ⁴	1,62x10 ⁴	8,31x10 ³
298	9,12x10 ⁴	2,23x10 ⁴	1,28x10 ⁴	5,62x10 ³
308	4,78x10 ⁴	1,45x10 ⁴	8,31x10 ³	4,57x10 ³
318	3,23x10 ⁴	1,14x10 ⁴	5,75x10 ³	3,54x10 ³
328	2,51x10 ⁴	8,31x10 ³	4,67x10 ³	2,95x10 ³
338	2,08x10 ⁴	6,60x10 ³	3,46x10 ³	2,23x10 ³

Анализ данных, приведённых в таблице 19, демонстрирует, что изменение концентрации HCl оказывает неодинаковое влияние на значения ступенчатых констант образования комплексов Cu(II) с 3MTrT. График зависимости $pK_i=f(C_{HCl})$ наглядно иллюстрирует данную закономерность для комплексов, которые были синтезированы при 298 К.

Влияние концентрации HCl на устойчивость(pK_i) комплексных частицCu(II) с 3MTrT при 298 K отражено графически на рисунке23.

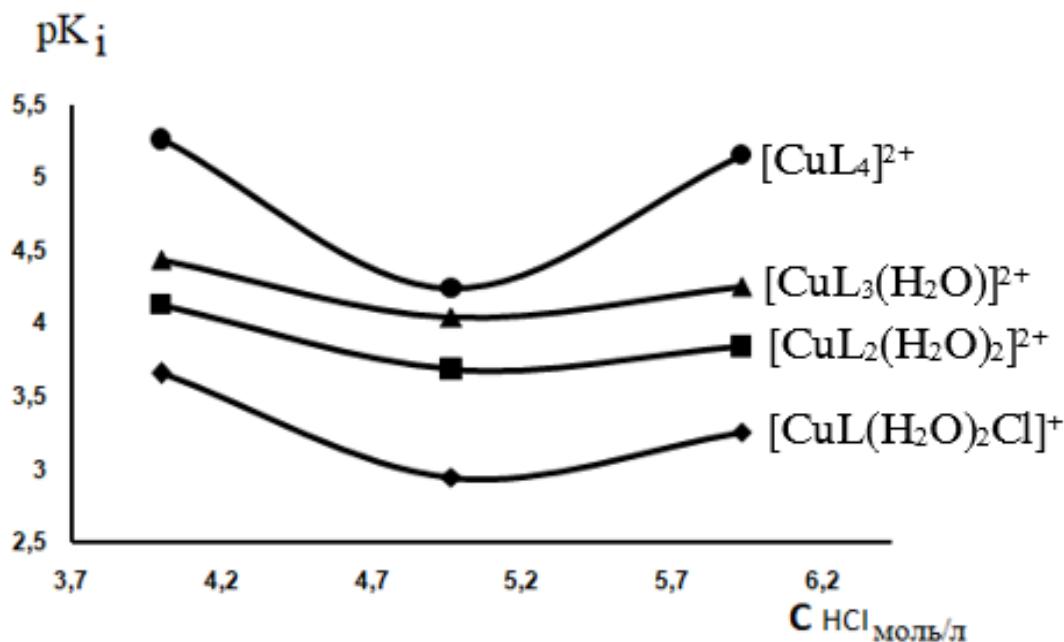


Рисунок 23. - Влияние концентрации HCl на устойчивость(pK_i) комплексных частицCu(II) с 3MTrT при 298 K

Анализ данных рисунка 23 показывает, что рост концентрации HCl с 4 до 6 моль/л снижает монозамещённом комплексе $[CuL(H_2O)_2Cl]^+$ егостабильность.Этот эффект объясняется тем, что увеличение концентрации соляной кислоты значительно подавляет гидролиз исходного вещества- хлорида меди, играющего ключевую роль в образовании монозамещённого комплекса. Кроме того, при дальнейшем росте концентрации HCl, от 4 до 6 моль/л, хлорид-ионы и молекулы 3-метил-1,2,4-триазолтиола начинают конкурировать за координационные позиции во внутренней структуре комплекса.Это непосредственно отражается на значениях констант устойчивости комплексных соединений. Анализ двухзамещённого комплекса $[CuL_2(H_2O)_2]^{2+}$ выявил аналогичную закономерность: увели-

чение концентрации HCl снижает в системе её стабильность, подобно тому, как это наблюдается для монозамещённого комплекса. Результаты экспериментов свидетельствуют, что ступенчатые константы устойчивости комплексов Cu(II) с 3MTrTc ростом температуры имеют тенденцию к снижению, независимо от концентрации HCl. В рамках исследуемого температурного диапазона 273–338 K эта зависимость демонстрирует линейный характер, что подтверждает влияние теплового фактора на процесс комплексообразования. Был проведён анализ зависимости устойчивости (pK_i) комплексных частиц Cu(II) с 3MTrT в растворе HCl (5 моль/л) (рисунок 24).

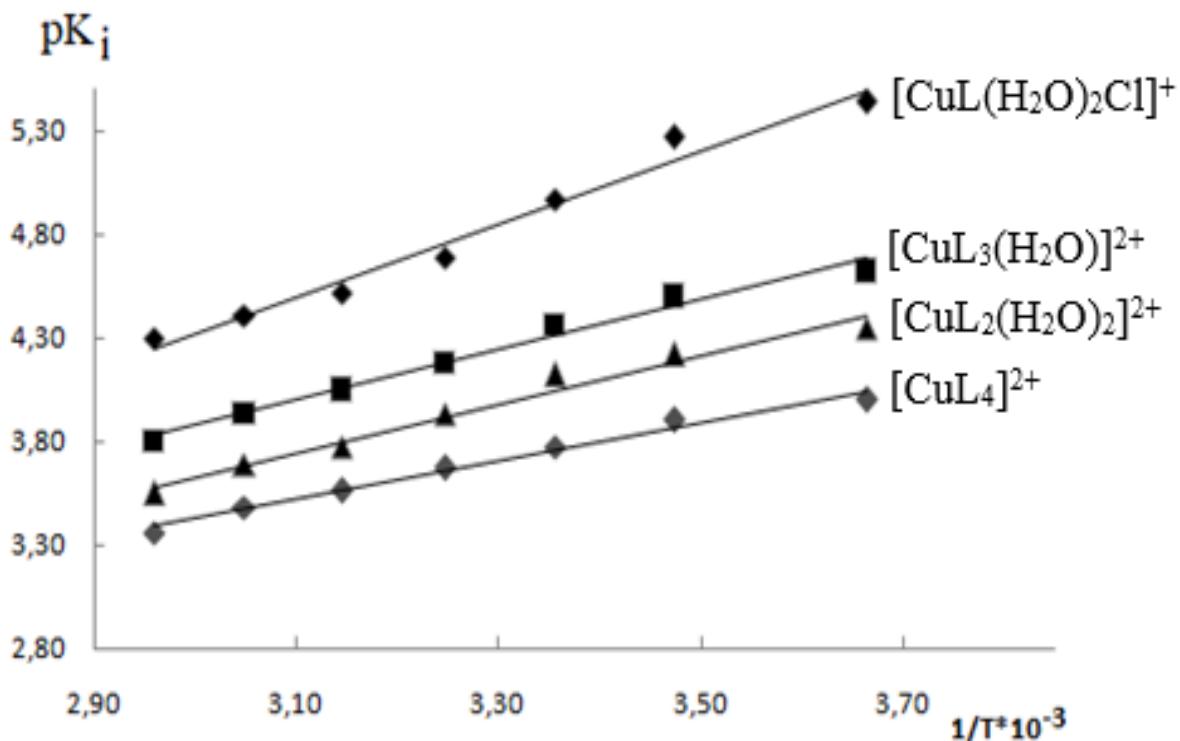


Рисунок 24. – Влияние концентрации HCl(5 моль/л) на устойчивость(pK_i) комплексных частицCu(II) с 3MTrT

На основании рассчитанных констант устойчивости, полученных при различных температурных условиях, были проведены вычисления термодинамических параметров процесса комплексообразования(ΔH и ΔS). Энергия Гиббса (ΔG) была определена по уравнению $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, что позволило провести анализ энергетических характеристик взаимодействий внутри системы. Систематизиро-

ванные данные представлены в таблице 20, где отражена зависимость термодинамических параметров от концентрации HCl.

Таблица 20. - Термодинамические характеристики образования комплексов Cu(II) с 3MTrT в растворах HCl с концентрациями 4 и 6 моль/л

а) концентрация HCl= 6 моль/л			
Соединения	$-\Delta H$, кДж /моль	$-\Delta G$, кДж/моль	ΔS , Дж/моль · К
[CuL(H ₂ O) ₂ Cl] ⁺	32,83±7,40	29,18±5,64	15,57±24,27
[CuL ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	24,05±2,31	24,67±4,67	2,09±7,75
[CuL ₃ (H ₂ O)] ²⁺	22,75±3,96	3,03±7,84	0,93±13,00
[CuL ₄] ²⁺	19,82±1,50	21,52±2,98	5,69±4,94
б) концентрация HCl= 4 моль/л			
Соединения	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	ΔS , Дж/моль · К
[CuL(H ₂ O) ₂ Cl] ⁺	44,37±9,60	28,19±7,03	54,30±31,59
[CuL ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	28,49±2,29	22,27±4,50	20,87±7,51
[CuL ₃ (H ₂ O)] ²⁺	24,34±1,45	20,32±2,88	13,50±4,77
[CuL ₄] ²⁺	23,74±5,19	19,15±8,26	15,39±17,02

Показано, что варьирование концентрации HCl в пределах 4– 6 моль/л оказывает влияние на термодинамические свойства комплексообразования в системе CuCl₂ - 3MTrT. В частности, прослеживается зависимость энергии Гиббса (ΔG) от концентрации HCl, что наглядно иллюстрируется на рисунке 25.

Исследование данных рисунка 25 демонстрирует, что повышение концентрации HCl с 4 до 6 моль/л приводит к уменьшению значения энергии Гиббса (ΔG) для монозамещённого комплекса [CuL(H₂O)₂Cl]⁺. При концентрации HCl, равной 4 моль/л, данный комплекс характеризуется более выраженным отрицательным значением ΔG по сравнению с другими концентрациями кислоты. Аналогичная закономерность выявлена и для двухзамещённого комплекса [CuL₂(H₂O)₂]²⁺, что свидетельствует о систематическом изменении устойчивости соединений меди (II) в зависимости от кислотности среды. Что касается трех- и четырехзамещённых комплексов [CuL₃(H₂O)]²⁺ и [CuL₄]²⁺, при концентрациях HCl

4 и 6 моль/л показатели ΔG достигают минимума, что, вероятно, зависит от особенностей пространственной конфигурации лиганда и воздействием уровня кислотности на термодинамическую стабильность данных координационных структур.

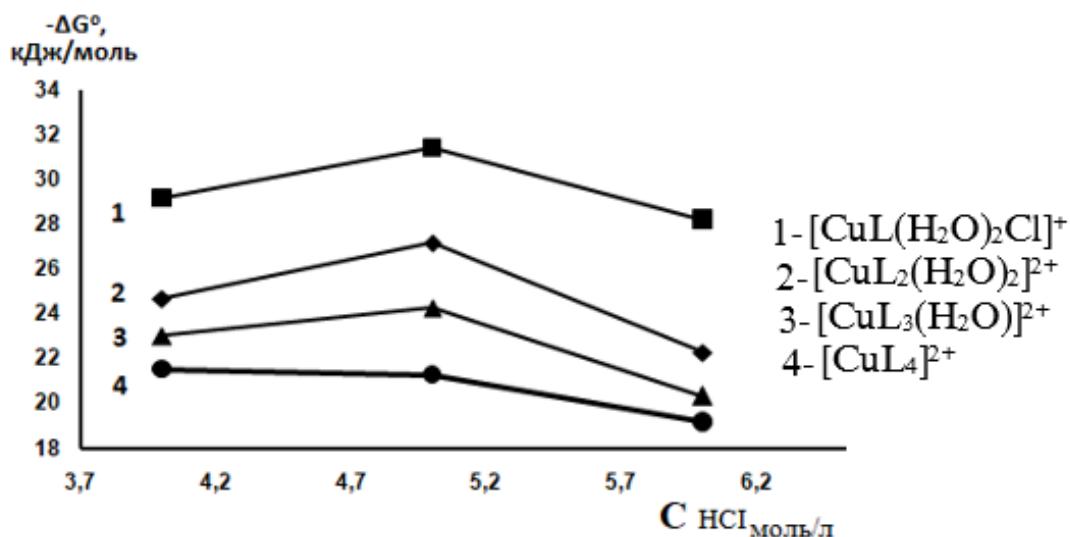


Рисунок 25. - Влияние концентрации HCl (4 – 6 моль/л) на изменение ΔG комплексных частиц в комплексах Cu(II) с 3МTrT при температурах 273 – 338 K

Рисунок 26 отражает сложную зависимость изменения энталпии (ΔH) от концентрации HCl для координационных соединений Cu(II) с 3МTrT при температуре 298 K. В ходе анализа установлено неоднородное влияние на величину ΔH концентрации HCl. Для монозамещённого комплекса $[CuL(H_2O)_2Cl]^+$ максимальное выделение тепловой энергии наблюдается при концентрации HCl, равной 4 моль/л. Кроме того, из рисунка 26 видно, что именно при данной концентрации константа формирования монозамещённого комплекса достигает наивысшего значения. Следовательно, раствор 4 моль/л HCl является наиболее оптимальным для синтеза выделенного в твёрдом виде комплекса состава $[CuL(H_2O)_2Cl]^+$.

Исследование показало, что для двухзамещённого комплекса $[CuL_2(H_2O)_2]^{2+}$ наибольшее выделение тепловой энергии (ΔH) наблюдается при концентрации HCl 6 моль/л. Соответственно, для трёхзамещённых $[CuL_3(H_2O)]^{2+}$ и четырёхза-

мешённых комплексов $[\text{CuL}_4]^{2+}$ максимальный тепловой эффект регистрируется при концентрации HCl, равной 4 моль/л.

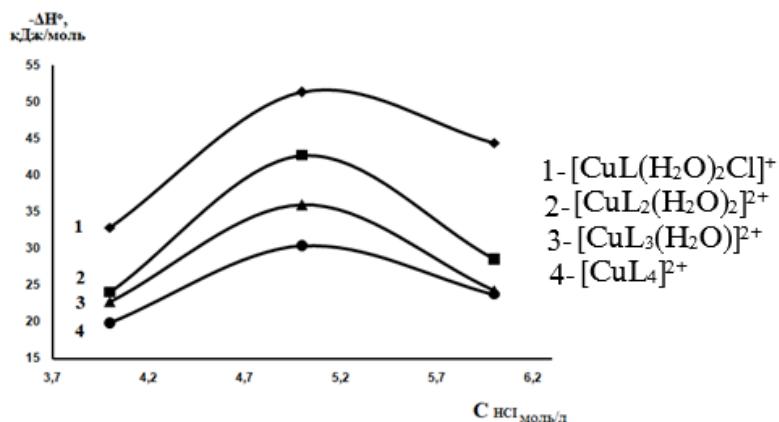


Рисунок 26. - Влияние концентрации HCl (4 – 6 моль/л) на изменение ΔH комплексных частиц в комплексах Cu(II) с 3MTrT

При увеличении температуры, вне зависимости от содержания HCl, отмечается наибольшее значение α_i^{\max} в зоне повышенных равновесных концентраций лиганда 3MTrT. Представленные на рисунке 27 экспериментальные данные демонстрируют влияние концентрации HCl на процесс образования различных координационных соединений в системе CuCl_2 - 3MTrT - nHCl при температуре 298 K.

