

Потенциометрическое титрование сульфида натрия и ксантата в разбавленных растворах при совместном их присутствии¹

Аспирант Г. А. Осолодков

Potentiometric titration of Sodium Sulphide and of Xantate in diluted solutions when both are present. (Potentiometrische Titrierung des Natrium-sulphides und der Xantats in verdünnten Lösungen wenn beide zusammen auftreten)

Asp. G. A. Osolodkov

Потребность в методе определения Na_2S и ксантата при совместном их присутствии возникает главным образом в связи с обогащением окисленных руд меди, свинца, цинка.

При флотации таких руд в пульпу предварительно вводятся вещества, сульфидизирующие рудные минералы — обычно растворимые в воде щелочные и щелочно-земельные сульфиды. В результате этой операции рудные минералы (карбонаты меди или свинца) покрываются с поверхности сульфидной пленкой (CuS , PbS). Флотация сульфидизированных карбонатов осуществляется обычно с помощью ксантатов-реагентов, принятых в практике флотации сульфидных руд.

Расходы сульфидизаторов (Na_2S) колеблются от 1 до 5 кг на тонну руды. Ксантаты (изо-амил или бутил) 0,2—0,5 кг/т. Таким образом, начальные концентрации сульфида натрия и ксантата при отношении твердого к жидкому 1 : 3 (обычно принятое в практике флотации руд) будут: сульфид натрия 300—700 мг/л, ксантат 70—170 мг/л.

Как установлено нашими работами (1, 9), качество сульфидизации, а следовательно и эффект последующей операции обогащения флотации — могут быть оценены по остаточной концентрации ксантата в растворе. Чем выше остаточная концентрация ксантата при возможно малой исходной, тем выше, при прочих равных условиях, следует ожидать результатов флотации.

Такой контроль одной из главных операций технологического процесса обогащения окисленных руд является важным условием правильного ведения флотации, что приобретает особое значение в связи с масштабами наших обогатительных фабрик.

1. Требования к методу анализа

При разработке метода определения Na_2S и ксантата основным требованием ставилась пригодность метода для быстрого определения малых количеств ксантатов и сульфидов в присутствии электролитов возможных в пульпе флотацион-

¹ Работа выполнена в лаборатории Физико-химических основ обогащения под руководством проф. К. Ф. Белоглазова. На Всесоюзном соревновании молодых научных работников в ознаменование XX годовщины Октябрьской Социалистической Революции работа удостоена премии.

ных машин: карбонатов и щелочи (растворимые продукты взаимодействия окисленных минералов и сульфидизаторов), сульфитов и тиосульфатов (продукты окисления сульфидизаторов), растворимых солей магния и других солей, вводимых в пульпу с водой.

2. Обзор методов анализа

Предложенные в печати методы определения сульфидов и ксантатов при совместном их присутствии отличаются значительной сложностью и требуют длительных манипуляций.

Кокс и Уорк (2), например, определяли сумму ксантата и сульфида иодометрическим титрованием. В отдельной порции раствора после добавки NaOH сульфид избирательно осаждался раствором ацетата свинца (ксантогенат свинца в растворах сильной щелочи не образуется). В фильтрате иодометрически определялся ксантат. Этот метод не дает хороших результатов в присутствии сульфоокисей (неизбежных при работе со слабыми растворами сульфида), поведение которых сходно с поведением ксантата. В этом случае авторы рекомендуют для определения ксантата пользоваться методом Т а й л е р а и К н о л л я (3), заключающимся в извлечении ксантата из раствора с помощью толуола. Оставшиеся в растворе сульфоокислы определяются иодометрически. Ксантат находится по разности титрований сульфоокисей и первоначального раствора.

Такой же сложностью отличаются и другие методы анализа Na_2S и ксантата, основанные или на избирательном растворении осадков ксантогената и сульфидов металлов органическими или неорганическими растворителями, или же на избирательном осаждении сульфида (см., например, работы лаборатории физической химии института Механобр).

