

lich“. Zwei Eiweißlösungen verschiedener Eiweißmischung (Globulinquotient) können nicht nephelometrisch verglichen werden. Damit ist die N. E. für „absolute“ Bestimmungen unbrauchbar.

Diese „Dispersitätsempfindlichkeit“, der „Trübungsquotient“, ist praktisch nicht in dem Sinne verwertbar wie etwa das Flockungsmaximum der Goldreaktion.

Was für die N. E., den Idealtyp der ganzen Gruppe, gilt, trifft in noch höherem Maße für alle Methoden der Eiweißbestimmung zu, welche den Eiweißgehalt aus der quantitativen Messung der Eiweißtrübung oder auch das Sedimentvolum (Sedimentrie) in absoluten Zahlen zu bestimmen versuchen.

Dies gilt ganz besonders für die Liquor-Diagnostik, wo bis heute der besonderen Verhältnisse wegen fast ausschließlich derartige Methoden benutzt werden.

Der als konstant vorausgesetzte „Umrechnungsfaktor“ ist bei den Liquormethoden (Nissl, Essbach, Roberts-Brandberg usw.) in weiten Grenzen schwankend.

Selbst die Kjeldahlmethode mit ihrem konventionellen Umrechnungsfaktor von 6,25 garantiert keine Übereinstimmung mit der Graviometrie.

Kolloidphänomene bedingen bei den Trübungs- und Sedimentmethoden die gleiche Ungenauigkeit wie chemische Faktoren bei den kolorimetrischen.

Trübungsmethoden leisten keine absolute Eiweißbestimmung, sondern nur Vergleichsbestimmungen mit sehr begrenzter Anwendungsmöglichkeit. Als Anwendungsgebiet dieser nephelometrischen Vergleichs-Eiweißbestimmung kommt in Frage die Bestimmung von Fermenten, des Erythrozytenvolumens und der Blutverdünnung nach Wasserstoß.

## Zur Physikochemie der Benetzungserscheinungen und Flotationsprozesse. Teil XIII.<sup>1)</sup>

Methode der Benetzungsisothermen in ihrer Anwendung zur quantitativen Charakteristik der Wirkung von Flotoreagenzien an Mineraloberflächen.

Von M. Lipetz und M. Rimskaja.

(Eingegangen am 27. März 1934.)

(Aus dem Forschungsinstitut für Nichteisenmetalle, Moskau, Laboratorium für Physikochemie der Flotationsprozesse, Leiter Prof. Dr. P. Reh binder.)

Inhalt: Anwendung der Methode der Benetzungsisothermen zur quantitativen Untersuchung der Aktivierung und des Drückens der Zinkblende, so wie ihrer Hydrophobisierung bei chemischer Xanthat- bzw. Fettsäureadsorption (Sammlerwirkung). Anwendung an Pyrit und Smithsonit. Bestimmung der Flotaktivität von Flotoreagenzien an Mineralien.

Einleitung: Die von Reh binder und seinen Mitarbeitern entwickelte Ansicht über die Abhängigkeit der Benetzbarkeit einer Mineraloberfläche von der Konzentration der Flotoreagenzien, als physikochemische Grundlage der chemischen Seite der Flotation — der Rezeptur, sind in den früheren Arbeiten dieser Serie<sup>1)</sup> dargelegt. Die dort ausgearbeitete Methode der hysteresischen Benetzungsisothermen, d. h. der  $B_{12}(c)$ -Kurven

zur quantitativen Untersuchung der Wirkung von Flotationsreagenzien an Mineralien, haben wir alsdann auf mehrere typische Oberflächenreaktionen (Mineral-Flotoreagens) an  $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_2$  angewandt<sup>2)</sup>.

Die Fälle von Malachit und Bleiglanz sind teilweise schon in den vorhergehenden Arbeiten dieser Serie betrachtet<sup>3)</sup>. Im weiteren führen wir diese unsere Untersuchungen betreffs Zinkblende, Pyrit und Smithsonit an.

