

## Potenciometrické stanovení disociačních konstant xanthogenových kyselin

V. HEJL, F. PECHAR

*Geologický ústav Československé akademie věd,  
Praha*

Účelem práce je stanovit disociační konstanty kyseliny ethylxanthogenové až *n*-oktylxanthogenové a zdůvodnit tyto dosažené hodnoty pomocí struktury sledovaných sloučenin.

Disociační konstanty některých *n*-xanthogenových kyselin  $C_aH_{2a+1}OCSSH$  ( $a = 2 - 8$ ) jsou uvedené v publikacích [1—7]. Mezi těmito údaji lze však nalézt rozdíly až o několik řádů, které tkví nejen v nestabilitě kyseliny xanthogenové, ale i v rozdílných předpokladech o reakčním mechanismu rozpadu xanthogenanu ve vodném roztoku [6, 8, 9, 16] a především v použití různé laboratorní metodiky.

Při stanovení disociačních konstant kyseliny ethylxanthogenové až *n*-oktylxanthogenové jsme využili zvýšené stability zředěných vodných roztoků xanthogenanů [10] v porovnání s koncentrovanými roztoky, a to ještě ve slabě kyselém prostředí [6, 11]. S. J. Mitrofanov také zjistil, že sorpci *n*-butylxanthogenanu na minerálním povrchu ovlivňuje jeho rozpad jen v kyselém prostředí ( $pH < 4$ ). Proto lze předpokládat, že v roztocích s  $pH > 4$  se xanthogenan rozkládá jen pozvolně nebo prakticky zanedbatelně. Pozoruhodným poznatkem je též vyšší stabilita xanthogenanů s delším uhlovodíkovým řetězcem v porovnání s nižšími xanthogenany [18].

### Experimentální část

#### *Použité chemikálie a měřicí aparatura*

Jednotlivé xanthogenany byly připraveny z chemikálií čistoty pro analysu, sirouhlík a alkoholy byly předestilovány. Vyrobené preparáty byly překrystalovány z alkoholu. Čistota těchto konečných produktů dosahovala minimálně 99 %. Zbytek do 100 % způsobovala přítomnost vody, o čemž jsme se přesvědčili vysušením jednotlivých vzorků xanthogenanů v elektrické sušárně při 90 °C do konstantní váhy [19]. Čistotu vyrobených preparátů v sušině jsme určili pomocí jodometrické titrace [12—14].

Pro přípravu roztoků všech činidel bylo používáno redestilované vody, která byla též odplyněna ( $pH$  6,1 — 6,2). Teplotu měřených roztoků jsme udržovali na 20 °C. Pro měření  $pH$  byl použit kompenzační  $pH$  metr ČSAV umožňující za pomoci zvětšovací lupy odečítání hodnot s odhadem až tisícín  $pH$ , neboť setinu  $pH$  označuje dílek stupnice o délce cca 2 mm.

#### *Měření pH vzorků*

Jednotlivé vzorky jsme připravili odměřením 0,001 M roztoků kyseliny chlorovodíkové a xanthogenanu v poměrech 1 : 19 až 4 : 16 do suché kádinky. Po promísání roztoku jsme okamžitě změřili  $pH$ . Stanovení  $pH$  v tak zředěných roztocích vyžaduje několikrát

měřený vzorek vyměnit, dokud se měřená hodnota prakticky neustálí. Časový interval mezi odměřením vzorku do kádinky a stanovením pH nepřesahoval 1 minutu. Za dobu jedné minuty se ethylxanthogenan i při pH cca 3,8 ještě nepatrně rozloží [6]. Jednotlivá měření byla čtyřikrát opakována.