Наиболее простым решением поставленной задачи нам представлялось использование потенциометрических методов анализа. Для потенциометрического определения Na_2S предложено несколько методов.

Гильтнер и Грундманн (4) предлагают определять сульфид потенциометрическим титрованием избытка сульфата серебра раствором Na_2S . Индикаторным электродом служит $\text{Ag} - \text{Ag}_2\text{S}$ электрод. Применение этого метода в присутствии растворимых карбонатов и щелочей дает заведомо ошибочные результаты.

Виллард и Фенвик (5 и 6) рекомендуют, пользуясь биметаллической электродной системой, потенциометрически титровать сульфид раствором нитрата серебра. Хорошие результаты были получены для растворов с концентрацией выше 0,02 N. При титровании 0,0001 N раствора сульфида ошибка равнялась 8—10%. Присутствие сульфитов и тиосульфатов не мешает определению сульфида.

Скалиарини и Пратези (7) титруют щелочной раствор сульфида нитропруссидом натрия, применяя в качестве индикаторного электрода $\text{Ag} - \text{Ag}_2\text{S}$ электрод. Метод этот дает результаты, согласующиеся с иодометрическими в пределах 0,1%.

Кольтгоф и Верзиль (8) получили хорошие результаты при титровании сульфида двухлористой ртутью в растворе, содержащем избыток едкого натра. Индикаторным электродом служил ртутный электрод. Раствор сульфида 0,001 N титруется с точностью до 2—3%. Присутствие сульфитов и тиосульфатов не отражается заметно на результатах титрования.

Из предложенных методов потенциометрического определения сульфида натрия заслуживали внимания для нашей цели последние два. Испытания их, изложенные в нашей работе (9), показали что:

1) при титровании Na_2S нитропруссидом натрия и $\text{Ag} - \text{Ag}_2\text{S}$ электроде потенциал электрода вблизи эквивалентной точки устанавливается очень медленно. При быстром титровании или титровании в избытке щелочи скачка потенциала не получается вовсе;

2) титрование Na_2S хлоридом ртути с ртутным электродом при работе с разбавленными растворами сульфида дает, в согласии с данными Кольтгофа, результаты, хорошо согласующиеся с иодометрическими (по Куртенакеру и Воллаку); потенциал электрода устанавливается быстро. Результаты титрования при быстром и медленном титровании одинаковы. Скачок потенциала 200—300 мв; присутствие

карбонатов, сульфата магния, сульфитов и тиосульфатов почти не влияет на результаты титрования;

3) хорошие результаты были получены также при титровании разбавленных растворов Na_2S двойным цианидом серебра ($\text{KAg}(\text{CN})_2$) и $\text{Ag} - \text{Ag}_2\text{S}$ электроде. Титрование ведется в сильно щелочном растворе. Этот метод, предлагаемый лабораторией физико-химических основ обогащения ЛГИ, оказался применимым в присутствии карбонатов, сульфитов и тиосульфатов.

Потенциал электрода устанавливается очень быстро. Скачок потенциала составляет 80—120 мВ.

Что касается потенциометрического метода определения ксантатов в растворах, как чистых, так и в присутствии Na_2S , то этот вопрос в литературе совершенно не освещен.

3. Потенциометрическое титрование ксантатов и растворимых сульфидов при совместном их присутствии

Изложение нашей работы мы ведем по следующему плану.

а) Потенциометрический анализ растворов ксантатов.

б) Потенциометрический анализ растворов, содержащих ксантат и сульфид.

в) Рекомендуемый метод определения ксантата и сульфида.

а) Потенциометрический анализ растворов ксантатов. Титрование проводилось с потенциометром ВИМСа (модель № 11). В качестве нуля-инструмента применялся стрелочный гальванометр Ленинградского физического института с чувствительностью $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ а на } 1^\circ$. Electrode comparison in all experiments served saturated calomel electrode. Volume of analyzed solutions 50 ml.

