

## Die Erzflotation, ein Oberflächenphänomen\*

Von Dr. PH. SIEDLER

Mitteilung aus der Aufbereitungsabteilung der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Frankfurt a. M.-Griesheim

**B**ergbau und Hüttenwesen sind Gebiete der Technik, deren Urbarmachung sich im Nebel der Vorgeschichte vollzogen hat. Von den Göttern selbst dem Menschen gewiesene Wege wurden seitdem von unzähligen Generationen ausgebaut, und dabei ist im Laufe der Jahrtausende ein schier unerschöpfliches Kapital von Erfahrungen angehäuft worden. Infolge der hohen Vollendung, die so uralte Verfahren und Vorrichtungen nach und nach erreicht hatten, blieben im Zeitalter der Technik die neuen Erkenntnisse auf dem Gebiete der Physik und Chemie zunächst ohne entscheidenden Einfluß auf die Wegrichtung des Berg- und Hüttenmannes. So stand es auch mit der Technik der Aufbereitung, der Anreicherung für den Hüttenmann wertvoller Bestandteile der in der Natur vorkommenden Erze. Sie hat erst vor etwa 60 Jahren — zunächst tastend und dann, seit etwa zwei Jahrzehnten, in stürmischem Tempo — einen völlig neuen Weg eingeschlagen: Die Erzaufbereitung durch Flotation, das Schauflinschwimmverfahren.

### Allgemeine Grundlagen der Aufbereitungsverfahren.

Die klassischen Methoden der Trennung nutzbarer von wertlosen Mineralien, der Erze von ihren Gangarten, beruhen auf der Verschiedenheit ihrer spezifischen physikalischen Eigenschaften. Die Handscheidung, ein primitives, aber z. T. auch heute noch angewandtes Verfahren, besteht in der Auslese von Handstücken nach Farbe und Glanz, das naßmechanische Verfahren auf der verschiedenen Fallgeschwindigkeit von Mineralkörnern verschiedenem spezifischen Gewichtes und verschiedener Korngröße in bewegten Wasserströmen.

Um die Mitte des vorigen Jahrhunderts kam die magnetische Aufbereitung hinzu, die auf der verschiedenen Permeabilität beruht und zur Trennung ferromagnetischer von para- und diamagnetischen Erzen angewandt wird. Von neueren Verfahren ist hier noch die elektrostatische Aufbereitung, fälschlich und irreführend auch als „Elektroflotation“<sup>1)</sup> bezeichnet, zu nennen, die auf dem Unterschiede der Dielektrizitätskonstante der verschiedenen Erze beruht.

Bei den drei zuletzt genannten Methoden wird die untere Grenze der Vermahlung und damit auch die Grenze der Aufbereitungsmöglichkeit durch die Entstehung feinster Stäube bestimmt, welche ihre technische Durchführbarkeit beeinträchtigen.

Unter diesen Verfahren steht das naßmechanische hinsichtlich seiner allgemeinen Bedeutung und seiner Verbreitung bis in die jüngste Zeit an erster Stelle. Die Grenze der naßmechanischen Aufbereitung wird durch eine Korngröße  $\geq 0,2$  mm gezogen. Bei solch weitgehender Vermahlung entsteht viel feineres Korn, welches bei der Aufbereitung mit der wilden Flut verloren geht. So sind die reichen Teichschlämme alter Anlagen entstanden, die z. T. heute noch ihrer Verwendung harren. Infolge der sehr nahe aneinander grenzenden, z. T. sogar einander überschneidenden spezifischen Gewichte der hauptsächlich in Betracht kommenden Mineralien (Tabelle I) können fernerhin häufig nur Mischkonzentrate gewonnen werden, die wesentlich weniger wertvoll als hochwertige Konzentrate der einzelnen Erzkomponenten sind.

Tabelle 1. Spez. Gewichte von Mineralien.

Bleiglanz	7,4—7,6
Pyrit	4,9—5,2
Kupferkies	4,1—4,3
Blende	3,9—4,3
Kalkspat	3,4
Quarz	2,7

### Das Flotationsverfahren.

Da sich die Gewinnung der Metalle in den letzten Jahrzehnten mehr und mehr auf die Verwendung armer, z. T. sehr innig verwachsener, komplexer Erze stützen mußte, so wurde es notwendig, diese vor der Aufbereitung einer äußerst feinen Mahlung zu unterziehen, um ihre verschiedenen mineralischen Bestandteile zunächst mechanisch voneinander zu trennen und sie damit erst einem Aufbereitungsverfahren zugänglich zu machen. Bei der hierzu erforderlichen Kornfeinheit, die etwa zwischen 0,2 und 0,005 mm liegt, treten aber die spezifischen, physikalischen Merkmale der Substanz gegenüber den Eigen-

schaften ihrer Oberfläche so stark in den Hintergrund, daß die klassischen Aufbereitungsverfahren, die auf jenen basierten, nicht mehr angewandt werden können. An ihre Stelle ist, dieser Entwicklung folgend, ein Verfahren getreten, das sich auf eine Ausnutzung der Eigenschaften der Oberfläche und ihre willkürliche Beeinflussbarkeit stützt. Die Kenntnis der Eigenschaften der Oberfläche ist deshalb für die Betrachtung des Flotationsphänomens von fundamentaler Bedeutung und die Erzaufbereitung damit zu einem physikalisch-chemischen Problem geworden.

Der Vorgang der Flotation beruht, kurz gesagt, darauf, daß Erze in wässriger Suspension durch Adsorption bestimmter Chemikalien — der sogen. Sammler — schwer benetzbar, hydrophob, werden, sich infolgedessen leicht an Luftblaschen heften und mit diesen an die Oberfläche steigen können, während die Gangart (Quarz, Silicate, Kalkspat) benetzbar und im Wasser suspendiert bleibt. Die mit den Luftblasen aufsteigenden Erzteilchen bilden an der Flüssigkeitsoberfläche einen zusammenhängenden Schaum, wenn außerdem ein sogen. Schäumer zugegen ist. Der Schäumer erniedrigt die Oberflächenspannung des Wassers, der „Flotationstrübe“. Er bewirkt hierdurch die Bildung sehr vieler kleiner Luftblaschen mit einer großen Gesamtoberfläche, die dementsprechend große Erzmengen anzulagern vermag. Die Schäumermoleküle reichern sich in monomolekularer Besetzung an der Grenzfläche Wasser-Luft an und stabilisieren dadurch die Schaumlamelle.

Eine sehr wichtige Aufgabe, mit der wir uns später bei der Betrachtung der selektiven Flotation beschäftigen werden, haben die passivierenden und aktivierenden Reagentien, welche durch selektive Adsorption an bestimmte Erze die Adsorption des Sammlers verhindern oder fördern.

Schließlich werden „vorbereitende“ Reagentien,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usw., zur Beseitigung störender Ionen aus der Trübe oder zur Änderung ihrer  $\text{H}^-$ -Ionen-Konzentration vielfach angewandt.

Ausschlaggebend für die Technik und für die Wirtschaftlichkeit des Flotationsverfahrens ist der Umstand, daß schon eine monomolekulare Bedeckung der Mineraloberfläche eine fundamentale Änderung ihrer Eigenschaften hervorruft, und daß infolgedessen zur Aufbereitung von einer Tonne Roherz meist schon 20—100 g der verschiedenen Reagentien genügen. Da gewöhnlich eine Trübedichte von 1:4 angewandt, d. h. 1 t gemahlenes Erz in 4 t Wasser aufgeschlämmt wird, so handelt es sich hier um Konzentrationen, die zwischen 1:40000 und 1:200000 liegen, also um homöopathische Dosierungen, die eine solch entscheidende Wirkung hervorrufen.