Концентрации отдельных комплексных форм, возникающих в данной системе, были вычислены с применением коэффициентов устойчивости. Далее были для этих комплексных форм определялись молярные доли, основываясь на обобщённом выражении $\alpha_i = [\text{ML}_i]/C_m$, представленном в работе [110]. Данные расчеты дают возможность детально изучить механизм формирования комплексных соединений и их стабильность в рассматриваемых условиях.

Исследование зависимости значений α_i^{\max} от концентрации HCl (4– 6 моль/л) продемонстрировало, что снижение кислотности среды способствует увеличению выхода всех координационных соединений. Комплексный анализ влияния концентрации HCl и температурного режима на систему CuCl_2 - 3MTrT - nHCl

позволил установить наиболее благоприятные условия для эффективного формирования комплексных структур Cu(II) с 3MTrT.

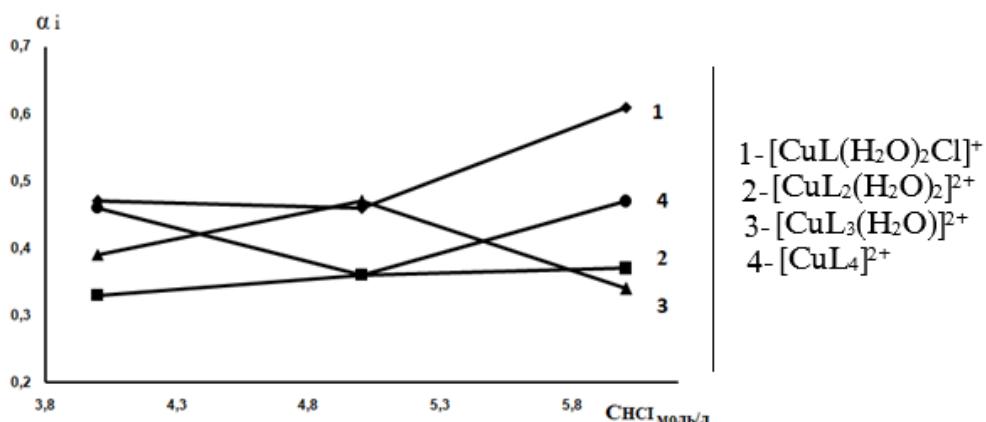


Рисунок 27. - Влияние концентрации HCl (4 – 6 моль/л) на изменение величин α_i^{\max} комплексных частиц в комплексах Cu(II) с 3MTrT

Комплексное исследование позволило подробно описать механизм образования координационных соединений Cu(II) с 3MTrT в растворах HCl с концентрацией (4– 6 моль/л). Показано, что процесс протекает поэтапно, а повышение температуры приводит к уменьшению констант формирования комплексов, независимо от уровня кислотности среды. Одновременно выявлено, что число координированных молекул 3MTrT во внутренней сфере комплекса оказывает заметное влияние на его стабильность: с увеличением их количества константы устойчивости соединений снижаются. Исследования показали, что наибольшее выделение тепловой энергии для различных координационных частиц наблюдается при концентрации HCl (4– 6 моль/л). Установлена закономерность воздействия кислотности среды и температурного режима на процессы формирования комплексов в системе CuCl₂ - 3MTrT - nHCl. Оптимизированы условия синтеза, включающие концентрацию HCl, диапазон температур и количество лиганда, обеспечивающие максимальный выход соединений Cu(II) с 3MTrT. Эти данные важны для понимания механизмов формирования и устойчивости полученных комплексов.

3.3. Синтез новых координационных соединений меди (II)

Органические соединения, содержащие атомы азота и серы, обладают широким спектром применения в различных промышленных секторах. Они активно

используются не только в химическом производстве, нефтеперерабатывающей отрасли и текстильной индустрии, но также играют ключевую роль в технологиях извлечения, обработки и получения цветных, благородных, редких и редкоземельных металлов.

Например, такие азот- и серосодержащие производные алифатических и гетероциклических соединений как тиомочевина, тиадиазол, триазолтиол и другие обладают флотационными свойствами и широко применяются в медицине и технологических процессах переработки, концентрирования и получения различных малораспространённых в Земной коре металлов. К началу наших исследований в литературе имелись некоторые данные о применении отдельных представителей производных 1,2,4-триазолтиола в качестве флотореагента для отделения с последующим извлечением таких металлов как Cu, Au, Ag и другие от технологических растворов переработки медь-золотосодержащих руд и концентратов.

В этой связи нам представлялось интересным исследовать процессы комплексообразования выделяемой меди из руды и концентрата Тарорского месторождения и установить оптимальные условия (концентрацию HCl, температуру, количество молекул органического лиганда, соотношение реагирующих компонентов). Кроме того, была поставлена цель разработать методические рекомендации для синтеза комплексных соединений Cu(II) с 3MTrT.

В данной главе представлены методики, которые были нами разработаны с целью получения¹² новых комплексных соединений Cu(II) на основе 3MTrT (3-метил-1,2,4-триазолтиола). Также проведены исследования их физико-химических характеристик и анализ элементного состава.

Процесс синтеза данных комплексов Cu(II) с 3MTrT осуществлялся следующим образом. Первый метод был основан на прямом взаимодействии солей меди (II) с 3MTrT в среде минеральных кислот.

При использовании второго метода координационные соединения были получены реакцией замещения внутрисферных ацидолигандов раствором 3-метил-1,2,4-триазолтиола в средах кислот и этанола.

Использованный органический лиганд (3-метил-1,2,4-триазолтиол) был получен в соответствии с методикой, указанной в [113]. В синтезе координационных соединений в качестве исходных солей меди (II) были использованы следующие соединения:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (тригидрат нитрата меди (II)), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидрат хлорида меди (II)), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (пентагидрат сульфата меди (II)), метановая кислота HCOOH , уксусная кислота CH_3COOH и тиоцианат аммония NH_4SCN .

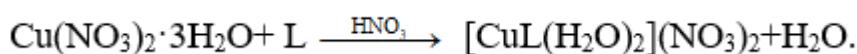
Синтез $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (I). Для синтеза данного комплекса в 20 мл азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л растворяли 0,61 г (0,0054 моль) 3МTrT. Затем добавляли тригидрат нитрата меди (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (1.29 г, 0.0068 моль), малыми порциями, с перемешиванием. Предварительно тригидрат нитрата меди растворяли в HNO_3 (10 мл, 0,1 моль/л). Полученная реакционная смесь имела мольное соотношение $\text{Cu}:L = 1:1$.

При перемешивании реакционной смеси выпадал осадок (тёмно-серый). Для максимального осаждения выдерживали раствор с осадком 24 часа при 293 – 296 K. Далее отфильтровывали осадок от раствора, промывали последовательно: H_2O (30 мл), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (40 мл), эфир (20 мл). Осадок высушивали до установления постоянной массы (над KOH , в вакуумном эксикаторе). Выход целевого соединения равен 59,6%. Осадок имеет хорошую растворимость в минеральных кислотах, диметилсульфоксиде (DMSO), диметилформамиде (DMF), не растворяется в H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ацетоне, толуоле, бензоле.

Найдено, %: Cu – 17.05; S – 9.65; N – 17.96; C – 10.01; H_2O – 10.96.

Вычислено, %: Cu – 18.93; S - 9.46; N – 17.75; C – 10.65; H_2O – 10.65.

Результаты элементного анализа и ИК-спектроскопических исследований позволили представить образование нового соединения – $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ в виде химреакции:



Синтез $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (II). Осуществляли следующим образом: в раствор HNO_3 (20 мл, 0,1 моль) добавляли 3МTrT (1.22 г, 0.0107 моль). Затем добавляли тригидрат нитрата меди (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (1.29 г, 0.0068 моль), малыми

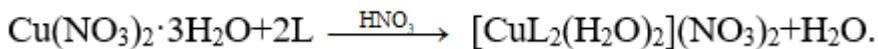
порциями, с перемешиванием. Предварительно тригидрат нитрата меди растворяли в HNO_3 (10 мл, 0.1 моль/л). Полученная реакционная смесь имела мольное соотношение $Cu:L = 1:2$.

После перемешивания реакционной смеси выпадал осадок (серый). Для максимального осаждения выдерживали раствор с осадком 24 часа при 293 – 296 K. Далее отфильтровывали осадок от раствора, промывали последовательно: H_2O (30 мл), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (40 мл), эфир (20 мл). Осадок высушивали до установления постоянной массы (над КОН, в вакуумном эксикаторе). Выход целевого соединения 71.8%. Осадок имеет хорошую растворимость в минеральных кислотах, DMSO и DMF, не растворяется в H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ацетоне, толуоле, бензоле.

Найдено, %: Cu – 14.85; S – 14.65; N – 24.06; C – 16.23; H_2O – 8.16.

Вычислено, %: Cu – 14.15; S – 14.15; N – 24.77; C – 16.0; H_2O – 7.96.

Результаты элементного анализа и ИК-спектроскопических исследований позволили представить образование нового соединения - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ в виде химреакции:



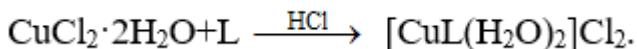
Синтез $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (III). 0.84 г (0.0074 моль) 3-метил-1,2,4-триазолтиола (L) растворяли в 20 мл 0,1 моль/л HCl. В полученный раствор при интенсивном перемешивании небольшими порциями добавляли 1,26 г (0,0093 моль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидрат хлорида меди (II)), который предварительно растворяли в 15 мл HCl (0,1 моль/л). Полученная реакционная смесь имела мольное соотношение $Cu:L = 1:2$.

После перемешивания реакционной смеси (30-60 минут) выпадал осадок, нерастворимый в воде. Далее отфильтровывали осадок от раствора, промывали последовательно: H_2O (100 мл), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (40 мл), эфир (35 мл). Осадок высушивали до установления постоянной массы (над КОН, в вакуумном эксикаторе). Выход целевого соединения 67.2%. Синтезированное соединение представляет собой порошок (болотовой окраски), имеет хорошую растворимость в минеральных кислотах, DMSO и DMF, не растворяется в H_2O и органических растворителях.

Найдено, %: Cu - 21.95; S - 11.89; N - 14.65; C - 12.43; Cl - 25.01; H_2O - 11.93.

Вычислено, %: Cu - 22.45; S - 1.95; N - 14.73; C - 12.63; Cl - 24.91; H₂O - 12.63.

Результаты элементного анализа и ИК-спектроскопических исследований позволили представить образование нового соединения - [CuL(H₂O)₂]Cl₂ в виде химреакции:



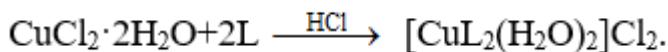
Синтез [CuL₂(H₂O)₂]Cl₂ (IV). Условия синтеза: в раствор HCl (20 мл, 0.1 моль/л) добавляли 1.68 г (0.015 моль) 3-метил-1,2,4-триазолтиола (в качестве лиганда). После перемешивания реакционной смеси добавляли 1.26 г (0,0093 моль) CuCl₂ · 2H₂O (дигидрат хлорида меди (II)), который предварительно растворяли в 15 мл HCl (0,1 моль/л). Полученная реакционная смесь имела мольное соотношение Cu:L = 1:2.

Реакционную систему перемешивали в течение 30-60 мин до образования нерастворимого в воде осадка и наблюдали выпадение осадка (осадок тёмно-зелёной окраски). Для максимального осаждения выдерживали раствор с осадком 1 час при 293 – 296 K. Далее отфильтровывали осадок от раствора, промывали последовательно: H₂O (30 мл), C₂H₅OH (50 мл), эфир (35 мл). Осадок высушивали до установления постоянной массы (над KOH, в вакуумном эксикаторе). Выход целевого соединения равен 70.2%. Осадок, который представлен синтезированным соединением [CuL₂(H₂O)₂]Cl₂, имеет хорошую растворимость в минеральных кислотах, DMSO и DMF, не растворяется в H₂O и органических растворителях.

Найдено, %: Cu - 15.95; S - 15.87; N - 20.80; C - 18.68; Cl - 18.18; H₂O - 10,11.

Вычислено, %: Cu - 16.04; S - 16.04; N - 21.05; C - 18.80; Cl - 17.79; H₂O - 9.02.

Синтез комплексного соединения [CuL₂(H₂O)₂]Cl₂ можно представить в виде химической реакции:



Синтез [CuL(H₂O)₂]SO₄ (V). Для синтеза данного комплекса в 20 мл H₂SO₄ (0.1 моль/л) растворяли 0,71 г 3MTrT (0.0062 моль) как лиганд. Затем добавляли

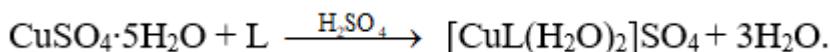
пентагидрат сульфата меди (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.56 г, 0.0098 моль), малыми порциями, с перемешиванием. Предварительногопентагидрат сульфата меди растворяли в H_2SO_4 (10 мл, 0.1 моль/л). Полученная реакционная смесь имела мольное соотношение $\text{Cu}:L = 1:1$.

После перемешивания реакционной смеси выпадал осадок (коричневый). Для максимального осаждения выдерживали раствор с осадком в течение 1 часа при $293 - 296\text{ K}$. Далее отфильтровывали осадок от раствора, промывали последовательно: H_2O (30 мл), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (50 мл), эфир (35 мл). Осадок высушивали до установления постоянной массы (над KOH , в вакуумном эксикаторе). Выход целевого соединения 62.1%. Осадок, который представлен синтезированным соединением $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$, имеет хорошую растворимость в минеральных кислотах, DMSO и DMF, не растворяется в H_2O и органических растворителях (бензоле, толуоле, ацетоне и этиловом спирте).

Найдено, %: Cu – 21.15; S – 21.15; N – 14.02; C – 12.09; H_2O – 11.85.

Вычислено, %: Cu – 20.64; S – 20.64; N – 13.54; C – 11.61; H_2O – 11.6.

Результаты элементного анализа и ИК-спектроскопических исследований позволили представить образование нового соединения – $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ в виде химреакции:



Синтез $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ (VI). Для синтеза данного комплекса в 20 мл H_2SO_4 с концентрацией 0,1 моль/л растворяли 1.43 г (0,0125 моль) 3МTrT (L). Затем добавляли пентагидрат сульфата меди (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (1.56 г, 0.0098 моль), малыми порциями, с перемешиванием. Предварительногопентагидрат сульфата меди растворяли в H_2SO_4 (10 мл, 0.1 моль/л). Полученная реакционная смесь имела мольное соотношение $\text{Cu}:L = 1:2$.

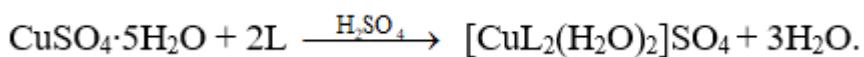
После перемешивания реакционной смеси выпадал осадок (тёмно-коричневый). Для максимального осаждения выдерживали раствор с осадком в течение 1 часа при $293 - 296\text{ K}$. Далее отфильтровывали осадок от раствора, промывали последовательно: H_2O (30 мл), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (50 мл), эфир (35 мл). Осадок высушивали до установления постоянной массы (над KOH , в вакуумном эксикаторе).

ре). Выход целевого соединения 69.4%. Осадок, который представлен синтезированным соединением $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$, имеет хорошую растворимость в минеральных кислотах, DMSO и DMF, не растворяется в H_2O и органических растворителях.

Найдено, %: Cu – 15.75; S – 21.95; N – 19.02; C – 17.09; H_2O – 9.15.

Вычислено, %: Cu – 15.09; S – 22.64; N – 19.81; C – 16.98; H_2O – 8.49.

Результаты элементного анализа и ИК-спектроскопических исследований позволили представить образование нового соединения – $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ в виде химреакции:



Для определения элементного состава синтезированного соединения $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ использовался химический метод анализа.