Для определения ксантатов в растворе в качестве индикаторного электрода испытаны $\text{Ag} - \text{Ag}_2\text{S}$, именуемый в дальнейшем серебряным, и аналогичный ртутный электрод (амальгамированная платиновая сетка), которые давали хорошие результаты при титровании растворимых сульфидов (см. выше).

Серебряный электрод. В результате большого числа экспериментов найдено, что при работе с этим электродом и титровании нитратом серебра присутствие карбонатов и щелочи в растворе в количествах, соизмеримых с ксантатом, приводит к преувеличенным результатам. При большом избытке щелочи скачка потенциала не получается вовсе (рис. 1, 2 и 3).

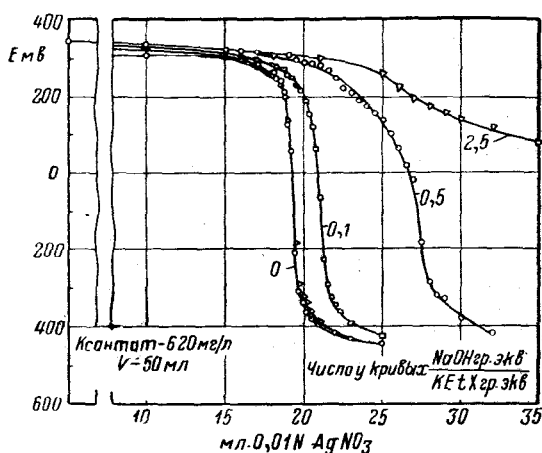


Рис. 1. $\text{Ag} - \text{Ag}_2\text{S}$ электрод. Влияние NaOH на результаты титрования этилксантата.

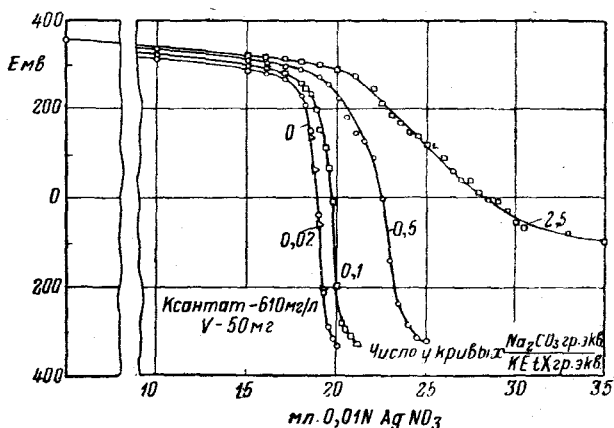


Рис. 2. $\text{Ag} - \text{Ag}_2\text{S}$ электрод. Влияние Na_2CO_3 на результаты титрования этилксантата калия.

Как в случае этил-, так изо-амилксантата смещение скачка потенциала сопровождается изменением цвета осадка (переход из желтого в бурый).

При работе с $\text{Cu} - \text{CuS}$ электродом, испытанным небольшим числом опытов, в случае высокой концентрации NaOH (15—20 раз выше ксантата) наблюдаются аналогичные отклонения. В отличие от серебряного электрода изменение разности потенциалов при титровании для изо-амил и этилксантата протекает различно. Любопытно, что в случае титрования этилксантата в присутствии таких количеств щелочи (NaOH) осадка ксантогената меди в растворе не образуется.

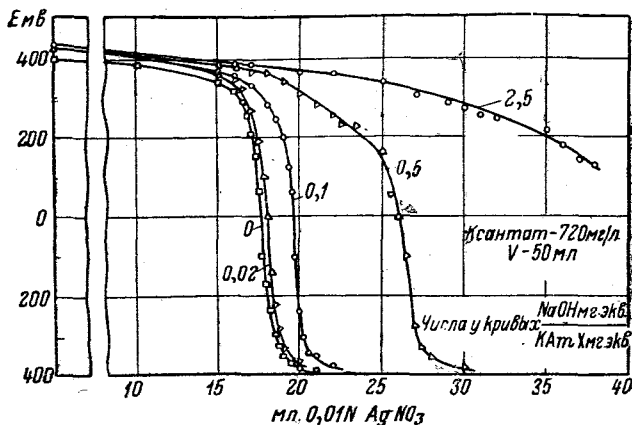


Рис. 3. $\text{Ag} - \text{Ag}_2\text{S}$ электрод. Влияние NaOH на результаты титрования изо-амилксантата.

