

als 1% des in ortho zur CH_2 -Gruppe sulfierten Isomeren, ferner ganz wenig (ca. 1%) einer Disulfosäure.

Ebenso entsteht bei der Einwirkung überschüssiger Chlorsulfonsäure auf Äthyl-benzyl-anilin als Hauptprodukt das der m-Sulfosäure entsprechende Sulfochlorid.

Dagegen tritt bei Sulfierung mit der berechneten Menge Chlorsulfonsäure in einem indifferenten Lösungsmittel oder nach dem sogenannten Backverfahren die Sulfogruppe in den Anilinkern ein in p-Stellung zum Stickstoff.

Organisch-technisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

126. Trennung von wasserlöslichen Salzen durch Flotation (Natrium-, Kalium-, Ammonium-Salze)

von A. Guyer und R. Perren.

(12. VIII. 42.)

Bis vor wenigen Jahren war die Flotation auf das Gebiet der Erzanreicherung, insbesondere von sulfidischen Nichteisenerzen beschränkt. In neuerer Zeit wurde dann verschiedentlich auf die Möglichkeit hingewiesen, auch wasserlösliche Mineralien durch Schwimmen aufzubereiten¹⁾. Die praktischen Versuche beschränkten sich aber fast ausschliesslich auf die Gewinnung von Konzentraten von Kali- und Borsalzen. Die Aufbereitung von Sylvinit insbesondere wird seit einigen Jahren in Amerika grosstechnisch durchgeführt.

Ausgehend von diesen Tatsachen wurden nun die Trennungsmöglichkeiten einer Reihe von Gemischen wasserlöslicher Salze systematisch untersucht. Um die störenden Einflüsse von Fremdionen zu vermeiden, wurden in allen Versuchen reine Salze verwendet.

Apparatur. Für die Durchführung der Versuche wurde ein Schwimmergerät entwickelt, welches sich für Laboratoriumsversuche eignet und trotzdem eine Übertragungsmöglichkeit der damit gewonnenen Resultate auf technischen Masstab zulässt. Es ist im wesentlichen der von der *Mineral Separation Ltd.* grosstechnisch verwendeten Unterluft-Apparatur²⁾ nachgebildet, dazu aber völlig in Glas konstruiert und so bemessen, dass Flotationsversuche auch mit einigen Gramm Substanz zuverlässig ausgeführt werden können.

¹⁾ Einschlägige Literatur siehe Diss. Perren, ETH. Zürich, 1942.

²⁾ Petersen, W., Schwimmaufbereitung, S. 12.

Das eigentliche Flotationsgerät besteht aus 2 zylindrischen Kammern B und C, die unter sich doppelt verbunden sind. Der Belüftungsraum B ist mit einem rasch laufenden Rührer (400—500 Touren) ausgestattet. Durch das Jenaer Gasfilter 33 cG3 wird sodann Luft in feiner Verteilung in die Trübe eingeblasen. Das zu behandelnde Gut wird dem Apparat aus einem Anrührgefäß A, welches der Vorbereitung der Trübe dient, über das Zapfventil V und das Verbindungsrohr R zugeleitet. Die im Gefäß B belüftete Trübe gelangt durch den Ansatz a in den Abseidungsraum C, wo die flotierbaren Bestandteile ausschimmen und über einen Überlauf abgetrennt werden können. Die verbleibende Trübe wird durch den Rührer wieder nach B zurückgesaugt. Es entsteht auf diese Weise zwischen B und C eine Zirkulation, deren Stärke durch das Zapfventil Z in gewünschter Höhe gehalten werden kann. Die Klappe K verhindert das allfällige Übertreten nicht schwimmender Teilchen in den Schaum. Die skizzierte Apparatur gestattet auch die Abtrennung eines Schaumes, welcher gegenüber mechanischen Einflüssen nur wenig beständig ist.

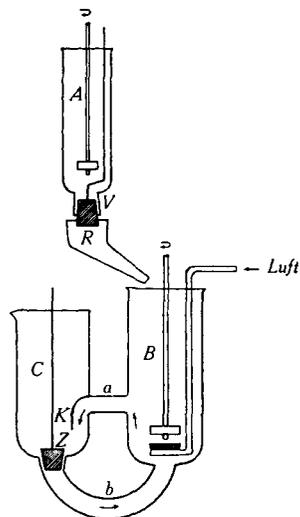


Fig. 1.
Laboratoriums-Flotations-
apparatur.