Исследование реакций замещения внутрисферных лигандов в координационных соединениях меди (II): Литературные данные [114-116] свидетельствуют, что значительная часть координационных комплексов переходных металлов характеризуется исключительной реакционной способностью. Такие соединения способны проявлять активность в различных химических процессах, включая диссоциацию, образование полимеров, структурные перестройки, изменения состава лиганды и внутрисферное замещение одних лиганды на другие.

В рамках экспериментов, направленных на разработку новых координационных соединений, нами проводился анализ реакций комплексов Cu(II), синтезированных на основе 3-метил-1,2,4-триазолтиола, в среде с различными реагентами, как органическими, так и неорганическими. Было установлено, что в условиях интенсивного перемешивания в кислой среде при шестикратном избытке аммонийного тиоцианата (NH_4SCN) растворы диметилформамида комплексов $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ подвергались преобразованию, результатом чего стало формирование новых координационных комплексов с участием тиоцианат-ионов. Комплексный анализ с использованием современных физико-химических методов подтверждает формирование уникальных тиоцианато-3-метил-1,2,4-

триазолтиольных соединений меди (II), что открывает перспективы их дальнейшего изучения и применения.

Выяснено, что химический состав тиоцианатных координационных комплексов, сформировавшихся в результате реакции замещения, практически идентичен составу аналогичных соединений, полученных путём прямого взаимодействия солей Cu(II) с 3MTrT в присутствии тиоцианата аммония. Это подтверждает стабильность химического состава новых комплексов, независимо от выбранного метода синтеза.

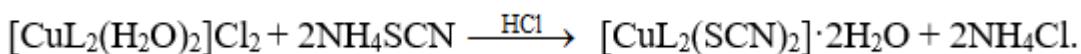
Синтез $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I). Условия синтеза: в растворе HCl (20 мл, 0.1 моль/л) растворяли $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (0.84 г, 0.0074 моль). Затем добавляли тиоцианата аммония NH_4SCN (1.26 г, 0.0093 моль), малыми порциями, с перемешиванием. Предварительно тиоцианат аммония растворяли в HCl (10 мл, 0.1 моль/л). Полученная реакционная смесь имела мольное соотношение Cu:L = 1:2.

После перемешивания реакционной смеси выпадал осадок (жёлто-синий). Для максимального осаждения выдерживали раствор с осадком в течение 1 часа при 293 – 296 K. Далее отфильтровывали осадок от раствора, промывали последовательно: H_2O (30 мл), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (50 мл), эфир (35 мл). Осадок высушивали до установления постоянной массы (над KOH, в вакуумном эксикаторе). Выход целевого соединения 69%. Осадок, который представлен синтезированным соединением $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеет хорошую растворимость в минеральных кислотах, DMSO и DMF, не растворяется в H_2O и органических неполярных растворителях (гексане, толуоле, диэтиловом эфире, дихлорметане и др.).

Найдено, %: Cu – 14.03; S – 28.05; N – 24.98; C – 21.02; H_2O – 7.05.

Вычислено, %: Cu – 13.97; S – 27.94; N – 24.58; C – 20.96; H_2O – 7.86.

Результаты проведённых исследований позволили образование нового соединения $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представить в виде следующей реакции:



Исследования показали, что прямое взаимодействие тиоцианата аммония, неорганических кислот и ранее синтезированных соединений Cu(II) с 3MTrT не вызывает замещение триазольного лиганда тиоцианат-, сульфат- и нитрат-ионами

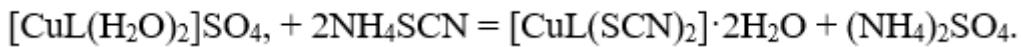
и не зависит от длительности взаимодействия и концентрации реагентов. Присутствие молекул 3MTrT во внутренней координационной сфере данных комплексов объясняется высокой прочностью связи между центральным Си-ионом (II) и данным лигандом. Это способствует формированию устойчивых хелатных металлокомплексов. Кроме того, выяснено, что лиганда, такие как нитрат-, сульфат-, тиоцианат-, перхлорат- и карбоксилатные группы, способны вытеснять только галогенидные ионы и молекулы воды из внутренней координационной сферы соединений Cu(II), без нарушения целостности триазольного лиганда.

Синтез $[\text{CuL}(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II). Условия синтеза: в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (20 мл) растворяли тиоцианат аммония NH_4SCN (1.69 г, 0,0063 моль). Затем добавляли $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ (1.29 г, 0,0062 моль). Предварительно $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ растворяли в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (15 мл). После перемешивания реакционной смеси (в течение 30-60 мин) выпадал осадок (жёлто-синий). Для максимального осаждения выдерживали раствор с осадком в течение 1 часа при $293 - 296\text{ K}$. Далее отфильтровывали осадок от раствора, промывали последовательно: H_2O (30 мл), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (50 мл), эфир (35 мл). Осадок высушивали до установления постоянной массы (над KOH , в вакуумном экскаторе). Выход целевого соединения 63,2%. Осадок, который представлен синтезированным соединением $[\text{CuL}(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, имеет хорошую растворимость в минеральных кислотах, DMSO и DMF, не растворяется в H_2O и органических растворителях.

Найдено, %: Cu – 18,95; S – 28,07; N – 20,60; C – 18,08; H_2O – 10,98.

Вычислено, %: Cu – 18,60; S – 27,90; N – 20,34; C – 17,44; H_2O – 10,46.

На основании данных физико-химического анализа процесс образования координационного соединения можно представить следующим образом:



Сульфат-анион, благодаря наличию нескольких донорных атомов кислорода, может функционировать как монодентатный или бидентатный лиганд в процессах образования комплексов с ионами металлов. Реакция серной кислоты с координационными соединениями Cu(II), содержащими галогенидные ионы, молекулы воды или другие кислотные лиганда, приводит к их замещению сульфат-

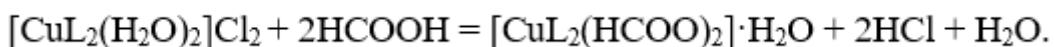
лигандами. Данный процесс облегчается слабостью ионных или ковалентных связей между исходными лигандами и центральным ионом меди (II), в то время как вновь образующиеся координационные связи с сульфат-анионом отличаются высокой стабильностью. В ходе исследования установлено, что в результате реакции координационных комплексов с азотной и серной кислотами замещению подвергаются исключительно галогенидные ионы и молекулы воды, уступая место кислотным остаткам. При этом ЗМтгТ, благодаря наличию множества донорных атомов, формирует стабильные хелатные металлоциклы с Cu-ионом (II). Высокая прочность этих координационных связей обеспечивает устойчивость триазолтиольного лиганда, не позволяя ни одному из ацидолигандов вытеснить его из внутренней координационной сферы комплекса.

Синтез $[\text{CuL}_2(\text{HCOO})_2]$ (III). Условия синтеза: соединение $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (1.56 г, 0,0062 моль) растворяли в НСООН (метановой кислоте). Полученная реакционная смесь имела мольное соотношение $\text{Cu}:L = 1:2$. После перемешивания реакционной смеси выпадал осадок (зелёный). Для максимального осаждения выдерживали раствор с осадком в течение 1 часа при $293 - 296\text{ K}$. Далее отфильтровывали осадок от раствора, промывали последовательно: H_2O (20 мл), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (10 мл), эфир (15 мл). Осадок высушивали до установления постоянной массы (над KOH , в вакуумном экскаторе). Выход целевого соединения 58%. Осадок, который представлен синтезированным соединением $[\text{CuL}_2(\text{HCOO})_2]$, имеет хорошую растворимость в минеральных кислотах, DMSO и DMF, не растворяется в H_2O и органических растворителях.

Найдено, %: Cu – 21.15; S – 21.65; N – 14.02; C – 12.09; H_2O – 11.85.

Вычислено, %: Cu - 20.83; S - 20.51; N – 13.46; C – 11.54; H_2O – 11.54.

Результаты элементного анализа и ИК-спектроскопических исследований позволили представить образование нового соединения - $[\text{CuL}_2(\text{HCOO})_2]$ в виде химреакции:



Синтез $[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (IV). Условия синтеза: соединение $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ (1.56 г, 0,00624 моль) растворяли в уксусной кислоте

(CH_3COOH) (20 мл). Полученная реакционная смесь имела мольное соотношение $Cu:L = 1:2$. После перемешивания реакционной смеси выпадал осадок (белый). Для максимального осаждения выдерживали раствор с осадком в течение 1 часа при $293 - 296 K$. Далее отфильтровывали осадок от раствора, промывали последовательно: H_2O (20 мл), C_2H_5OH (10 мл), эфир (10 мл). Осадок высушивали до установления постоянной массы (над KOH , в вакуумном эксикаторе). Выход целевого соединения 59%. Осадок, который представлен синтезированным соединением $[CuL_2(CH_3COO)_2]$, имеет хорошую растворимость в минеральных кислотах, DMSO и DMF, не растворяется в H_2O и органических неполярных растворителях (бензоле, толуоле, этиловом спирте, ацетоне).

Найдено, %: Cu – 16.05; S – 15.95; N – 20.86; C – 29.71.

Вычислено, %: Cu – 15.60; S – 15.60; N – 20.48; C – 29.26.

На основании данных ИК-исследований и элементного анализа синтез нового соединения $[CuL_2(CH_3COO)_2]$ можно представить в виде следующей реакции:



На основе проведённого исследования процессов замещения координированных лигандов в комплексах меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом удалось не только определить их реакционную способность и лабильность, но и разработать методы целенаправленного синтеза новых координационных соединений с заданными уникальными свойствами. Благодаря замещению внутрисферных ацидологандов и молекул воды различными органическими и неорганическими лигандами стало возможным контролируемое изменение структуры и характеристик получаемых комплексов.

ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Обсуждение результатов полученных в диссертационную работу

Диссертация посвящена технология переработки медьсодержащих руд месторождения Тарор и комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом. В настоящее время наблюдается сокращение легкообогатимых золото-медьсодержащих руд, в то время как в месторождениях страны выявляются достаточные количества труднообогатимых окисленных и смешанных руд, которые можно эффективно перерабатывать. Исследования руд Тарорского месторождения показывают, что значительное разнообразие рудных и нерудных минералов, а также очень мелкая вкраплённость железа, мышьяка, сульфидов меди, их плотное срастание и наличие золота, покрытого оксидной плёнкой, создают особые условия для извлечения ценных компонентов. Руды Тарорского месторождения характеризуется карбонатными породами с различной степенью орудененности, от тонких рассеянных вкраплений в карбонатных массах до значительных сульфидных образований.

Меди из руды и концентратов извлекают гидрометаллургическим способом представляющий собой сложный процесс. Поэтому проблема добычи, переработки и использования местного медьсодержащего сырья с применением различных методов. Поэтому актуальной остается проблема освоения, переработки и рационального использования местного сырья, содержащего медь, с применением различных методов, включая изучение механизмов комплексообразования различных металлов с органическими лигандами в условиях Республики Таджикистан.

Научных литературах демонстрирует процессы формирования комплексов Cu(II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в кислотной среде практически не подвергались детальному анализу исследования. Отсутствует информация о закономерностях изменения прочности данных соединений, а также о значениях их термодинамических параметров в зависимости от состава растворителей и влияния кислотной среды.

При исследовании физико-химические основы процессов азотнокислотно-

го выщелачивания сульфидного флотоконцентрата и анализе кинетических данных были установлены вероятные механизмы, согласно которым протекает процесс азотнокислотного разложения сульфидного флотоконцентрата, также разработана схематическая технология по переработке указанных объектов с целью получения меди. Разработана математическая моделирования процесса азотнокислотного выщелачивания, которая позволяет контролировать и прогнозировать технологические параметры на любых заданных этапах временных интервалов.

Процесс комплексообразования и синтез механизма формирования координационных соединений меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в хлороводородной кислоте 4.0–6.0 моль/л. Для детального изучения использовались методы потенциометрического титрования на основанный 3-метил-1,2,4-триазолтиола и окисленной форме при температурах от 273–338 К. Влияния ряда факторов температурных условий, концентрации HCl, природы органических лигандов, свойств центрального иона на состав и коэффициенты стабильности образовавшихся комплексов Cu(II) с различными ацидологандными системами. Параметры термодинамические (ΔH , ΔS и ΔG) процессов комплексообразования Cu(II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом методом температурных коэффициентов, определены основные тенденции их изменения и влияние внешних условий на термодинамическую стабильность соединений.

Впервые разработаны и усовершенствованы методики синтеза, позволившие выделить в твёрдом состоянии 12 новых координационных комплексов Cu(II) с 3MTrT. Химический состав полученных соединений был идентифицирован методами рентгенофазового и элементного анализа, а их физико-химические характеристики изучены с применением разнообразных независимых инструментальных подходов. Установлено, что в кислых и нейтральных растворах, в зависимости от пропорций исходных веществ и условий синтеза, молекула 3-метил-1,2,4-триазолтиола (3MTrT) способна связываться с Cu-ионом (II) либо через атом серы в монокоординационном режиме, либо через донорные атомы серы тиольной группы, формируя бидентатную координацию.

4.2. Рентгенофазовый анализ синтезированных координационных соединений

Также в целом для подтверждения данных элементного анализа, установления химического состава и тип кристаллической решётки, помимо применения различных физико-химических методов исследования, нами был проведён рентгенофазовый анализ (РФА) ряда координационных соединений меди (II) с 3МTrT. Этот подход позволил детально охарактеризовать фазовый состав и кристаллическую структуру полученных комплексов.

Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра марки «PHILIPS-PW 1700», работающего на Cu K_α -излучении с Ni-фильтром. Для регистрации данных применялся сцинтилляционный детектор, обеспечивающий высокую чувствительность измерений. Шаг сканирования был установлен на уровне $0,015^\circ$, а диапазон измерений угла 2θ охватывал значения от 5 до 30° . Эксперименты выполнялись при стандартной комнатной температуре. Для обеспечения надёжности и точности результатов применялся порошок кремния, выступавший в роли внешнего стандарта, с параметром решётки $a = 5,4309 \text{ \AA}$.

В ходе анализа удалось идентифицировать рентгенограммы следующих веществ: 3-метил-1,2,4-триазолтиол ($(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S})$), пентагидрат сульфата меди (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), а также координационные комплексы с составами $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$.

Рентгенографический анализ координационных комплексов выявил множество чётко выраженных рефлексов, свидетельствующих о высокой степени кристалличности данных соединений. Интенсивность дифракционных линий оценивалась по 100-балльной шкале, а интерпретация рентгенограмм проводилась с использованием метода Стипл-Липсона [87, 117, 118]. Параметры элементарных ячеек для исследованных комплексов были определены с точностью до $\pm 0,02 \text{ \AA}$. Полученные данные об идентификации рентгенограмм соединений Cu(II) систематизированы и представлены на рисунках 28-30 и в таблице 21.

