

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.

früheren Veröffentlichungen überein. Die Aufgabe betrug jeweils $2 \pm 0,05$ g. Alle Präparate wurden in gleicher Weise gemahlen und zur Flotation die Siebfaktion $< 0,06$ mm benutzt. Verschiedene Ansätze mit dem gleichen Präparat zeigten innerhalb der Fehlergrenze im Ausbringen ($\pm 2\%$) ein gleiches flotatives Verhalten. Die Menge der verwendeten Flotationsreagenzien ist aus Tabelle 1 ersichtlich. Die Spumatfraktionen wurden auf ihren Wassergehalt und mikroskopisch auf die Verteilung der Korngrößen untersucht (Tabelle 2).

Tabelle 1.
Flotationen mit Eisen(III)-oxyhydrat.

Fraktion	Reagenzien		Ausbringen		
	2-n. NH ₃ cm ³		g	% pro Fraktion total	
1. Ohne Sammler					
1	1,0		0,174	8,4	8,4
2	0,6		0,145	7,0	15,4
3	0,6		0,163	7,9	23,3
4	0,6		0,126	6,1	29,4
5	0,6		0,129	6,3	35,7
Fraktion	Reagenzien		Ausbringen		
	Oxin mg		g	% pro Fraktion total	
	pro Fraktion	total			
2. Mit Oxin					
1	20	20	1,0	0,323	16,1
2	12	32	0,6	0,521	26,0
3	12	44	0,6	0,800	40,0
Fraktion	Reagenzien			Ausbringen	
	Oxin mg		2-n. NH ₃ cm ³	Co(NO ₃) ₂ mg	g
	pro Fraktion	total			
3. Mit Oxin und Co(NO ₃) ₂ .					
1	5	5	1,0	10	0,268
2	5	10	0,6	—	0,818
3	5	15	0,6	—	0,163
4	5	20	0,6	—	0,110
5	5	25	0,6	—	0,108

Aus den in der Tabelle 2 zusammengefassten Ergebnissen lässt sich folgendes entnehmen:

- Der Farnton wird von der ersten bis zur letzten Fraktion kontinuierlich dunkler, von hellrotbraun bis schwarzbraun.
- Dunklere Farbtöne entsprechen größeren Teilchen.
- Der Wassergehalt steigt ebenfalls von der ersten bis zur letzten Fraktion an.

Tabelle 2.
Charakterisierung des flotierten Eisen(III)-oxydhydrats.

Fraktion	% der Aufgabe	Wasser-gehalt %	Farbe	mittlere Korngrösse
1. Mit Oxin				
1	16,1	11,7	rotbraun	3
2	26,0	14,7	dunkelrotbraun	6
3	40,0	15,7	dunkelbraun	15
Rest	17,9	18,5	schwarzbraun	40
Fraktion	% der Aufgabe	Farbe		mittlere Korngrösse
2. Mit Oxin und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.				
1	13,4	rotbraun		3
2	40,8	dunkelrotbraun		15
3	8,2	rotbraun		3
4	5,5	rotbraun		3
5	5,4	dunkelbraun		6
Rest	26,7	schwarzbraun		15

Dass nicht einfach die Korngrösse für die Differenzierung massgebend ist, sondern eine verschiedenartige Aktivität, bzw. Struktur der Oberfläche, der auch ein unterschiedlicher Wassergehalt entspricht, zeigt einmal der folgende Versuch:

Co^{++} -Ionen haben, wie bereits früher mitgeteilt wurde¹⁾, eine „belebende“ Wirkung auf die Flotation von Eisenoxydhydrat-Präparaten. Führt man nun mit dem, in den vorwähnten Versuchen benutzten Eisenoxydhydrat-Präparat eine fraktionierte Flotation in Gegenwart von Co^{++} durch, so ändert sich das Versuchsergebnis, indem nun die erste und besonders die zweite Fraktion bereits die grösseren Teilchen enthält. Diese grösseren, wasserreicherden Partikelchen sind demnach durch Co^{++} leichter aktivierbar als die wasserärmeren, kleineren Teilchen.

Dass kein direkter Zusammenhang zwischen Korngrösse und Ausbringen besteht, geht aus Versuchen hervor, bei denen zwei Eisen(III)-oxyd-Präparate verglichen wurden, von denen das eine aus dem anderen durch längeres Verreiben in einem Porzellanmörser erhalten worden war. Der Unterschied im Ausbringen war nur gering.

Mit Hilfe der Flotation gelingt es auch, Präparate von der gleichen chemischen Zusammensetzung aber verschiedenartiger morphologischer Beschaffenheit zu differenzieren. Die zur Charakterisierung geeigneten Unterschiede treten in Abhängigkeit von den gewählten Flotationsbedingungen in Erscheinung. Es wurden in diesem Zusammenhang 3 Eisenoxydpräparate vergleichend untersucht, die im folgenden zusammengestellt sind:

Präparat 1 durch Glühen aus Eisen(III)-oxydhydrat,

Präparat 2 durch Erhitzen von Eisen(II)-sulfat im elektrischen Ofen auf 600°,

Präparat 3 durch Erhitzen von Eisen(II)-oxalat auf 200°.