Flotationsreagenzien. Von der grossen Zahl für die Schwimmaufbereitung löslicher Salze brauchbarer Schwimmmittel kommen vor allem Seifen, d. h. Salze höherer Fettsäuren und Fettalkoholsulfonate in Frage. Von der Gruppe der Seifen erwiesen sich in orientierenden Versuchen Ölsäure bzw. deren Alkalisalze als gut geeignet. Gegenüber vielen praktisch verwendeten natürlichen Ölen wie Baumwollsamöl, Kokosöl etc. besitzt Ölsäure den Vorteil einer eindeutig charakterisierbaren Substanz. Es wurde auch festgestellt, dass die mit Natriumoleat erhaltenen Ergebnisse ohne wesentliche Einschränkung auf Versuche mit Seifen im allgemeinen übertragen werden können.

Als Vertreter der Alkoholsulfonate wurde Utinal V ausgewählt, welches im wesentlichen das Natriumsalz der Dekadecylschwefelsäure darstellt¹⁾. Auch diese Versuchsergebnisse lassen sich analog auf geeignete andere Alkoholsulfonate übertragen.

Der letzterwähnte Sammler-Schäumer zeichnet sich gegenüber den Fettsäuren oder deren Salzen durch völlige Kalkunempfindlich-

¹⁾ Dieses wurde uns freundlicherweise von der *Böhme Fettchemie* G.m.b.H. zur Verfügung gestellt.

keit aus, was insbesondere bei der technischen Flotation aus wässrigen Lösungen von Bedeutung ist.

Flotationsbedingungen. Im Gegensatz zu der Erzflotation, wo die Erze normalerweise aus einer rein wässrigen Suspension flотиert werden, und somit einmal ermittelte Bedingungen auch auf andere Flotationen übertragen werden können, geschieht die Flotation im vorliegenden Fall immer aus einer gesättigten Salzlösung der zu trennenden Salzbestandteile. Mit der Art des jeweiligen vorhandenen Salzgemisches ändern sich somit auch die Flotationsverhältnisse grundlegend gemäss den sich zwangsläufig ergebenden chemischen und physikalischen Eigenschaften der Suspensionsflüssigkeit. So zeigten Versuche, dass es z. B. nicht möglich ist, den benötigten Schwimmitelbedarf allgemein festzulegen; die genaue Bemessung der Reagenzien (Ölsäure, Utinal etc.) mussten für jeden Fall gesondert ermittelt werden.

Die p_H -Werte der Trübe wurden in der vorliegenden Arbeit nur soweit berücksichtigt, als darauf Bedacht genommen wurde, die Fettsäuren als Seifen vorliegen zu haben, während die Alkoholsulfonate ihre Wirkung vom sauren bis zum basischen Gebiet aufrecht erhalten.

Besondere Beachtung wurde sodann der Korngrösse geschenkt, indem sich die Abhängigkeit der Flotierbarkeit von der Feinheit des Produktes als wichtigster physikalischer Faktor erwies.

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden so unter Bedingungen ausgeführt, die durch folgende Daten charakterisiert werden können:

Korngrösse	0,2—0,3 mm
Trübedichte	20%
Temperatur	20° C
p_H bei Ölsäure	8—12
p_H bei Utinal V	7
Schwimmittelmenge bei Ölsäure . .	1—3 kg/to
Schwimmittelmenge bei Utinal . . .	0,2—0,5 kg/to

Eigentliche Versuche.

a) Trennung von Alkalisalzen aus Gemischen mit Ammoniumchlorid. Die Versuche bezogen sich auf die Trennung von Kalium- und Natrium-Salzen von Ammoniumchlorid. Die Trennungsergebnisse gehen aus den Tabellen 1 und 2 hervor.

Darnach verläuft die Trennung des Ammoniumchlorides von den untersuchten Alkalisalzen in recht befriedigender Weise und zwar so, dass stets das Ammoniumchlorid mit dem Schaum übergeht. Während die Alkali-Chloride und -Nitrate fast quantitativ im Rückstand bleiben, ist eine vollständige Abtrennung der Sulfate sehr viel schwieriger zu erzielen. Eine genügende Differenzierung ist nur bei sehr sorgfältiger Dosierung des Schwimmitels zu erreichen.

