

Janusz LEKKI*

SPEKTRALNE (IR ATR) I DZETAMETRYCZNE BADANIA WODNYCH ZAWIESIN ETYLOWEGO KSANTOGENIANU ŻELAZA

Technika IR ATR wykonano widma ksantogenianu żelaza -FeX_3 , dwuksantogenianu- X_2 oraz wodorotlenku żelaza- Fe(OH)_3 . Stwierdzono, że zmniejszenie grubości naniesionej na element refleksyjny warstwy FeX_3 zmienia intensywność oraz położenie pasm adsorpcji. Rezultaty badań dzetametrycznych oraz spektralnych-IR ATR zdyspergowanej fazy- FeX_3 w funkcji Eh i pH wraz z terodynamiczną analizą tych układów pozwoliły wykazać, że niezależnie od składu wnętrza ziarn (FeX_3 lub X_2), na granicy faz: osad/roztwór powstają produkty zgodne z termodynamiką faz objętościowych tj FeX_3 , $\text{Fe(OH)}_2\text{X}$ lub Fe(OH)_3 . Otrzymane rezultaty mogą być przydatne dla interpretacji pomiarów dzetametrycznych i spektralnych (IR ATR) układów flotacyjnych.

1. Materiały odczynniki , metodyka badań

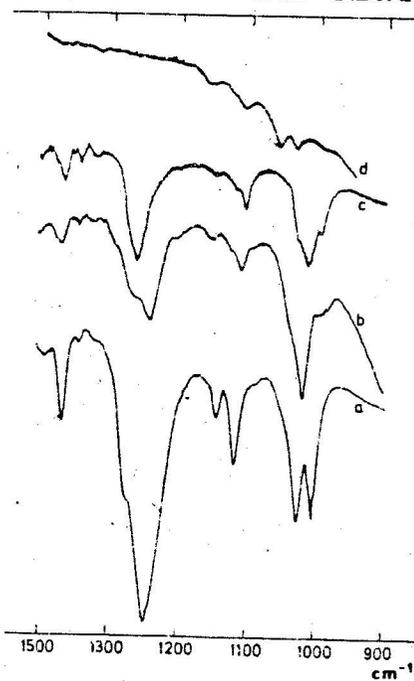
Substancje wzorcowe otrzymano: Fe(OH)_3 -(wg. preparatyki podanej przez Gałęckiego [1]), FeX_3 -(wg. preparatyki podanej w pracy [2]), X_2 -(przez miareczkowanie jodem wg. preparatyki opisanej w pracy [3]). Etylowy ksantogenian potasu (KX) produkcji firmy Reachim, po podwójnej krystalizacji używano do otrzymywania substancji wzorcowych jak i do wszystkich prowadzonych pomiarów. Do regulacji pH używano 0,1 n roztworu H_2SO_4 (cz. d. a.) lub 0,1 n roztworu KOH (cz. d. a.). Widma IR ATR rejestrowano spektrofotometrem SPECORD 71 IR wyposażonym w jednowiązkową przystawkę ATR [4]. Stosowano element refleksyjny wykonany

* Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław

z germanu o parametrach $n=4$, $Q=45^\circ$, $N=17$. Przed każdym pomiarem kontrolowano czystość powierzchni elementu refleksyjnego, rejestrując widmo układu Ge/powietrze i uzyskując w ten sposób linię tła. Pomiarów ruchliwości elektroforetycznej dokonywano w celce kwarcowej własnej konstrukcji, stosując zasilacz produkcji Politechniki Śląskiej [5]. Pomiarów dokonywano na górnym i dolnym poziomie celki wynikającym ze wzoru White'a [6]. Potencjał dzeta (wg Smoluchowskiego) obliczano dla średniej szybkości cząsteczek obserwowanej na obu poziomach pomiarowych. Zawiesiny badanych substancji sporządzano w homogenizatorze Typu NPW-324 produkcji -Mechanika Precyzyjna, Warszawa. Zagęszczenia FeX_3 oraz X_2 odpowiadały stężeniom 10^{-3} kmol/m^3 , natomiast $Fe(OH)_3$ mierzono w roztworach, w których go wytrącano.

Wyniki pomiarów.

Sporządzono substancje wzorcowe FeX_3 , $Fe(OH)_3$ oraz X_2 . Wykonano ich widma w podczerwieni oraz zmierzono potencjał dzeta w funkcji pH



Rys.1. Widma refleksyjne substancji wzorcowych.