### Die Benetzbarkeit der Mineralien.

Die den Physikochemiker am meisten interessierende Frage: Gibt es einerseits eine natürliche Hydrophobie der Erze, der „fetten“ Mineralien, Bleiglanz, Molybdänglanz, Speckstein, Kohle, oder wird diese erst durch einen Adsorptionsfilm hervorgerufen, und gibt es andererseits eine natürliche Hydrophilie der Gangarten Kalkspat, Quarz usw.? soll zunächst behandelt werden.

Bis in die neueste Zeit hinein ging man von der Annahme aus, die Mineralien ließen sich nach dem Grade ihrer „natürlichen Benetzbarkeit“ in eine Reihe ordnen, an deren einem Ende die Kohle als schwer benetzbarer Stoff stehe, auf die in weitem Abstande die sulfidischen, schließlich die oxydischen Erze und die Bestandteile der Gangart, z. B. Quarz, als leicht benetzbare Stoffe folgen. Diese Annahme findet sich besonders in zusammenfassenden Berichten über das Flotationsverfahren, deren Verfasser ohne kritische Nachprüfung die Ergebnisse älterer Autoren übernahmen, die — selbst unkritisch — ihre Versuche an Mineralien mit undefinierten Oberflächen angestellt und infolgedessen die verschiedensten Werte für den Randwinkel (s. u.) ein und desselben Minerals gefunden hatten.

\* Vorgetragen anlässlich einer Arbeitstagung des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau zu Frankfurt a. M. am 29. Mai 1943.

<sup>1)</sup> H. B. Rüder, Neuzeitliche Elektroscheider, Metall u. Erz 37, 363 [1940].

Es war besonders wichtig, dieser Frage nachzugehen, weil sich nach der alten Auffassung auch die „natürliche Schwimmfähigkeit“ der Mineralien in derselben Reihenfolge ordnen lassen sollte, wie dies in Tabelle 2 dargestellt wird<sup>2,3).</sup>

Tabelle 2. Randwinkel gegen destilliertes Wasser nach Valentiner.

	Randwinkel in Grad	Schwimmvermögen in Proz.
Bleiglanz.....	70—75	99
Zinkblende.....	71—72	95—98
Schwefelkies.....	58—73	89—92
Quarz.....	55—58	78—79
Kalkspat.....	45	11—56
Tonschiefer.....	13	6
Sandstein.....	0	1

Nachdem der Verfasser und seine Mitarbeiter in Übereinstimmung mit Ian William Wark<sup>4)</sup> gefunden hatten<sup>5)</sup>, daß die Annahme einer „natürlichen“ Hydrophobie für die Metall-sulfide Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies unter den Bedingungen des Flotationsverfahrens, d. h. bei nasser Zerkleinerung des Erzes, wie sie bei diesem Verfahren allgemein üblich und auch notwendig ist, nicht vorhanden ist, sondern daß diese Erze ebenso hydrophil wie die sie begleitenden Gangarten sind, war es von Interesse, die Frage zu beantworten, ob dieser Befund sich verallgemeinern lasse, d. h. ob bei der Diskussion des Flotationsphänomens überhaupt von „natürlicher Hydrophobie“ gesprochen werden dürfe.

### Das Blasenhaftverfahren.

Zur Definition der Benetzbarkeit wurde von uns die Bestimmung des Randwinkels ( $\phi$ ) benutzt, den die drei Phasen Erz-Wasser-Luft miteinander bilden. Als Methode wurde das von Arthur Fay Taggart<sup>6)</sup> angegebene, von I. W. Wark und A. Birchmore Cox<sup>7)</sup> wesentlich verfeinerte Blasenhaftverfahren angewandt. Eine unter Wasser geschliffene Mineralfläche wird dabei unter Wasser mit einer Luftblase in Berührung gebracht und beobachtet, ob die Blase an dem Mineral haftet, und welchen Winkel in diesem Fall eine in der Berührungsleitung an die Blase gelegte Tangente mit der Schlifffläche bildet. Wesentliche Vorbedingungen für einwandfreie Meßergebnisse sind äußerste Sauberkeit bei der Herstellung des Schliffes, Verwendung reinsten Wassers und Ausschluß aller Verunreinigungsmöglichkeiten während der Messung selbst. Außerdem ist es für die Erzielung reproduzierbarer Werte wichtig, die Einstellung der Gleichgewichtslage durch leichte gleichmäßige Erschütterungen zu begünstigen.

Zur Messung des Randwinkels wurde zunächst die in Abb. 1 dargestellte Apparatur verwendet. Auf einer optischen Bank waren eine Kleinbogenlampe (1) als Lichtquelle, eine mit reinem Wasser oder einer Lösung gefüllte Küvette (2), in welcher der zu untersuchende Erzschliff (3) lag, und eine Kamera mit langem Auszug (4) angeordnet. In die Küvette, die an einem vertikalen Stativ (5) mittels eines Kreuztisches (6) in zwei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen verschiebbar war, tauchte von oben der durch einen zweiten Kreuztisch (7) bewegliche Blasenhalter (8), eine Glascapillaire, durch die mit Hilfe eines Schraubquetschhahns (9) eine einzelne Luftblase (10) in die Flüssigkeit (11) gedrückt, auf den Erzschliff gepreßt oder von ihm abgehoben werden konnte. Das Bild der Blase und der Schlifffläche wurde mittels des Objektivs (12) der Kamera vergroßert auf der Mattscheibe abgebildet. Der sich dabei scharf abzeichnende Randwinkel konnte entweder durch Anlegen eines Winkelmessers aus Cellon unmittelbar auf dieser oder auf einer photographischen Kopie ausgemessen werden. Die Erschütterung des Schliffes zur Einstellung des Benetzungsgleichgewichts wurde mechanisch durch einen Neefschen Hammer (13) bewirkt.

Zur Untersuchung kleinerer Schliffe oder auch nur einzelner Stellen einer heterogenen Oberfläche wurde von uns neuerdings ein besonderes Mikro-Blasenhaftgerät (s. Abb. 2) entwickelt, das im wesentlichen aus einem horizontal liegenden Mikroskop (1), der auf dessen Kreuztisch (2) montierten Küvette (3) und einer Lichtquelle besteht. Zur Einstellung sehr kleiner Luftblasen wurde hier mit Vorteil eine durch die Schraube (4) betätigte Membranpumpe benutzt. Der Randwinkel wird am mikroskopisch vergroßerten Bilde mit Hilfe eines besonders für diesen Zweck von E. Leitz, Wetzlar, gebauten, mit Fadenkreuz und Teilkreis ausgerüsteten Okulars (6) abgelesen.

<sup>2)</sup> S. Valentiner: Physikalische Probleme im Aufbereitungswesen des Bergbaus, Verl. Vieweg, Braunschweig 1929, S. 55.

<sup>3)</sup> E. W. Wark u. H. Schranz: Flotation, Verl. Hirzel, Leipzig 1931, S. 207.

<sup>4)</sup> Zur Theorie der Flotation, Z. physik. Chem., Abt. A **173**, 266 [1935].

<sup>5)</sup> Ph. Siedler, Beiträge zu den Grundlagen der Flotation, Kolloid-Z. **68**, 90 [1934].

<sup>6)</sup> A. F. Taggart, T. C. Taylor u. C. R. Ince, Experiments with Flotation-Reagents, Amer. Inst. min. metallurg. Engr. techn. Publ. **204** [1929].