натрия с серебряным электродом присутствие NaOH не сказывается на результатах титрования.

Отмеченные особенности, наблюдающиеся при титровании ксантатов с серебряным электродом, делают этот метод непригодным для наших целей.

Ртутный электрод. При титровании ксантатов с ртутным электродом в присутствии возрастающих количеств щелочи получены следующие результаты:

Этилксантат			Изо-амилксантат		
Отношение г/экв. NaOH КХ	Мл 0,01 N HgCl_2 при титровании	Ошибка %	Отношение г/экв. NaOH КХ	Мл $2,5 \cdot 10^{-3}$ N HgCl_2 при титровании	Ошибка %
0	20,8	—	0	12,0	—
0,8	20,4	—2	1,0	12,1	+0,9
3,3	20,8	± 0	2,4	12,2	+1,8
24	20,8	± 0	12	12,0	± 0
48	20,9	+0,6	120	12,2	+1,8

Даже при добавках относительно очень больших количеств щелочи расхождения в результатах анализа незначительны и лежат в пределах возможных ошибок измерений. Аналогичные результаты получены и при добавках Na_2CO_3 . Наличие щелочи в растворе сказывается лишь на уменьшении величины скачка потенциала, особенно резко в случае этилксантата (рис. 4). Добавки MgSO_4 к анализируемому щелочному раствору позволяют увеличить скачок потенциала почти до первоначальной величины.

Действие сульфата магния сводится к резкому снижению щелочности раствора вследствие образования гидрата окиси магния. Благодаря малой растворимости последнего pH раствора при достаточных количествах MgSO_4 падает до ~ 10 .

В следующей таблице сопоставлены результаты потенциометрического (ртутный электрод) и иодометрического титрований растворов изо-амилксантата:

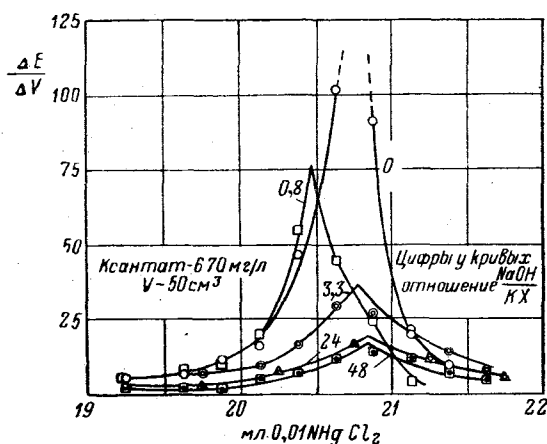


Рис. 4. Ртутный электрод. Титрование KEtX в присутствии NaOH .

Ксантат мг/л		Расхождение результатов %
Потенциометрическое титрование	Иодометрическое титрование	
50	50	0
82	84	+2,4
165	173	+5,0
499	520	+4,1

Однозначные расхождения результатов вызваны, повидимому, частичным учетом в случае иодометрии продуктов разложения ксантата, так как применявшийся в этих опытах препарат содержал $\sim 75\%$ ксантата (по иоду).