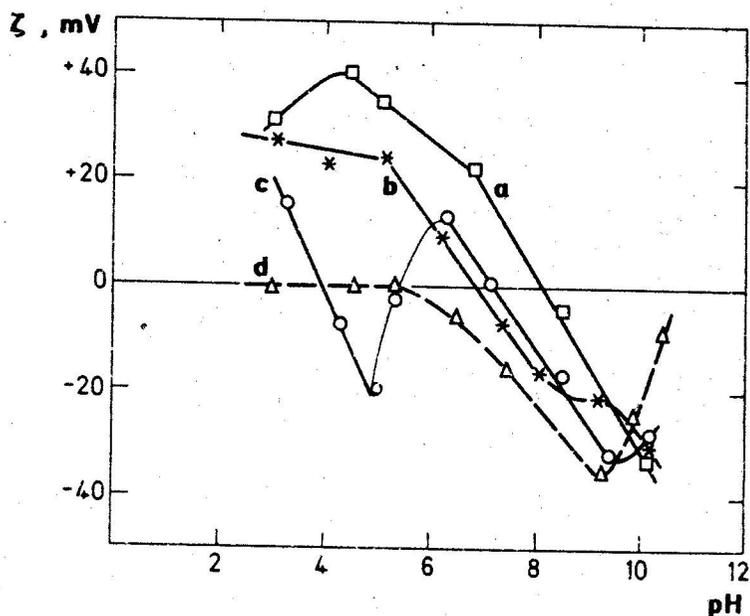
Fig.1 Reflection spectra for a) FeX_3 ; b) X_2 (liquid); c) X_2 (solid); d) $Fe(OH)_3$.

roztworów. Na rys.1 pokazano widma IR ATR tych substancji, zaś rysunek 2 pokazuje zmiany ich potencjału dzeta w funkcji pH roztworów.

Krzywa a na tym rysunku pokazuje przebieg potencjału dzeta świeżo strąconego $Fe(OH)_3$. Krzywa b pokazuje zmiany potencjału dzeta świeżo strąconego FeX_3 w roztworze wodnym zaś krzywa (c) w roztworze ksantogenu o stężeniu 10^{-3} kmol/m^3 . Najtrudniej jest zmierzyć potencjał dzeta dwuksantogenu. W literaturze przyjmuje się, że jako obojętna cząsteczka nie posiada ładunku [7,8], chociaż pomiary [9] wskazują silnie ujemną wartość potencjału dzeta.

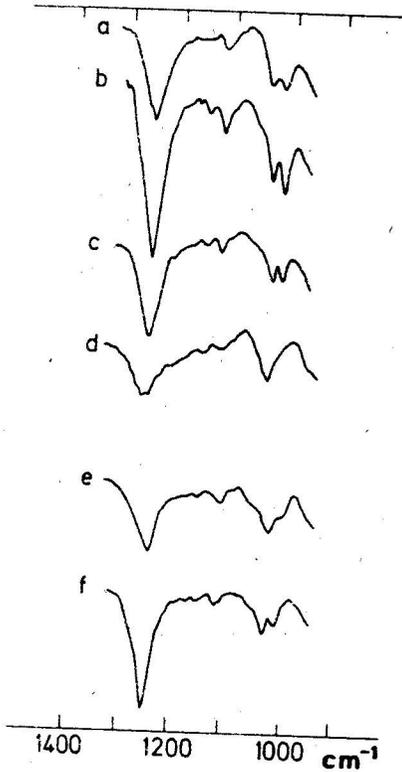
Pomiary własne pokazuje na rys.2 (krzywa d) Krzywa ta

zaznaczono linią przerywaną dla pokazania, że są to przebiegi potencjału dzeta najbardziej prawdopodobne. Obecnie pomiary te są przez nas kontynuowane i będą publikowane. W wodnych zawiesinach FeX_3