<sup>7)</sup> Principles of Flotation, ebenda **481** [1932].

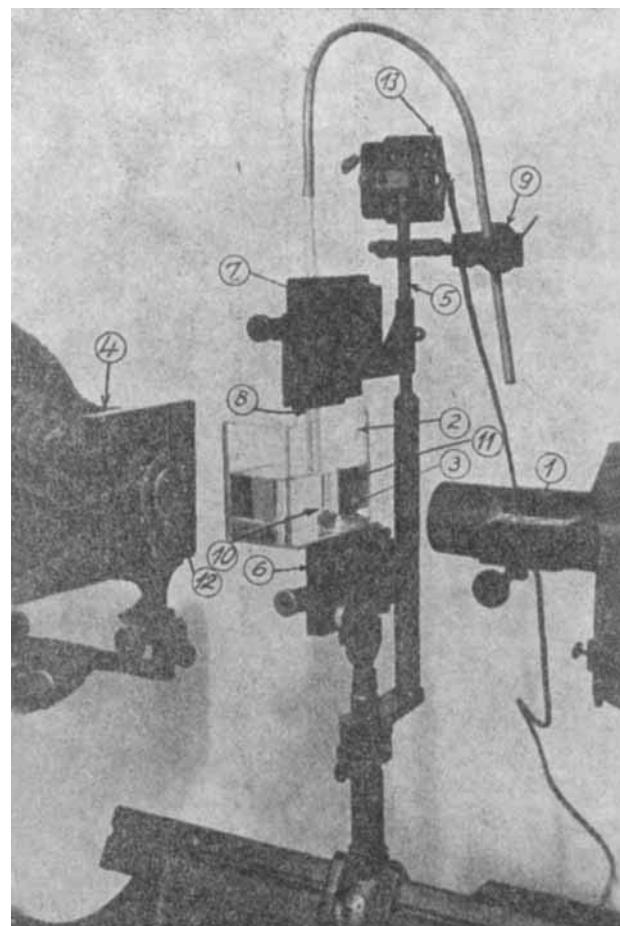


Abb. 1. Blasenhaftgerät.

- |                     |                          |                       |
|---------------------|--------------------------|-----------------------|
| 1 = Kleinbogenlampe | 6 = Kreuztisch ( unten ) | 10 = Luftblase        |
| 2 = Küvette         | 7 = Kreuztisch ( oben )  | 11 = Flüssigkeit      |
| 3 = Erzschliff      | 8 = bewegl. Blasenhalter | 12 = Objektiv         |
| 4 = Kamera          | 9 = Schraubquetsch-      | 13 = Neefscher Hammer |
| 5 = Stativ          | hahn                     |                       |

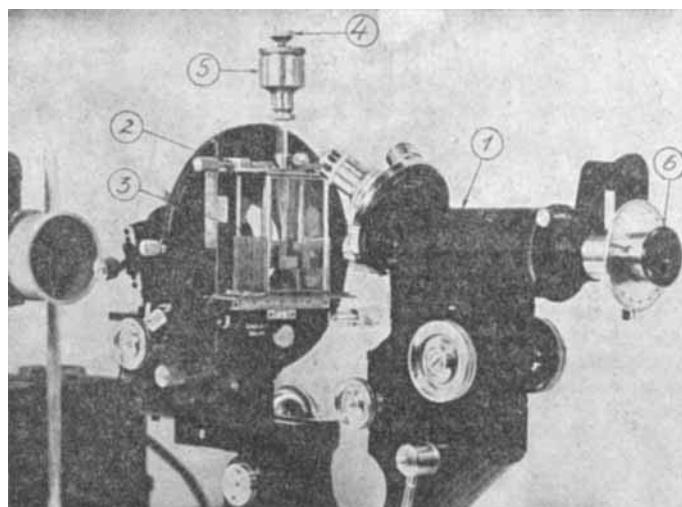


Abb. 2. Mikro-Blasenhaftgerät.

- |                |              |                         |
|----------------|--------------|-------------------------|
| 1 = Mikroskop  | 3 = Küvette  | 5 = Membranpumpe        |
| 2 = Kreuztisch | 4 = Schraube | 6 = Okular m. Teilkreis |

Mit der in Abb. 1 dargestellten Einrichtung ist die Bildreihe 3a—d (Abb. 3) hergestellt worden.

Betrachtet man die Ursache des Zusammenhaltens von Luftblase und Kristall vom Standpunkte der Theorie der Grenzflächenenergien, so kommt man zu folgender Überlegung:

Stellt man sich in Abb. 4 den Punkt B als senkrecht zur Bildebene verlaufende Kante der Fläche AB des Kristalls 1 vor, und bezeichnet man die flüssige Phase mit 2, die gasförmige mit 3 und den Winkel, den die Fläche AB mit der in B an die Gasblase gelegten Tangente bildet, mit  $\phi$ , so greifen in B die Grenzflächenspannungen  $T^{1/2}$ ,  $T^{2/3}$  und  $T^{1/3}$  an. Diese Kräfte werden durch die Oberflächenenergien der jeweils aneinander grenzenden Phasen fest-flüssig, flüssig-gasförmig und fest-gasförmig bestimmt.  $T^{1/2}$  und  $T^{1/3}$  haben dabei einen

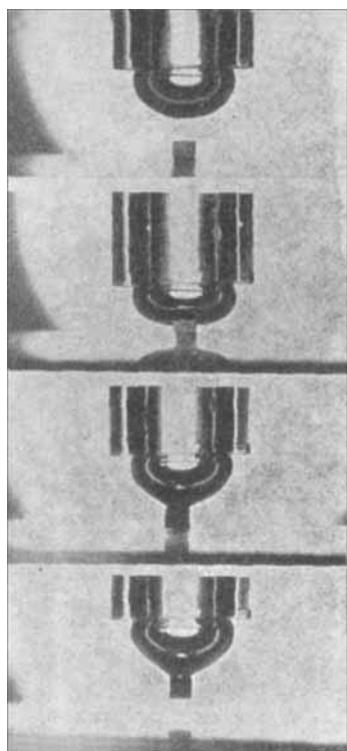


Abb. 3. Vorgang im Blasenhaltergerät.

bestimmten, durch eine Adsorptionsschicht von Ionen geänderten Zustand der Fläche des Körpers 1 zur Voraussetzung. Die Beziehung dieser Grenzflächenkräfte wird durch die Formel  $T^{1/3} = T_{1/2}^1 + T_{1/2}^2 \cdot \cos \varphi$  dargestellt.

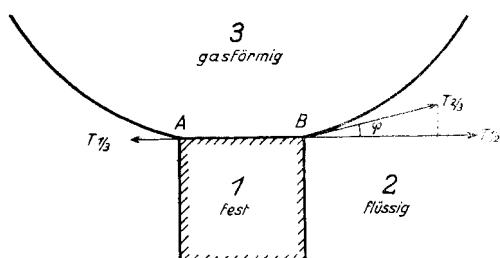


Abb. 4. Oberflächenspannung und Randwinkel.

Um die Frage nach der „natürlichen Hydrophobie“ zu beantworten, wurden von uns als Objekt bei neueren Untersuchungen gerade diejenigen Mineralien gewählt, deren schwere Benetzbareit bisher außer allem Zweifel zu stehen schien: Molybdänglanz, Speckstein, Kohle und Graphit. Unter den Kohlen wurden besonders solche mit hohem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen gewählt, weil man bei ihnen noch am ehesten die Hydrophobie der Kohlenwasserstoffe hätte vermuten können. Die in Tabelle 3 aufgeführten Mineralien ergeben nach der Blasenmethode sämtlich den Randwinkel 0°. Auch auf ihren frischen, unter Wasser entstandenen Bruchflächen verlief ein Wassertropfen, ohne einen Randwinkel zu geben.

