

## ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЧИСТОТАТА НА ТЕХНИЧЕСКИ КСАНТОГЕНАТИ ПО МЕТОДА НА ЙОДОМЕТРИЯТА

**Нели Минчева<sup>1</sup>, Валерия Ковачева-Нинова<sup>2</sup>, Боян Николов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; nmintcheva@abv.bg

<sup>2</sup>Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; valia@mgu.bg

<sup>3</sup>Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София

**РЕЗЮМЕ.** Определението се основава на окисление на ксантогената със стандартен разтвор на йод до диксантогениди, установяване на изразходеното количество йод и изчисляване на процентното съдържание на чистия ксантогенат. При получаването и съхранението на техническите ксантогенати се създават условия за образуване на примеси като: карбонати, сулфиди, тритиокарбонати, тиосулфати, сулфати, сулфити, алкална основа, алкохоли и др. Преди титруването някои от тях могат да се утаят с BaCl<sub>2</sub>, под формата на малко разтворими бариеве карбонати, сулфати и сулфити, и да бъдат изолирани от разтвора чрез филтруване. Други от съдържащите се примеси проявяват редуционни свойства, аналогично на ксантогената и тяхното влияние се елиминира чрез допълнително титруване. За провеждане на последното трябва да се има предвид вида на въглеродородния остатък на анализирания ксантогенат.

В експерименталната работа са извършени анализи за определяне чистотата на технически етилов и амилов ксантогенати, както и на етилов ксантогенат с чистота 97% по сертификата на производителя, който е използван като еталон. Получените резултати потвърждават надеждността и добрата възпроизводимост на йодометричния метод и показват, че в зависимост от състава и съдържанието на примеси в някои случаи се налага оптимизиране на условията на анализа.

### DETERMINATION OF XANTHATE PURITY BY IODOMETRIC TITRATION

*Neli Mintcheva<sup>1</sup>, Valeria Kovacheva-Ninova<sup>2</sup>, Boyan Nikolov<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; nmintcheva@abv.bg

<sup>2</sup>University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, valia@mgu.bg

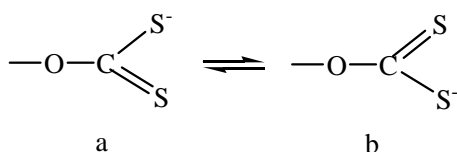
<sup>3</sup>University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia

**ABSTRACT.** Analysis of xanthate is based on its oxidation to dixanthogenide by standard solution of iodine, measurement of the volume of reacted iodine solution and calculation of the purity in percent. During production and storage of technical grade xanthates, conditions favorable for formation of impurities such as carbonates, sulphides, trithiocarbonates, thiosulphates, sulphates, sulphites, alkaline base, alcohols, etc., occur. Prior to titration some of them can be precipitated by BaCl<sub>2</sub> as low soluble barium carbonates, sulphates, and sulphites and removed from the solution by filtration. Other of the impurities contained, show reduction properties similar to xanthates and their influence can be eliminated by additional titration. To carry out the latter, the type of the organic residue of the analyzed xanthate should be taken into account.

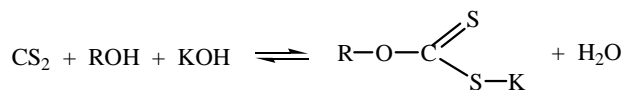
In the experimental study, analyses were performed for determination of the purity of technical grade ethyl and amyl xanthate as well as commercial grade ethyl xanthate (97% purity) was used for comparison. The results obtained confirm reliability and good precision of the iodometric method and show that, depending on the composition and the content of impurities, in some cases it is necessary to optimize the conditions for determination.