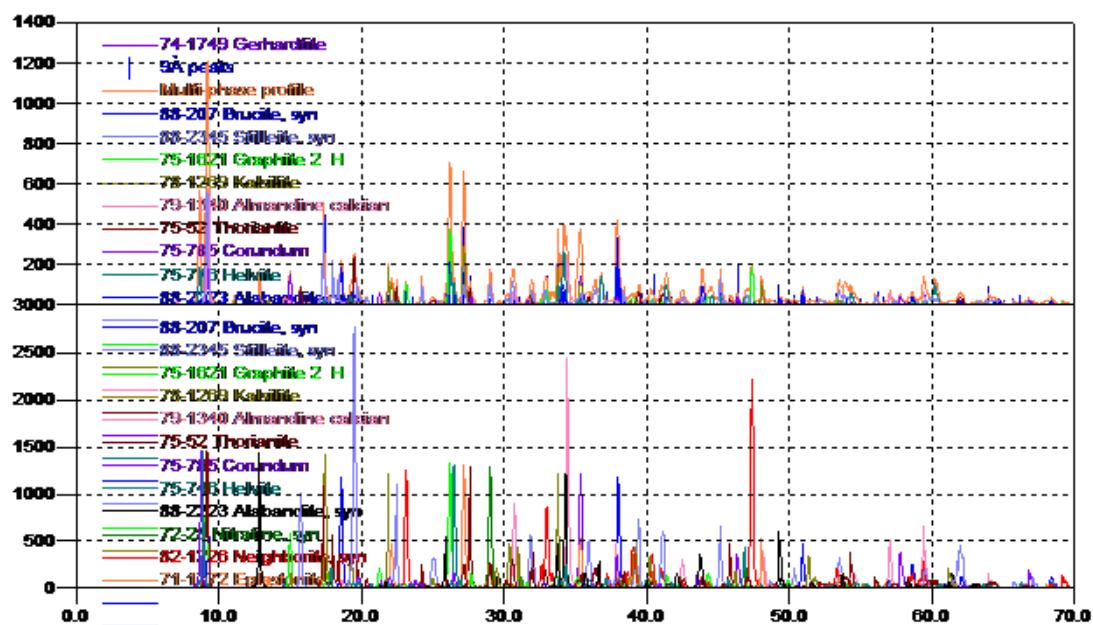


Рисунок 28. – Рентгенограмма соединения $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$

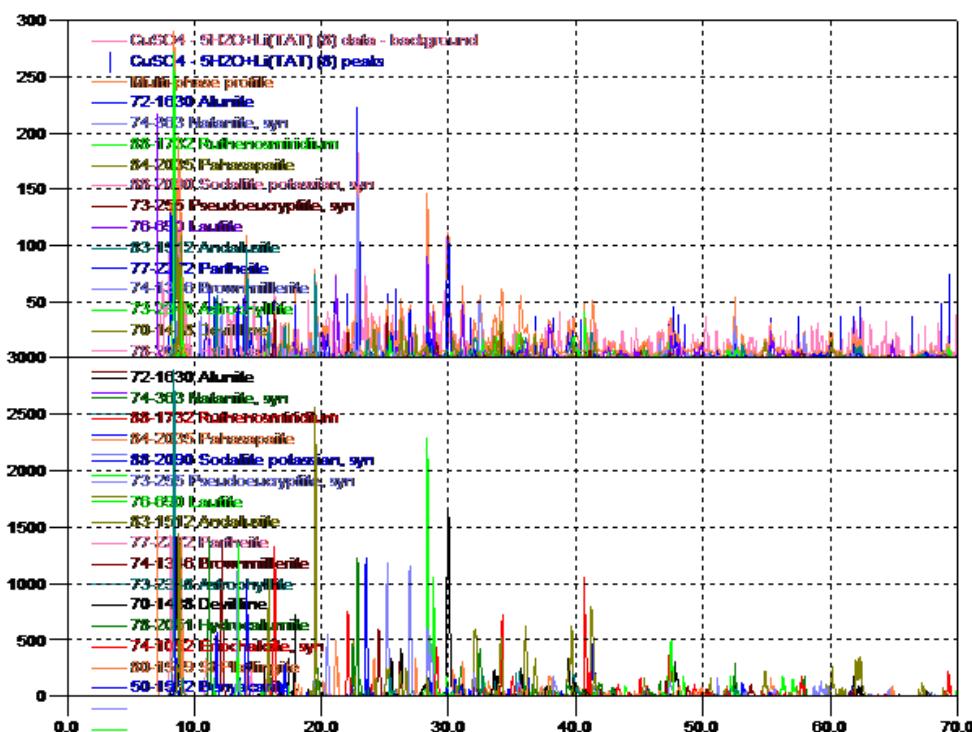


Рисунок 29. - Рентгенограмма соединения $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$.

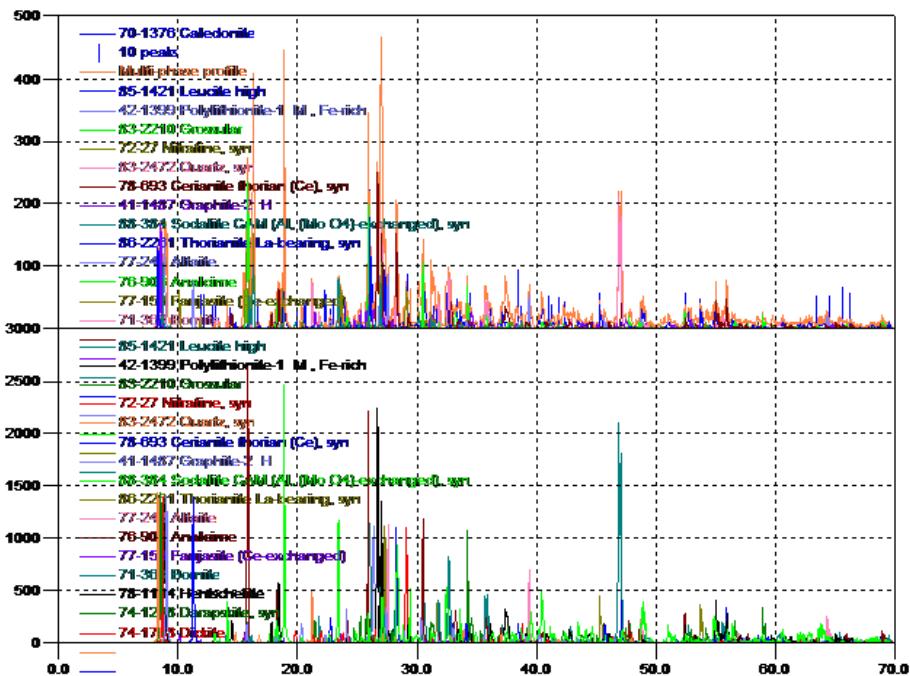


Рисунок 30. - Рентгенограмма соединения $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$.

Таблица 21. - Идентификация рентгенограммы синтезированного соединения $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$

№п/п 2θ	d/n, Å	$\text{Sin}^2\theta_{\Theta}$	I
9.1059	9.703697	0.4110	53.10
11.1000	7.964482	0.7493	10.80
12.9200	6.846351	0.7493	16.38
13.6056	6.502858	0.8447	14.39
11.9400	7.405988	0.7493	9.41
12.9200	6.846351	0.7493	16.38
13.6056	6.502858	0.8447	14.39
14.7945	5.982832	0.8838	13.18
17.4197	5.086677	0.2966	100.00
17.8245	4.972075	1.0743	10.22
18.6367	4.757174	1.0978	33.16
19.4732	4.554673	1.1222	22.36

Продолжение таблицы 21

20.1992	4.392560	0.7289	11.35
20.8997	4.246886	0.1114	9.44
21.8650	4.061530	0.4524	11.91
21.9629	4.043653	0.4532	12.98
23.1212	3.843632	0.4207	22.75
23.5994	3.766823	0.1189	9.00
26.1812	3.400917	0.2245	85.28
26.6018	3.348095	0.2236	13.09
27.2761	3.266842	0.2221	82.43
27.6244	3.226432	0.6509	27.27
29.0553	3.070714	0.6645	10.68
30.7599	2.904321	0.1840	12.82
31.1390	2.869823	0.2158	16.01
31.3425	2.851650	0.2159	13.71
33.1750	2.698197	0.2148	33.02
33.8371	2.646898	0.1972	70.56
34.4960	2.597835	0.5161	18.34
35.4414	2.530673	0.5224	10.35
35.6401	2.517017	0.5237	23.37
35.7644	2.508560	0.5245	12.53
36.7600	2.442868	0.1709	11.99
36.9600	2.430107	0.1709	9.89
37.3000	2.408733	0.1709	18.41
37.9400	2.369559	0.1709	11.07
38.0800	2.361169	0.1709	67.46
38.6368	2.328416	1.4403	9.73
39.8902	2.258091	1.4652	14.67
39.5962	2.274179	1.4593	12.47
40.5789	2.221347	0.2792	34.62

Продолжение таблицы 21

40.9462	2.202262	1.1651	9.21
41.8417	2.157175	1.1776	10.79
42.4822	2.126121	1.1866	12.08
43.7298	2.068312	1.6230	13.23
44.1698	2.048727	1.6319	12.89
45.1418	2.006844	0.3694	16.40
46.5975	1.947486	0.1625	39.79
47.1809	1.924757	0.3326	21.70
48.1178	1.889443	0.3355	25.79
49.1093	1.853590	0.3386	11.10
49.3798	1.844069	0.1206	17.92
51.4204	1.775577	0.1578	11.93
51.4204	1.775577	0.1578	11.93
51.9219	1.759601	0.1585	12.27
53.1585	1.721545	0.1604	9.19
53.4199	1.713735	0.1608	13.79
54.0768	1.694459	0.5332	9.64
54.3203	1.687437	0.1680	9.40
55.4940	1.654494	0.4052	9.04
55.6624	1.649887	0.4058	10.77
56.2800	1.633237	0.4081	20.57
58.6598	1.572520	2.0000	11.76
59.3597	1.555641	0.2957	10.16
59.6583	1.548565	0.1447	11.57
60.4802	1.529472	0.1428	12.78
61.9593	1.496463	0.3615	12.47
63.9608	1.454376	0.1962	13.96
64.8201	1.437156	0.0656	9.72
65.2204	1.429301	0.1880	9.99

Таблица 22 представляет собой сводку ключевых характеристик, включая данные о параметрах элементарных ячеек, число формульных единиц, а также дополнительные структурные особенности кристаллической решётки координационных комплексов Cu(II) с участием 3MTrT.

Таблица 22. - Кристаллографические параметры и структурные особенности изученных координационных комплексов

Соединение	Молекул. масса, г	Параметры кристалл. Решётки			Сингония
		a, Å	b, Å	c, Å	
CuC ₆ H ₁₄ N ₈ S ₂ O ₈	454	15,758	10,937	9,687	Триклиническая Пр. гр: C 2/c: Z=4
CuC ₆ H ₁₄ N ₆ S ₃ O ₆	426	15.847	12.901	7.815	
CuC ₆ H ₁₄ N ₆ S ₂ O ₂ Cl ₂	401	13,180	11.225	9.248	

4.3. ИК-спектроскопические исследования координационных соединений меди (II)

Анализ инфракрасных спектров позволил выявить механизм взаимодействия 3-метил-1,2,4-триазолтиола с Cu-ионом (II) и определить ключевую роль донорных атомов 3MTrT в формировании координационных структур. В ходе исследования проведено сопоставление спектральных характеристик свободной молекулы 3MTrT и полученных комплексов, представленных следующими соединениями: [CuL₂(H₂O)₂](NO₃)₂; [CuL₂(H₂O)₂]SO₄; [CuL₂(H₂O)₂]Cl₂; [CuL₂(SCN)₂]·H₂O.

На рисунках 31-35 представлены ИК-спектры некоординированной молекулы 3-метил-1,2,4-триазолтиола и синтезированных 3-метил-1,2,4-триазолтиольных координационных соединений меди (II) составов: [CuL₂(H₂O)₂]SO₄; [CuL₂(H₂O)₂]Cl₂; [CuL₂(H₂O)₂](NO₃)₂; [CuL₂(SCN)₂]·H₂O.

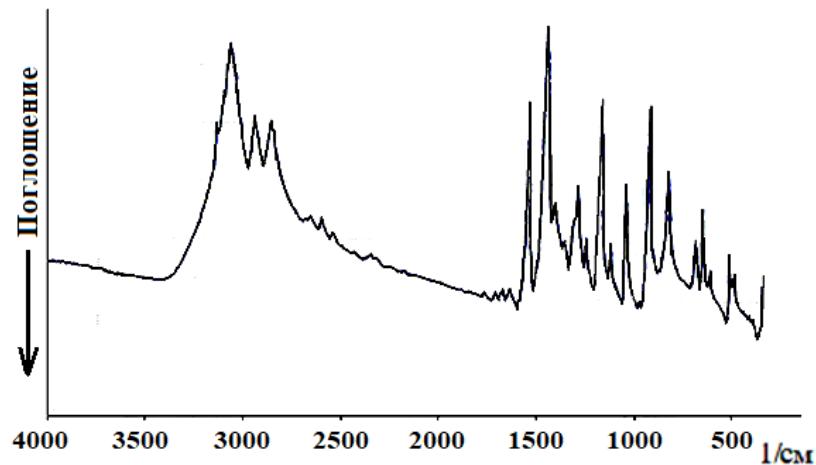


Рисунок 31. - ИК-спектр молекулы 3-метил-1,2,4-триазолтиола (3MTrT)

На основе анализа инфракрасных спектров (ИК) указанных соединений установлено наличие характерных полос поглощения в диапазонах 490–617, 659–767, 802–952, 1068–1174, 1217–1388, 1425–1550, 1635–1765, 2155, 2295–2938 и 3050–3192 см^{-1} для свободного лиганда. Особое внимание привлекают полосы при 617 и 802 см^{-1} , а также дуплет умеренной интенсивности в районе 659 см^{-1} , что свидетельствует о наличии 3MTrT в твёрдой фазе в двух таутомерных конфигурациях – это тионная конфигурация и сульфгидрильная. Эти выводы подтверждаются данными литературы [85, 119]. На основании данных исследований [80, 82, 120–122], частота 767 см^{-1} может быть связана с тионной группой и её валентными колебаниями. Учитывая, что синтез координационных соединений меди (II) происходил в кислой среде, становится очевидным, что форма 3MTrT в составе этих соединений определяется составом среды и условиями проведения эксперимента, влияя на их координационные свойства и структуру.

В инфракрасном спектре 3MTrT в диапазоне 1400–1200 см^{-1} наблюдаются полосы различной интенсивности. К среднеинтенсивным относятся полосы на 1388 см^{-1} и 1217 см^{-1} , к слабым – на 1323 см^{-1} , а высокоинтенсивными являются полосы на 1265 см^{-1} и 1365 см^{-1} . Согласно данным литературы [121, 122], эти полосы связаны со смещёнными колебаниями, включающими $\nu(\text{C}-\text{H})+(\text{N}-\text{N})+(\text{N}=\text{N})+(\text{CH})$.

В ИК-спектре соединения $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (рисунок 32) помимо характерных полос координированной молекулы 3MTrT, в диапазоне 1217–1384 см^{-1} чётко проявляются полосы, соответствующие вибрациям внешнесферных нитратных ионов. Эти особенности спектра подтверждают присутствие внешнесферных ионов, влияющих на структуру и свойства соединения.