Tabelle 3.

#### Hydrophilie unter Wasser geschliffener oder zerkleinerter Minerale.

Mineral	Herkunft	Besondere Kennzeichen	Flüchtige Bestandteile %	Randwinkel	
				Blasenmethode	Wassertropfen
Molybdänglanz	Knaben-Grube, Norw.	mineral-rein		0°	
Speckstein	Göpfersgrün (Fichtelgeb.)			0°	
Kohle	Ruhrgebiet	Fettfußkohle	26,0	0°	
Kohle	Gew. Auguste-Viktoria, Hüls	Gasflamm-kohle	27,7	0°	
Kohle	Mandschurei	Glanzkohle mit bernsteinartigen Einschlüssen	35,9	0°	verläuft auf Bruchfläche ohne Randwinkel
Kohle	England	Cannel-Kohle	75,3	0°	
Graphit	a) Passau b) Pelzöd	mineral. rein mit Nontronit		0°	

#### Folgerungen aus dem Ergebnis dieser Versuche.

Wenn frühere Experimentatoren zu völlig anderen Ergebnissen gekommen sind, so röhrt das hiernach offenbar daher, daß sie nicht bedacht haben, daß die Eigenschaften jeder Oberfläche die Geschichte ihrer Entstehung und die Erlebnisse ihrer Vergangenheit widerspiegeln. Ein unter Luftpzutritt zerkleinertes und gelagertes Mineral wird mit der Zeit immer schwerer benetzbar werden. Wenn es dagegen unter reinem Wasser, bei Abwesenheit störender Fremdstoffe zerkleinert wird, so ist und bleibt es vollkommen benetzbar. Im ersten Fall adsorbiert die jungfräuliche Oberfläche Luft und deren Verunreinigungen, im zweiten Wassermolekülen. Das Adsorptum gibt aber der Oberfläche erst die für ihr weiteres Verhalten charakteristische Eigenschaft. Zwischen den beiden Grenzfällen gibt es naturgemäß eine unendliche Zahl von Übergängen. Es ist deshalb auch nicht besonders erstaunlich, wenn frühere Autoren, welche die Möglichkeit solcher Vorgänge nicht berücksichtigten, am gleichen Mineral die verschiedensten Randwinkel (Tab. 4) gemessen haben<sup>2,3)</sup>. Sie glaubten die Eigenschaften der Substanz zu charakterisieren, während sie in Wirklichkeit nur einen ganz zufälligen, transitorischen Zustand undefinierter Oberflächen beschrieben. Trotz des eigenen Mangels an Vorsicht bei ihren Versuchen empfahlen sie — angesichts ihrer nicht reproduzierbaren Ergebnisse — „nur mit großer Vorsicht aus Randwinkelmessungen allgemeine Schlüsse zu ziehen“<sup>4)</sup>.

Tabelle 4. Randwinkel nach dem Tropfenverfahren gegenüber reinem Wasser (In Grad).

Verfasser	Bleiglanz	Zinkblende	Flußspat	Kalkspat	Quarz	Talk	Bemerkung
Sulman .....	35—73	—	—	39—85	19—85	—	
Schrantz .....	70—75	71—72	—	45	55—58	—	Spaltfläche
Weustenfeld ...	45—60	30—60	20—40	20	20	—	Spaltfläche
Luyken und Bierbrauer ..	81	77	76	43	36	—	Schlifffläche
Rehbinder .....	47 a)	46 b)	—	10 c)	10 d)	69—77	e)
Eschenbach, Petersen, Pöpperle	70—75	79—82	87—91	67—81	45—48	81—87	Schlifffläche

a), b), d) = Schlifffläche; c) = Spaltfläche; e) = Kristallfläche.

Bei der Flotation wird, wie schon gesagt worden ist, ausnahmslos naß gemahneltes Erz in wässriger Trübe mit Luft zum Aufschwimmen gebracht. Jede Theorie dieses Verfahrens wird also nach den neuen Befunden von der Tatsache ausgehen müssen, daß Erze, die unter Wasser zerkleinert werden, hydrophil sind und nur zum Aufschwimmen gebracht werden können, wenn sie durch einen Sammler hydrophobiert worden sind.

#### Chemische Reaktion oder Adsorption?

Die Frage, auf welche Weise die Hydrophobierung zustande kommt, d.h. ob es sich bei diesem Vorgange um chemische Reaktionen oder um eine Adsorption von Ionen an der Erzoberfläche durch Kräfte nach Art der van der Waalschen handelt, ist vielfach erörtert worden<sup>10,11)</sup>, ohne daß bislang eine endgültige Einigung hätte erzielt werden können. Da die Klärung dieser Frage, über ihre Wichtigkeit für die Deutung des Sammler-Effektes hinaus, ganz allgemein für die Erklärung aller bei der Flotation an der Erzoberfläche auftretenden Veränderungen von grundlegender Bedeutung ist, so wurden folgende Versuche angestellt, um den wichtigsten und allgemeinsten Fall, den des Verhaltens der Alkalixanthatate als Sammler der Schwermetallsulfide, aufzuklären:

1. Das aus wässriger Lösung gefällte weiße Bleixanthat und das gelbliche Kupferxanthat werden in wässriger Aufschwemmung durch lösliche Sulfide sofort in die schwarzen Schwermetallsulfide übergeführt. Diese sind demnach schwerer löslich als jene. Eine Bildung der leichter löslichen Pb- oder Cu-Xanthatate aus dem sehr schwer löslichen Blei- oder Kupfersulfid kann also an reinen Bleiglanz- oder Kupfersulfid-Flächen nicht angenommen werden.

2. Gefällt Blei-Äthylxanthat ist in wässrigen Lösungen von 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NaOH leicht löslich. Wird aber mit K-Äthylxanthat behandelter Bleiglanz 5 h lang selbst mit einer wässrigen Lösung von 10% NaOH, also einem viel stärkeren Alkali, bei 20° extrahiert, so bleibt er immer noch zu 44% schwimmfähig. Die hydrophobe Schicht ist also, trotz der Löslichkeit des Bleixanthates in Alkalien, nur zum kleineren Teil in Lösung gegangen. Sie kann also nicht aus Bleixanthat bestanden haben.

<sup>2)</sup> J. Eschenbach, W. Petersen u. J. Pöpperle, Neue Ergebnisse über die Zusammenhänge zwischen Randwinkel und Schwimmfähigkeit, Metall u. Erz 32, 91 [1935], Tafel I.

<sup>3)</sup> W. Petersen: Schwimmmaufbereitung, 1936. Verl. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, S. 51.

<sup>10)</sup> I. W. Wark, Zur Theorie der Flotation, Z. physik. Chem., Abt. A 173, 265 [1935].

<sup>11)</sup> I. W. Wark, Principles of Flotation, Melbourne, Australas. Inst. Min. Metallurgy, Proc. 1938, 22.

3. Legt man einen hydrophilen Bleiglanz-Schliff in eine wässrige Lösung von 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und fügt danach K-Äthylxanthat hinzu, so zeigt der Schliff sofort einen Randwinkel von  $60^\circ$ , obwohl bei Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eine Fällung von Bleixanthat unter diesen Bedingungen gar nicht eintreten kann.