### Zinkblende (ZnS).

Um die Molekularnatur der Zinkblende (ZnS-reines Mineral, Kaukasus) quantitativ zu

<sup>1)</sup> Siehe z. B. P. Reh binder, J. phys. Chem. (russ.) I, H. 4/5, 563 (1930); A. Taubmann, ebenda I, H. 4/5 (1930); Reh binder, Lipetz, Rimskaja und Taubmann, Kolloid-Z. 65, 268 (1933); Reh binder, Lipetz und Rimskaja, Kolloid-Z. 66, 40 u. 212 (1934); Lipetz, Reh binder und Rimskaja, Kolloid-Z. 66, 273 (1934).

<sup>2)</sup> Mitgeteilt auf der I. Allrussischen Konferenz für Physikochemie der Flotationsprozesse am 14. Juni 1932 in Moskau und auf dem VI. Mendelejeff-Kongreß in Charkow am 30. Oktober 1932. Siehe „Non ferrous Metals“ [Moskau, russ. Ztschr. 1933, 10] und auch die Monographie Reh binder, Lipetz, Rimskaja und Taubmann, „Physikochemie der Flotationsprozesse“ (Moskau 1933).

<sup>3)</sup> Reh binder, Lipetz und Rimskaja, Kolloid-Z. 66, 40 (1934).

charakterisieren, haben wir, wie gewöhnlich<sup>4)</sup>, ihre selektive Benetzbarkeit an der Grenze Mineral—Wasser—Benzol bestimmt. Bei den  $B_{21}$ -Messungen (Benzoltropfen unter dem in Wasser getauchten ZnS-Schliff) ist die Zinkblende hydrophil:  $B_{21} = 0,81$ . Bei den  $B_{12}$ -Messungen aber (Wassertropfen auf dem in Benzol getauchten ZnS-Schliff) fanden wir eine fast intermediäre Benetzbarkeit:  $B_{12} = 0,02$ ; d. h. die reine Zinkblende zeigt eine bedeutende „statische“ Benetzungshysterisis (Ordnungshysterisis)  $h = B_{21} - B_{12} = 0,79$ . Bei diesen Messungen wurden die ZnS-Oberflächen stets durch Schleifen auf einer Schleifscheibe aus Stahl mit Hilfe von feinem Korundpulver in Wasser hergestellt, dann sorgfältig mit Wasser abgespült, mit Filtrierpapier und im Schrank getrocknet. Die so erhaltene ZnS-Oberfläche wurde wie gewöhnlich in der Praxis merklich oxydiert; im folgenden haben wir stets solche Oberflächen benutzt. Um aber eine möglichst reine, unoxydierte ZnS-Oberfläche zu erhalten, haben wir sie in Benzol geschliffen und ohne sie zu trocknen den  $B_{12}$ -Wert gemessen, wobei  $B_{12} = -0,47$  war. Im Falle  $B_{21}$  findet auch hier eine Oxydierung (bei Eintauchen in Wasser) statt:  $B_{21} = 0,67$ .

Reines ZnS, dessen Oberfläche nicht durch Cu-Ionen aktiviert wurde, d. h. frei von CuS-Verunreinigungen (aktive Stellen) ist, zeigt keine bedeutende Hydrophobisierung nach Eintauchen in Amyl-xanthatlösungen (auch bei Konzentrationen  $c \approx 1,0$  Proz.,  $B_{12} = 0,465$ ), d. h. das Mineral bleibt hydrophil (siehe Fig. 1, Kurve I).

