

sehr umständlich und äusserst ungenau gestaltet, da die Reihe erst bei ziemlich hohen k -Werten (infolge des schliesslich überwiegenden Einflusses von $1/k!$) zu konvergieren beginnt. Angesichts der Unmöglichkeit, die Dissoziationskonstanten mit der erforderlichen Genauigkeit zu bestimmen, ist diese Berechnungsweise daher praktisch auszuschliessen. Die unmittelbare Berechnung von $\sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_i$ aus der Titrationskurve gemäss Gl. (25) der II. Mitteilung liefert somit den einzigen brauchbaren Ausgangspunkt für die Untersuchung realer Oxydoreduktionssysteme. Die Diagramme 1a und 1b der letztern Mitteilung stellen laut Gl. (24a) erste Näherungen dar und orientieren lediglich über die ungefähre Lage des Minimum- bzw. Maximumwerts von $\sum_{i=0}^{i=n_1} i \alpha_{i, \text{red}_1}$ usw. Der Verlauf von B_H , wie wir ihn im Diagramm 1d darstellten, steht demnach im Gegensatz zu der auf S. 1489 und 1494 der II. Mitteilung geäusserten Ansicht in keinem weitgehenden Zusammenhang mit den Dissoziationskonstantenwerten, welche in den Diagrammen 1a und 1b angeführt worden sind, sondern muss letztthin auf die Titrationskurven der Reaktionspartner: red_1 , ox_2 , ox_1 und red_2 bezogen werden. Die Kurvenzüge der beiden Diagramme sind als unmittelbar (und willkürlich) gewählte Beispiele solcher Titrationskurven zu betrachten, wobei die Korrekturen, welche sich betreffs $[\text{H}']$ und $[\text{OH}']$ aus der Gl. (25) ergeben, als einbezogen gelten.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich.

53. Über vergleichende Flotationsversuche mit 8-Oxy-chinolin und 4-Oxy-benzthiazol als Sammler

von H. Erlenmeyer, J. von Steiger und W. Theilheimer.

(24. III. 42.)

In einer vorangegangenen Mitteilung¹⁾ konnte gezeigt werden, dass 8-Oxy-chinolin im Wasser verteilten Mineralien wie z. B. Zinkspat oder Cerussit ein Schwimmvermögen zu erteilen vermag, so dass es mit Hilfe eines in einer solchen Trübe erzeugten Schaumes gelingt, die Mineralien „auszubringen“.

Für einen Einblick in die Wirkungsweise dieses Sammlers, soweit sie chemisch bedingt ist, war es von Interesse, vergleichende Untersuchungen mit 8-Oxy-chinolin und dem isosteren 4-Oxy-benzthiazol

¹⁾ Helv. **25**, 241 (1942).

vorzunehmen. Das rein chemische Verhalten dieser im wirksamen Profil übereinstimmenden beiden Verbindungen



haben wir in früheren Mitteilungen verglichen und dabei neben deutlichen Ähnlichkeiten auch charakteristische Unterschiede festgestellt¹⁾. Es galt zu ermitteln, ob diese Verbindungen als Sammler bei Flotationsversuchen entsprechend ihrem chemischen Charakter wirken, d. h. ob die mit ihnen zu erzielenden Einflüsse auf die Schwimmfähigkeit von Mineralien den beobachteten chemischen Reaktionen entsprechen.

Die im folgenden zusammengestellten Versuche zeigen, dass in der Tat bei Flotationsversuchen deutlich der chemische Charakter der beiden Sammler in Erscheinung tritt.

8-Oxy-chinolin sowie auch 4-Oxy-benzthiazol geben mit einer Reihe von Ionen, z. B. mit Zn⁺⁺, Pb⁺⁺, Cu⁺⁺ schwer lösliche Oxy-chinolate bzw. Oxy-benzthiazolate, so dass eine quantitative Abscheidung dieser Ionen möglich ist. Entsprechend können nun Mineralien des Zinks, des Bleis und des Kupfers durch Zusätze von 8-Oxy-chinolin wie auch von 4-Oxy-benzthiazol schwimmfähig werden, wie die Versuche, die mit Zinkspat, Cerussit und Kupferoxyd durchgeführt wurden, zeigen.