Povrch skleněné elektrody jsme po každé jednotlivě zjištěné hodnotě pH (máme na mysli ustálenou hodnotu) očistili kyselinou chromsírovou a měřicí aparaturu jsme překalibrovali. Kyselina chromsírová se osvědčila jako nejvhodnější činidlo pro odstranění jemného závoje, který ulpíval na skleněné elektrodě během měření. Poté byla skleněná elektroda několik hodin (minimálně tři) loužena v redestilované vodě a pH metr překalibrovaný pomocí Sørensenových ústočných roztoků tj. glycin—kyselina chlorovodíková a sekundární citrát sodný—kyselina chlorovodíková [17]. Kalibrování pH metru při dodržení uvedeného postupu pomocí obou ústožů obsahujících kyseliny o známé disociační konstantě, mělo za úkol podepřít správnost zvoleného způsobu stanovení disociačních konstant xanthogenových kyselin. Jako referentní jsme použili nasycenou kalomelovou elektrodu KALC 4, která zaručuje snížení difuze chloridu draselného do měřeného prostředí na minimum. Povrch kalomelové elektrody byl mechanicky čistěn pomocí filtračního papíru.

## Výsledky a diskuse

### Výpočet disociačních konstant

Hodnotu disociačních konstant  $K_d$  lze vypočítat pomocí upravené Cook—Nixonovy rovnice [1]:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot (c - [HX])}{[HX]}, \quad (1)$$

kde  $c$  = analytická koncentrace xanthogenanu,  
 $[H^+]$  = koncentrace vodíkových iontů,  
 $[HX]$  = rovnovážná koncentrace kyseliny xanthogenové.

Vliv iontové síly lze zanedbat vzhledem k použití velmi zředěných roztoků. Tab. 1 obsahuje průměry hodnot čtyř odečtených pH jednotlivých vzorků.

Tabulka 1

Zjištění hodnoty pH a disociační konstanty xanthogenových kyselin

Kyselina xanthogenová	$c_{KX} : c_{HCl}$				Experimen- tální hodnota $K_d \cdot 10^4$	Vyrovnaná teoretická hodnota $K_{dt} \cdot 10^4$
	19 : 1	18 : 2	17 : 3	16 : 4		
	pH	pH	pH	pH		
ethyl-	4,42	4,10	3,91	3,78	$34,0 \pm 2$	34,0
<i>n</i> -propyl-	4,62	4,30	4,11	3,96	$8,52 \pm 0,01$	9,4
<i>n</i> -butyl-	4,71	4,43	4,23	4,06	$5,3 \pm 0,2$	5,0
<i>n</i> -amyl-	4,82	4,58	4,34	4,13	$3,6 \pm 0,3$	3,4
<i>n</i> -hexyl-	4,90	4,66	4,40	4,26	$2,6 \pm 0,2$	2,6
<i>n</i> -heptyl-	5,00	4,69	4,40	4,27	$2,4 \pm 0,3$	2,2
<i>n</i> -oktyl-	5,35	4,69	4,52	4,35	$1,7 \pm 0,3$	1,9

*Hodnocení dosažených výsledků*

Odchylky disociačních konstant v tab. 1 od hodnot zjištěných jinými pracovníky [3–7] lze přisoudit jednak tomu, že tito autoři sledovali například rozklad xanthogenanu v závislosti na čase a teprve z rychlosti rozkladu vypočítali za značně zjednodušených předpokladů disociační konstanty. I. Iwasaki a S. R. B. Cooke [6] předpokládali rozklad xanthogenanu na alkohol a sirouhlík, přestože druzí autoři navrhují podstatně jiný mechanismus [8, 9]. Především je třeba poukázat na nestálost pH studovaných roztoků, což neuvažuje I. Iwasaki [6].

Abnormálně vysoké hodnoty disociační konstanty kyseliny ethylxanthogenové, citované v publikacích [3–7], lze obtížně obhájit z důvodů strukturálních. Lze zajisté předpokládat, že kyslík v alkoxyly kyseliny ethylxanthogenové podporuje odštěpení vodíkového protonu, což zesílí kyselou povahu kyseliny ethylxanthogenové v porovnání například s kyselinou mravenčí, octovou, propionovou a pod., přesto však nemohou nastat tak vhodné podmínky pro jeho štěpení jako u kyseliny siřičité a podobných sloučenin. Pro posouzení síly kyseliny ethylxanthogenové je názorné srovnání její struktury se strukturou monohalogenkarbonových kyselin, například s kyselinou monochloroctovou a  $\alpha$ -monochlormáseľnou. V těchto halogenderivátech *F* efekt labilisuje vazbu protonu v karboxylu a způsobuje větší kyselost uvedených sloučenin v porovnání s kyselinou octovou a máseľnou. Podobně jako polarita chloru v monohalogenkarbonových kyselinách, ovlivňuje odpuzování protonu v molekule kyseliny ethylxanthogenové přítomnost elektrofilního kyslíku, který indukuje sousednímu uhlíkovému atomu v xanthogenanové skupině pozitivní náboj. Skutečně hodnota disociační konstanty kyseliny ethylxanthogenové námi nalezená se řádově shoduje s disociačními konstantami monohalogenkarbonových kyselin [15].

