

IR und UV SPEKTROPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG VON SCHWIMMITTELN

Von

K. ERŐSS-KISS, Zs. KISS, A. BEZEGH und E. PUNGOR

Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität, Budapest

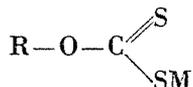
Eingegangen am 30. Mai 1979.

Die zu beschreibende Methode ist zur Analyse der Schwimmflüssigkeiten der Pyritflotation aus Bauxiten geeignet. Bei der Flotation wird das feingemahlene Erz in Wasser suspendiert, dann die Körner des einen Minerals oder der einen Mineralgruppe mit Hilfe des Sammelreagens in den an der Oberfläche des Wassers erzeugten Schaumes gesammelt, während die übrigen Komponenten im Wasser verbleiben.

Als Sammelreagens diente im vorliegenden Fall Kaliumoktylxanthat, als Schaumbildner Fichtennadelöl. Mit Hilfe unserer Verfahren, läßt sich in der nach Flotation zurückgewonnenen Schwimmflüssigkeit die Menge der darin zurückgebliebenen Flotierreagenzien bestimmen. Vergleicht man diese Mengen mit den Ausgangskonzentrationen, so lassen sich Schlüsse ziehen über die Verteilung dieser Stoffe in der flüssigen bzw. festen Phase. Es läßt sich weiterhin ermitteln welche Mengen von den einzelnen Substanzen zusätzlich dem System zuzuführen sind damit ihre Konzentration beim gegebenen Niveau bleibe und so die Flüssigkeit nach Rezirkulation erneut verwendbar werde.

Fichtennadelöl erhält man durch Extraktion von Fichtennadeln. Es ist eine Mehrkomponentensubstanz, die auch synthetisch hergestellt werden kann [1]. Es enthält verschiedene gesättigte und ungesättigte Fettsäurenester ew. gewisse Terpenderivate. Seine IR-absorptiometrischen Eigenschaften wurden von BIRCA-GALATEANU und Mitarbeitern [2,3] bestimmt. Die wichtigsten Absorptionsbänder sind in Tab. 1 dargestellt. Das von uns aufgenommene IR Spektrum des Fichtennadelöls ist in Abb. 1. zu sehen.

Schon mehrere Autoren [4–11] deuteten die IR-Spektren von Xanthaten:



wo R = Alkylgruppe

M = Metallatom.

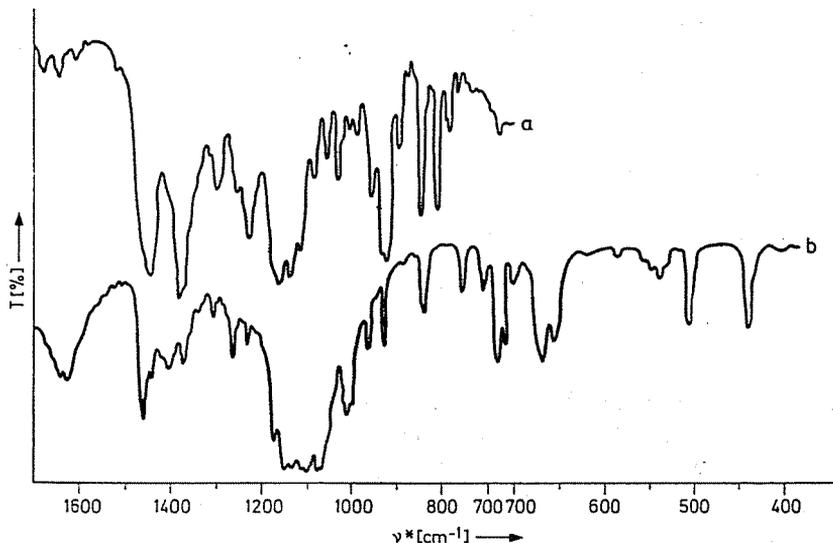


Abb. 1. Teile des IR Absorptionsspektrums des Kaliumoktylxanthats und des synthetischen Fichtennadelöls (a: synth. Fichtennadelöl; b: Kaliumoktylxanthat)