### Въведение

Ксантогенатите са анионни йоногенни събиратели, с обща формула ROCSS-M, където M = K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и др. Структурата на ксантогенатната група е плоска, а двете междуатомни разстояния C-S са равни, поради делокализация на електронната плътност и реализиране на резонансните структури:



Ксантогенатите се получават при взаимодействие на сяровъглерод, алкохол и алкална основа:

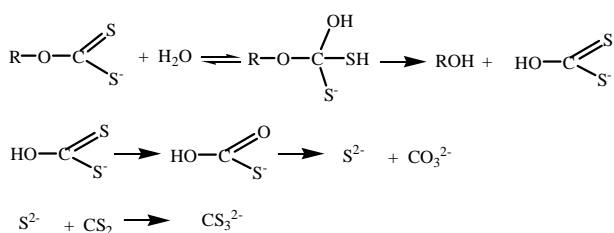


Реакцията протича най-пълно в разтворители като вода, алкохол или ацетон. Както се вижда от формулата, ксантогенатите са соли (в случая калиева сол) на ксантогеновата киселина (ROCSSH), която е нестабилна при стайна температура и много бързо се разлага с образуване на алкохол и сяровъглерод. Органичната група (R) може да бъде етилова (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-), пропилова и изопропилова (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-), бутилова и изобутилова (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-), амилова (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-), хексилова (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-), хептилова (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-), октилова (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-) и др. С увеличаване на въглеродната верига събирателните свойства на ксантогенатите се увеличават, но разтворимостта им във вода намалява, така че във флотационните фабрики се използват най-

често ксантогенати с дължина на въглеродната верига до 5-6 въглеродни атома.

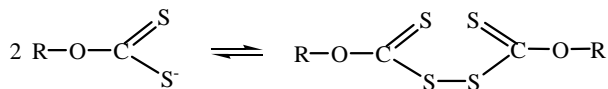
Дисоциацията на ксантогената във вода протича лесно и води до образуване на катион на алкалния метал ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) и ксантогенатен анион. Последният, съдържа серни атоми, които взаимодействат с катиона на преходния метал от кристалната решетка на съответния минерал. Образованите съединения имат ниски произведения на разтворимост, определящи трайността на повърхностните формации, докато съединенията между ксантогената и алкалните/алкалоземните метали се разтварят значително по-лесно. Това свойство обяснява ефективността и избирателността при флотационното отделяне на цветните метали от съпътстващите ги минерали в скалната маса, в състава на които често присъстват  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  йони, а така също обуславя голямото им практическо приложение във флотационната практика. Селективното действие на ксантогената зависи от дължината на въглеводородния радикал. С увеличаване дължината на въглеводородния радикал се увеличават и събирателните свойства на ксантогената. Високомолекулните ксантогенати ( $C_6 - C_7$ ) по-трудно се разтварят във вода и имат пониска селективност, т.е. са по-малко избирателни в сравнение с късоверижните (Глембоцкий и др. 1961; Митрофанов, 1967; Хан и др. 1986).

Техническите ксантогенати съдържат примеси като сулфиди ( $S^{2-}$ ) и тритиокарбонати ( $CS_3^{2-}$ ), които се образуват при наличие на влага, достъп на кислород и нарушение на температурния режим (прегриване) при съхранението им. В алкални разтвори също протича разлагане на ксантогената, като се образуват  $CS_3^{2-}$  и пертиокарбонати. Последните значително понижават сорбцията на ксантогената. В присъствие на влага и въздух тритиокарбонатите се разлагат до карбонати и тиосулфати, които формират част от примесите в ксантогенатите. Освен това при условията на получаването на ксантогената, крайният продукт може да съдържа онечиствания от изходните алкална основа и алкохол (Дуденков и Шубов, 1969).



С други думи техническите ксантогенати могат да съдържат примеси, поради нарушаване на условията на синтез и на съхраняване, включващи температурния режим и наличие на влага. Поради което, контролирането на състава им е от съществено значение за поддържането на необходимия технологичен режим във флотационните фабрики. Протичането на много странични реакции при синтеза им, както и при съхраняването им изисква постоянен входящ контрол на различните партиди ксантогенати, по отношение най-вече на съдържанието на основно вещество.

Както всички съединения на двувалентната сяра и ксантогенатите действат като редутори. При тяхното окисление във водни разтвори, при меки условия (от кислорода на въздуха, йод, нитрити,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  и др.) се образува диксантогендисулфид (диксантогенид):



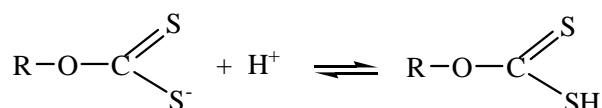
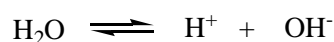
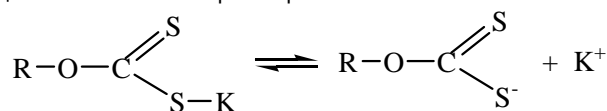
Това тяхно свойство се използва при йодометричното определяне на ксантогенатите, метод използван в настоящата статия.

