

144. Inhibitoren der Gujakbläuing. (Mit *E. Brunnenschweiler*). *Helv.* **22**, 818 (1939).
145. Inhibitoren der Saccharase. *Helv.* **22**, 1114 (1939).
146. Über die Bildung von Formaldehyd bei der Acetat-Elektrolyse. *Helv.* **22**, 1120 (1939).
147. Über das Gleichgewicht von Formaldehyd mit Glykokoll. *Helv.* **23**, 233 (1940).
148. Über das Leuchten von Luminol. *Helv.* **23**, 449 (1940).
- 148a. Über die Bildung von Kohlensäure-Estern und Carbonsäure-Estern. (Mit *M. Námek*). *Helv.* **23**, 1101 (1940).
149. Reaktionskinetik und zweiter Hauptsatz. *Helv.* **24**, 783 (1941).
150. Chemische Kinetik und zweiter Hauptsatz. *Z. El. Ch.* **47**, 747 (1941).
151. Desensitization und Antikatalyse. *Helv.* **24**, 747 (1941).
- 151a. Über das Gleichgewicht von Formaldehyd mit Glycin und Alanin. *Helv.* **24**, 1018 (1941).
152. Inhibitoren der Gujakbläuing. (Mit *E. Brunnenschweiler*). *Helv.* **24**, 261 (1941).
153. Kinetik der Bildung und des Zerfalls von Dieyclopentadien. (Mit *St. Frater*). *Helv.* **24**, 768 (1941).
154. Über Bildung und Zerfall von Hexamethylentetramin. (Mit *W. Rüetschi*). *Helv.* **24**, 789 (1941).
155. Über die inhibitorische Wirkung der Sulfonamide. (Mit *H. Rüf*). *Helv.* **25**, 523 (1942).
156. Kinetik der Pyrogallol-carbonsäure. (Mit *P. Giger*). *Helv.* **25**, 527 (1942).
- 156a. Über das Verhalten von Natriumtetrachloroaurat(III) höchster Verdünnung und die Goldführung des Meerwassers. *Helv.* **25**, 1202 (1942).
157. Erforschung der Photolyse der Kohlensäure. *Orell Füssli, Zürich* 1943.
158. Die Naturanschauung der Baur'schen Kinetik. *Vjschr. naturf. Ges. Zürich* **89**, Beiheft No. 1 (1944).

154. Über Flotationsversuche mit 8-Oxychinolin als Sammler. VI.

von **W. Theilheimer** und **H. Erlenmeyer**.

(5. VIII. 44.)

Die Verteilung von Eisenoxyd- bzw. Eisenoxydhydrat-Präparaten auf Schaum und Trübe kann bei Flotationsversuchen mit 8-Oxychinolin als Sammler durch Zusätze kleiner Mengen von Metallsalzen stark beeinflusst werden¹⁾.

Bei einer Überprüfung der Wirkung verschiedener Metallsalze zeigte sich, dass z. B. durch Zusatz von Ni⁺⁺ das Ausbringen schlecht schwimmender Eisenoxydhydrat-Präparate unter vergleichbaren Bedingungen von 26,8 auf 92,0 % erhöht wird, während andererseits z. B. ein Zusatz von Cu⁺⁺ das Ausbringen auf 11,2 % und bei einem gut schwimmenden Eisenoxyd-Präparat von 93,4 % auf 23,0 % herabgesetzt. Dieses unterschiedliche Verhalten von Ionen, die übereinstimmend zur sogenannten Oxingruppe gehören, d. h. schwerlösliche Oxychinolinate bilden, bedarf einer Deutung.

¹⁾ *H. Erlenmeyer, Hazim Kam und W. Theilheimer, Helv.* **26**, 1129 (1943).

Unsere Versuche¹⁾, die in dieser Richtung unternommen wurden und über die wir im folgenden berichten wollen, haben nun gezeigt, dass die Wirkung des Cu⁺⁺ je nach den Bedingungen eine drückende oder belebende sein kann. Bei den erwähnten Versuchen, in denen eine drückende Wirkung von Cu⁺⁺ auf die Flotation von Eisenoxyd ermittelt wurde, war der Sammler Oxin in einer salzauren Lösung zu der, Ammoniak im Überschuss und Kupfersulfat enthaltenden, Trübe gegeben worden. Die Verwendung einer salzauren Lösung von Oxin entspricht nun nicht der Vorschrift, die in der Literatur²⁾ für die quantitative Fällung von Cu⁺⁺ zu finden ist. Diese Angaben schreiben vielmehr für die analytische Abscheidung des Cu⁺⁺ eine alkoholische Lösung des Oxins als Reagens vor. Überträgt man diese Arbeitsweise auf die Flotationsversuche und verwendet entsprechend als Sammler eine alkoholische Lösung von Oxin, so findet man nunmehr eine „belebende“ Wirkung des anwesenden Cu⁺⁺ auf das Ausbringen von Eisen(III)-oxydhydrat.

Tabelle.

Flotation von Eisen(III)-oxydhydrat.

Zusatz: 1 cm³ 2-n. NH₃.