Tabelle 1.

Trennung der Alkalisalze von Ammoniumchlorid mit Ölsäure.

Salzgemisch 50% : 50%	Ölsäure kg/to	Schaumabgang %	Rückstand %
NH ₄ Cl:KCl	1,2	95,8 NH ₄ Cl	97,8 KCl
NH ₄ Cl:NaCl	3,0	85,5 NH ₄ Cl	89,3 NaCl
NH ₄ Cl:KNO ₃	1,2	95,8 NH ₄ Cl	95,2 KNO ₃
NH ₄ Cl:NaNO ₃	3,0	86,7 NH ₄ Cl	92,9 NaNO ₃
NH ₄ Cl:K ₂ SO ₄	0,5	61,3 NH ₄ Cl	62,3 K ₂ SO ₄
NH ₄ Cl:Na ₂ SO ₄	1,0	57,2 NH ₄ Cl	58,1 Na ₂ SO ₄

Tabelle 2.

Trennung der Alkalisalze von Ammoniumchlorid mit Utinal V.

Salzgemisch 50% : 50%	Utinal V kg/to	Schaumabgang %	Rückstand %
NH ₄ Cl:KCl	0,5	93,5 NH ₄ Cl	91,1 KCl
NH ₄ Cl:NaCl	0,5	—	50,0 NH ₄ Cl
NH ₄ Cl:KNO ₃	0,5	92,6 KNO ₃	93,5 NH ₄ Cl
NH ₄ Cl:NaNO ₃	0,5	89,4 NaNO ₃	92,7 NH ₄ Cl
NH ₄ Cl:K ₂ SO ₄	0,5	97,2 K ₂ SO ₄	97,1 NH ₄ Cl
NH ₄ Cl:Na ₂ SO ₄	0,5	92,3 Na ₂ SO ₄	92,1 NH ₄ Cl

Im Gegensatz hiezu bleibt bei der Verwendung von Utinal das Ammoniumchlorid im Rückstand. Abnormalen Verlauf zeigten die Versuche von Ammoniumchlorid/Alkalichlorid, wo entweder beide Salze im Rückstand blieben oder zusammen in den Schaum übergingen. Nur bei Innehaltung sehr genauer Bedingungen gelang es, dann aber in umgekehrtem Sinn, eine Trennung des Ammoniumchlorides von Kaliumchlorid zu erzielen.

Bei den Versuchen zeigte sich ganz allgemein, dass bei einem festgelegten Reagenzienverbrauch die Kaliumsalze immer ein besseres Schwimmvermögen als die Natriumsalze besitzen.

b) Trennung der Natrium- von den Kaliumsalzen.

Es wurde weiter die Trennung der Alkalisalze unter sich studiert, welche im allgemeinen günstige Resultate ergab:

Tabelle 3.

Trennung der Gemische von Natrium- und Kalium-Salzen mit Ölsäure.

Salzgemisch 50% : 50%	Ölsäure kg/to	Schaumabgang %	Rückstand %
NaCl :KCl	3,0	96,2 NaCl	80,3 KCl
NaNO ₃ :KCl	3,0	97,2 NaNO ₃	78,1 KCl
NaCl :KNO ₃	3,0	84,2 NaCl	72,3 KNO ₃
NaNO ₃ :KNO ₃	3,0	82,2 NaNO ₃	71,2 KNO ₃
NaCl :K ₂ SO ₄	3,0	88,2 K ₂ SO ₄	85,3 NaCl
NaNO ₃ :K ₂ SO ₄	3,0	82,2 K ₂ SO ₄	75,1 NaNO ₃

Kalium- und Natrium-Salze lassen sich darnach mit Hilfe von Ölsäure als Flotationsmittel aus ihren Gemischen anreichern, dagegen nur sehr schwer technisch rein erhalten. Viel bessere Ergebnisse lieferte die Verwendung von Utinal V:

Tabelle 4.

Trennung der Gemische von Natrium- und Kalium-Salzen mit Utinal V.

