

51. Über Flotationsversuche mit 8-Oxychinolin als Sammler. IV. Über das Verhalten von Eisenoxydhydraten gegenüber 8-Oxychinolin

von H. Erlenmeyer, Hazim Kam und W. Theilheimer.

(2. II. 43.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ über Flotationsversuche wurde gezeigt, dass die Fähigkeit, mit Oxin als Sammler schwimmfähig zu werden, bei ein und demselben Mineral je nach der morphologischen Beschaffenheit verschieden stark ausgebildet ist. An einigen Mineralien des Magnesiums wurde so gefunden, dass ein Mehr oder Weniger an nicht stöchiometrisch gebundenem Wasser sich mit dem schlechteren bzw. besseren Ausbringen in einen Zusammenhang bringen lässt. Diese Beobachtungen machten es wünschenswert, an bekannten Systemen von Oxydhydraten diese Beziehung eingehender zu studieren und zu prüfen, ob die in grosser Zahl vorhandenen Methoden zum Studium solcher Systeme durch Flotationsversuche unter definierten Bedingungen ergänzt werden können.

Wir haben an einer Reihe von Oxydhydraten in letzter Zeit diese Zusammenhänge ermittelt und wollen in der vorliegenden Mitteilung über das Verhalten der bereits mit zahlreichen anderen Methoden eingehend untersuchten²⁾ Eisen(III)-oxydhydrate bzw. Eisenoxyde bei Flotationsversuchen mit Oxin als Sammler berichten.

In erster Linie interessierte uns, zu erfahren, wie sich die aus „amorphem“ Eisen(III)-oxydhydrat durch Entwässern bei verschiedenen Temperaturen zu gewinnenden Eisen(III)-oxyd-Präparate mit unterschiedlichem Wassergehalt (Glühverlust) bei der Flotation verhalten.

Präparate und Arbeitsweise.

Präparate: Es kamen zwei Eisen(III)-hydroxydpräparate zur Verwendung:

Nr. 1. Ein Hydroxyd von *Schering-Kahlbaum* mit einem Wassergehalt von 22,4%.

Nr. 2. Ein aus Eisen(III)-chlorid hergestelltes Präparat³⁾, das, nach dem Trocknen bei 100°, einen Wassergehalt von 14,3% aufwies.

Bestimmung des Gesamtwassergehaltes (Glühverlust): Zirka 0,5 g des zu untersuchenden Präparates wurden im Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Entwässerung in Stufen: Die Präparate wurden während der in den Tabellen angegebenen Zeit im elektrischen Ofen bei konstanter Temperatur belassen. Die Abkühlung erfolgte in einem Vakuumexsikkator über Calciumchlorid.

Flotation⁴⁾: Die Versuche wurden mit 2 g Aufgabe, Korngrösse 0,06 mm, unter Zusatz von 20 mg Oxin als Sammler, einem Tropfen Terpeneol als Schäumer und 1 cm³

1) *Helv.* **26**, 363 (1943).

2) *R. Fricke und G. F. Hüttig*, Hydroxyde und Oxydhydrate, Leipzig 1937.

3) *Gmelin*, **59 B.**, S. 124.

4) Einzelheiten siehe Diss. *Hazim Kam*, Basel 1943.

2-n. Ammoniak auf 60 cm³ Trübe durchgeführt. Nach Bildung des Schaums innerhalb von 2 Minuten durch einen Stickstoffdruck von 50—70 mm Hg mit einer 3 G3 Fritte wurden, unter Erhöhung des Gasdrucks auf 90—110 mm Hg, 20 cm³ der Trübe als Schaum ausgebracht. Das mit dem Schaum übergegangene Material wurde durch Filtration auf einem 1 G3 Glasfildertiegel gesammelt, bei 100—105° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen (Ausbringen). Die bei verschiedenen Versuchen unter gleichen Bedingungen erhaltenen Werte zeigen Differenzen von höchstens 2%.

