

14. Über Flotationsversuche an sulfidischen Erzen mit 8-Oxy-chinolin als Sammler

von J. v. Steiger und O. Bayramgil.

(27. XI. 42.)

Im Rahmen einer Studie über Aufbereitungsmöglichkeiten von Erzen eines Vorkommens bei Işıkdağ (Türkei) und angeregt durch die Versuche des einen von uns über die Schwimmaufbereitung oxydischer Mineralien mit Hilfe von 8-Oxychinolin als Sammler¹⁾, untersuchten wir die Verwendbarkeit dieses Stoffs als Sammler für die Flotation sulfidischer Erze. Im folgenden geben wir einige Ergebnisse der diesbezüglichen Versuche wieder; die Resultate der Aufbereitungsversuche an den Erzen von Işıkdağ werden später an anderer Stelle veröffentlicht.

An sulfidischen Erzen untersuchten wir Zinkblende (ZnS), Bleiglanz (PbS), Antimonit (Sb₂S₃), Pyrit (FeS₂) und Arsenkies (FeAsS); Quarz und Kalkspat dienten als „Gangarten“ für die Trennungen. Von all diesen Mineralien wurden gut ausgebildete Krystalle gewählt und ihre Reinheit durch mikroskopische Untersuchung der daraus hergestellten Pulver erhärtet.

Apparatur und Arbeitsmethode waren im wesentlichen die von einem von uns bereits verwendeten²⁾, mit dem Unterschied, dass zur Erzeugung des Schaumes in Anlehnung an die Bedingungen der Technik statt Stickstoff Luft (aus einem Wasserstrahlgebläse) Verwendung fand.

Zuerst wurden die Sulfide ohne Gangart flotiert (Tab. I). Die Ergebnisse zeigen, dass Oxin Sammelwirkung für die untersuchten Mineralien besitzt, die allerdings teilweise nicht sehr auffallend ist. Letzteres liegt an der natürlichen Hydrophobie der sulfidischen Erze, die oft schon ohne Sammlerzusatz fast vollständig in den Schaum gehen.

Bei unsern Versuchen war dies vor allem für Bleiglanz und Zinkblende der Fall. Eine gewisse Übereinstimmung zwischen Flotationsversuch und analytischer Fällung, die bei früheren Versuchen mit Zinkspat (ZnCO₃) und Cerussit (PbCO₃) festgestellt worden war³⁾, zeigte sich jedoch auch hier: Zinkblende flotierte bei allen alkalischen p_H-Werten gut mit Oxin; Zn⁺⁺ gibt in diesem Bereich einen quantita-

¹⁾ H. Erlenmeyer, J. v. Steiger und W. Theilheimer, Helv. **25**, 241, 511 (1942); J. v. Steiger, Flotationsversuche an oxydischen Verbindungen unter hauptsächlichlicher Verwendung von 8-Oxychinolin als Sammler, Inaug. Diss., Basel 1942.

²⁾ J. v. Steiger, loc. cit., S. 31ff.

³⁾ H. Erlenmeyer, J. v. Steiger und W. Theilheimer, Helv. **25**, 244 (1942).

tiven Niederschlag von Zinkoxychinolat. Bleiglanz liess sich nur in schwach alkalischer Lösung mit Oxin sehr gut flotieren; Pb^{··} fällt mit Oxin nur in einer solchen Lösung quantitativ aus.

Deutlicher als bei den erstuntersuchten Sulfiden tritt die Sammlerwirkung des Oxins bei dem an sich schlechter schwimmenden Antimonit zutage. Das Maximum der Flotationsausbeute in der Nähe des Neutralpunkts und ihr Abfallen nach der alkalischen Seite hin stehen gut im Einklang mit den Fällungsbedingungen: nach *Pirtea*¹⁾ ist die Fällung des Sb^{···} durch Oxychinolin „quantitativ in schwach saurer (p_H-Wert = 6) oder sogar schwach ammoniakalischer Lösung“. Das sehr gute Ausbringen in stärker saurer Lösung (Versuch 5) ist nicht eine Wirkung des Sammlers, da das gleiche Ergebnis auch bei Versuchen ohne Oxinzusatz erzielt wurde (Tab. II). Der Pyrit verhält sich dem Antimonit sehr ähnlich, nur mit der Abweichung, dass das Maximum der Sammlerwirkung vom neutralen nach dem leicht alkalischen Gebiet verschoben ist. Die Löslichkeit der Eisen(II)-Oxinverbindung beträgt nach *Treadwell* und *Amman*²⁾ $5,9 \times 10^{-3}$ Mol/Liter in 1-n. Essigsäure. Nach eigenen, allerdings nur qualitativen Versuchen steigert sich die Schwerlöslichkeit der Fällung durch Zusatz von Soda, während Mineralsäuren und Natronlauge die Fällung völlig auflösen. Auch hier scheint also Übereinstimmung zu herrschen zwischen dem Bereich grösster Schwerlöslichkeit der Oxinverbindung und dem Bereich grösster Sammlerwirkung des Oxins. Wie beim Antimonit ist auch hier das gute Ausbringen in saurer Lösung keiner spezifischen Funktion des Sammlers zuzuschreiben, was der Vergleich mit den ohne Oxinzusatz gewonnenen Werten der Tabelle II zeigt.