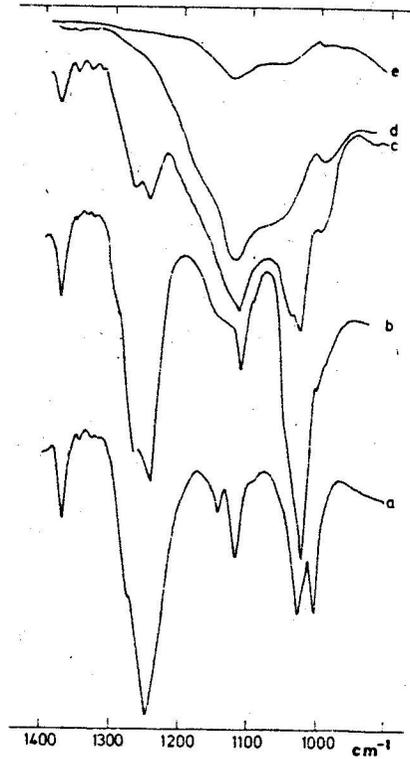
Rys. 2 Zależność potencjału dzeta od pH roztworu substancji wzorcowych.
Fig. 2 Zeta -potential-pH isotherm for a) Fe(OH)_3 ; b) $\text{FeX}_3/\text{H}_2\text{O}$; c) FeX_3/KX
 10^{-3} ; d) $\text{X}_2/\text{H}_2\text{O}$.

przygotowanych do pomiarów potencjału dzeta mierzono potencjał elektrody platynowej (rys. 7), zaś osad analizowano spektralnie - IR ATR dla uchwycenia zmian tej nietrwałej substancji. Rezultaty tych pomiarów pokazuje rys. 3 z którego jest widoczne, że w roztworach o pH 7,1 oraz 8,0 pojawiły się zmiany w widmach analogiczne do zmian obserwowanych w widmach starzonego FeX_3 . Mielczarski [10] pokazał, że jednym z produktów jest dwuksantogen. W celu identyfikacji drugiego z produktów rozkładu wykonano pomiary spektralne w ten sposób, że po umieszczeniu starzonego (ok. 48 godz.) FeX_3 na germanowym elemencie refleksyjnym odmywano dwuksantogen płukając płytkę w acetonie. Rezultaty pomiarów pokazuje rys. 4, na którym pokazano widmo świeżo strąconego FeX_3 (krzywa a) starzonego (krzywa b) oraz jedno, dwu i trzykrotnie mytego acetonem



Rys.3. Widma refleksyjne wodnych zawiesin FeX_3 w funkcji pH roztworów.

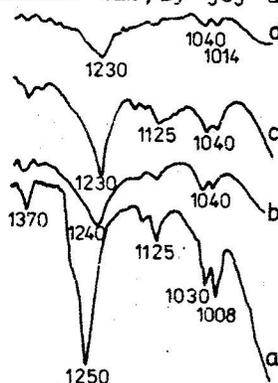
Fig.3 Reflection spectra of dispersed FeX_3 in aqueous suspensions vs pH. a) pH=3,5 ; b) pH=4,4 ; c) pH=6,1 ; d) pH=7,1 ; e) pH=8,0 ; f) pH=9,1.



Rys.4 Widma refleksyjne świeżo strąconego FeX_3 (a) starzonego (b) starzonego FeX_3 po myciu acetonem. (c,d,e).

Fig.4. Reflection spectra of freshly precipitated FeX_3 (a); ageing FeX_3 (b) ; Acetone washed precipitate (c,d,e).

osadu-odpowiednio krzywe c,d,e. Dla stwierdzenia jakie zmiany w widmach wywołuje zmiana stopnia pokrycia elementu refleksyjnego przez FeX_3 sporządzono zawiesinę tej substancji w acetonie tak, by jej stężenie wynosiło- $1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$. Następnie pobrano 1,0; 0,10; 0,05 i 0,01 ml. Roztwory o objętości mniejszej od jednego ml uzupełniono acetonem do tej objętości a następnie nanoszono kolejno na element refleksyjny tak, aby je odparować z całej jego powierzchni. Wyniki pomiarów pokazują odpowiednio krzywe a,b,c i d na rys. 5.



Omówienie wyników

Dla interpretacji wyników pomiarowych obliczono równowagi reakcji dla układu $\text{Fe}^{3+} - \text{HX} - \text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{Fe} - \text{HX} - \text{H}_2\text{O}$. W celu sporządzenia termodynamicznego opisu substancji zawierających w swoim składzie grupę X^- utworzono pary tych substancji i sposobem podanym przez Hepela i Pomianowskiego [11] obliczono ich $\Delta\Delta G$, które podano w tabeli 1 (w kcal/mol).