Tabelle I

Deutung der wichtigsten IR Absorptionsbänder des Fichtennadelöls nach Birca-Galateanu.
 Zeichenerklärung: ν = Valenzschwingung; β und γ = Deformationsschwingung in der Ringebene, und nicht in der Ringebene; δ = Deformationsschwingung. Im Index s und as: symmetrische bzw. asymmetrische Schwingung

Bandstelle (cm^{-1})	Deutung	Bandstelle (cm^{-1})	Deutung
1750	$\nu \text{ C}=\text{O}$	1240	$\gamma_{as}\text{CH}_2$
1170	$\nu \text{ C}-\text{O}$	1060	$\delta_s\text{CH}_3$
1100		1380	
1665	$\nu \text{ C}=\text{C}$	2740	
1465	$\beta_s\text{CH}_2$	845	$\nu \text{ C}-\text{C}$
725	$\beta_{as}\text{CH}_2$	915	
1278	$\gamma_s\text{CH}_2$	985	
1315			

Die Bänder zwischen $1070-1020 \text{ cm}^{-1}$ stammen von Valenzschwingungen $\text{C}=\text{S}$, die Bänder zwischen $1140-1110 \text{ cm}^{-1}$ und 1200 cm^{-1} von asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Die Stelle der in diesem Bereich liegenden und auf die Xanthatgruppe charakteristischen Bänder ist stark abhängig von der Struktur der übrigen Teile des Moleküls, so

von der Art der Alkylgruppe und des Metallatoms. Die Valenzschwingung C—S verursacht zwischen 700—600 cm^{-1} , die Valenzschwingung S—S zwischen 500—400 cm^{-1} Absorption.

Bei 870—800 cm^{-1} läßt sich eine asymmetrische Valenzschwingung der C—S—S—C Gruppe vermuten (vgl. später). Einige Autoren [4—8] sind der Meinung, das Band bei 1250—1140 cm^{-1} entspräche in erster Linie der Valenzschwingung C—S, das zwischen 1070—1010 cm^{-1} jener von C—O—C. Diese Ansicht widerlegten LITTLE und Mitarbeiter [10] mit Hilfe der in verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen Verschiebungen. In Tab. 2 sind die aus der Literatur gesammelten Deutungen der IR Spektren des Kaliumoktylxanthats zusammengefaßt, das Spektrum selbst ist in Abb. 1 ersichtlich.

Verschiedene Forscher [13—18] untersuchten die Flotiervorgänge durch IR-Spektrophotometrie. Die Trennung der einzelnen Mineralien ist in diesen

Tabelle II

Deutung der wichtigsten Absorptionsbänder des Kaliumoktylxanthats

Bandstelle (cm^{-1})	Little, Leja, Poling [5]	Patel und Mitarb. [4]	Felumb [8]	Bellamy [6, 9]	Jones [7]	Noskow und Mitarb. [11]
1260—1230	ν C—O—C	ν C=S	ν C=S	ν C—O—C		} Gruppen- schwin- gung (COCS ₂)
1175—1010	ν C—O—C und ν C=S	ν C=S und ν C—O—C		ν C—O—C und ν C=S		
750				} ν C—S	ν C—S	
705						
670						
655						

Vorgängen in erster Linie davon abhängig inwieweit die Unterschiede in ihren Benetzungsfähigkeiten erhöht werden können d. h. inwieweit es gelingt ihre Oberfläche zu hydrophobisieren. Hydrophobisation läßt sich durch Adsorbieren eines geeigneten Sammelreagens aus der Flotierflüssigkeit an die Oberfläche des Minerals erzielen. Die erwähnten Forscher studierten die Wechselwirkung der Sammelsubstanzen mit der Mineraloberfläche von der Seite der festen Phase aus, indem sie die Spektren mit den Reagenzien behandelten Mineraloberflächen mit den Unbehandelten verglichen.