## Резултати и обсъждане

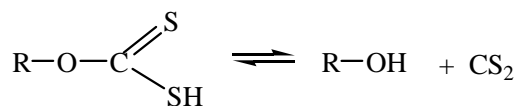
**Определяне на чистотата на ксантогенат чрез йодометрично титруване.** Определението се основава на окисление на ксантогената със стандартен разтвор на йод до диксантогениди, установяване на изразходеното количество йод и изчисляване на процентното съдържание на чистия ксантогенат. Тъй като някои от съдържащите се примеси също проявяват редуционни свойства, то тяхното влияние се елиминира чрез допълнително титруване. Ето защо се разработват две проби, като в едната се титруват всички редуциращи вещества (ксантогенат и примеси), а във втората – ксантогенатът се разрушава чрез подкисляване на разтвора, а се титруват само съдържащите се в него примеси. Отчита се количеството изразходен йод в двата случая, а разликата показва количеството йод, изразходено само за взаимодействието с ксантогената. Това количество йод е точно еквивалентно на количеството ксантогенат, а като се използва и молекулната маса на съответния ксантогенат може да се изчисли масата на чистия ксантогенат и неговото процентно съдържание в пробата за анализ (Митрофанов, С.И. 1962, Каменов, И.К. 1988, Linch, A.L., 1951).

При разработване на пробата за разлагане на ксантогената, особено важно е количеството на необходимата за разлагането киселина и времето за действието ѝ, които зависят от молекулната маса на ксантогената, респективно дължината и вида на въглеводородната верига. Тези фактори се определят експериментално. След изтичане на определеното време, излишната киселина се неутрализира с  $CaCO_3$ .

Във воден разтвор ксантогенатите се дисоциират, а като соли на слаба киселина и силна основа се хидролизират и дават слабо алкален разтвор.



Получената ксантогенова киселина е нестабилна и бързо се разлага с образуване на CS<sub>2</sub>.



Ето защо водните разтвори на ксантогенатите не трябва да се съхраняват дълго време, а количественият анализ да се извършва само с прясно приготвени разтвори. По същата причина те не могат да се използват в кисела среда, тъй като хидролизното равновесие се изтегля към получаване на ксантогенова киселина, която бързо се разлага. Скоростта на хидролизния процес зависи главно от рН на разтвора, като колкото рН е по-ниско, толкова скоростта на разлагане е по-висока. Времетраенето на разлагането зависи също от концентрацията на разтвора – колкото той е по-концентриран, толкова времето е по-дълго.

Титруването с йод трябва да се извършва в неутрална или слабо кисела среда. Ето защо непосредствено преди общото титруване на ксантогената и примесите, се определя рН на средата с индикатор фенолфталеин. Ако се получи розов цвят на разтвора, то той се неутрализира внимателно с няколко капки разредена солна киселина, до обезцветяване на разтвора. Когато се титруват примесите, след разлагането на ксантогената със солна киселина разтворът се неутрализира с излишък от CaCO<sub>3</sub>.

При условията на получаване и съхранение на техническите ксантогенати има вероятност за наличие на примеси като: карбонати, сулфиди, тритиокарбонати, тиосульфати, сулфати, сулфити, алкална основа, алкохоли и др. Преди титруването някои от примесите могат да се утаят с BaCl<sub>2</sub>, под формата на малко разтворими бариери карбонати, сулфати и сулфити, и да бъдат изолирани от разтвора чрез филтруване.