Tabelle 1.

Mineral	ohne Sammler			mit 8-Oxy-chinolin			mit 4-Oxy-benzthiazol			Zusätze
	Aufgabe g	Ausbringen g	%	Aufgabe g	Ausbringen g	%	Aufgabe g	Ausbringen g	%	
Zinkspat . .	2,966	0,173	5,8	3,052	2,059	67,5	2,997	2,027	67,7	1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃
Cerussit . .	3,064	0,917	29,9	3,057	2,754	90,1	3,028	2,567	84,9	1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃
Kupferoxyd	3,051	0,165	5,4	2,972	2,416	81,4	2,996	2,461	82,3	3 cm ³ 0,1-n. NaOH

In den Tabellen 1—3 sind angegeben die „Aufgabe“ und das „Ausbringen“, d. h. die bei einem Flotationsversuch mit dem Schaum in das Konzentrat übergehende Menge der Aufgabe. Korngrösse des Minerals unter 0,06 mm, Trübedichte 1 : 15, Zusätze an Sammlern 8-Oxy-chinolin bzw. 4-Oxy-benzthiazol jeweils 10 mg. Die schwimmfähigen Anteile gehen in den ersten Minuten über, die Versuchsdauer war stets die gleiche, bei mehrfacher Wiederholung der Versuche ergab sich stets eine vorzügliche Reproduzierbarkeit.

Diesen Salzen, die sowohl in der 8-Oxy-chinolin- als auch in der 4-Oxy-benzthiazol-Reihe geringe Löslichkeit zeigen, stehen andere gegenüber, wo deutliche Löslichkeitsunterschiede in den beiden

¹⁾ H. Erlenmeyer, H. Ueberwasser und H. M. Weber, *Helv.* **21**, 709 (1938); H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser, *Helv.* **21**, 1695 (1938).

Reihen vorhanden sind. So lässt sich z. B. Mg⁺⁺ mit 8-Oxy-chinolin als schwer lösliches Mg(C₉H₆ON)₂·4 H₂O quantitativ abscheiden während man unter den gleichen Versuchsbedingungen mit 4-Oxy-benzthiazol überhaupt keine Fällung erhält. Dieser auffallende Unterschied zeigt sich nun auch in gleicher Weise bei Flotationsversuchen mit Magnesiumverbindungen. Tabelle 2 bringt die mit Dolomit und mit Magnesium-Ammoniumphosphat durchgeführten Versuche¹⁾.

Tabelle 2.

Mineral	ohne Sammler			mit 8-Oxy-chinolin			mit 4-Oxy-benzthiazol			Zusätze
	Aufgabe g	Ausbringen g	%	Aufgabe g	Ausbringen g	%	Aufgabe g	Ausbringen g	%	
Dolomit . .	2,045	0,179	8,7	2,003	1,780	89,0	2,036	0,655	32,2	1 cm ³ 2-n.Na ₂ CO ₃
Magnesium-Ammoniumphosphat. .	3,037	0,150	4,9	3,091	3,080	99,7	3,045	0,378	12,4	1cm ³ 0,1-n.Na ₂ CO ₃

Besonders auffallend ist bei einem Vergleich der Chemie des 8-Oxy-chinolins mit der des 4-Oxy-benzthiazols, dass 8-Oxy-chinolin neben den normalen Oxychinolaten der Formel Meⁿ(C₉H₆ON)_n noch eine Reihe von schwerlöslichen Verbindungen mit anderer Zusammensetzung bildet. So erhält man mit TiO[·], V₂O₇^{''''}, MoO₄^{''}, WO₄^{''} Niederschläge, für die die Formeln TiO(C₉H₆ON)₂·2 H₂O, V₂O₃(C₉H₆ON)₄, Mo₂(C₉H₆ON)₂, W₂(C₉H₆ON)₂ angegeben werden. Mit 4-Oxy-benzthiazol erhält man diese schwerlöslichen Verbindungen nicht, so dass, wie wir fanden²⁾, Oxy-benzthiazol zur Bestimmung von typischen Elementen der Oxy-chinolingruppe wie Zn[·] oder Ni[·] neben den Ionen der oben erwähnten 2. Gruppe z. B. TiO[·], V₂O₇^{''''}, MoO₄^{''}, WO₄^{''} benutzt werden kann. Diesem charakteristischen Unterschied, d. h. dem Fehlen dieser Verbindungsgruppe, entsprechen auch die vollständig andersartigen Versuchsergebnisse, die einerseits mit 8-Oxy-chinolin und andererseits mit 4-Oxy-benzthiazol als Sammler bei Flotationsversuchen mit Mineralien dieser 2. Gruppe erhalten wurden. Tabelle 3 zeigt diese Unterschiede bei Versuchen mit Wolframit und Rutil.