Salzgemisch 50%:50%	Utinal V kg/to	Schaumabgang %	Rückstand %
KCl : NaCl	0,5	96,2 KCl	95,1 NaCl
KCl : NaNO ₃	0,3	91,3 KCl	93,7 NaNO ₃
KNO ₃ : NaCl	0,5	96,8 KNO ₃	97,2 NaCl
KNO ₃ : NaNO ₃	0,2	83,5 KNO ₃	86,8 NaNO ₃
K ₂ SO ₄ : NaCl	0,5	97,3 K ₂ SO ₄	95,3 NaCl
K ₂ SO ₄ : NaNO ₃	0,3	90,8 K ₂ SO ₄	91,1 NaNO ₃

Während mit Ölsäure bei den Versuchen mit Natriumnitrat und insbesondere Natriumsulfat die schwierige Erzeugung eines genügend stabilen Schaumes eine nur ungenügende Trennung der beiden Komponenten gestattete, traten diese Erschwerungen mit Utinal in viel geringerem Ausmass auf. Aber auch hier ist wieder die schon erwähnte Umkehrung in der Flotierbarkeit festzustellen, indem mit Utinal allgemein nicht wie mit Ölsäure die Natrium-, sondern die Kalium-Salze im Schaum übergehen. Es zeigte sich ferner auch deutlich der Einfluss der Anionen, der nur durch die spezielle Anpassung der Arbeitsbedingungen weitgehend ausgeschaltet werden konnte.

c) Trennung von Salzen mit gleichem Kation.

Aus den bisherigen Versuchsreihen ging hervor, dass das Schwimmvermögen der Alkalisalze vom Chlorid über das Nitrat zum Sulfat zunimmt. Diese Feststellung liess es demzufolge als wahrscheinlich erachten, dass auch Salzgemische mit gleichem Kation durch Flotation getrennt werden könnten:

Tabelle 5.

Trennung von Salzen desselben Kations mit Ölsäure.

Salzgemisch 50%:50%	Ölsäure kg/to	Schaumabgang %	Rückstand %
K ₂ SO ₄ : KCl	1,2	95,6 K ₂ SO ₄	98,9 KCl
K ₂ SO ₄ : KNO ₃	1,0	92,1 K ₂ SO ₄	92,7 KNO ₃
KNO ₃ : KCl	2,0	95,7 KNO ₃	76,2 KCl
NaNO ₃ : NaCl	3,0	86,2 NaNO ₃	81,1 NaCl
Na ₂ SO ₄ : NaNO ₃	3,0	88,0 Na ₂ SO ₄	58,1 NaNO ₃

Tabelle 6.

Trennung von Salzen desselben Kations mit Utinal V.

Salzgemisch 50% : 50%	Utinal V kg/to	Schaumabgang %	Rückstand %
K ₂ SO ₄ : KCl	0,5	97,2 K ₂ SO ₄	97,1 KCl
K ₂ SO ₄ : KNO ₃	0,5	88,5 K ₂ SO ₄	95,1 KNO ₃
KNO ₃ : KCl	0,5	94,2 KNO ₃	96,2 KCl
NaNO ₃ : NaCl	0,5	96,2 NaNO ₃	97,6 NaCl
Na ₂ SO ₄ : NaNO ₃	0,5	88,2 Na ₂ SO ₄	86,1 NaNO ₃

Darnach ergab Utinal wieder fast durchwegs bessere Resultate als Ölsäure. Die Kalium-Salze liessen sich im allgemeinen quantitativer trennen als die entsprechenden Natrium-Verbindungen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sowohl mit fettsauren Salzen wie mit Alkoholsulfonaten als Sammler das Kation eines Salzes die primäre Rolle spielt. Doch ist auch der Einfluss des Anions merklich und kann so gross sein, dass sich auch Salze von gleichem Kation aber mit verschiedenem Anion praktisch trennen lassen. In gewissen Fällen können sich beide Einflüsse überschneiden und geben dann Anlass zu scheinbaren Widersprüchen.

Es sei zum Schluss noch darauf hingewiesen, dass das festgestellte Verhalten der untersuchten Salzpaare nicht ohne weiteres auf analoge Salze übertragen werden kann. Vor allem ist jeweilen erst zu prüfen, ob Doppelsalzbildungen oder Umsetzungen ausgeschlossen sind. Sodann darf die Löslichkeit der betreffenden Salze in der Suspensionsflüssigkeit nicht zu gross sein, da sonst die gesättigte Lösung infolge ihrer hohen Salzkonzentration für die Sedimentation ein zu hohes spez. Gewicht und für die Schaumbildung einen zu hohen Viskositätsgrad aufweist.

d) Bestimmung der Adsorption des Sammlers durch das Salz.