Über UV-Spektren von Kaliumoktylxanthat und Fichtennadelöl fanden wir keine Angaben in der Literatur weshalb die UV-Aufnahmen ihrer Lösungen von 1 mg/100 ml (Abb. 2) auf Grund der bekannten Elektronenübergänge gedeutet wurden. Die zwei breiten Bänder im Spektrum der Kaliumoktylxanthats entsprechen dem Elektronenübergang der O—C=S Gruppe; bei $45,5 \cdot 10^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ findet man ein dem $\pi - \pi^*$ Übergang entsprechendes Band,

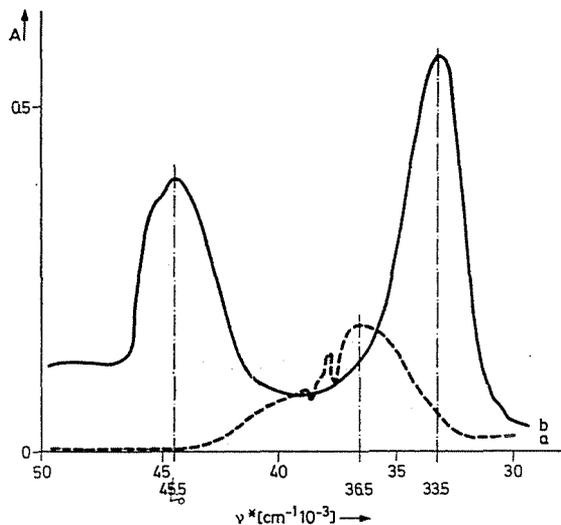


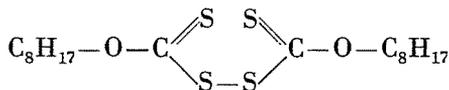
Abb. 2. UV Spektrum des Kaliumoktylxanthats und des synthetischen Fichtennadelöls (a: synth. Fichtennadelöl; b: Kaliumoktylxanthat)

bei $33,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ein dem $n - \pi^*$ Übergang entsprechendes Band. Das einzige breite durch Teilmaxima gegliederte Band im Spektrum des Fichtennadelöls bei $36,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ entspricht dem $n - \pi^*$ Übergang.

Methoden und Resultate

Aus dem Vergleich der IR und UV-Spektren des Kaliumoktylxanthat-Sammelreagens und des Fichtennadelöl Schaumbildners folgt, daß ihre Mengen nebeneinander durch beide Methoden ohne Trennung bestimmt werden können.

Die zu analysierende Flotierflüssigkeit ist auf beide Komponenten eine sehr verdünnte wässrige Lösung, sie enthält je Liter ungefähr 60 mg Kaliumoktylxanthat, 10 mg synthetisches Fichtennadelöl und außerdem 600 mg Natriumkarbonat. Die zu bestimmende Komponente wurde nach verschiedenen Versuchen schließlich an Aktivkohle angereichert und mit Aceton oder Methanol heruntergelöst. Vorversuche zeigten, daß es zweckmäßig ist das Kaliumoktylxanthat nach acetonischer Herunterlösung IR-spektrophotometrisch zu bestimmen. Es ist zu erwähnen daß sich die Struktur des Kaliumoktylxanthats während der erwähnten Behandlung verändert, es entsteht wahrscheinlich Oktyldixantogen von folgender Struktur:



Diese Strukturänderung läßt sich durch das für COCS_2 Gruppen kennzeichnende Bandsystem (Abb. 3) im Gebiet $1280\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$, weiterhin durch die Veränderung der C—S Valenzschwingungsbänder bei 805 , 720 und $670\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ erkennen. Für den vollständigen Ablauf der Umwandlung spricht der Umstand, daß im Spektrum der zustande gekommenen Verbindung des Band 435 cm^{-1} des Kaliumoktylxanthats vollständig verschwunden ist. Die Strukturänderung wird auch durch das UV Spektrum bezeugt. Die Bestimmung des Kaliumoktylxanthats ist trotz dieser Umwandlung ausführbar da die Eichkurven mit Hilfe einer Lösung von bekannter Konzentration ebenfalls nach Adsorption an Aktivkohle und Herunterlösung mit Aceton bereitet wurden.