Unseres Wissens sind Flotationsversuche ohne Sammlerzusatz noch nirgends systematisch und in grösserem Masstabe durchgeführt worden. Sie dürften oft Aufschluss darüber geben, ob und wie weit regelnde Schwimm-Mittel jeweilen auf die Reaktion zwischen Mineral und Sammler oder auf die natürliche Schwimffähigkeit des Minerals allein einwirken. Die ausgezeichnete Flotierbarkeit von Pyrit und Antimonit ohne Sammlerzusatz in saurer Lösung führen wir darauf zurück, dass beide Mineralien an und für sich hydrophob sind, sich jedoch in neutraler und alkalischer Lösung durch Adsorption von (stark hydratisierten) Hydroxyionen mit einer hydrophilen „Haut“ überziehen. Für Pyrit ist eine derartige Adsorption mehrfach nachgewiesen³⁾.

Die Tabelle III enthält einige Ergebnisse der Schwimmaufbereitung von Erz-Gangart-Gemischen, die zeigen, dass Oxychinolin als Sammler für die flotative Trennung sulfidischer Erze von den üblichen Gangarten brauchbar ist. Neue theoretische Gesichtspunkte treten hierbei nicht auf. Erst weitere Versuche können entscheiden, ob die verhältnismässige Spezifität des Oxins im Vergleich zu den Xanthaten (bisher überwiegend verwendet) neuartige Trennungen durch sortenweise Schwimmaufbereitung sulfidischer Erze ermöglichen wird.

¹⁾ *Th. I. Pirtea*, Z. analyt. Ch. **118**, 27 (1939).

²⁾ *W. D. Treadwell* und *A. Amman*, Helv. **21**, 1253 (1938).

³⁾ Siehe z. B. *W. Petersen*, „Schwimmaufbereitung“, *Steinkopff* (1936), S. 119 u. 123.

Tabelle I.

Flotation sulfidischer Erze mit Oxin als Sammler.

| Erz | Ausbringen in % | Oxin mg | Zusätze |
|------------|--------------------|------------|--|
| Zinkblende | 81,4 | — | — |
| | 92,4 | 10 | — |
| | 97,6 | 10 | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ |
| | 96,9 | 10 | 1 cm ³ 2-n. NaOH |
| Bleiglanz | 90,2 | — | — |
| | 91,5 | 10 | — |
| | 94,6 | 10 | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ |
| | 63,5 | 10 | 1 cm ³ 2-n. NaOH |
| Antimonit | 35,1 | — | — |
| | 97,2 | 10 | 2 cm ³ 0,1-n. Na ₂ CO ₃ |
| | 69,6 | 10 | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ |
| | 19,9 | 10 | 1 cm ³ 2-n. NaOH |
| | 95,7 | 10 | 1 cm ³ 1-n. HCl |
| Pyrit | 36,9 | — | — |
| | 54,3 | 10 | 2 cm ³ 0,1-n. Na ₂ CO ₃ |
| | 91,3 | 10 | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ |
| | 20,6 | 10 | 1 cm ³ 2-n. NaOH |
| | 82,9 | 10 | 1 ½ cm ³ 1-n. HCl |

Die Resultate der Versuche mit Arsenkies sind denen mit Pyrit so ähnlich, dass sie keiner gesonderten Aufführung bedürfen.

Daten für sämtliche Versuche: Einwage = 2,000 ± 0,005 g; Volumen der Trübe = 60 cm³; Volumen des Spumats = 20 cm³; Schäumer = ein Tropfen Terpeneol.

Tabelle II.

Flotation sulfidischer Erze ohne Oxinzusatz.

| Erz | Ausbringen in % | Zusätze |
|-----------|--------------------|--|
| Antimonit | 16,4 | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ |
| | 91,2 | 1 cm ³ 2-n. HCl |
| Pyrit | 18,3 | 1 cm ³ 2-n. NaOH |
| | 31,2 | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ |
| | 91,3 | 1 cm ³ 2-n. HCl |

Kein Sammlerzusatz. Die übrigen Versuchsdaten wie unter Tabelle I.

Wenn wir versuchen, die experimentellen Ergebnisse aller bis heute mit 8-Oxychinolin als Sammler durchgeführten Flotationsversuche zusammenzufassen, so kommen wir zu folgenden vorläufigen Aussagen:

In allen Fällen, in denen das Flotieren eines Minerals eindeutig einer sammelnden Wirkung des Oxins zugeschrieben werden kann, tritt diese Wirkung unter Bedingungen ein, bei denen mindestens einer der Bestandteile des Minerals (in Ionenform) zum Eingehen einer schwerlöslichen Verbindung mit Oxin neigt. Die heterogene Reaktion der orientierten Anlagerung der Oxinmolekeln an die Mineraloberfläche (= Grundbedingung für die Sammlerwirkung) scheint also wesentlich an dieselben Umstände geknüpft zu sein, und demnach von denselben Kräften — chemischen Affinitäten — bewirkt zu werden, wie die entsprechenden Reaktionen in der homogenen Phase.