Sammler jeweils 20 mg	ohne CuSO ₄			mit 10 mg CuSO ₄		
	Aufgabe	Ausbringen	%	Aufgabe	Ausbringen	%
	g	g	%	g	g	%
Oxin in 2 cm ³ 0,1-n. HCl .	2,023	0,542	26,8	2,082	0,232	11,2
Oxin in 2 cm ³ 95-proz. Al- kohol	2,013	0,192	9,6	1,990	0,911	45,8
Oxybenzthiazol in 10 cm ³ 0,1-n. HCl	1,922	0,205	10,7	2,007	1,002	50,0

Diese Beobachtung machte es wünschenswert, mit den erwähnten beiden Reagenzlösungen reine Kupferoxychinolinat-Präparate zu gewinnen und diese zu vergleichen. Es wurden demnach zwei Präparate aus Ammoniak im Überschuss enthaltenden Kupfersulfatlösungen hergestellt; ein erstes unter Verwendung einer salzauren und ein zweites unter Verwendung einer alkoholischen Oxinlösung. Die beiden isolierten Niederschläge unterschieden sich in verschiedener Hinsicht deutlich voneinander. Während das mit alkoholischer Oxinlösung gefällte Präparat aus grünlichen Krystallen besteht, ist das mit salzaurer Oxinlösung gefällte Präparat ein gelbliches Gel.

Bei Flotationsversuchen mit diesem Präparaten in wässriger Trübe, wobei nur noch Schäumer zugesetzt wurde, zeigte sich, dass die mit alkoholischer Oxinlösung gefällten Krystalle quantitativ in den Schaum gehen, während das mit der salzauren Reagenzlösung erzeugte Gel nicht zu flotieren ist. Gleichartige nichtflotierbare Produkte erhält man auch mit essigsäuren bzw. schwefelsäuren Oxinlösungen. Andererseits fällt in Gegenwart von 20% Alkohol auch mit einer salzauren Oxinlösung ein flotierbares Kupferoxychinolinat-Präparat aus. Die Eigenschaften des mit einer salzauren Oxinlösung aus-

¹⁾ Über Apparatur und Arbeitsweise siehe Diss. *J. v. Steiger*, Basel 1942 und Diss. *Hazim Kam*, Basel 1943.

²⁾ *R. Berg*, Die analytische Verwendung des o-Oxychinolins, 2. Auflage, Enke (1938).

fallenden Produktes hängen aber auch noch von der Fällungstemperatur ab. Das oben beschriebene Gel wurde bei 20° erhalten. Fällt man aus ammoniakalischer Kupfersulfatlösung bei 90° mit salzsaurer Oxinlösung, so erhält man gleichfalls ein grünliches, flotierbares Präparat.

Die Versuche belegen also, dass die drückende oder belebende Wirkung von Metallionen sehr stark von den Versuchsbedingungen abhängig sein kann. Erwähnt sei noch, dass Cu⁺⁺ auf die Flotation von Eisenoxydhydrat-Präparaten sowohl bei Anwendung von alkoholischer als auch von saurer 4-Oxybenzthiazol-Lösung¹⁾ als Sammler eine belebende Wirkung zeigen.

Universität Basel,
Anstalt für Anorganische Chemie.

155. Über Flotationsversuche mit 8-Oxychinolin als Sammler. VII.

Die fraktionierte Flotation als Methode zur Charakterisierung fester Stoffe

von H. Erlenmeyer und W. Theilheimer.

(5. VIII. 44.)

Bei den Flotationsversuchen mit Eisen(III)-oxydhydrat-Präparaten²⁾ wurde bemerkt, dass sich der flotierte Anteil durch seine Farbe deutlich vom nichtflotierten Rückstand unterscheidet. Der flotierte Teil war stets heller gefärbt als der Rückstand und zwar war der Unterschied umso ausgeprägter, je wasserreicher das Ausgangspräparat war.

Um einen Einblick in die Art dieser Differenzierung zu bekommen, flotierten wir ein solches, noch stark wasserhaltiges Eisen(III)-oxydhydrat-Präparat — dargestellt durch Fällen von Eisen(III)-chlorid mit Ammoniak³⁾ — fraktioniert, bis nahezu alles in den Schaum gegangen war. Diese Arbeitsweise weicht insofern von der bisher benutzten Untersuchungsmethode ab, als durch mehrere aufeinanderfolgende Flotationen mehrere Spumatfraktionen entstehen, wobei der Sammler stets erneut, d. h. portionsweise in je 30 cm³ destilliertem Wasser hinzugefügt wurde. Das übergegangene Spumat wurde entsprechend in aliquoten Fraktionen von je 30 cm³ aufgefangen. Arbeitsweise und Apparatur stimmen mit den Angaben in

¹⁾ Das Kupfersalz des 4-Oxybenzthiazols, dargestellt von H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser, *Helv.* **21**, 1695 (1938), ist leichter löslich als das entsprechende Oxinsalz.

²⁾ Flotationsversuche mit Eisen(III)-verbindungen siehe H. Erlenmeyer, Hazim Kam und W. Theilheimer, *Helv.* **26**, 463, 1129 (1943).

³⁾ Siehe Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 59 B, Seite 124.