Ниже приведены результаты параллельных определений ксантата в растворах потенциометрическим и иодометрическим титрованием, полученных при опытах изучения кинетики взаимодействия ксантата и малахита:

Продолжительность агитации мин	Метод анализа			
	Потенциометрия	Иодометрия	Потенциометрия	Иодометрия
	Этилксантат в растворе мг/л		Изо-амилксантат в растворе мг/л	
0	632	635	168	168
2	496	499	99	101
5	381	393	47	48
10	325	329	14	18
25	158	176	1,3	7
60	100	118	—	—

Расхождения в результатах анализа наблюдаются лишь при больших количествах прореагировавшего с малахитом ксантата. Весьма вероятно, что при иодометрии в этих условиях учитывается часть продуктов окисления ксантата.

б) Анализ растворов, содержащих ксантат и сульфид. Использовать ртутный электрод для отдельного определения S'' и X' ионов в растворах не представляется возможным. Опыт титрования смеси растворов Na_2S и KEtX , проведенный нами в обогатительной лаборатории ПБС (3), показал, что в условиях опыта возможно определение лишь суммы S'' и X' , так

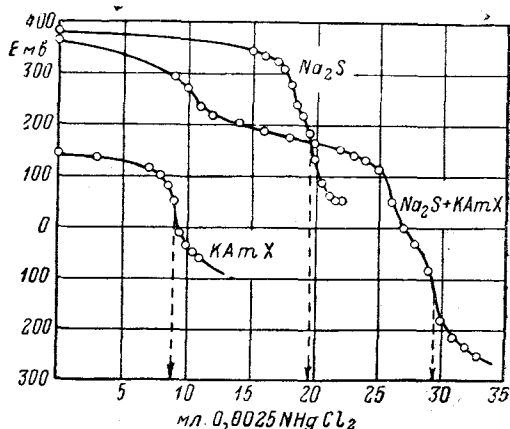


Рис. 5. Ртутный электрод. Титрование смеси $\text{Na}_2\text{S} + \text{KAmX}$ в присутствии MgSO_4 . Балхашская вода.

как сульфидный скачок смещается в сторону повышения концентрации Na_2S (рис. 5).

Результаты этого опыта титрования по максимуму приращения потенциала оказались следующими:

Израсходовано мл HgCl_2 (0,0025 N):

при титровании чистого р-ра Na_2S	19,8 мл
» » » » ксантата	9,2 »
Всего	29,0 »
при титровании смеси растворов	29,4 »
ошибка	+1,3%

Аналогичный сдвиг скачка при титровании смеси и ксантата наблюдался и в других опытах, обычно при высокой концентрации сульфата магния. Суммарное же количество S'' и X' определялось всегда с достаточной точностью:

Мл 0,02 N HgCl ₂				Ошибка %
Титрование чистых растворов			Титрование смеси	
Na ₂ S	Ксантат	Всего		
10,6	11,2	21,8	21,7	—0,5
15,6	18,4	34,0	32,4	—5,0
20,8	24,6	45,4	44,6	—2

Интересно отметить, что при титровании гидросульфидов наблюдаются два скачка потенциала.

Потенциал ртутного электрода при титровании ксантатов устанавливается довольно быстро. Затянутое более одной минуты перемешивание растворов после каждой добавки сулемы, до окончательного установления разности потенциалов, практически не изменяет результатов титрования.

Раствор	Мл HgCl_2		Расхождения %
	Быстрое титрование	Медленное титрование	
KAmX	14,4	14,2	1,5
KEtX	12,5	12,8	2,2
$\text{Na}_2\text{S} + \text{KAmX}$	27,8	27,2	2,1
$\text{Na}_2\text{S} + \text{KAmX}$ в 0,1 N растворе NaOH	13,4	13,1	2,2

Таким образом, испытания ртутного электрода показали пригодность его для определения ксантатов и суммы $\text{Na}_2\text{S} + \text{ксантат}$ в случае смеси этих веществ. Концентрацию S'' иона в таких растворах необходимо устанавливать отдельным титрованием.

Несмотря на то, что при титровании растворов Na_2S нитратом серебра в случае серебряного электрода щелочь не влияет на результаты титрования, а ксантат в щелочном растворе не титруется, определение Na_2S в присутствии ксантата (эквивалентные количества) приводит к преувеличенным результатам (рис. 6), особенно в случае изо-амилксантата.