Zvýšení disociační konstanty kyseliny ethylxanthogenové až na hodnoty  $10^{-2}$  uváděné v publikacích [3–7] je však již málo pravděpodobné, protože podobná disociace se projevuje teprve u dichlorderivátů monokarbonových kyselin [15].

Rozdíly mezi jednotlivě vypočtenými disociačními konstantami způsobuje nejen vlastní chyba pH metru, ale též částečný rozklad xanthogenanu během měření a použití velmi zředěných vzorků.

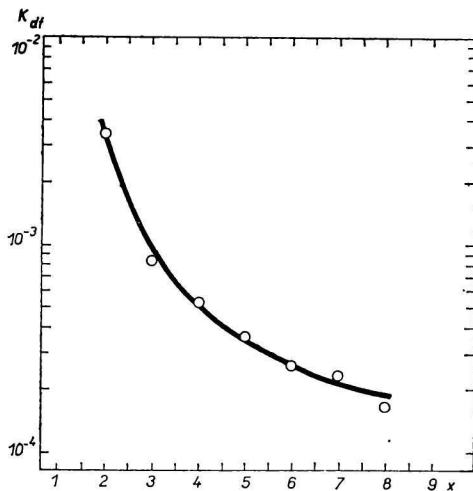
*Závislost disociačních konstant na molekulové váze kyselin*

Při sledování disociačních konstant v tab. 1 shledáváme, že jejich hodnoty klesají se vzrůstem molekulové váhy sledované sloučeniny a pokles se zpomaluje. Přírůstek počtu skupin  $\text{CH}_2$  v molekule studované látky tedy ovlivňuje přímo pokles hodnot disociačních konstant. Při dostatečné délce uhlovodíko-

vého řetězce nastane rozptýlení přebytku záporného náboje v alkoxyly a na možnosti odštěpení vodíkového protonu z molekuly kyseliny se bude jen prakticky uplatňovat afinita síry k elektronům. Pro znázornění poklesu disociační konstanty se nám nejlépe osvědčil hyperbolický vztah (2), jak vyplývá z experimentálních hodnot na obr. 1:

$$\log(K_{dt} \cdot 10^4) = a_0 + a_1 \cdot x^{-1}, \quad (2)$$

kde  $K_{dt}$  = teoretická disociační konstanta,  
 $x$  = počet  $\text{CH}_2$  skupin + 1,  
 $a_0, a_1$  = koeficienty.



Obr. 1. Vliv délky uhlovodíkového řetězce na hodnotu disociačních konstant xanthogenových kyselin. Kroužky představují aritmetické průměry experimentálních hodnot.

Lze předpokládat, že hodnota  $a_0$  je ovlivněna především afinitou síry v xanthogenové skupině. Koeficienty  $a_0, a_1$  jsme vypočetli pomocí metody nejmenších čtverců. Disociační konstanty vypočtené pomocí rovnice (2) dobře souhlasí s experimentálními hodnotami a tak potvrzují správnost předpokladu o vlivu molekulové váhy kyseliny xanthogenové na změnu hodnoty její disociační konstanty. Relativně větší odchylku v případě srovnání experimentální a vyrovnané hodnoty disociační konstanty kyseliny *n*-propylxanthogenové lze vysvětlit labilností xanthogenanu v kyselém prostředí [6].

Definitivní tvar po vypočtení koeficientů představuje rovnice (3):

$$\log(K_{dt} \cdot 10^4) = -0,134681 + 3,321683 \cdot x^{-1}. \quad (3)$$

Tab. I obsahuje jednak experimentální disociační konstanty s pravděpodobnou chybou, jednak jejich vyrovnané teoretické hodnoty  $K_{dt}$ .