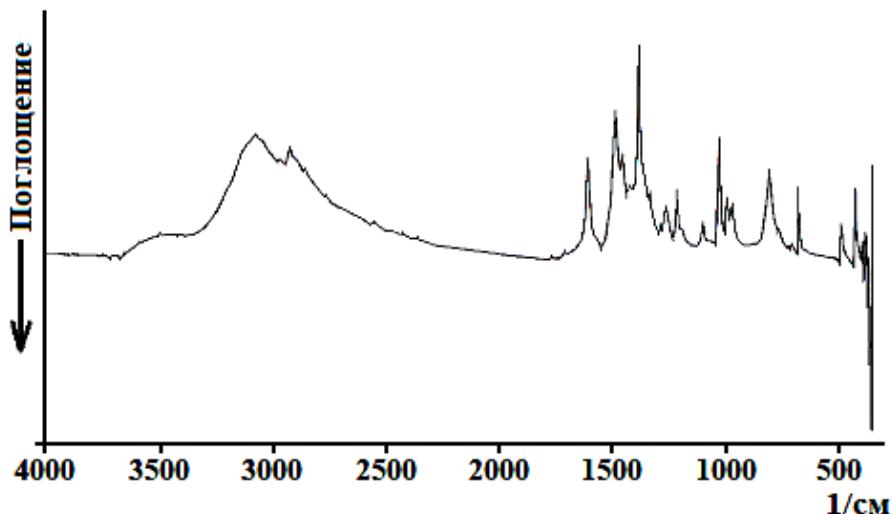


Рисунок 32. - ИК-спектр соединения $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$

В инфракрасном спектре для 3-метил-1,2,4-триазолтиола в диапазоне 3100–3000 см^{-1} регистрируются две полосы, интенсивность которых различна. В спектрах всех изученных координационных соединений также присутствуют две полосы: низкоинтенсивная полоса - при 3045 см^{-1} , среднеинтенсивная - при 3070 см^{-1} . Эти две полосы соответствуют валентным колебаниям группы $\nu(\text{N}-\text{H})$, что подтверждается литературными данными [121–123]. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что N-H-группа в молекуле 3MTrT не участвует в координации с Cu-ионом (II). Помимо этого, в инфракрасном спектре 3MTrT также выявлена полоса при 2155 см^{-1} , обладающая очень слабой интенсивностью и расположенная в диапазоне 2200–1600 см^{-1} . В инфракрасном спектре в интервале 1600–1400 см^{-1} регистрируются две полосы различной интенсивности: слабоинтенсивная при 1421 см^{-1} и среднеинтенсивная - при 1487 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям C=N-группы, как подтверждают литературные источники [123]. Дополнительно, в диапазоне 2200–1800 см^{-1} зафиксирована слабоинтенсив-

ная полоса при 2090 см^{-1} . В спектре комплексного соединения Cu(II) с 3MTrT, в отличие от спектра свободного 3MTrT, валентные колебания C=N-группы регистрируются при 1445 см^{-1} . При этом наблюдается их расщепление и смещение в область более высоких частот, достигая 1458 см^{-1} . Эти спектральные изменения свидетельствуют о взаимодействии атома азота гетероциклического фрагмента с Си-ионом (II) при координации, подтверждая его ключевую роль в формировании комплекса.

В инфракрасном спектре комплекса, по сравнению со спектром свободного лиганда, выявляется выраженная полоса при 1384 см^{-1} . Вероятно, это связано с наложением полос, присутствующих в спектре лиганда на 1388 см^{-1} и 1365 см^{-1} , при этом последняя смещается в область более высоких частот. Данное изменение указывает на участие атома азота гетероциклической структуры в координации с Си-ионом (II). При этом остальные полосы, характерные для спектра 3-MTrT и регистрируемые в диапазоне $1400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, остаются практически неизменными, что подчёркивает специфический характер взаимодействия C=N-группы с металлическим центром.

Как видно из рисунка 32, ИК-спектры комплексного соединения $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ по своим характеристикам — количеству полос, их частоте и области проявления — практически не отличаются от спектра свободного 3-метил-1,2,4-триазолтиола (3MTrT). Спектроскопический анализ подтверждает, что координация лиганда с Си-ионом (II) осуществляется через атом азота, предположительно расположенный в положении 4 триазольного кольца, что подчёркивает его ключевую роль в формировании комплекса.

Инфракрасный спектр свободного 3MTrT показал три полосы при 1550 , 1445 и 1425 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{N}-\text{N})$ и $\nu(\text{C}-\text{N})$. В спектре комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ эти полосы смещаются в область более высоких частот: до 1554 , 1485 и 1404 см^{-1} , что представляет собой смещение на $4\text{--}40\text{ см}^{-1}$. При этом они проявляются со средней интенсивностью (рисунок 33). Подобные изменения спектра указывают на взаимодействие лиганда с ионом меди (II), подтверждая его участие в образовании комплекса.

Спектральный анализ 3MTrT и его хлоридных и сульфатных комплексов Cu(II) наглядно подтверждает монодентатный способ координации лиганда. Установлено, что координация осуществляется через атом серы, входящий в состав тионной группы, что демонстрирует ключевую роль серы в процессе взаимодействия лиганда с ионом меди (II) и в формировании структуры данных соединений.

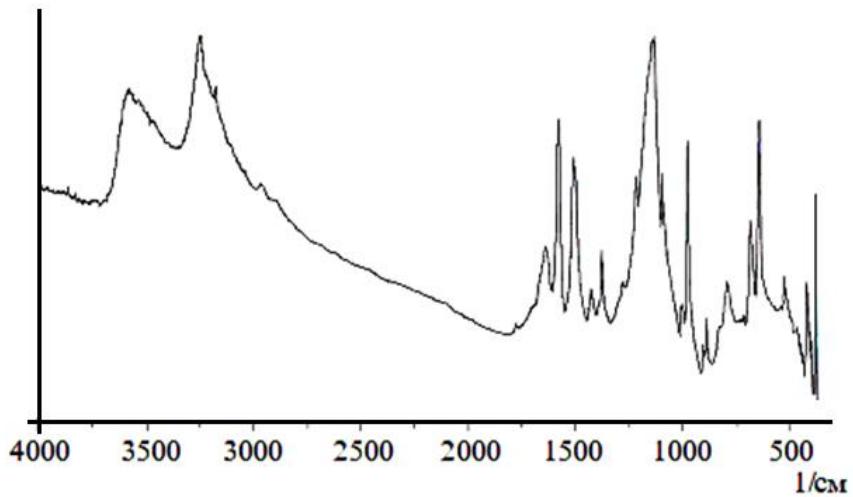


Рисунок 33. - ИК-спектр соединения $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$

Сравнительный анализ ИК-спектра комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, представленного на рисунке 34, и спектра исходного 3-MTrT выявило наличие дополнительных полос средней интенсивности, отсутствующих у свободного лиганда. Эти спектральные изменения указывают на структурные модификации, вызванные процессом координации, подчёркивая специфические взаимодействия между лигандом и Cu-ионом (II) в составе комплекса.

В инфракрасных спектрах координационных соединений полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{N}+\text{C}-\text{C})$ свободного лиганда, изначально расположенные при 1550 и 1425 cm^{-1} . В комплексах эти полосы сдвигаются в более высокочастотную область и фиксируются на 1431 и 1406 cm^{-1} , проявляясь с умеренной интенсивностью. Данные изменения спектральных характеристик служат убедительным доказательством участия указанных функциональных групп лиганда в процессе координации с Cu-ионом (II). При этом полосы, относящиеся к валентно-деформационным колебаниям азольного кольца,

остаются практически неизменными, что свидетельствует об отсутствии прямого участия азольного кольца в процессе координации.

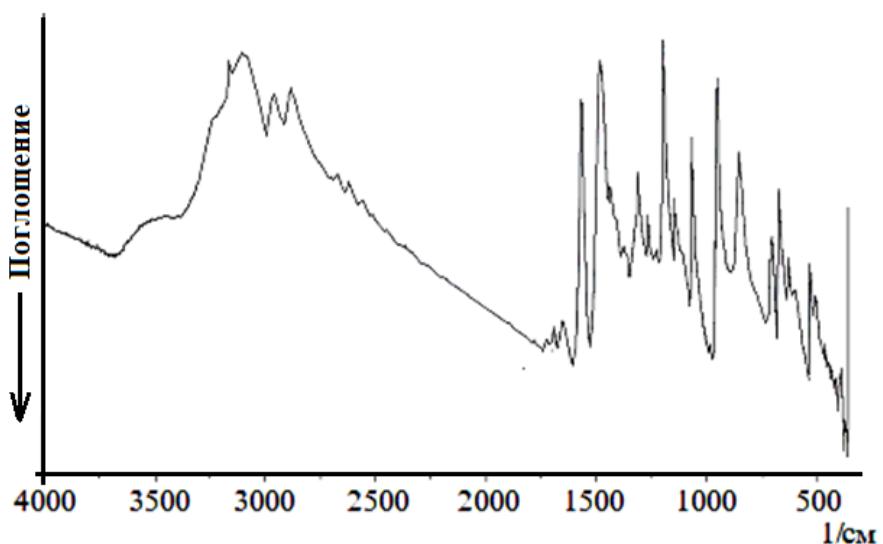


Рисунок 34. - ИК-спектр соединения $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$

В инфракрасных спектрах зарегистрированы среднеинтенсивные полосы в диапазоне $1647\text{--}1691\text{ см}^{-1}$, которые, согласно литературным данным [123], связаны с деформационными колебаниями молекул воды и валентными колебаниями $\nu(\text{C}=\text{N})$ в молекуле 3MTrT. В спектре комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ наблюдаются выраженные полосы поглощения в области $2241\text{--}2951\text{ см}^{-1}$, интерпретируемые как валентные колебания $\nu(\text{NH})$ молекулы 3MTrT и $\nu(\text{OH})$ координированных молекул воды. Дополнительно, в интервале $3400\text{--}3080\text{ см}^{-1}$ фиксируются полосы, которые соответствуют валентным колебаниям $\nu(\text{NH})$ той же молекулы 3MTrT, что подчёркивает её специфическое взаимодействие в составе координационного комплекса. Сравнение инфракрасных спектров 3MTrT и его координационного соединения $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ показывает сохранение ключевых полос поглощения в интервалах $848\text{--}945\text{ см}^{-1}$, $1060\text{--}1188\text{ см}^{-1}$, $1224\text{--}1375\text{ см}^{-1}$ и $1406\text{--}1560\text{ см}^{-1}$. Эти спектральные особенности соответствуют валентным колебаниям $\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{S})$, а также валентно-деформационным колебаниям триазольного кольца в молекуле лиганда. Имеются также полосы поглощения в диапазоне $800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, являющиеся среднеинтенсивными с максимумами при 848 и 1060 см^{-1} . Изменения этих спектральных характеристик указывают на вовлечение атома се-

ры сульфидрильной группы в процесс координации с Cu-ионом (II). Этот факт подчёркивает важность серосодержащих функциональных групп в формировании устойчивых координационных связей.

Инфракрасный спектр комплекса $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рисунок 34) проявил характеристические полосы поглощения в интервалах 1224, 1259, 1303 и 1375 см^{-1} , которые можно связать со смешанными колебаниями $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{N}-\text{N})$ триазольного кольца молекулы 3MTrT, согласно литературным данным [82, 119]. Наблюдаемые спектральные характеристики подтверждают значительное взаимодействие в системе связи лиганда. Кроме того, для данного комплекса $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ характерны полосы поглощения в диапазоне 1406, 1431, 1465 и 1473 см^{-1} , которые характеризуют наличие валентных колебаний $\nu(\text{CN} + \text{CC})$ -группы. При этом спектр свободного лиганда демонстрирует аналогичные полосы при 1560 см^{-1} , что свидетельствует о структурных изменениях, вызванных координацией лиганда к центральному иону. Дополнительным доказательством координации служат малоинтенсивные полосы поглощения в диапазоне 2241–2951 см^{-1} . Эти полосы, согласно данным источников [119, 123], ассоциируются с валентными колебаниями сульфидрильной группы $\nu(\text{SH})$, что подчёркивает роль функциональных групп серы в стабилизации структуры координационного соединения.

ИК-спектроскопия соединения $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рисунок 35), синтезированного в кислой среде при мольном соотношении $\text{Cu:L:SCN} = 1:2:2$, демонстрирует сложный спектральный характер. Исследование выявило характерные полосы поглощения, свидетельствующие о присутствии ключевых структурных элементов. В частности, полоса поглощения при 810 см^{-1} была интерпретирована как валентные колебания $\nu(\text{C=S})$, характерные для молекул 3MTrT. Дополнительно, полоса при 2090 см^{-1} , связанная с $\nu(\text{SCN})$ -колебаниями, свидетельствует о присутствии тиоцианат-ионов (SCN^-) в комплексе. Спектральные характеристики подтверждают формирование взаимодействий между молекулами 3MTrT, тиоцианат-ионами и центральным атомом Cu(II).

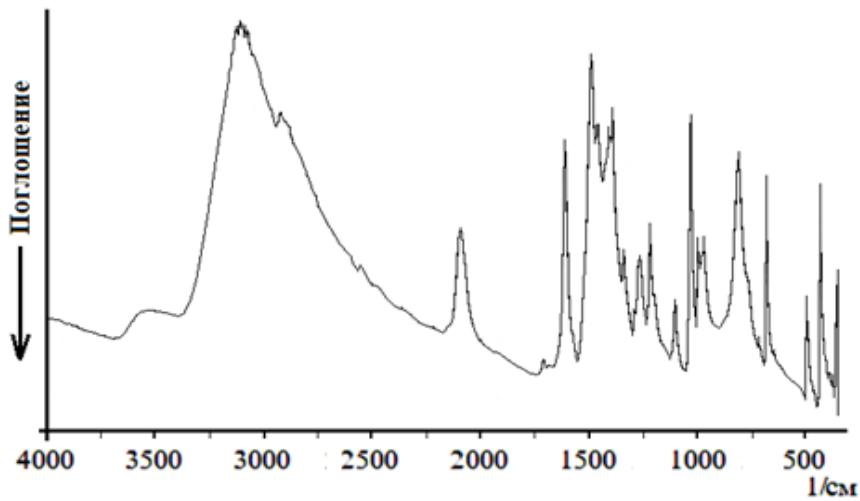


Рисунок 35. - ИК-спектр соединения $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Проведённое исследование показало, что в тиоцианатном комплексе $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ молекула 3МTrT координируется с центральным Cu-ионом через атом серы, принадлежащий сульфгидрильной группе. Тиоцианат-ионы (SCN^-), в свою очередь, координируются через атом азота, что подтверждается появлением новой полосы поглощения в инфракрасном спектре при 500 см^{-1} . Эта полоса соответствует колебаниям, связанным с формированием связи (C-N), что указывает на характер взаимодействия тиоцианат-ионов в структуре данного комплекса [124, 125].

В инфракрасных спектрах различных соединений полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям $\nu_{\text{S}}(\text{NH}_2)$ и $\nu_{\text{S}}(\text{H}_2\text{O})$, регистрируются в диапазоне $2804, 2922, 3095, 3149$ и 3200 см^{-1} , располагаясь вблизи друг друга. Это создаёт значительные сложности при их точной идентификации, особенно в спектрах координационных соединений 3МTrT, содержащих координированные молекулы H_2O . Такие трудности интерпретации связаны с перекрытием полос поглощения, отвечающих за $\nu_{\text{S}}(\text{NH}_2)$, колебаниями, ассоциированными с гидроксильными группами кристаллизационной и координационной H_2O . В случае одно- и двухзамещённых комплексов такое наложение спектральных характеристик усложняет выделение и точное определение полос аминогруппы, требуя применения дополнительных методов анализа или углублённого изучения спектральных данных.

В таблице 23 представлены диапазоны частот характерных полос поглощения, наблюдаемых в инфракрасных спектрах свободного лиганда и синтезированных координационных 3-метил-1,2,4-триазолтиольных соединений меди (II). Эти спектральные данные позволяют выявить особенности взаимодействия лиганда с центральным атомом меди, включая изменения в областях поглощения, соответствующих ключевым функциональным группам.

Таким образом, инфракрасные спектроскопические исследования исходного лиганда и его координационных соединений позволили установить природу взаимодействия 3-метил-1,2,4-триазолтиола с Cu-ионом (II). Проведённый анализ показал, что способ координации лиганда зависит от состава реакционной среды, соотношения исходных реагентов и условий синтеза, определяя характер образующихся комплексов. Было выявлено, что молекулы 3-метил-1,2,4-триазолтиола могут образовывать координационные связи с центральным атомом меди посредством различных механизмов: в виде монодентатного взаимодействия, при котором координация осуществляется через один донорный атом; в бидентатной форме, где задействованы два донорных атома; либо через бидентатно-мостиковую конфигурацию, обеспечивающую дополнительную стабильность структуры комплекса.