Die in der Flotationspraxis als drückende

Reagenzien für Zinkblende angewandten KCN und  $ZnSO_4$  wirken auf die Oberfläche des reinen Minerals folgendermaßen:  $ZnSO_4$  übt allein genommen auf die Benetzbarkeit der Zinkblende gar keine Wirkung aus; bei Einwirkung von KCN auf ZnS steigt etwas ihre Benetzbarkeit mit der Zunahme der KCN-Konzentration (siehe Fig. 1, Kurve III). Hierbei bildet sich auf der Oberfläche des Minerals ein Häutchen des schwer löslichen Zyanids  $Zn(CN)_2$ , das die Oberfläche der Zinkblende hydrophilisiert. Bei gleichzeitiger Wirkung von  $ZnSO_4$  und KCN steigt die Benetzbarkeit der Zinkblende schon merklich bei einer geringeren Konzentration des KCN, d. h. die Zugabe von  $ZnSO_4$  vermindert die für die drückende Wirkung erforderliche KCN-Konzentration (Fig. 1, Kurve IV).

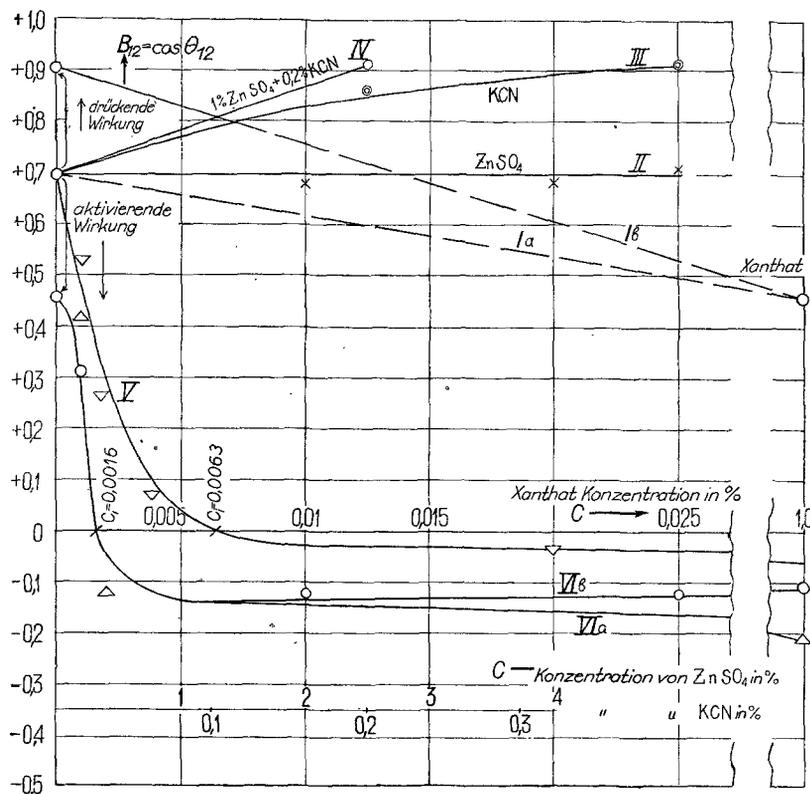


Fig. 1. Das Drücken und die Aktivierung der Zinkblende nach der Methode der Benetzungsisothermen an der Grenze ZnS-Wassertropfen-Luft ( $B_{12}$ ). Ia. ZnS-Schliff wird in i-Amyl-xanthatlösung getaucht (10 Min.). Ib. Dasselbe nach vorheriger drückender Wirkung von KCN+ $ZnSO_4$ . II. Dasselbe in  $ZnSO_4$ -Lösungen (10 Min.). III. Dasselbe in KCN-Lösungen (10 Min.). IV. ZnS wird in 1proz.  $ZnSO_4$ -Lösung (10 Min.) und dann in 0,2proz. KCN-Lösung (10 Min.) getaucht. V. ZnS wird mit 0,1 n HCl (5 Min.) und darauf mit i-Amyl-xanthatlösungen (5 Min.) bearbeitet. VIa. ZnS wird nach vorhergehender Aktivierung in 0,1proz.  $CuSO_4 \times 5$  aq. (10 Min.) in i-Amyl-xanthatlösungen variabler Konzentration (5 Min.) getaucht. VIb. Dasselbe bei der Bearbeitung des ZnS-Schliffes mit 1proz.  $ZnSO_4$  und 0,2proz. KCN vor der Aktivierung mit Cu.