Die Anreicherung erfolgte indem 5 g Aktivkohle zu jeden 100 ml der zu analysierenden Flotierflüssigkeit gegeben, dann im Fall der Bestimmung von Kaliumoktylxanthat mit 100 ml Aceton, im Fall der Bestimmung von Fichtennadelöl mit 100 ml Methanol heruntergelöst wurde. Die organische Flüssigkeit wurde zur IR-Aufnahme auf 300 mg Kaliumbromid gedampft, und daraus Pastillen bereitet. Die UV Bestimmung erfolgte in der methanolischen Lösung.

In Abb. 4, wo die IR-Spektren der auf obiger Weise behandelten Komponenten der Flotierflüssigkeit gemeinsam dargestellt sind, ist zu ersehen, daß die aus Kaliumoktylxanthat gebildete Dixantogenverbindung bei 920 und zwischen $1280\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ solche Absorptionsbänder besitzt, die eine analytische Bestimmung ohne Trennung gestatten. Infolge seiner geringeren Intensität ist das Band bei 920 cm^{-1} zur Messung weniger geeignet. Obzwar das Fichtennadelöl nur 10 cm^{-1} entfernt vom Maximum des zweiten erwähnten Bandes vom Kaliumoktylxanthat ebenfalls ein sehr schwaches Band besitzt, ist dessen Störung vernachlässigbar, da sein Absorptionskoeffizient mit mehr als einer Größenordnung niedriger, als der des gewählten Bandes ist, weiter-

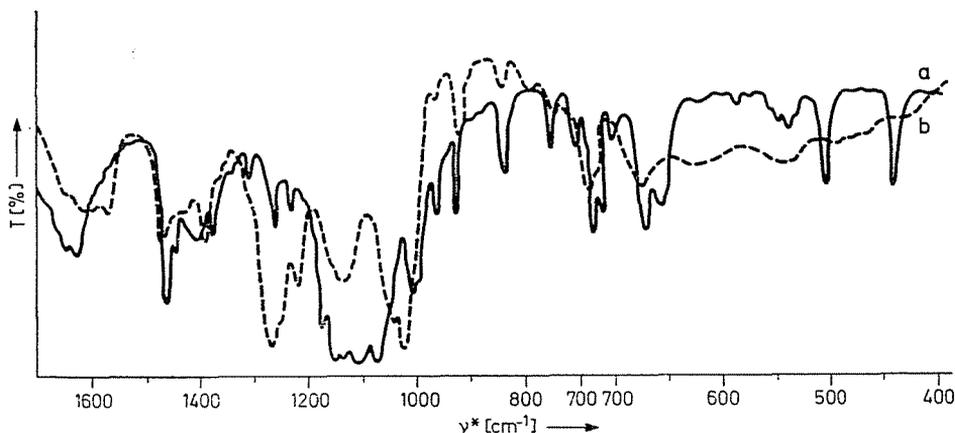


Abb. 3. IR Teilspektrum des unbehandelten und an Aktivkohle adsorbierten und heruntergelösten Kaliumoktylxanthats (a: unbehandelt; b: mit Aktivkohle behandelt)

hin die Konzentration des Fichtennadelöls ebenfalls mit einer Größenordnung unter jener der zu bestimmenden Komponente liegt. Die Abhängigkeit der Absorbanz von der Kaliumoktylxanthat Konzentration wurde deshalb bei 1265 cm^{-1} folgendermaßen bestimmt: Man bereitete eine Eichserie durch Einwaage der Komponenten der Flotierflüssigkeit in einer Proportion die jener