4. Setzt man einer Trübe von mineralogisch reinem Bleiglanz je 140 g Bleixanthat u. 50 g Terpineol als Schäumer zu, so tritt bei der Behandlung in der Flotationszelle nur in ganz geringfügigem Maße ein mechanisches Aufschwimmen der feinsten Teilchen (6%) ein. Fügt man aber nunmehr 250 g/t  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hinzu, so geht das Bleixanthat in Lösung, und der Bleiglanz kann mit einem Ausbringen von 98% flotiert werden. Dieser Vorgang ist also erst möglich geworden, nachdem Xanthat-Ionen (nach 3) entstanden und an den Bleiglanz adsorbiert worden waren.

5. Die flotativ wirksame Schicht läßt sich nicht durch Wasser, wohl aber durch Alkohol ablösen. Der Bleiglanz ist danach wieder unflotierbar. Läßt man aber diese alkoholische Lösung auf frischem Bleiglanz verdunsten, so wird er schwimmfähig. Die Frage, ob in der alkoholischen Lösung Bleixanthat vorliegt, wurde durch Analyse eines Auszugs aus 10 kg mit K-Äthylxanthat flotierten Bleiglanzen entschieden. Unter Versuchsbedingungen, bei denen Blei analytisch leicht erfassbar gewesen wäre, konnte dieses Metall hier nicht nachgewiesen werden.

6. Platin, Kohle und natürlicher Graphit wurden mit stark verdünnten Lösungen verschiedener Xanthate behandelt und die Randwinkel gemessen. Die Werte sind in Tab. 5 wiedergegeben. Zum Vergleich enthält diese Tabelle an erster Stelle die entsprechenden, früher an Bleiglanz gemessenen Werte:

Tabelle 5. Xanthat-Randwinkel an verschiedenen Adsorbentien (in Grad).

Adsorbens	Randwinkel nach der Behandlung mit Äthyl-xanthat   i-Butyl-xanthat   i-Amyl-xanthat		
Bleiglanz.....	59	76	88
Platin.....	59	76	89
Cannel-Kohle.....	63	76	90
Graphit (Passau).....	58	77	87
Graphit (Pelzöd).....	—	76	89

Man sieht aus dieser Tabelle, daß die Xanthate auch in Fällen adsorbiert werden, in denen an die Bildung chemischer Verbindungen überhaupt nicht gedacht werden kann, und daß die Öffnung des Randwinkels nur eine Funktion des Adsorptums und nicht des Adsorbens ist.

Auf Grund der Ergebnisse dieser Versuche dürfte die Frage nach der Art der Anlagerung des Xanthates an die Erzoberfläche zugunsten der Adsorption des Xanthat-Anions endgültig entschieden sein.

Die adsorptive Bindung ist übrigens nicht etwa auf die Xanthate beschränkt. Wenn im Rahmen dieses Aufsatzes die Flotation der „oxydischen Erze“ auch nicht behandelt werden kann, so mag hier doch darauf hingewiesen werden, daß u. a. die Anlagerung von Oleat, Palmitat, Stearat an Calcit und Fluorit vom Vf. ebenfalls als adsorptive Bindung nachgewiesen werden konnte<sup>12)</sup>.

Wenn poröse, leicht lösliche und reaktionsfähige Metallverbindungen vorliegen, die schwer lösliche Metall-Xanthate zu bilden vermögen, wie das bei Malachit, Cerussit und auch bei nur oberflächlich verwitterten Erzen der Fall ist, so kann dagegen, nach früheren Versuchen<sup>13)</sup>, bei Behandlung mit Xanthat-Lösungen zunächst eine weitgehende oberflächliche Pseudomorphose der Metalloxyde, -hydroxyde, -carbonate, -sulfate in Metall-Xanthate eintreten. An solchen Erzen wird sich infolgedessen erst nach einem erheblichen Verbrauch an Xanthat zu der chemischen Umwandlung dieser Verbindungen in Schwermetall-Xanthate ein Adsorptionsfilm von Xanthat-Ionen ausbilden, der diese Erze schwimmfähig macht.

### Die Vermittlung der Adsorption.

Wie in früheren Arbeiten des Vf.<sup>14-17)</sup> gezeigt wurde, erfolgt die Adsorption des Xanthat-Anions mit Hilfe der S-Atome, die sich an positive Restladungen der Metallatome anheften, welche in der Oberfläche des Kristalls, besonders auch an Störungs- und Lockerstellen, sitzen. Das gleiche gilt für andere schwefel-haltige Sammler, z. B. die Ester der Dithiophosphorsäure (Phosokresole).

Nach den heutigen Vorstellungen von der Konstitution komplexer Anionen<sup>18)</sup> sind das Xanthat- und das Dithiophosphat-Ion symmetrisch aufgebaut. Die S-Atome und OR-

Gruppen sind dabei so um das C- bzw. P-Atom als Zentralatom gruppiert, daß die von diesem ausgehenden Valenzkräfte sich gleichmäßig auf sie verteilen. Auf die beiden S-Atome entfallen also gleiche Anteile der Bindungsenergie des Zentralatoms. Der Komplex als Ganzes ist negativ geladen, wie das, einer schon von Alfred Werner angewandten Schreibweise folgend, in den Formeln der Abb. 5 dargestellt wird.

Die beiden S-Atome verhalten sich demnach auch nach außen hin gleichwertig; sie vermögen sich in gleicher Weise zu betätigen und an Metallatome, die positive Restladungen besitzen, anzulagern, wie das in Abb. 6, I, dargestellt ist. Dieses Schema dürfte den tatsächlichen Verhältnissen besser entsprechen als eine noch in neuerer Zeit in der Literatur<sup>19)</sup> benutzte Darstellung (Abb. 6, II).

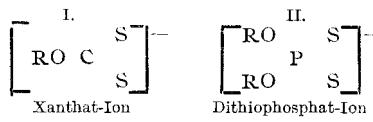


Abb. 5. Ionenaufbau der Xanthate und Dithiophosphorsäureester.

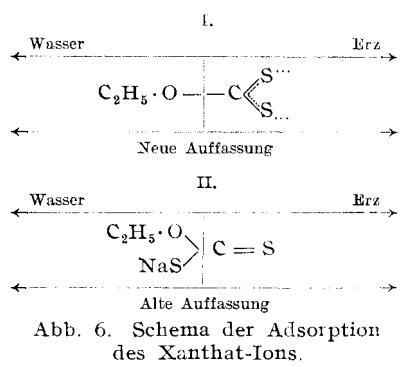


Abb. 6. Schema der Adsorption des Xanthat-Ions.

### Randwinkel und Konstitution der Sammler.

Die Adsorption führt zu einer Bedeckung der Mineraloberfläche mit einem monomolekularen Xanthat-Film. Das hat zur Folge, daß ihre Eigenschaften nicht mehr von der Natur des Minerals, sondern nur noch von der Konstitution des verwendeten Xanthats abhängen. Besonders sinnfällig zeigt sich das wieder bei Randwinkelmessungen. Die Öffnung dieser Winkel wächst mit zunehmender Länge der Kohlenwasserstoff-Kette der Xanthate, und zwar beträgt die Zunahme je C-Atom, je nach der Länge der C-Kette, zwischen  $4,0^\circ$  und  $8,0^\circ$ , wie die Tabellen 6 und 7 zeigen.

Ebenso wie die Xanthate zeigen auch die homologen Glieder der aliphatischen Reihe der Dithiophosphorsäureester ein Ansteigen des Randwinkels um  $7,0^\circ$ - $8,5^\circ$  je C-Atom. Der Benzol-Kern ist in dieser Hinsicht wesentlich weniger wirksam als eine aliphatische Kette, selbst wenn diese eine viel geringere Zahl von C-Atomen enthält als der aromatische Ring. Die Einführung einer Methyl-Gruppe in den Benzol-Kern erhöht dagegen den Randwinkel um  $6^\circ$ , also um etwa ebensoviel wie in der aliphatischen Reihe. Ihre Stellung zu anderen Gruppen, z. B. zur OH-Gruppe, ist gleichgültig, wie die Dikresyl-Derivate der Dithiophosphorsäure zeigen, die alle praktisch denselben Randwinkel ergeben.