<sup>4)</sup> Siehe Teil IX dieser Serie in Kolloid-Z. 65, 268 (1933).

Berl und Schmitt<sup>5)</sup> fanden bei einer qualitativen Untersuchung der selektiven Benetzbarkeit des Zinkblendepulvers beim Schütteln mit Wasser und Benzol gleichfalls eine Hydrophilisierung bei KCN-Zugabe. Wenn aber gleichzeitig  $ZnSO_4$  zugegeben wurde, beobachteten die Autoren dagegen eine Abnahme der Benetzbarkeit von ZnS mit Wasser, d. h. eine belebende Wirkung. Nach unseren Beobachtungen erscheint  $ZnSO_4$  bei gleichzeitiger Einwirkung von KCN als drückendes Reagens, was auch durch die Beobachtungen von Luyken und Bierbrauer bestätigt wird.

Luyken und Bierbrauer<sup>6)</sup> erklären die schlechte Flotierbarkeit der reinen Zinkblende dadurch, daß Zinkxanthat verhältnismäßig leicht löslich und daher sehr wenig stabil ist. Außerdem bildet sich leicht auf der Oberfläche der Zinkblende ein hydrophiles, schwer lösliches Häutchen von Zinkhydroxyd, welches das Mineral vor einer weiteren Oberflächenwirkung von Xanthat schützt. Infolgedessen hängt die Flotation der reinen (nicht durch Kupferverbindungen verunreinigten) ZnS von dem  $p_H$  des Mediums ab. Wie Kraeber<sup>7)</sup> gezeigt hat, kann die reine Zinkblende nur im sauren Gebiet flotiert werden (bei Zugabe entsprechender Reagenzien — Xanthat, T.T.-Gemisch). In der Tat haben unsere B-Messungen gezeigt, daß, wenn man eine vorher mit 0,1 n HCl bearbeitete, d. h. von einer  $Zn(OH)_2$  befreite, Zinkblende der Einwirkung von i-Amylxanthat zunehmender Konzentration unterwirft, die Oberfläche der Zinkblende hydrophob und flotierbar wird (Fig. 1, Kurve V).

Gewöhnlich wird in der Praxis der Zinkblende-flotation, besonders nach vorhergehendem Drücken, eine Aktivierung durch  $CuSO_4$  angewandt. Das Kupfersulfat selbst verringert die Benetzbarkeit der Zinkblende nur unbedeutend (Fig. 1); der Effekt seiner Wirkung zeigt sich dagegen erst bei der nachherigen Adsorptionswirkung von Xanthat.

<sup>5)</sup> Berl und Schmitt, Kolloid-Z. 52, 333 (1930). Als unsere Arbeit schon beendet und russisch veröffentlicht war, erschienen weitere Arbeiten von Berl und Schmitt, Kolloid-Z. 65, 93 (1933), über die Theorie der ZnS-Flotation, die qualitativ und nach einer etwas anderen Methode (selektive Benetzung von Mineralpulvern nach Hofmann) unsere weiteren Ergebnisse bestätigen. (Vgl. auch H. Freundlich und Mitarbeiter, Kolloid-Beih. 37 (1933), die die Aufsaugeschwindigkeit in Mineralpulvern untersucht haben.

<sup>6)</sup> Luyken und Bierbrauer, Die Flotation in Theorie und Praxis (1931).

<sup>7)</sup> Kraeber, Mitt. Eisenforschg., 12 Liefg. 21, 343/52 (1930).