Таблица 23. – Результаты изучения координационных соединений Cu (II) методом ИК-спектроскопии

Частоты (см ⁻¹)	L - лиганд 3-MTrT	[CuL ₂ (H ₂ O) ₂]SO ₄	[CuL ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	[CuL ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	[CuL ₂ (SCN) ₂]·2H ₂ O	Отнесение
400-600	428 (c)	490 (cp)	490 (сл)	400 (cp)	470 (c)	(Me-N)
	491(c)	617 (c)	510 (сл)	430 (cp)	490 (c)	
	555 (c)		597 (сл)	489 (cp)	500 (c)	
	598(c)					
600-800	636 (c)	659 (cp)	624 (cp)	678 (c)	670 (c)	(Me-S)
	679 (c)	767 (сл)	669 (c)	711 (сл)	720 (сл)	
	758 (cp)		702 (c)			
800-1000	840 (c)	802 (сл)	848 (c)	810 (cp)	808 (c)	v(CH ₃)
	974(сл)	952 (c)	945 (c)	974 (сл)	972 (cp)	
				995 (сл)	1000 (cp)	
1000-1200	1003 (c)	1068 (сл)	1060 (c)	1029 (c)	1029 (c)	v(C-N)
	1032 (c)	1116 (c)	1138 (cp)	1080 (сл)	1100 (cp)	
	1103 (сл)	1195 (сл)	1188 (c)	1103 (сл)	1197 (c)	
	1174 (сл)			1197 (сл)		
1200-1400	1217 (cp)	1257 (сл)	1224 (сл)	1217 (сл)	1283 (cp)	v(C-N)
	1265 (c)	1354 (cp)	1259 (сл)	1265 (сл)	1338 (сл)	
	1323 (cp)		1303 (cp)	1336 (сл)	1390 (c)	
	1365 (c)		1375 (сл)	1384 (c)		
	1388 (cp)					
1400-1600	1425 (сл)	1404 (сл)	1406 (сл)	1421 (сл)	1456 (cp)	v(CH ₃)+ v(C-N+ C-C) v(кольцо)
	1445 (c)	1485 (c)	1431 (сл)	1458 (сл)	1487 (c)	
	1550 (c)	1554 (c)	1465 (сл)	1487 (сл)		
			1473 (сл)			
			1560 (сл)			

Продолжение таблицы 23

1600-1800	1635 (сл) 1650 (сл) 1705 (сл) 1765 (сл)	1616 (ср)	1647 (сл) 1691 (сл)	1608 (ср) 1707 (сл)	1606 (с) 1700 (сл)	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ $\nu(\text{CN})$
1800-2200	2155 (сл)	1924 (сл) 1953 (сл) 2083 (сл) 2120 (сл)	1836 (сл) 1924 (сл) 1969 (сл) 1992 (сл) 2023 (сл) 2121 (сл) 2177 (сл)	2090 (сл)	1923 (сл) 2090 (сл) 2150 (сл)	$\nu(\text{C}=\text{N})$
2200-3000	2295 (сл) 2440 (сл) 2530 (сл) 2625 (ср) 2690 (сл) 2880 (с) 2938 (с)	2210 (сл) 2407 (сл) 2590 (сл) 2754 (сл) 2796 (сл) 2827 (сл) 2943 (сл)	2241 (сл) 2272 (сл) 2314 (сл) 2364 (сл) 2445 (сл) 2507 (сл) 2613 (сл) 2748 (сл) 2887 (сл) 2951 (сл)	2239 (сл) 2347 (сл) 2366 (сл) 2428 (сл) 2478 (сл) 2555 (сл) 2640 (сл) 2681 (сл) 2850 (сл) 2920 (сл) 2960 (сл) 2970 (сл)	2312 (сл) 2460 (сл) 2551 (сл) 2642 (сл) 2682 (сл) 2729 (сл) 2804 (сл) 2922 (сл)	(SH) $\nu(\text{CH})$ $\nu(\text{OH})$ $\nu(\text{C}=\text{S})$ $\nu(\text{NH}_2)$
3000-3400	3050 (с) 3135 (сл)	3051 (сл) 3113 (сл) 3161 (сл) 3192 (сл)	3080 (сл) 3155 (сл) 3400 (сл)	3045 (сл) 3070 (сл)	3095 (сл) 3149 (сл) 3200 (сл) 3330 (сл)	$\nu(\text{NH}_2)$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$ $\nu_{\text{S}}(\text{H}_2\text{O})$

ВЫВОДЫ

1. Были изучены физико-химические характеристики исходной руды и флотационного концентрата Тарорского месторождения. Исследования проводились с использованием методов дифференциального термического и рентгенофазового анализа. Определены закономерности стадийного разложения сульфидных минералов при азотокислотном выщелачивании [1-А, 7-А, 8-А, 13-А]:

2. Проведено флотационное обогащение медиистых золотых руд. Разработан и оптимизирован реагентный режим процесса флотации, с получением медного концентрата ($\text{Cu}=17,6\%$ при извлечении меди 41,6%). Определены закономерности стадийного разложения сульфидных минералов при азотокислотном выщелачивании. Рассчитаны термодинамические параметры процессов при азотокислотном разложении медиистых золотых концентратов [3-А, 7-А, 8-А, 13-А]:

3. Разработана и предложена усовершенствованная технологическая схема переработки флотационного концентрата медиистых золотых руд Тарорского месторождения. Рекомендуемая схема включает: дробление руды для предварительного уменьшения крупности исходного материала, что облегчает дальнейшие этапы обработки; измельчение – осуществляется до заданной степени тонкости; флотацию – основной процесс, позволяющий извлечь и концентрировать ценные металлы. Предложенная технология ориентирована на достижение высокой степени извлечения ценных компонентов с минимальными потерями [2-А, 7-А, 9-А, 10-А, 11-А, 12-А]:

4. Исследование комплексообразования $\text{Cu}(\text{II})$ впервые проведено методом потенциометрического титрования, используя редокс-активный лигандный электрод на основе 3-метил-1,2,4-триазолтиола и его окисленной формы. Эксперимент реализован в растворах HCl , определены последовательные стадии образования комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с данным лигандом и выявлены четыре различные координационные частицы. Рассчитаны термодинамические параметры и константы стабильности, характеризующие механизм комплексообразования исследуемых соединений [4-А, 5-А, 6-А, 14-А, 15-А, 16-А, 18-А, 19-А, 20-А, 21-А, 22-А,]:

5. Выявлены основные закономерности формирования новых координационных структур 3MTrT, определены оптимальные условия синтеза более 12 новых координационных комплексов на основе 3-метил-1,2,4-триазолтиола с Cu(II) [17-A, 21-A]:

6. Химический состав, структурные особенности и биологическая активность выделенных твёрдых координационных соединений установлены с применением современных аналитических методик, включая: элементный анализ, РФА, ИК-спектроскопию и потенциометрию [17-A, 22-A]:

Рекомендация по практическому использованию результатов.

1. Разработана технология переработки медно-золотых упорных концентратов. Найдены оптимальные условия вскрытия медсодержащих концентратов азотной кислотой. Рассчитаны математические модели процессов азотнокислотного выщелачивания и даны рекомендации по их использованию на стадии проектных работ месторождения Тарор.

2. Разработанные процессы комплексообразования и технологии синтеза новых координационных соединений, изучение их термической устойчивости, выбор растворителей не дополняют теоретические сведения по координационной химии меди. Однако созданные высококачественные электролиты, основанные на применяемых органических лигандах и их комплексах, обладают широким потенциалом для практического использования. Эти соединения могут найти применение в промышленности, народном хозяйстве, а также стать востребованными в научных исследованиях и технологических разработках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dementyev, V. E. Advances in gold ore processing / V. E. Dementyev, G. I. Voiloshnikov // Proceedings of XXIV International Mineral Processing Congress. - Beijing, China, 24-28 Sept. 2008. - Vol. 2. - P. 2765-2773.
2. Чигамбаев, Т. О. Технология обогащения Казахстанских медных руд: перспективы из прошлого опыта / Т. О. Чигамбаев, С. А. Юсупова, А. А. Уалиев // Вестник КазАТК. – 2021. - № 3 (118). - С. 78-85.
3. Хмельницкая, О. Д. Разработка технологии переработки золотомедных руд на примере месторождения «Тардан» / О. Д. Хмельницкая, В. М. Лодейщиков, З. А. Маринюк // Международное совещание «Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов» («Плаксинские чтения-2006» 2-8 окт., Красноярск). - Красноярск: ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ», ИХХТ СО РАН, 2006. - С. 66-68.
4. Khmenitskaya,O.D.results and development technology of gold-copper cyanidation / O. D. Khmenitskaya, G. I. Voiloshnikov, V. M. Lodeyshikov, Z. A. Marinyuk // Proceedings of «XXIV International Mineral Processing Congress». - Beijing, China, 24-28 sept. 2008. - Vol. 2. - P. 1704-1709.
5. Лодейщиков, В. В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. - В 2-х томах / В. В. Лодейщиков. - Иркутск: Изд-во «Иргиредмет», 1999. - Т. 1. - 342 с.; Т.2. - 452 с.
6. Innovations in Gold and Silver Recovery: Phase IY// Randol. - Colorado: Randol Intern. Ltd, 1992. - Vol. XV-XVII. - P. A.I-A.1940.
7. Залесев М. В. Разработка технических решений для повышения эффективности переработки высокомедистой золотосодержащей руды / М. В. Залесев, В. А. Григорьева, В. С. Трубилов, А. Я. Бодуэн // Горная промышленность. - 2021. - № 5. - С. 51-56.
8. Aye,M. T. The mineralogy of gold-copper deposit, share related porphyry at the Batu Hijon deposit, Sumbawa, Indonesia/ M. T. Aye [et al.] // Journal of Applied Geology. - 2010. - Т. 3. - № 1. - Р. 12-22.
9. Епифоров, А. В. Низкотемпературное автоклавное окисление упорных сульфидных золото-медных флотоконцентратов с последующим сульфатным вы-

щелачиванием драгоценных металлов из окисленных кеков / А. В. Епифоров, Р. Н. Набиулин, С. В. Баликов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2014. - № 3 (8). - С. 51-61.

10. Чекушина, Т. В. Экологические аспекты внедрения технологии переработки кеков отвального выщелачивания золотосодержащего концентрата / Т. В. Чекушина, Е. С. Скварцова // Известия Тульского государственного университета. Науки о земле. - 2020. - № 4. - С. 79-85.

11. Абрамов, А. А. Флотационные методы обогащения / А. А. Абрамов - М.: Горная книга, 2016. - 405 с.

12. Горлова О. Е. Разработка и опытно-промышленные испытания комбинированной технологии переработки отвала труднообогатимых смешанных медных руд месторождения Таскора / О. Е. Горлова, А. Б. Юн, О. М. Синянская, Н. Л. Медяник // Цветные металлы. - 2018. - № 12. - С. 14-20.

13. Чантурия, В. А. Приоритетные направления исследований в области переработки минерального сырья / В. А. Чантурия, Л. А. Вайсберг, А. П. Козлов // Обогащение руд. - 2014. - № 2. - С. 3-8.

14. Samikhov, Sh. R. Methods of persistent gold containing ore processing of Chore deposit / Sh. R. Samikhov, Z. A. Zinchenko // Proceedings of the 1st international Academic conference. - St. Louis, Missouri, USA, 2012. -P. 284-289.

15. Hao Ren, Flotation performance measurement and the DFT study of salicylhydroxamic acid as a collector in niobite flotation / Advances in Energy and Environment Research / Hao Ren, Zihuan Wang, Lifang Hu [et al.]. – London, 2017. - P. 52.

16. Сабанова, М. Н. Применение селективных собирателей при флотации медных шлаков / М. Н. Сабанова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). - 2015. - № 4. - С. 415-419.

17. Синянская, О. М. Разработка и обоснование параметров технологии переработки смешанных медных руд Жезказганского региона: автореф. дис. канд. техн. наук: 25.00.13 / О. М. Синянская. - Караганда, 2019. - 19 с.

18. Смирнов, В. И. Обжиг медных руд и концентратов / В. И. Смирнов, А. И. Тихонов. - М.: Металлургия, 1966. - 255 с.

19. Баликов, С. В. Материалы служебной командировки сотрудников Иргиредмета в Китайскую Народную Республику на заводы по переработке свинцовых, медных и золотосодержащих концентратов / С. В. Баликов. – Иркутск, ОАО «Иргиредмет», 2003. - 28 с.
20. Moyes, J. The intec Gold Process – A Halide-based Alternative for the recovery of gold from Refractory Sulphide Deposits / J. Moyes, F. Houliss, J.-L. Huens, D. Sammunt // Processing of Int. Sump: On the Treatment of Gold Ores.– Calgary, Canada, 2005. - P.177-192.
21. Mining, J. New copper recovery technology // J. Mining. -1996. -V. 327. - № 8394. - P. 184.
22. Лодейщиков, В. М. Аммиачное цианирование медиистых золотых руд / В. М. Лодейщиков, О. Д. Хмельницкая, Г. И. Войлошников // Цветные металлы. – 2010. – № 8.– С. 37-40.
23. Proc. Inter. Symp. The Treatment of Gold Ores.- Calgary (Canada), 2005.
24. Tong, D. Engansing gold extraction from copper bearing ores / D. Tong, Ma Yun // Trans Nonferrous Metals Soc. China. – 1995. – № 3. – P. 25-28.
25. Гиганов, Г. П. Использование экстракции в гидрометаллургии меди за рубежом / Г. П. Гиганов, Т. И. Яринова // Цветная металлургия. – 1998. – № 6. – С. 45-47.
26. Праздников, П. А. / Труды Института металлургии УФ АН СССР / П. А. Праздников. – Свердловск, 1959. – № 6. – С. 120.
27. Успенский, Я. В. Перспективы применения гидросульфатизации азотной кислотой для вскрытия сульфидных концентратов / Я. В. Успенский, Е. Л. Попов, А. К. Кунбазаров [и др.]. – М.: ВИЭМС, 1976. – С. 17.
28. Ахмедов, Х. А. Гидросульфатизация золотосодержащих сульфидно-мышьяковых концентратов / Х. А. Ахмедов, А. К. Кунбазаров // Совещание по вопросам изучения эндогенных месторождений Средней Азии»: Сборник материалов. - Ташкент: Изд-во САИГИМСа, 1975. – С. 78-80.
29. Ахмедов, Х. Результаты исследований по переработке золотосодержащих мышьяковых концентратов / Х. Ахмедов, А. Хожиев // В сб. «Проблемы

изучения геологии, методики и техники разведки месторождений полезных ископаемых Средней Азии». – Ташкент: Изд-во САИГИМСа, 1977. – С. 70-75.

30. Мейерович, А. С. Способы переработки упорных золото- и серебросодержащих руд и концентратов за рубежом / Обзорная информация. – Вып. 1 / А. С. Мейерович, М. А. Меретуков. – М.: ЦНИИ цветметэкономики и информации, 1990. – 47 с.

31. Demopolous, G. P. Recent advances in refractory gold processing / G. P. Demopolous, V. G. Papangclakis // CIM Bulletin. – 1980. – V. 82. – № 931. – P. 85-91.

32. Cormen, G. New Arseno refractory process of interest to gold miners / G. Cormen // The North Miner. – 1988. – V. 73. – № 44. – P. 2.

33. Кунбазаров, А. К. Азотнокислотная технология вскрытия упорных золотосульфидных концентратов / А. К. Кунбазаров, Х. Ахмедов, Е. Л. Попов. – М.: Деп. ВИНИТИ. – № 3811. – 1976. – С. 8.

34. Праздников, П. А. Новые методы комплексного извлечения элементов из медно-цинковых концентратов / Тр. Института металлургии Уральского филиала АН СССР / П. А. Праздников. – Свердловск, 1959. – № 6. – С. 88.