Tabelle III.
Flotation von Erz-Gangart-Gemischen.

| Erz | Ausbringen in % | | Erzgehalt des Konzentrats in % | Oxin mg | Zusätze |
|---------------------------|-----------------|---------|--------------------------------|---------|--|
| | Erz | Gangart | | | |
| a) Trennung Erz-Kalkspat. | | | | | |
| Bleiglanz | 72,0 | 24,9 | 74,3 | — | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ |
| | 95,0 | 41,8 | 69,4 | 10 | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ |
| Zinkblende | 96,1 | 33,1 | 74,4 | 10 | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ |
| Antimonit | 19,5 | 14,9 | 56,7 | — | { 1 cm ³ 0,1-n. Na ₂ CO ₃ 1 cm ³ Wasserglas |
| | 88,3 | 11,2 | 88,8 | 10 | { 1 cm ³ 0,1-n. Na ₂ CO ₃ 1 cm ³ Wasserglas |
| Pyrit | 26,9 | 8,5 | 76,0 | — | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ |
| | 91,4 | 33,0 | 73,5 | 10 | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ |
| Arsenkies | 87,4 | 41,3 | 67,9 | 10 | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ |
| b) Trennung Erz-Quarz. | | | | | |
| Antimonit | 14,7 | 8,1 | 64,5 | — | 2 cm ³ 0,1-n. Na ₂ CO ₃ |
| | 89,7 | 13,5 | 86,9 | 10 | 2 cm ³ 0,1-n. Na ₂ CO ₃ |
| Pyrit | 39,4 | 8,2 | 82,8 | — | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ |
| | 91,5 | 27,5 | 76,9 | 10 | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ |
| Arsenkies | 76,5 | 10,3 | 88,1 | 10 | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ 1 cm ³ Wasserglas |
| Bleiglanz | 46,6 | 13,5 | 77,5 | — | { 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ 1 cm ³ Wasserglas |
| | 86,7 | 15,4 | 84,9 | 10 | { 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ 1 cm ³ Wasserglas |
| Zinkblende | 96,2 | 20,8 | 82,2 | 10 | 1 cm ³ 2-n. Na ₂ CO ₃ |

Einwage für alle Versuche je 1,000 ± 0,005 g Erz und Gangart. Erzgehalt des Ausgangsgemischs also 50%. Die übrigen Versuchsdaten wie unter Tabelle I.

Die Übereinstimmung der Umstände erstreckt sich nicht auf die Konzentrationsverhältnisse der beteiligten Ionen, die an den Ober-

flächen der Mineralkörner naturgemäss andere sind als in einer homogenen Lösung (Lösungssphäre der Körner, Anreicherung des Oxins in der Korngrenzfläche infolge seiner Oberflächenaktivität).

Den Herren Professoren *M. Reinhard* und *H. Erlenmeyer* danken wir herzlich für die Ermöglichung und Unterstützung dieser Arbeit.

Basel, Mineralogisches Institut der Universität.

15. Absorptionsspektren einiger Carotinoide

von *P. Karrer* und *E. Würigler*.

(2. XII. 42.)

Die Absorptionsspektren der Carotinoide im sichtbaren Wellenbereich sind gut bekannt. Dagegen sind für zahlreiche Vertreter dieser Verbindungsklasse die Absorptionsverhältnisse im Ultraviolett noch nicht untersucht worden. Da diese für die genaue Kennzeichnung und den Nachweis solcher Farbstoffe Bedeutung besitzen, haben wir für eine Anzahl natürlicher Carotinoid-Pigmente und für einige ihrer Abbauprodukte die Absorptionsverhältnisse spektrographisch im Ultraviolett und im sichtbaren Spektralbereich gemessen. Für α - und β -Carotin, Lycopin, Dehydro- β -carotin (Isocarotin) und Dihydro- β -carotin sind die betreffenden Absorptionskurven schon vor einiger Zeit veröffentlicht worden¹⁾. Nachstehend folgen die Absorptionskurven der Farbstoffe:

Xanthophyll

Capsanthin

Violaxanthin, Fucoxanthin

Astaxanthin, Rhodoxanthin

Rhodoviolasin, Rhodopin, Flavorphodin

α -Citraurin, α -Apo-2-carotinal, β -Apo-2-carotinal, β -Carotinon

Bixin, Dihydro-bixin, Dihydro-methylbixin, Apo-3-norbixinal-methylester, Bixindialdehyd

γ -Crocetin.

Die Aufnahmen erfolgten teils in Hexan, teils in Alkohol. Einige wenige dieser Pigmente sind früher schon von anderer Seite spektrographisch untersucht worden, z. T. in anderen Lösungsmitteln²⁾.

¹⁾ *P. Karrer, E. Würigler*, Helv. **23**, 955 (1940).

²⁾ Vgl. insbesondere *Smakula*, Z. angew. Ch. **47**, 657 (1934).