In der letzten Zeit kann man, dank Ralston, als festgestellt ansehen, daß die Zinkblende bei einer Aktivierung mit  $CuSO_4$  infolge eines oberflächlichen Ionenaustausches

$ZnS + Cu^{++}$  (in Lösung) =  $CuS + Zn^{++}$  (in Lösung) sich entweder an der ganzen Oberfläche oder nur an einzelnen Punkten derselben mit einem  $CuS$ -Häutchen bedeckt. Da  $CuS$  mit Xanthat eine unlösliche und hydrophobisierende Oberflächenverbindung — das Kupferxanthogenat — bildet, so erklärt sich hierdurch die Rolle des Kupfersulfats bei der Xanthatflotation der Zinkblende. Wie unsere Messungen gezeigt haben, vermindert sich bei der Einwirkung des Xanthats (jetzt im neutralen Gebiet) auf die vorher mit  $Cu^{++}$ -Ionen aktivierte ZnS-Oberfläche die Benetzbarkeit des ZnS scharf, und die Oberfläche des Minerals wird nach der Benetzungsisotherme  $B_{12}(c)$  hydrophob (Fig. 1, Kurve VIa). Es ist interessant, daß bei der Wirkung von  $CuSO_4$  und danach Xanthat auf die vorher mit KCN und  $ZnSO_4$  gedrückte Zinkblende wir genau die gleiche Benetzungsisotherme erhalten wie bei der Einwirkung von Xanthat auf die aktivierte und vorher nicht gedrückte Zinkblende (Fig. 1, Kurve VIb).

Das Drücken mit KCN wirkt nur in dem Fall, wenn KCN nach der Aktivierung mit  $Cu^{++}$  angewandt wird. Zur quantitativen Charakteristik der drückenden KCN-Wirkung untersuchten wir den Einfluß zunehmender KCN-Konzentration auf die Zunahme der Benetzbarkeit von aktivierter Zinkblende. Zu diesem Zweck wurden ZnS-Schliffe durch ein aufeinanderfolgendes Eintauchen in 1. 0,001proz.  $CuSO_4$  5 aq., 2. KCN-Lösungen verschiedener Konzentrationen und dann schließlich 3. in eine 0,005proz. i-Amylxanthatlösung vorbereitet. Dabei steigt die ZnS-Benetzbarkeit, die infolge der Sammleradsorption anfangs negativ ist, schon bei geringen KCN-Konzentrationen; die  $B_{12}(c)$ -Isotherme gibt bei  $c_i = 0,0003$  Proz. eine umgekehrte Benetzungsinversion<sup>8)</sup> und wird bei  $c_{KCN} > 0,0005$  Proz. scharf positiv, d. h. die ZnS-Oberfläche wird ausgesprochen hydrophil und das Mineral muß seine Flotierbarkeit verlieren (siehe Fig. 2).

Wie Gaudin<sup>9)</sup> annimmt, ist die natürliche Zinkblende meist durch geringe Verunreinigungen mit Kupferionen aktiviert und zeigt eine gewisse Flotierbarkeit. Dabei ist der Aktivierungsgrad von natürlichem ZnS verschiedener Lagerstätten verschieden. Zur Untersuchung des Einflusses

<sup>8)</sup> Siehe Teil X dieser Serie in Kolloid-Z. 66, 40 (1934).

<sup>9)</sup> Gaudin, Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. „Millings Methods“ (1930).

des verschiedenen Aktivierungsgrades auf die Flotation der Zinkblende haben wir die ZnS-Schliffe auf 10 Minuten 1. in  $\text{CuSO}_4$  5 aq.-Lösungen zunehmender Konzentrationen, und alsdann, nach Trocknung mit Filtrierpapier, 2. in eine i-Amyl-xanthatlösung stets konstanter Konzentration (0,005 Proz.) getaucht. Es erwies sich, daß je konzentrierter die  $\text{CuSO}_4$ -Lösung ist, d.h. je höher der Aktivierungsgrad der Zinkblende, um so geringer ihre Benetzbarkeit nach der Xanthatadsorption, und folglich um so größer