Tabela 1

Dane termodynamiczne układów $\text{Fe} - \text{S} - \text{HX} - \text{H}_2\text{O}$

Substancja	Różnica $\Delta\Delta G_f^\circ$	Zródło
$\text{X}_2 - 2\text{X}^-$	-3,22	przyjęto za [11]
$\text{X}_{2(\text{aq})} - 2\text{X}^-$	+3,73	przyjęto za [11]
$\text{X}_2 - \text{X}_{2(\text{aq})}$	-6,95	przyjęto za [11]
$\text{HX} - \text{X}^-$	-6,82	obliczono z [12]
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X} - \text{X}^-$	-126,65	obliczono z [2]
$\text{FeX}_3 - 3\text{X}^-$	-38,10	obliczono z [2]

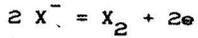
Rys. 5. Widma refleksyjne FeX_3 w funkcji "grubości" warstwy tego odczynnika na elemencie refleksyjnym.

(Zawiesina FeX_3 w acetonie $1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$) a) 1 ml ; b) 0,1 ml ; c) 0,05 ml ; d) 0,01 ml.

Fig. 5 Reflection spectra for ferric ethyl xanthate vs "thickness" of FeX_3 layer formed on a reflection plate.

Na podstawie danych z tab.1 obliczono równowagi reakcji dla układów: Fe^{3+} -HX- H_2O oraz Fe -HX- H_2O .

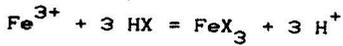
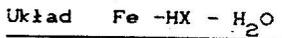
Równowagę między HX , X^- a X_2 opisują reakcje:



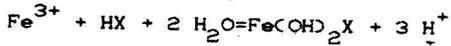
$$Eh = -0,07 - 0,059 \log \langle X^- \rangle \quad (1)$$



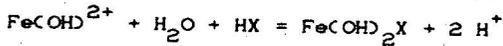
$$Eh = 0,226 - 0,059 \log \langle HX \rangle - 0,059 pH \quad (2)$$



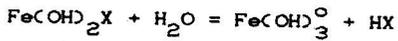
$$\log \langle Fe^{3+} \rangle = -9,8 - 3pH - 3 \log \langle HX \rangle \quad (3)$$



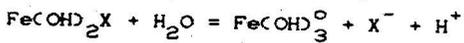
$$3pH = 1,4 - \log \langle HX \rangle \quad (4)$$



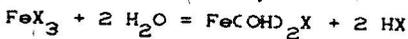
$$2pH = -3,7 - \log \langle Fe(OH)^{2+} \rangle - \log \langle HX \rangle \quad (5)$$



$$\log \langle Fe(OH)_3^0 \rangle + \log \langle HX \rangle = -10,7 \quad (6)$$



$$pH = 15,7 + \log \langle X^- \rangle + \log \langle Fe(OH)_3^0 \rangle \quad (7)$$



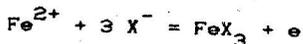
$$\log \langle HX \rangle = -4,1 \quad (8)$$



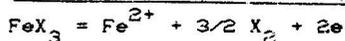
$$pH = 9,1 + \log \langle X^- \rangle \quad (9)$$



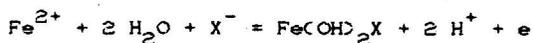
$$Eh = 0,191 - 0,059 \log \langle Fe^{2+} \rangle - 0,177 \log \langle HX \rangle - 0,177 pH \quad (10)$$



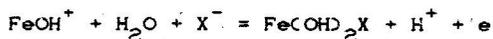
$$Eh = -0,696 - 0,059 \log \langle Fe^{2+} \rangle - 0,177 \log \langle X^- \rangle \quad (11)$$



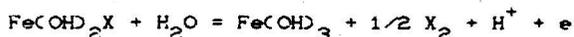
$$Eh = 0,243 + 0,0295 \log(\text{Fe}^{2+}) \quad (12)$$



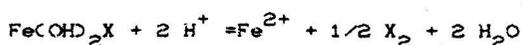
$$Eh = 0,381 - 0,059 \log(\text{Fe}^{2+}) - 0,059 \log(\text{X}^-) - 0,118 \text{pH} \quad (13)$$



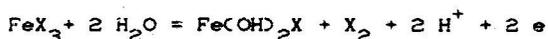
$$Eh = -0,018 - 0,059 \log(\text{FeOH}^+) - 0,059 \log(\text{X}^-) - 0,059 \text{pH} \quad (14)$$



$$Eh = 0,682 - 0,059 \text{pH} \quad (15)$$



$$2\text{pH} = 7,6 - \log(\text{Fe}^{2+}) \quad (16)$$



$$Eh = 0,468 - 0,059 \text{pH} \quad (17)$$

Reakcje od (3) do (9) pozwalają graficznie przedstawić równowagi w układzie Fe^{3+} -HX-H₂O. Równowagi te pokazuje rys. 6. Dla układu Fe-HX-H₂O równowagi reakcji od (1) do (17) pokazuje rys. 7.