Zuerst wurde Präparat Nr. 1 bei verschiedenen Temperaturen je drei Stunden entwässert und hierauf mit Oxin flotiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Entwässerungstemperatur	Wassergehalt %	Aufgabe g	Ausbringen		% Rückstand = 100 - % Ausbringen
			g	%	
—	22,4	2,086	0,426	20,4	79,6
100	10,2	2,074	0,513	24,7	75,3
200	5,7	1,835	0,522	28,4	71,6
300	4,1	2,057	0,636	30,9	69,1
400	2,7	2,060	0,855	41,5	58,5
450	2,2	2,039	0,833	40,9	59,1
500	2,4	2,057	1,129	55,0	45,0
550	< 1	2,040	1,630	79,9	20,1
600	< 1	2,031	1,663	81,9	18,3
ca. 800	< 1	2,042	1,876	91,9	8,1

Nimmt man aus Tabelle 1 die das Ausbringen zu 100% ergänzenden Werte, die dem nichtflotierbaren Anteil entsprechen und trägt sie gegen die Entwässerungstemperatur auf, so erhält man Fig. 1. Die so erhaltenen Punkte lassen sich vergleichen mit den von *O. Hahn* und *V. Senftner*¹⁾ mit Hilfe der Emaniermethode — an entsprechend behandelten Eisenoxydhydrat-Präparaten — gefundenen Aktivitätswerten. Die mit der Entwässerungs-Temperatur sich ändernde Aktivität, ermittelt von *O. Hahn* und *V. Senftner*, wurde zum Vergleich als ausgezogene Kurve in die Fig. 1 aufgenommen. Es zeigt sich, dass Emaniermethode und Flotationsversuche mit Oxin zu übereinstimmenden Ergebnissen führen. Charakteristisch ist der Eigenschaftssprung, der bei Präparaten, die bei Temperaturen über 450° entwässert wurden, einsetzt. Solche Präparate zeigen nach *O. Hahn* und *V. Senftner*¹⁾ ein geringeres Emaniervermögen und, wie wir entsprechend finden, eine erhöhte Flotierbarkeit.

Prüft man den Einfluss der Erhitzungsdauer bei verschiedenen Entwässerungstemperaturen auf die Flotierbarkeit der Präparate, so erhält man die die Tabelle 1 ergänzenden, in Tabelle 2 zusammengestellten Werte.

¹⁾ *O. Hahn* und *V. Senftner*, Z. physikal. Ch. [A] **170**, 191 (1934); Vgl. auch *L. G. Cook*, Z. physikal. Ch. [B] **42**, 221 (1939).

Tabelle 2.

Trocken- temperatur °C	Trocken- zeit Stunden	Wasser- gehalt %	Aufgabe g	Ausbringen	
				g	%
400	17	2,6	2,058	0,939	45,6
400	-21	2,7	2,032	0,847	41,8
400	65	2,8	2,079	0,900	43,2
450	24	1,3	2,080	1,750	82,2
500	6	2,0	1,996	1,230	61,6
500	16	1,6	1,980	1,546	78,1
500	65	1,1	2,086	1,778	85,0
600	16	1	1,973	1,662	84,3

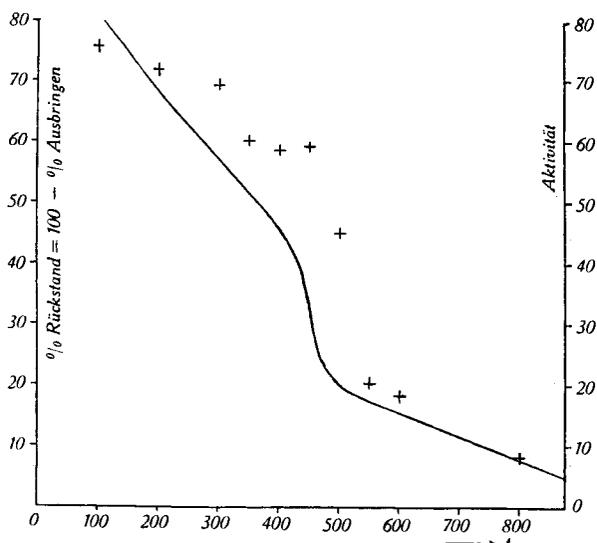


Fig. 1.

Es ergab sich, dass bis zu 400° auch ein längeres Erhitzen keinen merklichen Einfluss auf den Wassergehalt und entsprechend auf die Flotierbarkeit hat. Erst bei einer Temperatur von 450° sinkt bei längerem Erhitzen der Wassergehalt unter einen kritischen Wert und entsprechend steigt die Flotierbarkeit von 40 auf 80 %. Bei 600° beträgt sie bereits nach dreistündigem Erhitzen zirka 80 %.