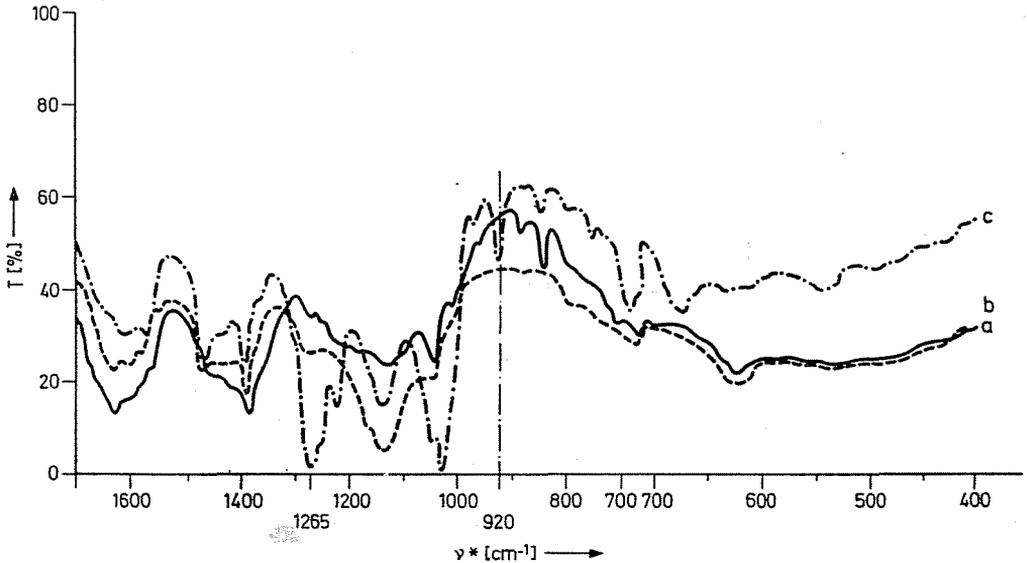


Abb. 4. Auswahl der analytischen Stelle zur Bestimmung des Kaliumoktylxanthats (Teilspektren der a) Natriumkarbonat; b) Natriumkarbonat und Fichtennadelöl; c) Natriumkarbonat und Kaliumoktylxanthat enthaltenden, mit Aktivkohle behandelten und mit Aceton heruntergelösten Lösungen)

der technischen Flüssigkeit entsprach. Der durch die Matrixwirkung verursachte Fehler läßt sich nämlich am besten und einfachsten durch solche Eichserien beseitigen, die der Prüflösung ähnliche Zusammensetzung besitzen. Die Zusammensetzung unserer Eichserie ist in Tab. 3 ersichtlich. Die Lösungen wurden auf oben beschriebene Weise behandelt, über die Vollständigkeit der acetonischen Herunterlösung überzeugten wir uns indem wir die Aktivkohle mit weiteren 100 ml Aceton behandelten. Im Extrakt war mehr kein Dixanthogen nachweisbar.

Die Vorversuche zeigten, daß von der acetonischen Lösung 40 ml auf 300 mg Kaliumbromid zu dampfen sind, damit in den IR-Spektren der Pastillen die mit der Grundlinienkorrektionsmethode gerechneten Absorbanzwerte womöglich Werte zwischen 0,2–0,7 haben sollen. Der Zusammenhang und der Korrelationskoeffizient ist in Abb. 5 zu sehen. (Jeder Punkt der Eichkurve stammt aus drei parallelen Messungen.)

Tabelle III

Konzentration der wässrigen Eichlösungsserie der Kaliumoktylxanthatbestimmung (mg/l)

No.	1	2	3	4	5
Kaliumoktylxanthat	10	30	60	90	120
Natrium-Carbonat	600	600	600	600	600
Fichtennadelöl	10	10	10	10	10

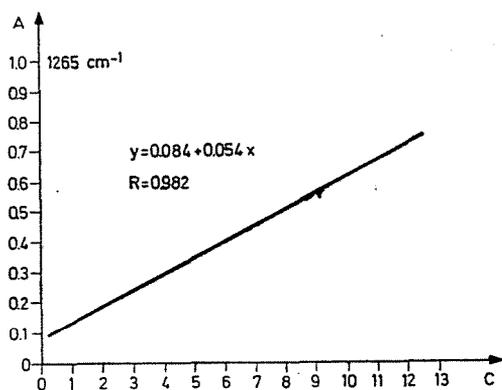


Abb. 5. Eichkurve der Kaliumoktylxanthatbestimmung ($c = \text{mg Kaliumoktylxanthat}/100 \text{ ml Aceton}$)