Um einen ersten Einblick in das Verhältnis des Sammlers zu den Salzen, auf welche die Flotation angewendet wird, zu bekommen, wurde am Salzpaar NaCl/KCl der Grad der Adsorption des Sammlers auf der Oberfläche der Salze bestimmt. Da die adsorbierten Sammlermengen naturgemäss derart klein sind, dass eine direkte Bestimmung schwer fällt, wurde eine indirekte Methode angewandt, indem die Konzentrationsänderung der Flotationsflüssigkeit an Sammler-Substanz vor und nach Behandlung derselben mit festem Salz bestimmt wurde.

Hiezu wurde die von der Konzentration abhängige Oberflächenspannung gemessen und zwar nach der stagonometrischen Methode

von Traube¹⁾. Darnach bildet die mit einer Flüssigkeit erhaltene Tropfengröße ein relatives Mass für deren Oberflächenspannung und damit für die Sammlerkonzentration.

Hiefür musste vorerst ein geeigneter Konzentrationsbereich der Ausgangslösung ermittelt werden, innerhalb dessen geringe Konzentrationsdifferenzen eindeutige Unterschiede der Stagonometerwerte hervorrufen. Aus den beiden Fig. 2 und 3 geht hervor, dass bei Verwendung einer gesättigten NaCl/KCl-Lösung schon eine geringe Konzentrationszunahme ein starkes Abnehmen der Tropfengröße, d. h. eine starke Erniedrigung der Oberflächenspannung bedingen. Mit steigender Konzentration nehmen diese Werte jedoch nur wenig ab. Im Falle des Reinwassers fallen die entsprechenden Werte sehr viel langsamer.

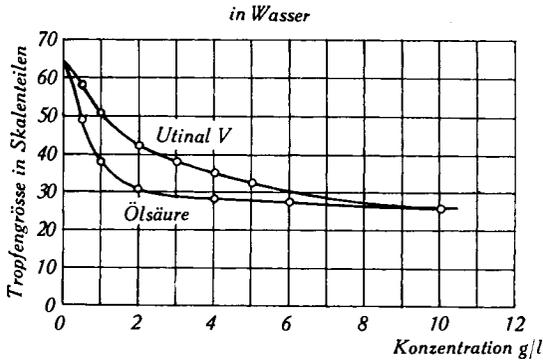


Fig. 2.

Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration der Sammler.

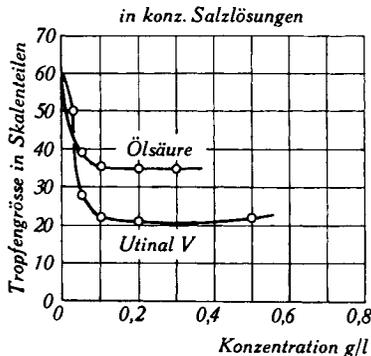


Fig. 3.

Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration der Sammler.

Die Kurven zeigen, dass sich zur Messung der erzielbaren Konzentrationsänderungen nur die kleinen Bereiche bis etwa 1,1 g/l bei

¹⁾ Koll. Z. **34**, 383 (1923).

Ölsäure bzw. 0,2 g/l bei Utinal verwenden lassen. Um der Bedingung gleicher Oberflächen zu genügen, wurde von den Salzen eine Korngrösse zwischen 0,2 und 0,3 mm ausgesiebt und dann mit volumengleichen Salzmengen gearbeitet.

15 cm³ derart vorbereitetes Kaliumchlorid bzw. Natriumchlorid wurden mit je 100 cm³ Sammler-Lösung in geschlossenen zylindrischen Gefässen gut geschüttelt, worauf die Lösung stagonometrisch untersucht wurde. Die gemessenen Werte sind in Tab. 7 aufgeführt:

Tabelle 7.
Adsorption von Sammler an Kalium- bzw. Natriumchlorid.