Dieser Eigenschaftssprung bei 450° ist verursacht durch eine plötzliche Alterung, d. h. eine schnelle Umwandlung des „amorphen“ Eisen(III)-oxydhydrats unter Wasserverlust in kristallisiertes Eisen(III)-oxyd. Unter Umwandlung amorph → kristallin ist hierbei kein diskontinuierlicher Übergang von dem ungeordneten Zustand einer festen Lösung in den geordneten eines Krystallgitters zu verstehen, sondern im wesentlichen eine kontinuierlich zunehmende Ordnung

von kleinsten, nur durch Elektronenbeugung nachweisbaren Krystalliten zu röntgenographisch gut nachweisbaren Krystallen¹⁾. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung wächst mit der Temperatur, bis sie zwischen 400° und 500°, unter starker Abgabe von Wärme, so schnell erfolgt, dass sich häufig ein „Verglimmen“²⁾ des Präparates beobachten lässt. Parallel damit ändern sich die Eigenschaften, wie die Flotierbarkeit und, nach *O. Hahn* und *V. Senftner*³⁾, die Abgabe von Emanation aus adsorbierten radioaktiven Stoffen.

Entnimmt man aus Tabelle 1 und 2 den Wassergehalt aller Präparate und trägt diese Werte gegen das Ausbringen bei Flotationsversuchen mit Oxin auf, so erhält man Fig. 2. Es lässt sich deutlich eine Beziehung zwischen Wassergehalt und Ausbringen erkennen.

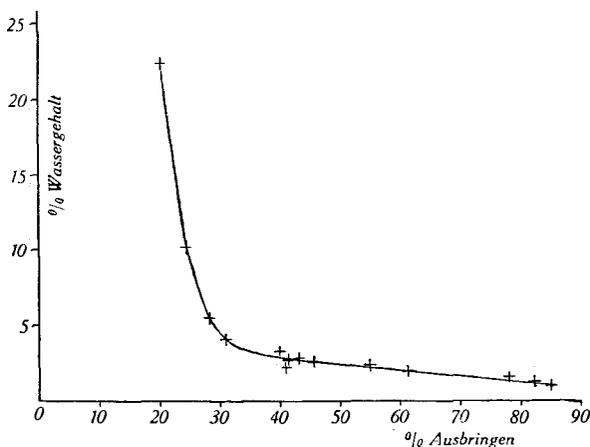


Fig. 2.

Der Wassergehalt ist allerdings nur bedingt ein Mass für die Flotierbarkeit bzw. für den Umfang der Umwandlung amorph → krystallin, und es lassen sich auf verschiedenen Wegen Präparate mit einem gleichen Wassergehalt herstellen, die aber dann andere Eigenschaften besitzen. So erhält man, ausgehend von einem „amorphen“ Eisenoxydhydrat ein krystallisiertes Eisenoxyd durch längeres Erwärmen eines unter Wasser befindlichen Präparates auf 100°. Auch in diesem Fall ist die Umwandlung mit einer Entwässerung verbunden. Es verlor z. B. das von uns benutzte Eisen(III)-hydroxyd-Präparat, das zu Beginn des Versuchs noch 14,3 % Wasser enthielt, beim hundertstündigen Erwärmen unter Wasser auf 100° 11,8 % Wasser, d. h. es resultierte ein krystallisiertes Eisen(III)-oxyd-Präparat, das nur noch 2,5 % Wasser enthielt.

¹⁾ *H. B. Weiser* und *W. O. Milligan*, *J. Phys. Chem.* **44**, 1081 (1940).

²⁾ *H. W. Kohlschütter* und *F. Spiess*, *Z. anorg. Ch.* **236**, 165 (1938); *Gmelin* **59 B**, S. 131.

³⁾ *O. Hahn* und *V. Senftner*, *Z. physikal. Ch. [A]* **170**, 191 (1934); Vgl. auch *L. G. Cook*, *Z. physikal. Ch. [B]* **42**, 221 (1939).

Tabelle 3.

	Wasser-	Aufgabe	Ausbringen	
	gehalt	g	g	%
	%			
Ausgangspräparat (Präparat Nr. 2) . .	14,3	2,023	0,542	26,8
nach 100-stündigem Kochen mit Wasser	2,5	2,015	1,853	83,9

Dieses unter Wasser entwässerte Eisenoxydhydrat lässt sich mit einem Präparat vergleichen, das aus amorphem Eisen(III)-hydroxyd durch Erwärmen an Luft auf 400° während 17 Stunden erhalten wurde. Ein solches Eisenoxydhydrat mit dem fast gleichen Wassergehalt von 2,6% ergibt aber, wie Tabelle 2 zeigt, bei der Flotation nur ein Ausbringen von 45,6% gegenüber 83,9% Ausbringen bei dem unter Wasser entwässerten Präparat. Es zeigt sich also, dass gleicher Wassergehalt nicht unbedingt gleiches Verhalten bei der Flotation bedeutet. Entscheidend ist in erster Linie wohl nur der Gehalt an gut krystallisiertem Material.