Próba interpretacji pomiarów potencjału dzeta oraz widm IR ATR substancji wzorcowych: Fe(OH)₃, FeX₃, X₂.

Na rys. 1 pokazano widma refleksyjne substancji wzorcowych. Widma te nie różnią się od widm transmisyjnych podawanych w literaturze [14,15]. Jak podaje Harrick [16], w widmach refleksyjnych mogą pojawić się przesunięcia charakterystycznych pasm pochłaniania kiedy naniesione na element refleksyjny warstwy osiagają grubości zbliżone do monowarstwy, stąd na rysunku 5 pokazano widmo refleksyjne FeX₃ w funkcji ilości tego odczynnika. Z rysunku jest widoczne, że przy najniższych stężeniach szacunkowo odpowiadających pokryciu elementu refleksyjnego monowarstwą odczynnika, nastąpiło przesunięcie pasm pochłaniania w kierunku fal krótszych. Widmo to jest podobne do otrzymywanych przez Mielczarskiego [10] widm produktu sorpcji ksantogenianu na markazycie kiedy pokrycie powierzchni zbliżało się do monowarstwy. Dane te pozwalają więc na identyfikację oraz oszacowanie stopnia pokrycia, kiedy produktem sorpcji jest FeX₃ (np. na pirotynie lub pirycie).

Równowagę układu: Fe^{3+} -HX-H₂O opisuje diagram pokazany na rys. 6. Z rysunku jest widoczne, że FeX₃ posiada swoje pole dominacji jedynie przy wysokich stężeniach ksantogenianu i po stronie roztworów kwaśnych. Przy

niższych stężeniach i w roztworach obojętnych oraz alkalicznych formą dominującą jest $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$. Sporządzenie zawiesin wodnych FeX_3 przy różnych wartościach pH jest możliwe i jak to pokazują wyniki analizy spektralnej (rys. 3) w szerokim zakresie pH można operować tą nietrwałą termodynamicznie substancją. Jak pokazuje diagram na rys. 7, zawiesina FeX_3 w roztworze ksantogenu posiada potencjał redox w zakresie dominacji FeX_3 oraz $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$. Potencjał elektrody Pt zawiesin FeX_3 w wodzie usytuowany jest w obszarze dominacji $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wraz z X_2 . Porównanie obserwowanych zmian potencjału dzeta wodnych zawiesin FeX_3 (rys. 2) z równowagowymi pH (rys. 6 i 7) pokazuje, że FeX_3 w roztworze będzie dominował jedynie w roztworze zawierającym jony ksantogenu - krzywa c (rys. 2) do pH = 8,1 wynikającego z równowagi reakcji (9). Powyżej tej wartości pH formą dominującą w roztworze staje się $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$, zaś przy pH wyższych od 9,7 - $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Te charakterystyczne wartości pH znajdują pełne odzwierciedlenie w obserwowanych zmianach potencjału dzeta. Daje to podstawę aby sądzić, że krzywa b na rys. 2 charakteryzuje przebieg potencjału dzeta $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$, zaś krzywa -c przebieg potencjału dzeta FeX_3 jedynie do pH ok 6, powyżej zaś jej przebieg jest taki jak dla $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$. Pomimo tego, że osad FeX_3 w swej objętości nie ulega zmianie (rys. 3) lub ulega rozkładowi (widma d, e na rys. 3), na powierzchni tego osadu są obecne substancje dominujące w roztworze. Powierzchnia graniczna osad / roztwór osiąga wcześniej równowagę termodynamiczną niż wnętrze osadu. Rozkład FeX_3 w roztworze w zależności od potencjału redox i pH może prowadzić do powstania dwuksantogenu i wodorotlenku żelaza (III); powstający wodorotlenek tworzy dość trwałą strukturę z której można wymywać rozpuszczalnikiem dwuksantogen (rys. 4). Tym samym sumaryczne widmo obu tych substancji pokazane na rys. 4 jako krzywa b może być pomocne w interpretacji produktów sorpcji ksantogenu na pirycie, markazyście lub pirotynie.

Literatura.

1. J. Gałęcki, Preparatyka nieorganiczna, WNT, Warszawa 1984.
2. J. K. Critchley, C. J. Hunter, Solubility products of ferric xanthates, Trans. IMM, Sec C, sep. 1986, vol. 95, pp C173-C175.
3. S. R. Rao, Xanthates and Related Compounds, New York, 1971, p504.
4. M. Kiełkowska, M. Łapkowski, J. Strojek, Przystawka całkowitego wewnętrznego odbicia do spektrofotometrów, Patent PRL nr 110980.