Mit Hilfe der Eichkurve unternahmen wir die Bestimmung der Kaliumoktylxanthat-Konzentration von verschiedenen Flotierflüssigkeiten. Aus den Ergebnissen konnte man auf die Reagensverteilung zwischen fester und flüssiger Phase folgern. Hierüber wird in einer späteren Mitteilung berichtet.

Zur Bestimmung des Fichtennadelöls war die UV Methode in methanolischer Lösung geeigneter. Analysestelle war das einem $n - \pi^*$ Übergang entsprechende Absorptionsband bei $36,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 2).

Die Eichserie bereitete man, zwecks Beseitigung der Matrixwirkung, nach dem besprochenen Prinzip. Es wurden wässrige Lösungen mit 600 mg/l Natriumkarbonat, 100 mg/l Kaliumoktylxanthat und den in Tab. 4 angegebenen Fichtennadelölmengen bereitet. 100 ml dieser Lösungen wurden mit 5 g Aktivkohle behandelt, der adsorbierte Stoff mit 100 ml Methanol heruntergelöst. Endlich wurden im Intervall der analytischen Stelle UV Spektren bereitete. Wie früher, überzeugten wir uns auch hier auf schon erwähnte Weise von der Vollständigkeit des Herunterlösens. Bei jeder Konzentration wurden drei Messun-

Tabel IVle
 Konzentration der wässrigen Eichlösungsserie der Fichtennadelölbestimmung
 (mg/l)

No.	1	2	3	4	5
Fichtennadelöl	0,5	4	10	15	20
Natrium-Carbonat	600	600	600	600	600
Kaliumoktylxanthat	100	100	100	100	100

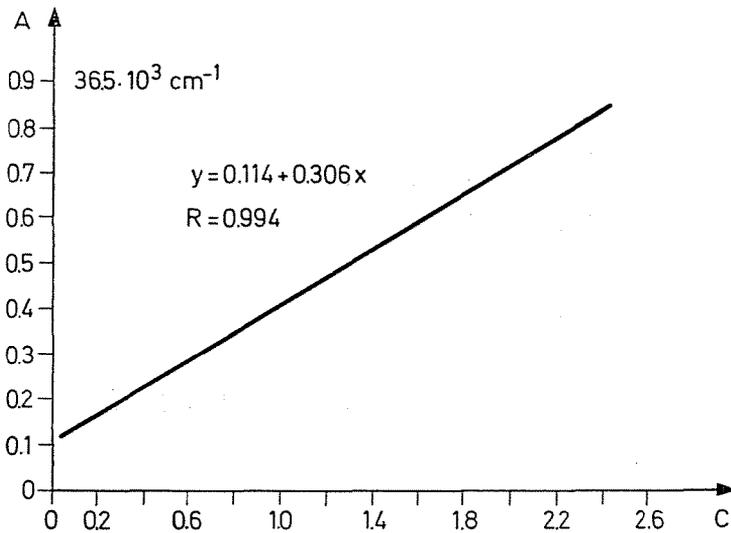


Abb. 6. Eichkurve der Fichtennadelölbestimmung (c = mg Fichtennadelöl/100 ml Methanol)

gen unternommen, die mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadraten errechnete Konzentrationsabhängigkeit der Absorbanzwerte und den Korrelationskoeffizienten zeigt Abb. 6.

Diese Bestimmungsmethode wurde in 1 und 2 l großen Flotierzellen an etwa 8,4% schwefelhaltigen Pyrit-Bauxit-gemischen erprobt. Das »Grundflotieren« dauerte etwa 45 Minuten, wonach man die Bestimmungen unternahm. Wir fanden, daß etwa 5–10% der ursprüngliche zugesetzten Fichtennadelölmenge erneut der Flotierflüssigkeit zuzufügen sind, damit die Lösung wieder verwendbar werde.