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ КСАНТОГЕНОВЫХ КИСЛОТ

В. Гейл, Ф. Пехар

Геологический институт Чехословацкой академии наук,  
Прага

В работе описывается потенциометрический метод определения констант диссоциации от этилксантогеновой до *n*-октилксантогеновой кислот. Метод использует повышенную устойчивость разбавленных водных растворов ксантогенатов даже в слабо кислой среде по сравнению с концентрированными растворами. Были получены значения констант диссоциации, которые можно хорошо интерпретировать. Между логарифмом константы диссоциации и числом групп  $\text{CH}_2$ , находящихся в молекуле ксантогеновой кислоты, была найдена гиперболическая зависимость.

*Preložila T. Dillingarová*

## POTENTIOMETRISCHE BESTIMMUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN VON XANTHOGENSÄUREN

V. Hejl, F. Pechar

Geologisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften,  
Prag

In der vorliegenden Arbeit wird ein potentiometrisches Verfahren für die Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Äthylxanthogen- bis *n*-Oktylxanthogensäure beschrieben. Diese Methode macht sich die erhöhten Stabilitäten der verdünnten wäßrigen Lösungen der Xanthogenate im Vergleich mit den konzentrierten Lösungen zunutze, u. zw. auch im schwachsauren Milieu. Es wurden Werte für die Dissoziationskonstanten erhalten, die sich gut interpretieren lassen. Zwischen dem Logarithmus der Dissoziationskonstante und der Anzahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die sich im Molekül der Xanthogensäure befinden, wurde eine hyperbolische Abhängigkeit gefunden.

*Preložil K. Ullrich*

### LITERATURA

1. Cook M. A., Nixon J. C., *J. Phys. Colloid. Chem.* **54**, 454 (1950).
2. Last G. A., Cook M. A., *J. Phys. Chem.* **56**, 641 (1952).
3. Hantzsch A., Bucirius W., *Ber.* **59**, 793 (1926).
4. Halban H., Hecht W., *Z. Elektrochem.* **24**, 65 (1918).
5. King C. V., Dublon E., *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2177 (1932).
6. Iwasaki I., Cooke S. R. B., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 285 (1958).
7. Majima H., *Sci. Rep. Res. Insts. Tohoku University, Ser. A* **13**, 183 (1961).
8. Klauditz W., *Papier Fabr.* **37**, Tech. Wiss. T1, 251 (1939).
9. Lukeš R., *Organická chemie*, 1. vyd., 70. Ústřední svaz čs. studentstva, Praha 1949.
10. Bogdanov O. S., Podnek A. K., Chajnman V. J., Janis N. A., *Voprosy teorii i tehnologii flotacii*, 107. Mechanobr, Leningrad 1959.

11. Mitrofanov S. J., Kušnikova V. G., *Adsorption of Diethyldithiophosphates and Butylxanthate by Sulphides*, 9. International Mineral Dressing Congress, Stockholm 1957.
12. Hejl V., Fejfar V., *Chem. průmysl* **14**, 87 (1964).
13. Gaudin M. A., *Flotation*, 2. vyd., 204. McGraw-Hill, New York 1957.
14. Mitrofanov S. J., *Issledovanije poleznych iskopajemych na obogatimost*, 3. vyd., 244. Gosudarstvennoje naučno-těchničeskoje izdatělstvo literatury po gornom dělu, Moskva 1962.
15. Beyer H., *Organická chemie*, 220. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1958.
16. Karrer P., *Kurs organičeskoj chímii*, 2 vyd., 285. Gosudarstvennoje naučno-těchničeskoje izdatělstvo chimičeskoj literatury, Leningrad 1962.
17. Hanč O., *Chemická laboratorní příručka*, 247. Průmyslové vydavatelství, Praha 1951.
18. Schaum K., Siedler P., Wagner E., *Kolloid-Z.* **58**, 341 (1932).
19. Mitrofanov S. J., *Zkoušení upravitelnosti rud*, 148. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1954.

Do redakcie došlo 24. 6. 1965

V revidovanej podobe 26. 9. 1966

*Adresa autorů:*

*Ing. Václav Hejl, František Pechar, Geologický ústav ČSAV, Praha.*