5. J. Lekki, S. Sobieraj, K. Gosiewski, Instrukcja obsługi dzetometru produkcji Politechniki Śląskiej, Gliwice 1972, 27.
6. P. White, The Theory of Electro-osmotic Circulation Clased Vessel. *Phil. Mag. S. 7. v. 23, 1927, p811-823*
7. D. W. Fuerstenau, R. K. Mishra, On the mechanism of pyrite flotation with xanthate collectors, in *Complex Sulfide Ores*, ed. M. J. Jones, *Inst. Min. Metall.*, 1980, pp. 272-278.
8. M. C. Fuerstenau, M. C. Kuhn, D. A. Elgillani, The role of dixanthoge in xanthate flotation of pyryte, *Trans. Am. Inst. Min. Engrs.* 1968, 241 pp. 148-156.
9. A. Yucesoy, B. Yarar, Zeta Potential Measurements in the Galena-Xanthate-Oxygen System, *Trans IMM*, 83, 1974, p 196
10. J. Mielczarski, In situ ATR-IR spectroscopic study of xanthahate adsorption on marcasite, *Colloids and Surfaces*, 17, 1986, pp 251-271.
11. T. Hepel, A. Pomianowski, Termodynamika układów występujących w procesie flotacji, cz. II, *Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalín*, Zeszyt nr 7, Gliwice, 1973, s. 43-60
12. M. C. Fuerstenau, Thiol collector adsorption processes, The physical chemistry of mineral-reagent interactions, *Inf. Circ. U. S. Bur. Mines* 8818, 1980, p 7-24.
13. A. A. Abramow, O nieobchodimój koncentracji ksantogenata pri flotacji sulfidow żeleza, *Trudy Inst. Mechanobr.*, Leningrad 1968, s. 323-332.
14. L. H. Little, J. Leja, Infrared spectra of xanthate compounds. *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity*, Vol. III, Butterworth, London, 1957, pp 261-266.
15. J. Leja, L. H. Little, G. W. Poling, *Trans. Inst. Min. Metall*, 1963, 72, p 414.
16. N. J. Harrick, *Internal reflection spectroscopy*, Interscience Publishers a division of John Wiley & Sons New York-London-Sydney, 1967.

J. Lekki., 1989., Spectrophotometric (IR ATR) and electrokinetic studies on aqueous suspensions of ferric ethyl xanthate. Phisicochemical Problems of Mineral Processing; 21, 115-125 (polish text)

Spectrophotometric measurements were performed by attenuated total reflection spectroscopy in the infrared (IR ATR) on ferric ethyl xanthate (FeX_3), dixanthogen (X_2), and ferric hydroxide. Both the intensity and position of adequate spectral bands varied with the decreasing thickness of FeX_3 layer formed on a reflection plate.

Results of spectrophotometric and zetametric measurements on dispersed FeX_3 at varying Eh and pH in aqueous suspensions combined with thermodynamical consideration of studied system led to the conclusion that regardless of the composition of the grain body (FeX_3 or X_2) superficial products observed on its surface were formed according to the bulk phase (FeX_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) thermodynamics.

The above phenomenon could be useful for the interpretation of the results of spectrophotometric (IR ATR) and zetametric measurements of flotation systems.

СОДЕРЖАНИЕ

Я. Лекки, 1989. Спектроскопия НПВО и электрофоретические исследования водных суспензий этилксантогената железа. Физикохимические вопросы обогащения, 21; 115-125.

Техникой спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения НПВО выполнены образцовые спектры: ксантогената железа FeX_3 , диксантогената X_2 , а также гидроокиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Определено, что снижение толщины, наложенной на рефлекссионный элемент слоя FeX_3 изменяет интенсивность и расположение полос адсорбции. Результаты дзетаметрических исследований, а также спекторных - НПВО диспергированной фазы - FeX_3 в функции Eh и pH совместно с термодинамическим анализом этих систем позволили показать, что независимо от внутреннего состава зерен FeX_3 или X_2 / границы фаз: осадок/ раствор образуются продукты согласно с термодинамикой объемных фаз, т.е. FeX_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Полученные результаты могут быть полезными для интерпретации дзетаметрических и спекторных измерений НПВО флотационных систем.