ihre Flotierbarkeit ist (Fig. 3, Kurve I). Wenn man eine auf diese Weise aktivierte Zinkblende der Wirkung drückender Reagenzien — KCN und  $\text{ZnSO}_4$  — in bestimmten Konzentrationen unterwirft, und alsdann mit Xanthatlösung bearbeitet, so bleibt die Benetzbarkeit positiv: ZnS ist gedrückt und kann nicht flotiert werden (Fig. 3, Kurve II). Wenn eine vorher in  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen verschiedener Konzentrationen aktivierte ZnS (Fig. 3, Kurve III) der Wirkung drückender Reagenzien in 1000 mal geringeren Konzentrationen als für Kurve II unterworfen wird, so erfolgt das ZnS-Drücken nur im Konzentrationsintervall von  $\text{CuSO}_4$  5 aq. 0,0006—0,0016 Proz. Bei einer Erhöhung der  $\text{CuSO}_4$ -Konzentration, d.h. des Aktivierungsgrades, wird die Konzentration der drückenden Reagenzien für die Bindung der Cu-Ionen ungenügend und ZnS bleibt hydrophob (Fig. 3, Kurve IV). Somit zeigen die Benetzungsisothermen deutlich, wie die das Drücken hervorgerufenen KCN- und  $\text{ZnSO}_4$ -Konzentrationen ausgesprochen von der  $\text{Cu}^{++}$ -Konzentration abhängen: je stärker die natürliche Zinkblende mit  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen verunreinigt ist, um so größer ist die für ihr Drücken erforderliche Reagenzienkonzentration. Hierdurch erklären sich die in der Praxis bekannten Schwierigkeiten, die mit der Notwendigkeit einer verschiedenen KCN-Dosierung in jedem einzelnen Flotationsfall polymetallischer Erze verknüpft sind.

Die drückende Wirkung des Zyanids erklärt Gaudin dadurch, daß KCN das an der ZnS-Oberfläche gebildete Kupfersulfid löst und die

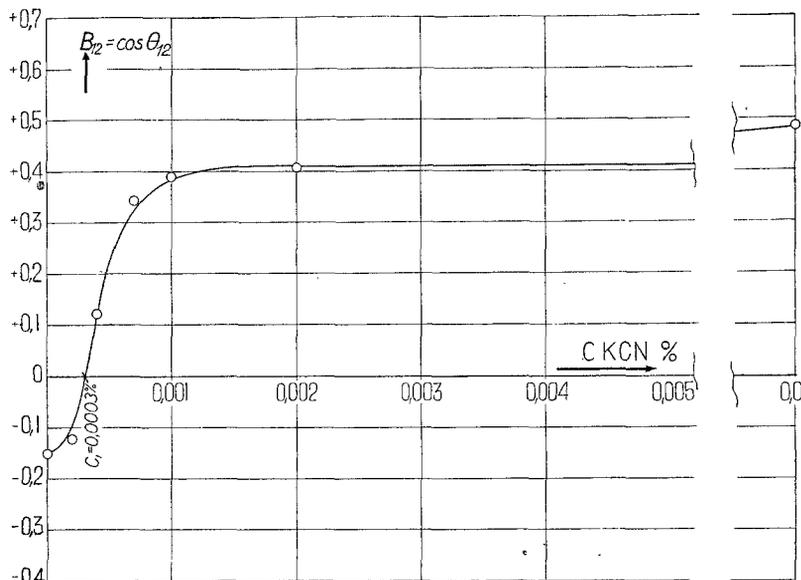


Fig. 2. Drückende Wirkung von KCN an Zinkblende nach dem  $B_{12}(c)$ -Kurven (Grenze ZnS-Wassertropfen-Luft). Die  $B_{12} = f(c)$ -Isotherme zeigt eine Benetzungssteigerung mit der Zunahme der KCN-Konzentration beim Drücken. ZnS-Schliff werden nacheinander in wässrige Lösungen: 1. 0,001 Proz.  $\text{CuSO}_4$  5 aq., 2. KCN variabler Konzentrationen und 3. 0,005-proz. i-Amyl-xanthat getaucht.