35. Ахмедов, Х. Азотнокислотный способ вскрытия сульфидно-мышьяковых золотосодержащих концентратов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Х. Ахмедов.- Алма-Ата, 1988. – 24 с.

36. Гапоник, П. Н. Металлопроизводные тетразолов/ П. Н. Гапоник, С. В. Войтехович, О. А. Ивашкевич // Успехи химии. - 2006. - Т. 75. - № 6. - С. 569-603.

37. Суханов Г. Т. Комплексообразование N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с дигидратом хлорида меди (II) / Г. Т. Суханов, А. Г. Суханова, Ю. В. Филиппова, Ю. В. Григорьев // Химия высокоэнергетических соединений. - 2013. - № 3. - С. 61-64.

38. Азизкулова, О. А. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 при ионной силе 0,01 моль/л / О. А. Азизкулова, У. М. Джурабеков // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2012. – Т. 55. - № 6. - С. 471-477.

39. Джурабеков, У. М. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 при ионной силе 0,54 моль/л / У. М. Джурабеков, О. А. Азизку-

лова // VII Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современной науки». – Т. 1. – М., 2012. - С. 30-37.

40. Джурабеков, У. М. Исследование процессов комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 1,0 моль/л NaNO₃ при 318 К / У. М. Джурабеков, О. А. Азизкулова, Х. С. Давлатова / Республиканская научно-теоретическая конференция молодых учёных ТНУ «Миротворческая школа: Лидер нации - руководитель молодёжи для сегодняшнего и будущего их процветания», посвящённая 20-летию национального единства и Году молодёжи. - Душанбе, 2017. - С 242-244.

41. Джурабеков, У. М. Исследование процесса комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 при ионной силе 0,1 моль/л в интервале температур 273-338 К / У. М. Джурабеков, О. А. Азизкулова // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. - 2012. - № 1/1 (77). - С. 143-148.

42. Мудинов, Х. Г. Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом в водно-спиртовых растворах / Х. Г. Мудинов, С. М. Сафармамадов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. - 2015. - № 1/6 (191). - С. 98-103.

43. Аминджанов, А. А. Комплексообразование рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl / А. А. Аминджанов, Н. Г. Кабиров, С. М. Сафармамадов // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52. - № 12. - С. 1988-2002.

44. Антина, Л. А. Спектральные и термические свойства биядерных двухспиральных геликатов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Hg(II) с 3,3'-бис(дипирролилметеном) / Л. А. Антина, Г. Б. Гусева, А. И. Вьюгин, Е. В. Антина // Координационная химия. - 2012. - Т. 38. - № 7. - С. 529-536.

45. Дудина, Н. А. Закономерности образования биядерных гомо- и гетеролептических комплексов d-металлов с 3,3'-бис(дипирролилметенами) / Н. А. Дудина, Е. В. Антина, Г. Б. Гусева // Координационная химия. - 2011. - Т. 37. - № 5. – С. 331-340.

46. Антина, Л. А. Кинетика реакций диссоциации комплексов цинка(II) с 3,3'-бис(дипирролилметенами) в бинарном растворителе уксусная кислота-бензол

/ Л. А. Антина, Г. Б. Гусева, А. И. Вьюгин, Е. В. Антина // Журнал физической химии. - 2012. - Т. 86. - № 11. - С. 1639-1645.

47. Гусева, Г. Б. Комплексообразование декаметилзамещенного 3,31-бис(дипиролилметена) с ацетатами цинка (II), меди (II) и кобальта (II) / Г. Б. Гусева, Н. А. Дудина, Е. В. Антина [и др.] // Координационная химия. - 2009. - Т. 35. - № 1. - С. 65-73.

48. Хамирова, Ф. Р. Потенциометрическое исследование комплексообразования молибдена (V) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 5 моль/л HCl при температуре 328 К / Ф. Р. Хамирова // Вестник ТНУ. - 2022. - № 3. - С. 257-269.

49. Азизкулова, О. А. Исследование процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6.5 моль/л HCl при 308 К / О. А. Азизкулова, А. Ш. Эгамбердиев, М. И. Абдулхаева // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2016. - № 4 (165). - С. 76-83.

50. Азизкулова, О. А. Потенциометрическое исследования процесса комплексообразования хлорида меди (II) с N-ацетилтиомочевиной в среде 5 моль/л HCl при 308 К / О. А. Азизкулова, Х. С. Давлатова, У. М. Джурабеков // Вестник ТНУ. - 2016. - № 1-4 (216). - С. 93-96.

51. Азизкулова, О. А. Исследование процесса комплексообразования меди (II) с N-ацетилтиомочевиной в среде 1 моль/л HCl в интервале температур 273-338 К / О. А. Азизкулова, Х. С. Давлатова, У. М. Джурабеков // Вестник ТНУ. - 2014. - № 1/1 (126). - С. 110-114.

52. Азизкулова, О. А. Комплексообразование меди (II) с N-ацетилтиомочевиной в среде 3 моль/л HCl / О. А. Азизкулова, Х. С. Давлатова, У. М. Джурабеков // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2014. - Т. 57. - № 2. - С. 121-126.

53. Давлатова, Х. С. Комплексообразование меди (II) с N-ацетилтиомочевиной в среде 4 моль/л HCl в интервале температур 273-338 К / Х. С. Давлатова, О. А. Азизкулова, У. М. Джурабеков // Вестник ТНУ. - 2014. - № 1/4 (153). - С. 3-9.

54. Аминджанов, А. А. Комплексообразование рения (V) с N,N-этилентиомочевиной в среде 5 моль/л HCl / А. А. Аминджанов, С. М. Сафармамадов, Э. Д. Гозиев / Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50. - Вып. 7. - С. 20-23.
55. Азизкулова, О. А. Исследование процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6,5 моль/л HCl / О. А. Азизкулова, А. Ш. Эгамбердиев / Вестник ТНУ. Серия естественных наук.- 2017. - № 1-3. - С. 185-189.
56. Азизкулова, О. А. Исследование комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3- диметилпиразолин-5-тионом в среде 4,0 моль/л HCl при 288 К методом потенциометрического титрования / О. А. Азизкулова, А. Ш. Эгамбердиев, М. И. Абдулхаева [и др.] / Вестник педагогического университета. Серия естественных наук (Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни). – 2021. - № 2 (12). - С. 29-34.
57. Аминджанов, А. А. Комплексообразование рения (V) с 1-этил-2-меркаптоимидазолом в среде 4 моль/л HCl при 298 К / А. А. Аминджанов, С. М. Сафармамадов, Ю. Ф. Баходуров // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2010. – Т. 53. - № 5. - С. 372-376.
58. Аминджанов, А. А. Комплексные соединения рения (V) с 1-этил-2-меркаптоимидазолом / А. А. Аминджанов, С. М. Сафармамадов, М. М. Машали, Ю. Ф. Баходуров / Известия ВУЗов. Серия Химия и химическая технология. - 2011. - Т. 54. - № 3. - С. 23-27.
59. Шоедарова, З. А. Исследование процесса комплексообразования меди (II) с 4-метил- 1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л HCl при 273-338К / З. А. Шоедарова, К. С. Мабаткадамова, С. М. Сафармамадов // Вестник ТНУ. – 2016. - №1/3 (200). - С. 194-200.
60. Аминджанов, А. А. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л HCl при 298 К / А. А. Аминджанов, Гамал Абделазиз Хуссейн Абделрахман, Н. Г. Кабиров // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. – Т. 54. - № 9. - С. 759-764.

61. Мабаткадамзода, К. С. Комплексообразование серебра (I) С 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / К. С. Мабаткадамзода // Вестник ТГУ. Серия естественных наук. - 2021. - № 3. - С. 203-212.
62. Мудинов, Х. Г. Исследование комплексообразования в системе серебро (I)-1,2,4-триазолтиол- H_2O / Х. Г. Мудинов, С. М. Сафармамадов // Республикаанская конференция «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». – Душанбе: ТНУ, 2017. – С. 102-103.
63. Манонов, К. А. Комплексообразование меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 5 моль/л HCl при 298 К / К. А. Манонов, Э. Д. Гозиев // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. - 2021. - № 4. - С. 264-274.
64. Сафармамадзода, С. М. Исследование термических свойств координационных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолами / С. М. Сафармамадзода, Х. Г. Мудинов, К. С. Мабаткадамзода // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. - 2024. - № 1. - С. 156-164.
65. Мабаткадамзода, К. С. Комплексные соединения Fe(II) и Fe(III) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / К. С. Мабаткадамзода // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. - 2021. - № 4. - С. 251-263.
66. Шульгин, В. Ф. Координационное соединение кобальта(II) с бис(2-пиридинил-1,2,4-триазол-3-ил)этаном и 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислотой / В. Ф. Шульгин, М. А. Крюкова, М. А. Кискин, А. Н. Гусев / Биология. Химия. – 2022. – Т. 8 (74). - № 4. - С. 297-303.
67. Шульгин, В. Ф. Комплекс оксованадия(IV) с 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислотой и бис(2-пиридинил-1,2,4-триазол-3-ил)метаном / В. Ф. Шульгин, Ю. И. Балуда, А. Н. Гусев, М. А. Крюкова / Координационная химия. – 2021. - Т. 47. - № 3. – С. 177-181.
68. Шульгин, В. Ф. Комплекс цинка(II) с 1,2-бис(2-пиридинил-1,2,4-триазол-3-ил)этаном и дианионами 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты / В. Ф. Шульгин, М. А. Кискин, А. Н. Гусев [и др.] // Координационная химия. – 2021. - Т. 47. - № 5. - С. 283-287.

69. Мудинов, Х. Г. Ацидокомплексы серебра (I) с 1,2,4-триазолом / Х. Г. Мудинов, С. М. Сафармамадов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. - 2018. - № 3. - С. 168-176.
70. Накамота, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамота / Под ред. д-ра хим. наук. Ю. А. Пентина. - М.: Мир, 1966. –441 с.
71. Urko, G. C. One-Dimensional Oxalato-Bridged Metal (II) Complexes with 4-Amino-1,2,4-triazoleas Apical Ligand / G. C. Urko, C. Oskar, L. Antonio [et al.] // Eur. J. Inorg. Chem. - 2005. – С. 4280-4290.
72. Дегтярик, М. М. Синтез и строение комплексных соединений некоторых 3D-металлов с 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразолом / М. М. Дегтярик, Е. И. Петрова, Ю. В. Григорьев [и др.] // Вестник БГУ. –2013. – Сеп. 2. – № 2. - С. 3-12.
73. Lyssenko, K. A. A new family of Co(II), Ni(II), Fe(II) triple helicate systems on 5,5'-di(pyridin-2-yl)-3,3'-bi(1,2,4-triazole) basis: synthesis, structure and magnetic studies / K. A. Lyssenko, I. L. Eremenko, W. Linert / Russ. J. Coord. Chim. Acta. - 2017. - V. 456. - P. 136-141.
74. Gusev, A. N. Structural and magnetic characterization of Ni(II), Co(II), and Fe(II) binuclear complexes on a bis(pyridyl-triazolyl)alkane basis / A. N. Gusev, I. O. Riush, I. Nemec [et al.] // J. Inorg. Chim. Acta. - 2019. - V. 48. - № 28. - P. 10526-10536.
75. Gusev, A. Copper(II) self-assembled clusters of bis((pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)alkanes. Unusual rearrangement of ligands under reaction conditions / A. Gusev, I. Nemec, R. Herchel [et al.] // Dalton Transactions. - 2019. - Vol. 48. - P. 3052-3060.
76. Gusev, A. N. Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II)/(III) self-assembled polynuclear complexes of bis((pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)methane / A. N. Gusev, V. F. Shul'gin, I. O. Ryush [et al.] // Eur. J. Inorg. Chem. – 2017. – Issue 3. – P. 704-712.
77. Барышников, Г. В. Структура комплексов цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(арилиденаминофенил)-1H-1,2,4триазолами в различных таутомерных формах:

DFT и QTAIM исследование / Г. В. Барышников, Б. Ф. Минаев, А. А. Короп [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. -№ 8. -С. 1043-1050.

78. Шакирова, О. Г. Исследование спинового перехода $^1\text{A}_1 = ^5\text{T}_2$ разнолигандных комплексов гексафторсиликата железа (II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом / О. Г. Шакирова, М. Грюнерт, Д. Ю. Наумов [и др.] // Журнал структурной химии. - 2010. – Т. 51. - № 1. - С. 51-57.

79. Азизкулова, О. А. Координационные соединения меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 / О. А. Азизкулова, У. М. Джурабеков // V Международная научно-практическая конференция «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». – Ч. 2. – Душанбе, 2011. - С. 164-167.

80. Азизкулова, О. А. Физико-химические исследования свойств координационных соединений молибдена (V) с некоторыми тиоцианатными гетероциклическими и тиоамидными лигандами / О. А. Азизкулова, А Ш. Эгамбердиев, Ф. Р. Хамирова [и др.] // IV Международная научная конференция «Вопросы физической и координационной химии», посвящённая памяти докторов химических наук, профессоров Х. М. Якубова и З. Н. Юсупова. – Душанбе, 2019. - С. 45-50.

81. Gusev, A. N. A new family of Co(II), Ni(II), Fe(II) triple helicate systems on 5,5'-di(pyridin-2-yl)-3,3'-bi(1,2,4-triazole) basis: Synthesis, structure and magnetic studies / A. N. Gusev, V. F. Shul'gin, I. O. Riush [et al.]// Inorganica Chimica Acta.- 2017. -V. 456. -P. 136-141.

82. Азизкулова, О. А. Синтез и физико-химические исследования координационных соединений молибдена (V) с 1,2,4-триазолтиолом-5 / О. А. Азизкулова, Ф. Р. Хамирова // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. - Т. 60. - № 1-2. -С. 73-78.

83. Klingele, M. H. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4*H*-1,2,4-triazoles and related ligands / M. H. Klingele, S. Brooker // Coord. Chem. Rev. -2003. -Vol. 241. -P. 119-132.

84. Бушуев, М. Б. Комплексные соединения кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 1-винил-3-ацетиламино-1,2,4-триазолом / М. Б. Бушуев, А. В. Вировец, Л.

А. Шелудякова [и др.] // XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии. - Ростов-на-Дону, 2001. - С. 158-159.

85. Азизкулова, О. А. Синтез и исследование координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом / О. А. Азизкулова, У. М. Джурабеков // Известия АН Республики Таджикистан. – 2011. - № 1 (142). - С. 60-66.

86. Дустмохаммад Самипагале, Синтез и биологическая активность комплексов Mn (II) и Zn (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / Дустмохаммад Самипагале, А. А. Аминджанов, Н. Г. Кабиров // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. – 2012. - № 1/2 (81). - С.134-137.

87. Азизкулова, О. А. Синтез и рентгенографические исследования координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом / О. А. Азизкулова, Ш. Туйчиев, У. М. Джурабеков // Вестник ТНУ. Спецвыпуск, посвящённый 20-летию Независимости Республики Таджикистан. – 2011. - № 6 (70). - С. 45-48.

88. Дустмохаммад Самипагале, ИК-спектроскопическое исследование 4-метил-1,2,4-триазолтиола и комплексов ртути (II) с ним / Дустмохаммад Самипагале, А. А. Аминджанов, Н. Г. Кабиров // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. – 2012. - № 1/2 (81). - С.107-111.

89. Извлечение золота из руды Тарорского месторождения по схеме «ЦНИГРИ» с последующей очисткой сточных вод и разработкой схемы водооборота: Отчёт САИГИМС. - Алма-Ата, 1969. - 134 с.

90. Самихов, Ш. Р. Научные основы технологии переработки упорных и бедных золотосодержащих руд Таджикистана: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.01 / Ш. Р. Самихов. - Душанбе, 2018. - 315 с.