Tabelle 6. Randwinkel der Xanthate (in Grad)

R	$\alpha$	$\Delta \alpha$ je C-Atom
$\text{C}_2\text{H}_5$ .....	59	
$\text{C}_3\text{H}_7$ .....	—	7,5
$\text{C}_4\text{H}_9$ .....	74	
$\text{C}_5\text{H}_{11}$ .....	80	
$\text{C}_6\text{H}_{13}$ .....	—	5,0
$\text{C}_7\text{H}_{15}$ .....	90	
$\text{C}_8\text{H}_{17}$ .....	94	

Tabelle 7. Randwinkel der Ester der Dithiophosphorsäure (in Grad)

R	$\alpha$	$\Delta \alpha$ je C-Atom
Aliph.: $\text{C}_2\text{H}_5$ .....	60	
$\text{C}_4\text{H}_9$ .....	77	
$\text{C}_6\text{H}_{11}$ .....	84	
Cycl.: $\text{C}_6\text{H}_5$ .....	61	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ .....	73	
$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ .....	71	
$\text{m-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ .....	73	
$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ .....	72	

### Randwinkel und Flotationseffekt.

Wie in früheren Untersuchungen des Vf.<sup>20)</sup> gezeigt worden ist, ergibt sich bei quantitativen Flotationsversuchen mit den Xanthaten ein vollkommener Parallelismus zw. schen der Öffnung des Randwinkels und dem „Metallausbringen“. Das gleiche gilt auch für die Ester der Dithiophosphorsäure. So wird z. B. Bleiglanz unter gleichen Bedingungen bei dem absichtlich ungenügend gewählten Zusatz von 30 g/t des Diphenylesters, der einen Randwinkel von  $61^\circ$  hervorruft, zu  $62\%$ , von der gleichen Menge des p-Dikresylesters,

<sup>12)</sup> Ph. Siedler u. E. Wagner, Der Zusammenhang zwischen dem Randwinkel und der Schwimmfähigkeit oxydischer Minerale, Metall u. Erz **35**, 113 [1938].

<sup>13)</sup> Ph. Siedler u. E. Wagner, I. c. (12), S. 114 u. S. 117.

<sup>14)</sup> Ph. Siedler, Xanthate als Sammler, Metall u. Erz **28**, 425 [1931].

<sup>15)</sup> Ph. Siedler, A. Moeller u. Th. Reddehase, Zur Theorie der Flotation, Kolloid-Z. **60**,

318 [1932].

<sup>16)</sup> Ph. Siedler, Erzaufbereitung durch Flotation, Techn. Mitt. Haus d. Technik Essen

1939 Heft 7.

<sup>17)</sup> A. F. Holloman u. E. Wiberg: Anorganische Chemie, Verl. de Gruyter & Co., Berlin 1943, S. 174.

<sup>18)</sup> W. Gründer, Fortschritte in der Entwicklung der Schaumschwimmaufbereitung, Z. Ver. dtsc. Ing. **82**, 1483 [1938].

<sup>19)</sup> I. c. (5), S. 89, (12) S. 110, (17).

dem ein Randwinkel von  $72^\circ$  entspricht, aber zu 92% ausgeschäumt.

Die Brauchbarkeit der Messung des Randwinkels für die Beurteilung der Aktivität eines Sammlers wurde fernerhin noch dadurch erhärtet, daß selbst Sammler, die ganz verschiedenen Körperlklassen angehören, bei denen sich aber unter gleichen Versuchsbedingungen die optimale Adsorptionschicht gleich rasch und vollständig ausbildet und vor allem den gleichen Randwinkel hervorruft, auch gleiches Ausbringen beim quantitativen Flotationsversuch bewirken. Bleiglanz wurde (unter Zugabe von 60 g Terpineol als Schäumer und 250 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  je t) einmal mit dem Diphenylester der Dithiophosphorsäure ( $\phi = 61^\circ$ ) und einmal mit K-Äthylxanthat ( $\phi = 60^\circ$ ) in 0,001-molarer Lösung flotiert. Abb. 7 gibt die bei wachsendem Sammlerzusatz gemessenen Werte für das Metallausbringen in beiden Fällen wieder. Ebenso, wie die Randwinkel sehr nahe beieinander liegen, decken sich auch die Flotationskurven praktisch vollständig.

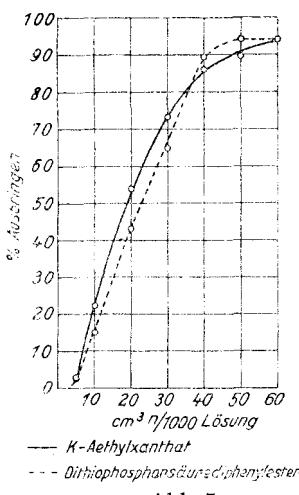


Abb. 7.

Metallausbringen bei Anwendung von Sammlern nahezu gleichen Randwinkels.

Art des Schäumers beeinflußt wird. Für die praktische Wahl des Sammlers sind außerdem seine Löslichkeit in Wasser, seine Haltbarkeit und letzten Endes auch seine Wirtschaftlichkeit bestimmend.

### Die selektive Flotation.

Während man sich früher damit begnügte, die „Wertträger“ eines Erzes, d. h. die für die Verhüttung wertvollen Metallverbindungen, als ein Mischkonzentrat kollektiv auszuschwimmen, ist man im Laufe der letzten 20 Jahre mehr und mehr dazu übergegangen, sie getrennt durch selektive Flotation als hochwertige Konzentrate zu gewinnen. Eine der häufigsten Aufgaben, die dem Aufbereiter hier begegnet, ist die Trennung von Bleiglanz und Zinkblende. Dieses Problem wurde im Jahre 1922 von G. E. Sheridan u. G. G. Griswold<sup>21)</sup> gelöst. Sie fanden auf rein empirischem Wege, daß Blende durch den Zusatz von Alkalicyaniden, besser aber noch durch gleichzeitigen Zusatz von Alkalicyaniden und Zinksulfat, in dem zur Bildung von  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  erforderlichen molaren Verhältnis, bei der Flotation zunächst niedergehalten und danach, wie von L. Bradford<sup>22)</sup> schon 1913 gefunden worden war, durch  $\text{CuSO}_4$  wieder schwimmfähig gemacht werden kann.

Für diesen interessanten Vorgang ist schon eine ganze Reihe von Erklärungen gegeben worden<sup>23)</sup>. Am beharrlichsten hat sich von ihnen die rein chemische Deutung von E. Berl u. Mitarb.<sup>21, 25)</sup> bis in die jüngste Zeit hinein in der Literatur erhalten. So bediente sich noch eine im Jahre 1938 veröffentlichte zusammenfassende Arbeit<sup>26)</sup> dieser Darstellungsweise. Alle solche Erklärungsversuche gingen von der Vorstellung aus, die Blende sei an und für sich hydrophob und schwimmfähig, bei Behandlung mit Alkalicyaniden überziehe sie sich aber mit einer wasserlöslichen und deshalb leicht benetzbar Schicht aus  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ , die sie durch ihre Hydrophilie des Schwimmvermögens beraubt. Man nahm weiterhin an, der Bleiglanz werde gleichzeitig oberflächlich in  $\text{Pb}(\text{CN})_2$  umgewandelt, das in Wasser noch unlöslicher als  $\text{PbS}$  sei und infolgedessen für die Adsorption von Xanthaten eine besonders

<sup>21)</sup> Cyanide und Zinksulfat als Drücker für Schwermetallsulfide, Amer. Pat. 1421585 v. 13. 1. 1922.