Sammler	Salz	Tropfengrösse der Lösung	
		vor Adsorption	nach Adsorption
Ölsäure	KCl	35,5 Skalenteile	36,0 Skalenteile
Ölsäure	NaCl	35,5 „	40,2 „
Utinal V	KCl	21,5 „	47,0 „
Utinal V	NaCl	21,5 „	22,1 „

Daraus geht einwandfrei hervor, dass das Natriumchlorid eine grössere Adsorptionsfähigkeit für Ölsäure, dagegen eine sehr geringe für Utinal V besitzt, während sich das Kaliumchlorid genau umgekehrt verhält. Diese Feststellungen bestätigen damit auch das bei den Flotationsversuchen erhaltene Resultat und klären gewisse scheinbare Widersprüche auf.

Die Haftintensität der Sammler an der Oberfläche der Salze ist allgemein sehr gross und wird z. B. auch bei heftigem Umrühren der Trübe nicht beeinflusst, ebenso auch nicht durch Behandeln der mit Sammler beladenen Salze mit frischer Lösung:

Es wurden 30 g Natriumchlorid bzw. Kaliumchlorid von der Korngrösse 0,2/0,3 mm mit einer gesättigten NaCl/KCl-Lösung, die 1 g Ölsäure bzw. 0,5 g Utinal V/Lt. enthielt, kräftig geschüttelt und dann abgesogen und auf neuem Filter mit jeweiligen frischer 50 cm³ gesättigter Salzlösung gewaschen. Von dieser Waschflüssigkeit wurde nunmehr die Tropfengrösse bestimmt:

Salz	Tropfengrösse der vor dem Waschen	Waschflüssigkeit in Skalenteilen nach dem Waschen mit je 50 cm ³			
		1. mal	2. mal	3. mal	4. mal
NaCl	60,2	59,0	59,4	60,2	60,2
KCl	60,2	58,5	58,0	59,5	60,1

Daraus geht hervor, dass der Sammler fest auf der Oberfläche des Salzes sitzt, da sonst eine viel grössere Herabsetzung der Tropfengrösse bei der Waschflüssigkeit stattfinden müsste. (Die geringen

Abweichungen zum Beginn des Waschens rühren von kleinen Mengen Sammler her, welche dem Absaugen entgangen und nichtgebunden im Salz zurückgeblieben waren).

Die Salze liessen sich auch nach diesem mehrmaligen Waschen ohne weiteres flotieren.

Weitere Versuche ausgedehnt auch auf andere Salzgruppen sind im Gang.

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidg.
Techn. Hochschule Zürich.

127. A propos de la Vétyvérone

par S. Sabetay et L. Trabaud.

(13. VIII. 42.)

Notre revendication de priorité à propos de la Vétyvérone¹⁾ a suscité une réponse de Y. R. Naves²⁾.

Nous n'avons pas l'intention d'insister sur les nouvelles inexactitudes qu'elle contient et qui contribuent à déformer les faits. Le lecteur désireux de se former une opinion n'aurait qu'à se reporter à nos deux Notes du Bulletin de la Société Chimique de France.

Mais, venons-en au point fondamental, qui est celui de la priorité.

La priorité se constate, sans équivoque, par la date de dépôt du mémoire ou du pli cacheté ou encore du brevet énonçant le fait nouveau dont il s'agit.

Notre mémoire a été déposé au Bulletin de la Soc. Chim. de France le 27 janvier 1939. Le premier mémoire de Al. St. Pjau et ses collaborateurs, a été déposé aux Helvetica Chimica Acta le 9 mars 1939.

Les dates sont formelles. A cause de cela il ne suffira pas à Mr. Y. R. Naves de passer sous silence notre contribution à l'isolement de la Vétyvérone, pour nous frustrer d'une priorité évidente.

Le fait que l'analyse élémentaire du produit isolé par nous a été effectuée dans le Laboratoire de Microanalyse de la Maison Givaudan, même si elle nous a été consentie à un prix de faveur, n'est pas de nature à fausser le résultat, bien au contraire.

Pour le reste, nous nous refusons à toute polémique étrangère au sujet essentiel, qui est et reste uniquement celui de la priorité³⁾.

Grasse, Alpes maritimes.

¹⁾ Bl. [5] 9, 152 (1942).

²⁾ Helv. 25, 698 (1942).

³⁾ La rédaction déclare la discussion close.