Die Adsorption des Kaliumoktylxanthats ist stark von den Flotierverhältnissen abhängig. Unter den untersuchten, (hier nicht besprochenen) verschiedenen Umständen waren 46–70% der ursprünglichen Menge erneut zuzusetzen um die Lösung wieder benützbare zu machen.

Literatur

1. TARJÁN, G.: Ércelőkészítéstan, Tankönyvkiadó, Budapest, 1954.
2. BIRCĂ-GĂLĂTEANU, D.—ALDEA, L.—ARCAN, L.: Bul. Inst. Politek, Bucuresti, **20**, 1958, 23.
3. BIRCĂ-GĂLĂTEANU, D.—MANTOIU, L.—ARCAN, L.: Bul. Inst. Politek. Bucuresti, **21**, 1969, 57.
4. SHANKARANARAYANA, M. L.—PATEL, C. C.: Can. J. Chem. **39**, 1961, 1633.
5. LITTLE, L. H.—POLING, G. W.—LEJA, J.: Can. J. Chem. **39**, 1961, 745.
6. BELLAMY, L. J.: The infrared spectra of complex molecules, Methuen, London, 1954.
7. JONES, J. I.—KYNASTON, W.—HALES, J. L.: J. Chem. Soc. 1957, 614.
8. FELUMB, R.: Bull. soc. chim. France, Ser. **24**, 1957, 890.
9. BELLAMY, L. J.—ROGASCH, P. E.: J. Chem. Soc. 1960, 2218.
10. LITTLE, L. H.—POLING, G. W.: LEJA, J.: Can. J. Chem. **39**, 1961, 1783.
11. AGARWALA, U.—LAKSHMI—RAO, P. B.: Inorg. Chim. Acta **2**, **3**, 1968, 337.
12. NOSZKOV, A. M.—KIRBITOVA, N. V.—ELISEEV, N. J.: Izv. Vyssh. Uchebn. Za ved., Gorn. Zh. **17**, 1974 144.
13. FRENCH, R. O.—WADSWORTH, M. E.—COOK, M. A.—CUTLER, J. B.: J. Phys. Chem. **58**, 1954, 805.
14. GREENLER, R. G.: J. Phys. Chem. **66**, 1962, 879.
15. LEJA, J.—LITTLE, L. H.—POLING, G. W.: Trans. Inst. Min. and Met. **72**, 1963, 407, 414.
16. POPOV, R. L.—NEDUGOVA, G. A.—POKUSAeva, L. J.—MARTYNOVA, I. V.: Sb. Nauch. Tr. Sredneaziat. Nauch.-Issled. Proekt. Inst. TSVET. Met. **5**, 1972, 93.
17. WILFONG, R. L.—MAUST, E. E. JR.: U.S. Bur. Mines, Rep. Invest. R. I. 7963, 1974, 65.
18. OREL, M. A.—ROZENFELD, S. SH.—VOLOSHINA, L. B.—KAGARLITSKAYA, I. V.—ARIPOV, E. A.: Obogashch. Khim. Tekhnol. Pererab. Polezn. Iskop. Sredn. Azii. 1973, 86.

Zusammenfassung

Es wurde eine IR (1265 cm^{-1}) und UV ($36\,500\text{ cm}^{-1}$) spektrophotometrische Methode zur Bestimmung vom Kaliumoktylxanthat-Sammelreagens und Fichtennadelöl-Schaumbildner ausgearbeitet. Diese Reagenzien sind Bestandteile der Flotierflüssigkeit der Pyritflotierung aus Bauxiten. Die Bestimmung erfolgt nach Adsorption an Aktivkohle und Herunterlösen mit Aceton bzw. Methanol.

Dr. Klára ERŐSS-KISS	}	H-1521 Budapest
Zsuzsa KISS		
András BEZEGH		
Prof. Dr. Ernő PUNGOR		