<sup>22)</sup> Austr. Pat. 8123.

<sup>23)</sup> I. c. (9) S. 195, und I. c. (11) S. 191.

<sup>24)</sup> E. Berl u. B. Schmitt, Über Benetzungsversuche an hydrophilen und hydrophoben Pulvern im System zweier miteinander nicht mischbarer Flüssigkeiten. I. Kolloid-Z. 81, 61 [1932].

<sup>25)</sup> E. Berl u. H. Schulz, Über Adsorptions- und Benetzungsvorgänge an Bleiglanz und Zinkblende-Pulvern II, Kolloid-Z. 63, 327 [1933].

geeignete Grundlage bilde. Für die Reaktivierung wurde u. a. eine Umwandlung von  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$  durch  $\text{CuSO}_4$  in  $\text{CuS}$  für möglich gehalten<sup>26)</sup>.

Da uns die Grundfragen des Phänomens nicht genügend geklärt zu sein schien, haben wir sie einer eingehenden experimentellen Nachprüfung unterzogen und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt:

1. Reine Zinkblende, z. B. solche von Picos de Europa und Sonora, ist mit Hilfe der technisch gebräuchlichen Xanthate ( $\text{C}_2-\text{C}_5$ ) überhaupt nicht zum Schwimmen zu bringen. Nur Xanthate, die eine Kohlenstoff-Kette von 6 oder mehr C-Atomen besitzen, in Wasser schwerer lösliche Zinkxanthate als jene bilden und deshalb auch an Blende adsorbiert werden können, vermögen reine Blende in den Schaum zu heben.

2. Solche reinen Zinkblenden werden durch Behandlung mit Cu-Salzen flotierbar. Man bezeichnet diesen Vorgang als Aktivierung.

3. Die meisten Blenden enthalten aber an und für sich Kupfer oder so viel accessorische Kupfer-Mineralien, daß sie mit den üblichen Xanthaten ganz oder teilweise aufschwimmen. Man spricht hier von einer Autaktivierung.

Clausthaler Blende z. B., die Kupferkies enthält und deshalb schwimmfähig ist, kann dadurch unflotierbar gemacht werden, daß man die Kupferkies-Teilchen sorgfältig ausklaubt.

Setzt man nun einer Trübe aus so gereinigter Blende  $\text{CuSO}_4$  in steigenden Mengen zu, so wird die Zinkblende wieder flotierbar. Wäscht man nach der Erreichung des Sättigungspunktes, was bei Zusatz von 300 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{aq/t}$  der Fall ist, die Blende mit Wasser aus, so flotiert sie trotzdem zu 95,8%. Setzt man nun der Trübe steigende Mengen von KCN zu, so wird die Blende mehr und mehr desaktiviert. Bei graphischer Darstellung der Versuchsergebnisse entsteht, wie Abb. 8 zeigt, etwa ein Spiegelbild der Aktivierungskurve.

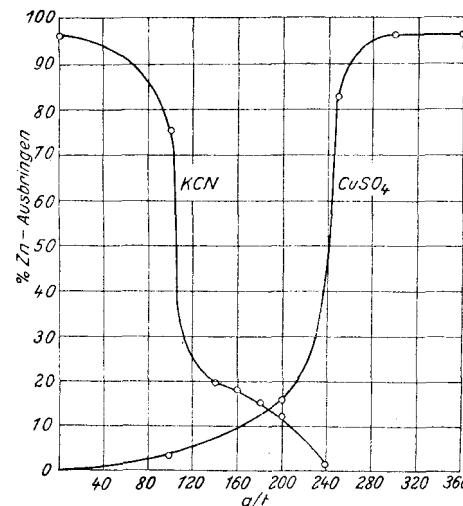


Abb. 8. Aktivierung und Desaktivierung kupferkies-ärmer Clausthaler Blende.

4. Behandelt man  $\text{Pb}(\text{CN})_2$  mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}$ , so wird es in  $\text{PbS}$  übergeführt. Dieses ist also in Wasser schwerer löslich als jenes. Natürlicher Bleiglanz wird aber eine noch geringere Löslichkeit in Wasser besitzen als aus wäßriger Lösung gefälltes Bleisulfid.

Da reine Blende (nach 1.) überhaupt nicht schwimmfähig ist, so darf die Niederhaltung unreiner Blende nicht durch eine ganz überflüssige chemische Reaktion der Blendeoberfläche oder eine Adsorption komplexer Cyanid-Anionen an der Blende selbst erklärt werden. Vielmehr ist nur die Annahme logisch und berechtigt, daß die Wirkung des drückenden Agens an den Cu-Atomen ansetzt, die in der Blendeoberfläche liegen; denn diese müssen ja (nach 2.) als die Vermittler des Schwimmvorganges betrachtet und beseitigt oder blockiert werden. Die in diesem Sinne schon ausgesprochene Vermutung<sup>27)</sup>, daß die

<sup>26)</sup> I. c. (19).

<sup>27)</sup> A. M. Gaudin, Die Wirkung von Xanthat, Kupfersulfat und Cyaniden auf Zinkblende. Min. und Metallurgy 10, 501 [1929]; Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 108, 417 [1930].

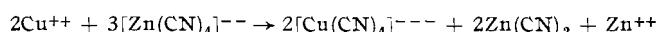
Cu-Stellen durch Cyanide als komplexes Kupfercyanid herausgelöst werden und die Blendeoberfläche so gereinigt werde, ist unzutreffend: Wenn dem so wäre, so könnte Kupferglanz durch Cyanide nicht gedrückt werden, sondern er müßte vorher vollständig in Lösung gehen. Das entspricht aber nicht dem tatsächlichen Befunde: Kupferglanz kann, ebenso wie unreine Blende, wenn man etwa dreimal soviel Cyanid wie bei dieser anwendet, am Aufschwimmen gehindert werden, ohne daß merkliche Lösungsverluste entstanden.

Wichtig war ferner die Beobachtung<sup>28)</sup>, daß die durch den Cyanid-Komplex gedrückte unreine Blende sofort wieder schwimmfähig wird, wenn man sie von der cyanid-haltigen Lösung abtrennt und in frischem Wasser aufschlämmt. Es handelt sich demnach nur um eine sehr lose Adsorption und ein sehr labiles Adsorptions-Gleichgewicht.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Xanthat- und Cyan- bzw. komplexen Cyan-Ionen konkurrieren beide um die Besetzung der Cu-Atome in der Blendeoberfläche. Die Cyan- bzw. die Zinkcyanidkomplex-Ionen sind hierbei sehr im Vorteil, denn

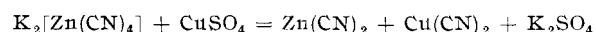
1. wird die Konzentration des CN<sup>-</sup> oder [Zn(CN)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> Ions praktisch stets wesentlich höher gewählt als die des Xanthates — man nimmt bis zum Zehnfachen der Xanthat-Menge — und

2. hat das Kupfer-Ion eine besondere Neigung, sich mit überschüssigen CN<sup>-</sup> oder [Zn(CN)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>-Ionen in der ersten Sphäre zu umgeben, wobei es etwa entsprechend der Formel



umgeladen wird. Die vorher mit Cu<sup>++</sup> besetzten Stellen der Mineraloberfläche sind jetzt negativ geladen und infolgedessen nicht mehr zur Adsorption des ebenfalls negativ geladenen Xanthat-Ions befähigt. Cu-haltige Blende wird also unter diesen Umständen unflotierbar, während der Bleiglanz, der entsprechende Bleicyanid-Komplexe nicht zu bilden vermag, der Adsorption von Xanthat-Ionen zur Verfügung steht und infolgedessen, trotz der Anwesenheit des drückenden Agens, ausgeschwommen werden kann. Die 1. c.<sup>18)</sup> angenommene Bildung von Pb(CN)<sub>2</sub> aus PbS und Natriumcyanid kann aber in Anbetracht der Löslichkeiten weder chemisch angenommen werden, noch würde Bleicyanid für Xanthat-Ionen ein besseres Adsorbens sein, als es der Bleiglanz selber ist.