**Сравнение между директно и обратно титруване.** Титруването в йодометрията може да се извърши както по директен метод, така и по остатъчен метод. Последният се използва в случаите, когато определянето на еквивалентния пункт не е достатъчно отчетливо и ясно, определяемите вещества взаимодействат с йода по-бавно и др. Ето защо ние проведохме сравнително изследване между двата метода на титруване за едни и същи проби. Остатъчното (обратно) титруване беше проведено като към неутрализирания разтвор на ксантогената, беше добавен малък излишък от стандартен разтвор на йод. След 5 мин нереагиралият йод беше титруван със стандартен разтвор на Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По аналогичен начин бяха титрувани и пробите след разлагането на ксантогената. Установено беше, че при използване на двата метода се получават резултати, в границите на експерименталната грешка. В литературата се препоръчва общото титруване (на ксантогената и примесите) да се провежда по директен метод, а титруването на примесите – по остатъчно титруване (Каменов, И.К. 1988; ГОСТ 7927-75), поради което ние проведохме анализите по аналогичен начин.

**Анализ на еталон от етилов ксантогенат.** За да се провери надеждността на йодометричния метод, използвахме търговски продукт етилов ксантогенат (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCS<sub>2</sub>K) на фирмата ACROS ORGANICS с чистота 97 % и проведохме анализ. Полученият резултат 97.2% показва, че представената методика дава достатъчно точни резултати.

**Определяне на чистотата на технически ксантогенати.** По представената методика бяха анализирани няколко партии технически етилов и амилов ксантогенат, любезно предоставени от фирма „Елаците-мед“ АД, с. Мирково. Получените резултати са представени в Таблица 1.

Таблица 1. Процентно съдържание на етилов и амилов ксантогенат

Проба (партиди)	Вид на ксантогената	Процентно съдържание
1	Калиев етилов ксантогенат (ACROS ORGANICS)	97.2
2	Натриев етилов ксантогенат (технически)	92.3
3		92.9
4		81.0
5		88.4
6	Калиев амилов ксантогенат (технически)	76.6
7		78.6
8		84.1
9		85.7
10		93.0

Най-висока чистота е получена за етиловия ксантогенат. При него се получават много добре възпроизводими резултати от анализа на паралелни проби от една и съща партида, а така също отделните доставки имат близка по стойност чистота. Техническият амилов ксантогенат е силно нехомогенен на външен вид и това е в съответствие със резултатите, които получихме за различните пробовземания от една и съща партида технически ксантогенат. Проби 6 и 7 за взети от отворен варел, от текущото производство, докато пробовземането за проби 8, 9 и 10 е направено по установена методика, от произволно избрани запечатани варели. Вижда се, че за първите две проби резултата е по-нисък, което може да се обясни с промените, които настъпват с ксантогената при съхранението. Очевидно е, че съставът и съдържанието на примесите влияе върху анализа и понякога се налага той да бъде оптимизиран. Анализираниите технически ксантогенати имат сертификат за качество и чистота над 90%. Ние намерихме, че в повечето случаи чистотата на етиловия ксантогенат отговаря на декларираната, докато за амиловия ксантогенат съществуват значителни отклонения (до 13-14 %) в процентното съдържание на ксантогената. Това налага непрекъснат мониторинг на пристигащите във флотационните фабрики ксантогенати. Въз основа на намерената действителна чистота на ксантогената могат да бъдат коригирани концентрациите на разтворите, използваните в производството, за да бъдат минимизирани загубите на метал във флотационния процес.

В тази статия са посочени начинът на работа и приложението на йодометричния метод за анализ на технически етилов и амилов ксантогенат. Резултатите показват, че този метод се отличава с добра точност и възпроизводимост, той е много подходящ за определяне на чистотата на ксантогенатите, използвани във флотационните фабрики.

## Експериментална част

**Материали.** Приготвя се 20% разтвор на  $\text{BaCl}_2$ . Стандартните разтвори на  $\text{I}_2$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , с концентрация 0,1 N се стандартизират по познатите методики (Стойчева, М. и др. 2002). Необходими са солна киселина (0,1 N), 0,5% разтвор на скорбяла, 0,1% разтвор на фенолфталеин,  $\text{CaCO}_3$ . Като еталон за етилов ксантогенат беше използван продукт на фирмата ACROS ORGANICS, със сертификат за анализ и чистота 97%.