Определение Na_2S в присутствии ксантатов оказалось возможным при титровании комплексной солью $\text{KAg}(\text{CN})_2$ и серебряном электроде. В этом случае даже

эквивалентное Na_2S количество ксантата не сказывается на результатах титрования (рис. 7):

Мл 0,01 мол. $\text{KAg}(\text{CN})_2$		Ошибка %
Только Na_2S	$\text{Na}_2\text{S} + \text{KX}$	
12,4	12,3	-0,8
17,1	17,2	+0,5
25,6	25,6	± 0

Возможность определения S'' в присутствии сульфата, сульфита и гипосульфата была показана нашей предыдущей работой (9).

Титрование ведется в сильно щелочном растворе (0,1—0,3 N NaOH) при непрерывном перемешивании. Действие сульфата магния, уменьшающего скачок потенциала при серебряном электроде, легко устраняется введением щелочи. Потенциал электрода устанавливается очень быстро.

В следующей таблице приведены результаты анализа смеси сульфида натрия и ксантата:

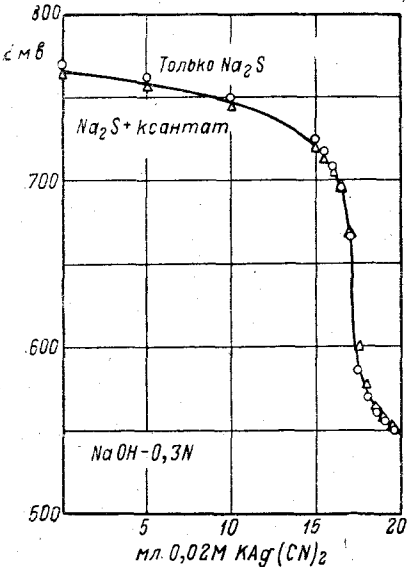


Рис. 7. $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}$ электрод. Титрование щелочных растворов Na_2S в присутствии эквивалентного количества изо-амилксантата.

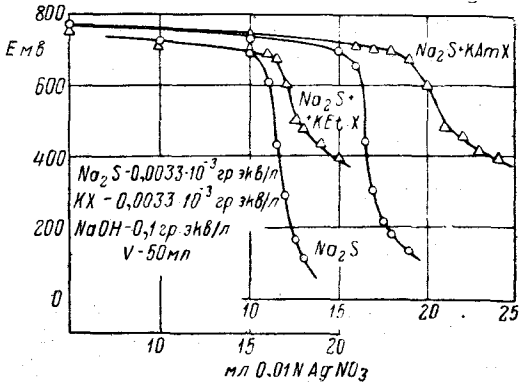


Рис. 6. $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}$ электрод. Титрование щелочных растворов Na_2S в присутствии ксантатов (кривые с кружками относятся к Na_2S).

Метод определения	Мл раствора 0,02 N HgCl_2		
	Na_2S	KEtX	Всего
1. Анализ исходных растворов			
Ртутный электрод	10,6	11,2	—
2. Анализ смеси растворов:			
а) Ртутный электрод	—	—	21,7
б) Серебряный электрод	10,4	(11,3) (по разности)	—

Хорошее совпадение результатов титрования смеси Na_2S и ксантата с данными раздельного титрования чистых растворов этих веществ (см. также ранее приведенную таблицу) указывает на возможность применения этого метода и в присутствии сульфитов и гипосульфита. Иначе легкая окисляемость Na_2S в слабых растворах должна была бы сказаться в преувеличении количества ксантата.

Как показали специальные эксперименты (9), при большом разбавлении даже чистого сульфида натрия (препарат содержал 97% девятиводного Na_2S) в растворе образуются значительные количества сульфита и тиосульфата. Так, 0,005 N раствор Na_2S по разбавлению содержал только ~ 70% сульфидной серы от расчетного количества. Остальная сера обнаруживается в виде SO_3'' и $\text{S}_2\text{O}_3''$.