Setzt man nach dem Ausschäumen dieses Minerals CuSO<sub>4</sub> der Trübe zu, so wird zunächst das in der Trübe im Überschuß vorhandene Komplexsalz nach der Gleichung



umgesetzt. Dadurch wird das Adsorptionsgleichgewicht gestört, der an der Oberfläche nur lose adsorbierte Komplex desorbiert und danach ebenfalls zerstört. Den Xanthat-Ionen steht nunmehr der Weg zur Adsorption an die wieder frei gewordenen Cu-haltigen Stellen der Blendeoberfläche offen. Da die Autaktivierung aber nur langsam verläuft und meist auch an und für sich unzureichend ist, so aktiviert man die Blende durch weitere Zugabe von CuSO<sub>4</sub> zur Trübe vollständig. Hierbei werden Cu-Ionen an die S-Ionen der Blendeoberfläche, die noch freie Ladungen besitzen, adsorbiert. Da auch die Bindungsenergien dieser adsorbierten Cu-Ionen dabei nur unvollständig abgesättigt werden, so sind sie, ebenso wie die in der Gitteroberfläche eingebauten, zur Adsorption negativ geladener Xanthat-Ionen befähigt, und die Blende kann nach dieser Behandlung quantitativ ausgeschwommen werden.

Damit dürften alle Vorgänge, welche den Flotationsprozeß und im besonderen den Mechanismus der selektiven Blei-Zink-Flotation steuern, befriedigend klargestellt und einfach und einheitlich auf Adsorptionserscheinungen zurückgeführt sein.

### Die technische Bedeutung der Flotation.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß es sich bei der Erzflotation um ein Adsorptionsphänomen von großer und immer mehr wachsender technischer Bedeutung handelt. Die Wichtigkeit des Verfahrens für die Metallgewinnung spiegelt

<sup>28)</sup> M. Winkler: Systematische Untersuchung über den Einfluß drückender Schwimmittel auf die Schwimmfähigkeit reiner Zinkblende und künstlicher Gemenge von Bleiglanz und Zinkblende. Diss. (Freiburg 1933), Metall u. Erz 31, 358 [1934].

sich in seiner Entwicklung in Deutschland wieder. Während im Jahre 1932 nur 7 Anlagen für die Aufbereitung von Buntmetallerzen in Betrieb waren, stieg während der Durchführung des ersten Vierjahresplanes ihre Zahl schon auf 33. Inzwischen hat sie sich weiterhin verdoppelt. Außerdem ist die Kapazität einiger älterer Anlagen wesentlich erhöht worden. Es kommen schließlich noch mehrere Flotationsanlagen für Flußspat und Graphit und eine ganze Reihe solcher für Steinkohleschlämme hinzu. Das Verfahren ist so zu der wichtigsten Stütze für die Deckung unseres Metall-, Mineral- und Kohlebedarfs aus deutschen Vorkommen geworden.

Aber nicht nur für die Metallerzeugung Deutschlands, sondern auch für diejenige der ganzen Welt spielt das Verfahren eine ausschlaggebende Rolle, weil man allgemein immer mehr auf die Verwendung armer, komplexer, stark verwachsener Erze zurückgreifen muß. So beruht heute schon fast die gesamte Verhüttung der Buntmetallerze auf der Verschmelzung von Flotationskonzentraten. Es werden von der Welterzförderung der

Kupfer-Erze . . . . .	89%,
Kupfer-Blei-Erze . . . . .	99%,
Blei-Erze . . . . .	96%,
Blei-Zink-Erze . . . . .	88%,
Zink-Erze . . . . .	83%,
Gold-Silber-Erze . . . . .	15%

durch das Schaumschwimmverfahren verhüttungsfähig gemacht.

Wenn auch die Flotation der sulfidischen Erze und ihre Grundlagen heute als ein technisch und wissenschaftlich abgeschlossenes Gebiet betrachtet werden können, so bietet doch die Beschäftigung mit diesem Aufbereitungsverfahren dem Chemiker noch manche dankbare Aufgabe dar. Es sei hier nur an das kaum angefangene Kapitel der selektiven Flotation der oxydischen Erze und Mineralien, wie z. B. der Schwermetalloxyde, der Carbonate, Sulfate, Phosphate, Silicate der Erdalkalimetalle und der Alkalialsalze erinnert — alles Aufgaben, deren theoretische Klärung gleichzeitig auch die Technik des Aufbereitungswesens fördern wird.

### Zusammenfassung.

Das Flotationsverfahren ermöglicht die Aufbereitung innig verwachsener Erze, weil zu seiner Durchführung — im Gegensatz zu den klassischen Verfahren — eine sehr weitgehende Feinmahlung die notwendige Voraussetzung bildet. Nach einer solchen treten die spezifischen Eigenschaften der Substanz in den Hintergrund, während diejenigen ihrer Oberfläche eine überragende Rolle spielen.

Durch die bei dem technischen Verfahren stets angewandte Naßmahlung werden Erze und Kohlen ebenso hydrophil wie die Gangarten, was durch Messung des Randwinkels nach dem Blasenhaftverfahren nachgewiesen wird. Es darf hier somit weder von einer „natürlichen Hydrophobie“ noch von einer „natürlichen Schwimmfähigkeit“ gesprochen werden.

Hydrophobie und Schwimmfähigkeit werden vielmehr erst durch Behandlung mit chemischen Agentien hervorgerufen, deren Wirkung aber nicht auf chemischer Reaktion, sondern auf Adsorption beruht.

Die Öffnung des Randwinkels wird durch die Konstitution dieser Agentien bestimmt. Der Randwinkel, als Maß für die Beschaffenheit der Erzoberfläche, ist ein sicheres Indicium für die flotative Wirksamkeit des Sammlers.

Die selektive Flotation der Blei-Zink-Erze wird auf Adsorptionsvorgänge zurückgeführt. Bei diesen spielen im Kristallgitter der Blende eingegebauter oder in Form von Cu-Salzlösungen zugesetzter, vielfach auch aus accessorischen Cu-Mineralien in der Trübe sich von selbst bildender Cu-Ionen, die an der Blendeoberfläche adsorbiert werden, eine ausschlaggebende Rolle.

Die Entwicklung des Flotationsverfahrens und seine heutige technische Bedeutung werden statistisch belegt.

\* \* \*

Bei der Durchführung der dieser Arbeit als Grundlage dienenden Versuche und bei der Diskussion ihrer Ergebnisse haben mir meine Mitarbeiter Dr. Friedrich Erbe, Alois Maier, Dr. August Moeller und Dr. Ernst Wagner wertvolle Hilfe geleistet.

Eingeg. 13. Sept. 1943. [A. 40.]