Der Unterschied zwischen dem „amorphen“ Eisenhydroxyd und den krystallisierten Eisenoxydhydrat-Präparaten in bezug auf die Fähigkeit, mit Oxin flotierbare „Komplexe“ zu bilden, darf jedoch auch nicht einfach dem Gegensatz „amorph“-krystallin zugeschrieben werden.

Wie aus den Versuchen der Tabelle 4 hervorgeht, lässt sich nämlich das „amorphe“ Eisen(III)-hydroxyd durch Zusatz geringer Mengen von Metallsalzen zur Trübe in eine gut flotierbare Substanz verwandeln. Interessant sind bei einer solchen Versuchsanordnung die grossen Unterschiede, die man mit Salzen verschiedener Schwermetalle erhält. Wir führen hier nur die Versuche mit Kobaltnitrat-, Nickelsulfat- und Kupfersulfatlösungen an. Alle drei Metallionen bilden schwerlösliche Oxychinolinate, jedoch nur Co⁺⁺ und Ni⁺⁺ bewirken, dass „amorphes“ Eisenhydroxyd eine Oxin-bindende Grenzfläche erhält.

Tabelle 4.
Präparat Nr. 2.

Salzgehalt der zugegeb. Lösung	Aufgabe	Ausbringen	
	g	g	%
—	2,023	0,542	26,8
10 mg Co(NO ₃) ₂ . .	2,038	1,840	90,3
10 mg NiSO ₄ . . .	2,083	1,917	92,0
10 mg CuSO ₄ . . .	2,082	0,232	11,2

Die hierbei sich abspielenden chemischen Umsetzungen und die beteiligten Gleichgewichte wollen wir an Hand eines grösseren Versuchsmaterials in einer späteren Mitteilung erörtern.

Bemerkenswert ist noch, dass bei allen in den Tabellen 1—4 angeführten Versuchen der flotierte Anteil des Eisen(III)-oxydhydrats im Vergleich zum Rückstand einen helleren Farbton aufweist. Auch über den Charakter dieser Differenzierung soll später berichtet werden.

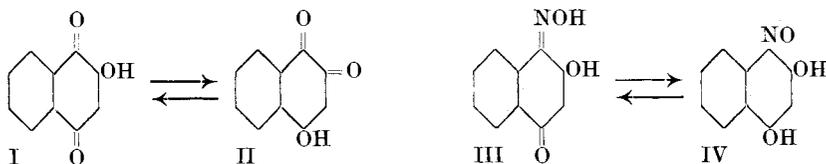
Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

52. Sur l'oximation de la 2-oxy- et de la 2-anilino-1,4-naphtoquinone

par Henri Goldstein et Philippe Grandjean.

(9 II 43)

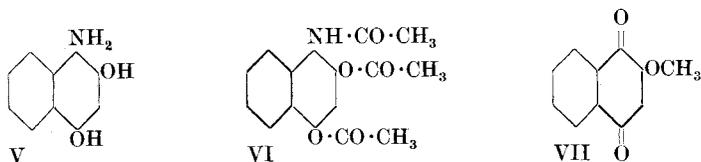
Par oximation de la 2-oxy-1,4-naphtoquinone ou 4-oxy-1,2-naphtoquinone (I \rightleftharpoons II), en milieu alcalin, *Kostanecki*¹⁾ a obtenu une oxime à laquelle il a attribué la constitution III \rightleftharpoons IV :



Pour prouver que l'oximation s'est produite en position 1, alors que théoriquement les positions 2 et 4 seraient aussi possibles, l'auteur précité s'est basé sur l'analogie des propriétés de son oxime avec celles de la nitroso-résorcine et, en particulier, sur la transformation des deux composés en dérivés dinitrosés analogues.

Cette preuve par analogie ne nous ayant pas paru indiscutable, il nous a semblé intéressant d'apporter, par une autre voie, une confirmation de la constitution admise. Nous avons procédé de la façon suivante :

Par réduction de l'oxime, nous avons obtenu le 4-amino-1,3-dioxy-naphtalène (V), se transformant par acétylation en dérivé triacétylé VI.



D'autre part, par nitrosation du 1,3-dioxy-naphtalène ou naphtorésorcine, nous avons obtenu un dérivé mononitrosé; or, ce

¹⁾ B. **22**, 1342 (1889).