**Анализ.** На аналитична везна се претегля проба от 5 г ксантогенат, разтваря се в 150 мл дестилирана вода в мерителна колба от 500 мл, добавят се 50 мл 20% разтвор на  $\text{BaCl}_2$  и разтвора се долива до марката. Разтворът се филтрува през нагънат филтър, а филтратът се използва за провеждане на анализа.

1. **Общо титруване.** Отпипетират се поне 3 проби по 25 мл от филтрата и се прехвърлят в Ерленмайерови колби. Добавят се 2 капки фенолфталеин и ако реакцията е алкална, разтворът се неутрализира с няколко капки 0.1 N  $\text{HCl}$  до изчезване на розовото оцветяване. Към този разтвор се добавят 1-2 мл 0.5% разтвор на скорбяла и се титрува с 0.1 N стандартен разтвор на йод до поява на тъмносиньо оцветяване от присъединително съединение на йода и скорбялата. Отчита се обем  $V_1$ . Титруването се провежда до получаване на хармонични резултати, т.е. разликата в намерените обеми да бъде  $\leq 0.1$  мл. За изчисленията се използва средноаритметичната стойност.

2. **Титруване на примесите.** От филтрата се отпипетират други 3 проби по 25 мл и се прехвърлят в колби за йодно число. Добавя се  $\text{HCl}$  за разлагане на ксантогената: за етиловия ксантогенат – 25 мл, 0.1 N  $\text{HCl}$  и престоява 15 мин, а амиловия ксантогенат се третира с 20 мл, 0.1 N  $\text{HCl}$  за 60 мин. След изтичане на определеното време се добавя малък излишък от  $\text{CaCO}_3$  (около  $\frac{1}{2}$  лъжичка) за неутрализиране на излишната солна киселина, прибавя се 10 мл стандартен разтвор на йод (измерен с фол-пипета или бюрета). Разтворът се съхранява на тъмно за 5 мин и след това се титрува със стандартен разтвор на  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до светло-жълто оцветяване, прибавя се скорбяла и титруването продължава до изчезване на синьото оцветяване. Отчита

се изразходения обем разтвор на  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $V_2$ ). Ако е необходимо титруването се повтаря до получаване на хармонични резултати.

3. **Изчисления.** Изчисляването на процентното съдържание на ксантогената се извършва по следната формула:

$$P = \frac{[V_1 \cdot C_1 - (V_{I_2} \cdot C_1 - V_2 \cdot C_2)] \cdot M \cdot \frac{V}{v}}{w} \cdot 100, \%$$

където: P – процентно съдържание (чистота) на ксантогената

$V_1$  – изразходен обем на разтвора на йод при общото титруване, l

$C_1$  – точната нормална концентрация на разтвора на йод, mol-eq/l

$V_{I_2}$  – обем на разтвора на йод, добавен в излишък (10 мл), l

$V_2$  – изразходен обем на разтвора на  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , l

$C_2$  – точната нормална концентрация на разтвора на  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , mol-eq/l

M – молекулна маса на ксантогената

V – общ обем на разтвора на ксантогената, ml

v – обем на отпипетираната алиquotна част, ml

w – маса на анализираната проба, g.

## Литература

- Глембоцкий, Б. А., В.И. Классен, И.Н. Плаксин. 1961. *Флотация*, М., Госгортехиздат.
- ГОСТ 7927-75, *Ксантогенаты калия бутиловый и этиловый*, М., ИПК издательство стандартов.
- Дуденков, С.В., Л.Я. Шубов. 1969. *Основы теории и практика применения флотационных реагентов*, М., Недра, М., 1969.
- Каменов, И.К. 1988. *Химия на флотационните реагенти*, С.
- Митрофанов, С.И. 1962. *Исследование полезных ископаемых на обогатимость*, М., Государственное научно-техническое издательство литературы по горному делу.
- Митрофанов, С.И. 1967. *Селективная флотация*, М., Недра.
- Стойчева, М., Шишкова, Л. Г., Велчева, Б. 2002. *Ръководство за упражнения по аналитична химия*. Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, С.
- Хан, Г.А., Л.И. Габриелова, Н.Ц. Влацова. 1986. *Флотационные реагенты и их применение*, Недра, М.
- Linch, A.L., 1951. *Anal. Chem.*, 23 (2), 293.