91. Самихов, Ш. Р. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд Таджикистана: Монография / Ш. Р. Самихов. – Душанбе, 2021. – 201 с.

92. Зинченко, З. А. Переработка упорных золотосодержащих руд Таджикистана / З. А. Зинченко, Ш. Р. Самихов // Горный журнал. – 2011. – № 4. – С. 97-98.

93. Самихов, Ш. Р. Технология разработки окисленной золото-, медно-, мышьяксодержащей руды месторождения Тарор / Ш. Р. Самихов, А. Б. Бобохонов, З. А. Зинченко // Вестник ТНУ. – 2014. – № 1/1 (126). – С. 114-119.

94. Глембовский, В. А. Флотационные методы обогащения / В. А. Глембовский, В. И. Классен. – М.: Недра, 1981. – 304 с.
95. Горлова, О. Е. Разработка комбинированной флотационно-гидрометаллургической некислотной технологии переработки отвалов забалансовых медных руд / О. Е. Горлова, И. В. Шадрунова, О. М. Синявская / Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). -2018. - № 12. – С. 151-167.
96. Анисимова, А. Б. Глубокая и комплексная переработка минерального сырья: определение и экономический смысл / А. Б. Анисимова // Вестник Евразийской науки. – 2019. – Т. 11. - № 6 [Электронный ресурс]: URL:<https://esj.today/PDF/32ECVN619.pdf>
97. Гордеев, Д. В. Обзор современных технологий переработкиупорных золотосодержащих руд и концентратов с применением азотной кислоты / Д. В. Гордеев, Г. В. Петров, А. В. Хасанов, О. В. Северинова // ИзвестияТомского политехнического университета. Инжиниринг ресурсов. – 2022. – Т. 333. - № 1. – С. 214-224.
98. Игнаткина, В. А. Развитие теории селективности действия сочетаний собирателей при флотации труднообогатимых руд цветных металлов: дис. ... д-ра техн. наук: 25.00.13 / В. А. Игнаткина. – М., 2011. – 523 с.
99. Киенко, Л. А. Исследование технологических режимов флотации тонкодисперсных частиц при обогащении карбонатно-флюоритовых руд / Л. А. Киенко, Л. А. Саматова // Вестник горного института. - 2015. - № 3. - С. 45-52.
100. Золотарёв, Ф. Д. Разработка комбинированных методов переработки золотосодержащих сульфидных концентратов: дис. ... канд. наук: 25.00.13 / Ф. Д. Золотарёв. -М., 2016. - 120 с.
101. Кайралапов, Е. Т. Исследование и разработка технологии пирогидрометаллургической переработки продуктов обогащения забалансовых медных руд Жезказганского региона: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13 / Е. Т. Кайралапов. - Алматы, 2014. - 160 с.

102. Казакова, Н. А. Физико-химические и технологические исследования процессов переработки полезных ископаемых / Н. А. Казакова. - М.: Наука, 1973. - 380 с.
103. Zinchenko,Z. A. Researches of processing technology of flotation tailing of Sb-Hg goldcontaining ore of Jijicrut deposit / Z. A. Zinchenko, I. A. Tuymen, M. S. Ismailova, Sh. R. Samikhov // Proceedings of the XI National conference. - Bulgaria. - Varna, 2011. -P. 72-79.
104. Самихов, Ш. Р. Исследования по выщелачиванию сульфидов из флотационного концентрата растворами азотной кислоты / Ш. Р. Самихов, Х. А. Махмудов, О. М. Бобомуродов // VII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов». - Иркутск, ИНИТУ, 2017. - С. 83-86.
105. Усманова, У. Х. Особенности процесса солянокислотного разложения бор- и алюминийсодержащего сырья Таджикистана / У. Х. Усманова, Ш. Б. Назаров, А.Курбанбеков, У. М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан.Отд. физ.-мат., хим., геол. итехн. наук. - 2012. - № 4 (149). - С. 51-55.
106. Зеликман, А. Н. Молибден / А. Н. Зеликман. - М.: Металлургия, 1970. - 440 с.
107. Федотьев, Н. П. Прикладная электрохимия / Н. П. Федотьев, А. Ф. Алабышев, А. Л. Ротинян [и др.]. – М., 1962. - 642 с.
108. Амонуллоев, А. Омори математикӣ = [Математическая статистика] / А. Амонуллоев, Н. Шерматов. - Душанбе: Сино, 2014. - 624 с.
109. Аминджанов, А. А. Исследование комплексообразования рения (V) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом при различных температурах / А. А. Аминджанов, Н. М. Курбонов / Журнал неорганической химии. - 1990. Т. 35. - № 3. - С. 672-678.
110. Азизкулова, О. А. Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 5 моль/л HCl при температуре 273-338 К / О. А.Азизкулова, Г. Н. Солехова, У. М. Джуррабеков / Вестник ТНУ. Серия естественных наук. -2020. - № 2. – С. 204-215.
111. Азизкулова, О. А. Комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 4,0 моль/л HCl при температуре 288 К / О. А. Азизкулова,

Г. Н. Солехова, Х. С. Давлатова, У. М. Джурабеков / Вестник Педагогического университета (Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни). Естественные науки. – 2021. - № 1 (10-11). - С. 85-89.

112. Азизкулова, О. А. Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л HCl при 328 К / О. А. Азизкулова, Г. Н. Солехова, У. М. Джурабеков / Международная конференция «Комплексные соединения и аспекты их применения». – Душанбе, 2018. – С. 28-30.

113. Kroger, C.F. Die Umsetzung metyisubsti Thiosemicarbazide mitaliphatischen Carbon-Sauren / C.F. Kroger, W. Sattler, H. Beger // Liebigs. Ann. Chem. - 1961. - Bd. 643. - P. 128-135.

114. Азизкулова, О. А. Координационные соединение цинка (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 / О. А. Азизкулова, Г. Н. Солехова / Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2015. - №4 (161). – С. 105-112.

115. Джурабеков, У. М. Исследование процессов замещения внутрисферных лигандов в координационных соединениях меди (II) / У. М. Джурабеков, О. А. Азизкулова, Х. С. Давлатова // Республиканская конференция «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях республики Таджикистан». – Душанбе, 2015. - С. 28-30.

116. Солехова, Г. Н. Изучение процесса взаимного замещения лигандов в аммиаксодержащих координационных соединений меди (II) / Г. Н. Солехова // Республиканская научная конференция «Химия: исследования, преподавание, технологии», посвящённая «Году образования и технических знаний». – Душанбе, 2010. - С. 179-181.

117. Липсон, Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм / Г. Липсон, Г. Стипл. - М.: Мир, 1972. - 384 с.

118. Давлатова, Х. С. Рентгенографические исследования координационных соединений меди (II) с N-ацетилтиомочевиной / Х. С. Давлатова, О. А. Азизкулова, У. М. Джурабеков // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2014. - Т. 57. - № 2. - С. 214-220.

119. Джурабеков, У. М. ИК-спектроскопическое исследование координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 / У. М. Джурабеков // Республикаанская научная конференция «Химия: исследования, преподавание, технологии», посвящённая «Году образования и технических знаний». -Душанбе, 2010. - С. 177-179.
120. Кукушкин, Ю. Н. Химия координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. - М.: Высшая школа, 1985. - 445 с.
121. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. - М.: Мир, 1991. - С. 253-284.
122. Беллами, Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Л. Беллами. - М.: Мир, 1971. - 203 с.
123. Азизкулова, О. А. Синтез и исследование свойств координационных соединений меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в кислой среде / О. А. Азизкулова, Г. Н. Солехова, У. М. Джурабеков // V Международная научная конференция «Вопросы физической и координационной химии», посвящённая памяти докторов химических наук, профессоров Х. М. Якубова и З. Н. Юсупова. - Душанбе, 2021. - С. 142-146.
124. Coats, A. W. Kinetic parameters from thermogravimetric data / A. W. Coats, I. P. Redfern // J. Anal. Chem. - 1964. - V. 201. -P. 68.
125. Horowitz, H. Thermoanalytical Investigation of Terazosin Hydrochloride / H. Horowitz, G. Metzger // J. Anal. Chem.-1963. -V.35. -P. 1464.

Список публикаций автора по теме диссертации:

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК при

Президенте Республики Таджикистан:

[1-А]. Solekhova, G.N. Research and development of mathematical models for the process of processing gold, copper-containing concentrates / Sh.R. Samikhov, G.N. Solekhova, N. Shermatov // ВестникТНУ (научный журнал). Серия естественных наук. -2024. -№ 1. -С. 131-140.

[2-А]. Солехова, Г.Н. Процесс моделирования азотнокислотного выщелачивания медьсодержащих концентратов месторождения Тарор / Г.Н. Соле-

хова, Ш.Р. Самихов, Н. Шерматов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2024. - № 1 (65). – С. 107-112.

[3-А]. **Солехова, Г.Н.** Технологические основы переработки золотомедьсодержащих руд Тарорского месторождения / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов // Вестник ТНУ (научный журнал). Серия естественных наук. - 2023. - № 1. - С. 289-302.

[4-А]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 4,0 моль/л HCl при температуре 288 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова, Х.С. Давлатова, У.М. Джурабеков // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни. Естественные науки. – 2021. - № 1 (10-11). - С. 85-89.

[5-А]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 5 моль/л HCl при 273-338 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова, У.М. Джурабеков // Вестник ТНУ (научный журнал). Серия естественных наук. – 2020. - № 2. - С. 204-215.

[6-А]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl при 298 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова // Вестник Таджикского национального университета (ТНУ) (научный журнал). Серия естественных наук. – Душанбе. – 2015. - № 1/2 (160). – С. 159-162.

Патенты:

[7-А]. Малый патент № ТJ 1493. Способ флотационного обогащения медно-золотосодержащих руд / Ш.Р. Самихов, Г.Н. Солехова, О.М. Бобомуродов. - Заявка № 2301781 на изобретение, зарегистрирован в Госреестре изобретений Республики Таджикистан 13 мая 2024 г. - Душанбе, 2024.

Статьи и тезисы публикованные в материалах других изданиях:

[8-А]. Солехова, Г.Н. Термодинамический анализ процессов азотнокислотного выщелочивания концентратов Тарорского месторождения / Ш.Р. Самихзода, Г.Н. Солехова // Материалы международной научно-практической конференции на тему «Актуальные проблемы, решения и перспективы развития современной химии», (Республика Узбекистан) г. Денау, 15 мая 2025 г. С. 191-193.

[9-А]. Солехова, Г.Н. Моделирование процесса азотнокислотного выщелачивания концентратов / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов, Н. Шерматов // Материалы общеуниверситетской научно-теоретической конференции преподавателей и сотрудников Таджикистан», «Объявлению 2024 года – Годом правового просвещения» и «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)», 22-27 апреля 2024 г. С. 110-112.

[10-А]. Солехова, Г.Н. Усовершенствование технологии переработки золото-, медьсодержащих руд / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов, Ф.Х. Хакимов // Материалы международной научно-практической конференции на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: проблемы и перспективы» посвящённой «2020-2040 годы «двадцатилетия изучения естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования», 19-20 октября 2023 г. С. 300-505.

[11-А]. Солехова, Г.Н. Разработка технологии переработки сульфидно-мышьяковой золотосодержащей руды месторождения Тарор / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов // XXVIII Международная научно-техническая конференция «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург, 2023. - С. 367-372.

[12-А]. Solekhova, G.N. Technological Processing of Gold-, Copper-Containing Ores of the Taror Deposit / G.N. Solekhova, Sh.R. Samikhov, F.Kh. Khakimov, D.Kh. Ochilov // Central Asian Journal of Medical and Natural Sciences. – 2023. – Vol. 04. - Issue 05. – P. 96-106. ISSN: 2660-4159.

[13-А]. Солехова, Г.Н. Минералогический и вещественный состав сульфидной руды месторождения Тарор / Г.Н. Солехова, Ш.Р. Самихов // Международная научно-практическая конференция «Развитие математических, точных и естественных наук в современных условиях: Проблемы и перспективы». – Душанбе, 2023. - С. 468-472.

[14-А]. Солехова, Г.Н. Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 4 моль/л HCl при 288 К / О. А. Азизкулова, Г. Н. Солехова, У. М. Джурабеков // Республиканская научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвящённая «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». – Душанбе, 2020. – С. 116.

[15-А]. Солехова, Г.Н. Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 5 моль/л HCl при 308 К / Г.Н. Солехова, О.А. Азизкулова, У.М. Джурабеков // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республике Таджикистан». – Душанбе, 2019. – С. 203-205.

[16-А]. Солехова, Г.Н. Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 4 моль/л HCl при температуре 298 К / Г.Н. Солехова, У.М. Джурабеков, О.А. Азизкулова // Республиканская научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённая «Годам развития села, туризма и народных ремесёл (2019-2021 гг.)» и «400-летию Миробиди Сайидо Насафи». – Т. 1. - Душанбе, 2019. – С. 98-99.

[17-А]. Солехова, Г.Н. Координационные соединения меди (II) 3-метил-1,2,4-триазолтиолом и 1-формил-3-тиосемикарбазидом / О.А. Азизкулова, У.М. Джурабеков, Г.Н. Солехова [и др.] // IV Международная научная конференция «Вопросы физической и координационной химии»,

посвящённая памяти докторов химических наук, профессоров Х. М. Якубова и З. Н. Юсупова. – Душанбе, 2019. – С. 57-60.

[18-А]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л HCl при 328 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова, У.М. Джурабеков // Международная конференция «Комплексные соединения и аспекты их применения». – Душанбе, 2018. – С. 28-30.

[19-А]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование ионов меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом при 298 К (5 моль/л HCl) / У.М. Джурабеков, О.А. Азизкулова, Х.С. Давлатова, Г.Н. Солехова // Республиканская научно-практическая конференция «Синтез новых биологически активных производных глицерина на основе аминокислот, пептидов и фуллеренов С60», посвящённая Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «80-ой годовщине со дня рождения Юсупова Тилло Юсуповича». - Душанбе, 2018. – С. 69-75.

[20-А]. **Солехова, Г.Н.** Комплексообразование меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl при 338 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова // Республиканская научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённая Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140-ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета». - Душанбе, 2018. – С. 78-79.

[21-А]. **Солехова, Г.Н.** Исследование процесса комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl при 318 К / О.А. Азизкулова, Г.Н. Солехова, У.М. Джурабеков // Республиканская научно-теоретическая конференция профессорско преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённая «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи». – Душанбе, 2017. – С. 100.

[22-А]. Солехова, Г.Н. Исследование процесса комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl при 273 К / Г.Н. Солехова, О.А. Азизкулова // Международная конференция «Химия рения». – Душанбе, 2014. – С. 29-31.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЧУМХУРИИ
ТОЧИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТИ

НАХУСТПАТЕНТ

№ Т.ј. 1493

БА ИХТИРОИ

Тарзи танигардонии флотатсияни мельданҷон мис-тиллоҳор

Дорандан нахустпатент Самихов Шонаврӯз Раҳимовиҷ, Солеҳова Гулру Нуралӣевна, Бобсуродов Облоберди Мавлоназаровиҷ
Сарзамин Чумхурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Самихов Шонаврӯз Раҳимовиҷ, Солеҳова Гулру Нуралӣевна, Бобсуродов Облоберди Мавлоназаровиҷ

Аввалияти ихтирои 16.01.2023

Гардиши рӯзи пешниҳоди ариза 16.01.2023

Аризан № 2301781

Дар Фехристи давлатии ихтироҳои

Чумхурии Тоҷикистон 13 майи с. 2024 ба қайд-тирифта шуд

Нахустпатент эътибор дорад аз 16 явари с.2023 то 16 явари с.2033



ДИРЕКТОР

Исмонзода М.