In die Tabelle 3 wurden sodann noch Versuche mit Quarz aufgenommen, die belegen, dass in diesen vergleichenden Versuchen sich SiO₂ ähnlich verhält wie TiO₂, d. h. nur durch 8-Oxy-chinolin ein gewisses Schwimmvermögen erhält. Über eine dem TiO(C₉H₆ON)₂·2 H₂O entsprechende Siliciumverbindung ist bisher nichts bekannt,

¹⁾ Auf die Frage, ob hier das Magnesium der bestimmende Anteil ist, werden wir in einer späteren Mitteilung über Flotationsversuche mit Mineralien der Erdalkaligruppe eingehen.

²⁾ H. Erlenmeyer und E. H. Schmid, Helv. **24**, 1159 (1941).

aber es liegt nahe zu vermuten, dass es die entsprechenden Affinitäten sind, die 8-Oxy-chinolin auch an die Grenzfläche der Quarzkrystalle binden.

Tabelle 3.

Mineral	ohne Sammler			mit 8-Oxy-chinolin			mit 4-Oxy-benzthiazol			Zusätze
	Aufgabe g	Ausbringen g	%	Aufgabe g	Ausbringen g	%	Aufgabe g	Ausbringen g	%	
Rutil . . .	3,002	0,326	10,8	2,997	2,892	96,5	2,999	0,402	13,4	2 cm ³ 0,1-n. HCl, 1 cm ³ 10-proz. Essigsäure, 1 cm ³ n. Natriumacetat
Wolframit .	2,955	0,271	9,2	3,065	2,216	72,1	2,934	0,270	9,2	4 cm ³ 0,1-n. HCl, 1 cm ³ n. Natriumacetat
Quarz . . .	2,081	0,152	7,3	2,001	1,241	62,0	2,049	0,161	7,9	2 cm ³ , 0,1-n. HCl, 1 cm ³ 10-proz. Essigsäure, 1 cm ³ n. Natriumacetat

Die in den Tabellen 1—3 zusammengestellten Versuche zeigen, dass zwischen dem chemischen Verhalten von 8-Oxy-chinolin und 4-Oxy-benzthiazol, wie es sich aus den analytischen Trennungsoptionen, die mit diesen Verbindungen durchführbar sind, ableiten lässt, und ihrer Wirkungsweise als Sammler bei Flotationen eine deutliche Beziehung besteht. Die mit diesen beiden isosteren Verbindungen gewonnenen Beobachtungen lassen sich am einfachsten durch die Annahme deuten, dass einzelne „aktive“ Stellen in der Grenzfläche der Krystalle, die koordinativ nicht abgesättigt sind, mit dem Sammler Verbindungen einzugehen vermögen und auf diese Weise die Mineralkörner schwimmfähig werden. Die Brauchbarkeit dieser Vorstellung, mit der auch die Frage verknüpft ist, ob zu solchen „gemischten“ Verbindungen an der Grenzfläche stets entsprechende normale Verbindungen — in denen alle Koordinationsstellen durch Molekel des Sammlers besetzt sind — gehören, kann erst durch weitere vergleichende Untersuchungen überprüft werden.

Wir möchten auch an dieser Stelle dem Kuratorium der *Ciba- und J. Brodbeck-Sandreuter*-Stiftung für die Unterstützung der Untersuchungen unseren verbindlichsten Dank sagen.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.