¹⁾ Helv. 26, 1129 (1943).

Die Präparate 2 und 3 entsprechen Verbindungen, die von I. A. Hedvall¹⁾ eingehend morphologisch untersucht worden sind. Die Tabelle 3 zeigt das Verhalten der 3 Präparate zuerst einmal bei der Flotation mit einer grösseren Sammlermenge (20 mg Oxin auf 2 g Aufgabe).

Tabelle 3.
Reagenzien: 20 mg Oxin, 1 cm³ 2-n. NH₃

Präparat	Aufgabe g	Ausbringen g	Ausbringen %
Geglühtes Eisen(III)-oxyhydrat . . .	1,992	1,848	92,6
„Sulfatoxyd“	2,045	2,018	98,5
„Oxalatoxyd“	2,055	1,987	96,6

Tabelle 4.
Reagenzien:

Fraktion	Oxin mg		2-n. NH ₃ cm ³ pro Fraktion
	pro Fraktion	total	
1	5	5	1,0
2	5	10	0,5
3	5	15	0,5
4	5	20	0,5
5	5	25	0,5

Die Reagenzien wurden jeweils in 20 cm³ dest. Wasser zur Trübe gegeben und pro Fraktion 20 cm³ der Trübe als Schaum ausgebracht.

Ausbringen:

Fraktion	ohne Sammler			mit Oxin		
	g	% pro Fraktion		g	% pro Fraktion	
		total			total	
Geglühtes Eisen(III)-oxyhydrat						
1	0,091	4,5	4,5	1,035	51,5	51,5
2	0,046	2,3	6,8	0,304	15,1	66,6
3	0,056	2,8	9,6	0,209	10,4	77,0
4	0,063	3,1	12,7	0,131	6,5	83,5
5	0,049	2,4	15,1	0,082	4,1	87,6
„Sulfatoxyd“						
1	0,931	46,5	46,5	1,706	84,0	84,0
2	0,067	3,3	49,8	0,192	9,4	93,4
3	0,073	3,6	53,4	0,052	2,6	96,0
4	0,063	3,2	56,6	—	—	—
5	0,060	3,0	59,6	—	—	—
„Oxalatoxyd“						
1	0,088	4,4	4,4	0,352	17,2	17,2
2	0,058	2,9	7,3	0,687	33,5	50,7
3	0,102	5,1	12,4	0,785	38,3	89,0
4	0,134	6,7	19,1	0,127	6,2	95,2
5	0,092	4,6	23,7	—	—	—

¹⁾ I. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Leipzig 1938.

Unter diesen Bedingungen, d. h. wenn die Konzentration des Sammlers hinreichend gross gewählt ist, treten keine ausgeprägten Unterschiede im Ausbringen auf.

Anders bei der fraktionierten Flotation: Hier findet man sowohl beim Flotieren ohne Sammler als auch beim Flotieren mit Sammler deutliche, zur Charakterisierung der Präparate geeignete Unterschiede (Tabelle 4).

Universität Basel,
Anstalt für Anorganische Chemie.

156. Über Flotationsversuche mit Flusspat

von W. Theilheimer und H. Erlenmeyer.

(5. VIII. 44.)

Im folgenden soll über einige Flotationsversuche¹⁾ mit verschiedenen natürlichen Flusspatmineralien (Probe Nr. 1—6) berichtet werden, die sowohl im Zusammenhang mit theoretischen Fragestellungen als auch mit praktischen Problemen durchgeführt wurden.

Eine erste Serie von Flotationen wurde mit Oxin als Sammler durchgeführt, wobei sich zeigte, dass die unterschiedlichsten Faktoren die Verteilung auf Schaum und Rückstand beeinflussen.

Insbesondere ist die Flotation von Flusspat empfindlich gegenüber Kohlendioxyd²⁾. Frisch gemahlener Flusspat (Probe Nr. 1, Korngrösse < 0,06 mm) ergab folgendes Resultat:

Sammler	Zusatz	Aufgabe	Ausbringen
		g	g %
10 mg Oxin	1 cm ³ 2-n. NH ₃	5,054	4,586 90,7

Als nach einigen Wochen mit dem gleichen Material (Mineral und Reagenzien) der Versuch wiederholt wurde, war das Ergebnis stark verändert:

Sammler	Zusatz	Aufgabe	Ausbringen
		g	g %
10 mg Oxin	1 cm ³ 2-n. NH ₃	5,030	2,965 59,0

Für die Veränderung müssen im wesentlichen zwei Faktoren verantwortlich gemacht werden.

¹⁾ Technische Angaben über Flusspatflotationen siehe W. Petersen, „Schwimm-aufbereitung“, Dresden und Leipzig, 1936 und H. Havre „Concentration des Minerais par Flotation“, Paris et Liège, 1938.

²⁾ Dass CO₂ die Flotation behindert haben auch W. H. Coghill und J. B. Clemmer, Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engr. 112, 449 (1935) festgestellt.