в) Рекомендуются метод определения ксантата и сульфида. Для определения ксантата и сульфида натрия при совместном присутствии сумму S'' и X' можно определить титрованием HgCl_2 при ртутном электроде. В случае щелочных растворов вводится MgSO_4 для увеличения скачка потенциала.

Концентрация S'' устанавливается титрованием отдельной порции раствора комплексной солью $KAg(CN)_2$ с серебряным электродом в присутствии большого избытка щелочи при непрерывном перемешивании.

Для исключения возможного изменения концентрации растворов Na_2S (особенно слабых) при стоянии — оба титрования необходимо проводить одновременно.

При отсутствии сульфидов растворы ксантатов титруются $HgCl_2$ с ртутным электродом. В случае сильно щелочных растворов вводится $MgSO_4$.

Разность потенциалов при ртутном электроде определяется, примерно, через минуту после введения сулемы. При серебряном электроде измерения возможны через более короткий срок.

Ртутный электрод мы готовили по Мисловицеру (10), пользуясь сетчатым платиновым электродом Винклера. Серебряный ($Ag - Ag_2S$) электрод мы готовили несколько иначе, чем это обычно описывается. Покрытие электрода слоем сульфида серебра получалось при многократном потенциометрическом титровании концентрированного сульфида натрия раствором нитрата серебра.

Раствор сулемы готовится обычным путем, растворением навески чистого препарата. Раствор двойного цианида серебра-калия не должен содержать избытка цианида калия, поэтому мы приготавливали его следующим образом: раствор цианистого калия потенциометрически титровался нитратом серебра при серебряном электроде, по данным титрования смешивались измеренные объемы растворов нитрата серебра и цианида калия.

Концентрация растворов сулемы и комплексной соли серебра в наших опытах обычно превышала в три-четыре раза концентрацию титруемого раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование сульфидизации карбонатов меди в условиях флотационного процесса. Отчет химико-технологической группы (задание Прибалхашстрой). Лен. Горн. Инст., 1937.
2. A. Cox a. J. Wark., Technical Publication № 659. Principles of Flotation, IV.
3. T. Taylor a. A. Knoll. Trans. A. J. M. E., 112, 382 (1934).
4. W. Hiltner u. W. Grundmann. Zts. phys. Chem., 168, 291 (1934).
5. Willard a. Fenwick. J. Am. Chem. Soc., 45, 645 (1934).
6. Willard a. Fenwick. J. Am. Chem. Soc., 44, 2516 (1922).
7. G. Scagliarini e. P. Pratesi. Chem. Abstr., 24, 3458 (1930).
8. И. Кольтоф и Н. Фурман. Потенциометрическое титрование. 1936, стр. 152.
9. Исследование сульфидизации карбонатов меди в условиях флотационного процесса. Отчет химико-технол. группы (задание Прибалхашстрой). Лен. Горн. Инст., 1936.
10. Мисловицер. Определение концентрации водородных ионов в жидкостях. 1932

Summary

1. As indicator electrode at the potential titration of diluted solution of the xantate $Ag-Ag_2S$ and mercurial electrode were tested.

The most convenient for analysis of xantate solutions not including the sulphide sulphur is a mercurial electrode. The presence of a caustic alkali soluble carbonates, sulphates, sulphites and thiosulphates does not effect the result of titration.

2. The method was worked out as to the potential metrical titration of xantates and soluble sulphides in diluted solutions at their compatible presence.

The method consists in determination of the sum of sulphide and xantate by means of potential metrical titration by sublimate with mercurial electrode and determination of sulphide by means of potential metrical titration by the double cyanide of Ag at the $Ag-Ag_2S$ electrodes.

On account of the simplicity and dependability the recomended method of analysis could be applied not only in the laboratory conditions but at works for to control the process of sulphidisation of oxidized ores.