ursprünglich unflotierbare Oberfläche der reinen Zinkblende freilegt. Das Drücken der Zinkblende durch  $\text{CN}'$  besteht somit in einer Desaktivierung der ZnS-Oberfläche. Luyken und Bierbrauer erklären die drückende  $\text{CN}'$ -Wirkung durch 1. die Bildung von sehr schwer löslichem Zinkzyanid an der ZnS-Oberfläche und 2. die leichte Löslichkeit des Zinkxanthats in wässriger Zyanidlösung. Diesen Standpunkt bestätigen Luyken und Bierbrauer damit, daß die Wirkung des Zyanids unabhängig von der Reihenfolge ihrer Beifügung — vor, gleichzeitig oder nach der Zugabe von Xanthat — ist.

Unsere experimentellen Daten bestätigen die Ansichten von Gaudin vollkommen, indem sie zeigten, daß ein Drücken durch KCN der aktivierten und mit Xanthat bearbeiteten Zinkblende nicht stattfindet: KCN wirkt auf das Kupfer-xanthathäutchen überhaupt nicht und die ZnS-Oberfläche bleibt dabei hydrophob, d. h. leicht flotierbar. Vielleicht schützen dabei die sich bildenden wasserunlöslichen Dixanthogenide die Mineraloberfläche vor der KCN-Einwirkung<sup>10)</sup>.

<sup>10)</sup> Die Bildung von Dixanthogeniden bei Wirkung von Na-Methylxanthat auf reine  $\text{Cu}^{++}$ -Mineralien (Malachit) ist von Frau Dr. Tscherbakowa im

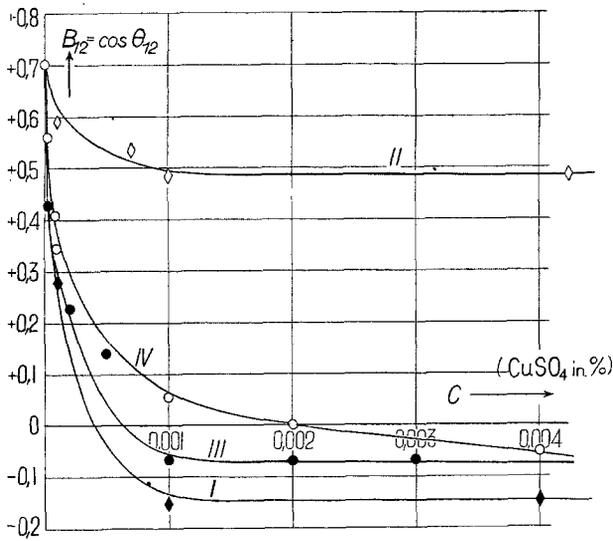


Fig. 3. Drückende KCN-Wirkung bei verschiedenem Aktivierungsgrad von ZnS in  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen nach B-Messungen. I. ZnS-Schliff wird in  $\text{CuSO}_4$  5 aq.-Lösungen verschiedener Konzentration aktiviert (10 Min.) und danach in 0,005proz. i-Amyl-xanthatlösung getaucht (10 Min.). II. ZnS wird in  $\text{CuSO}_4$  5 aq.-Lösungen aktiviert (10 Min.), nacheinander mit 1proz.  $\text{ZnSO}_4$  (10 Min.) und 0,2proz. KCN (10 Min.) bearbeitet und dann in 0,005proz. i-Amyl-xanthat (10 Min.) getaucht. III. ZnS wird in  $\text{CuSO}_4$  5 aq.-Lösungen aktiviert (10 Min.) und in 0,002proz. i-Amyl-xanthat getaucht. IV. ZnS wird in  $\text{CuSO}_4$  5 aq.-Lösungen aktiviert (10 Min.), nacheinander mit 0,001proz.  $\text{ZnSO}_4$  (10 Min.) und 0,002proz. KCN (10 Min.) bearbeitet und dann in 0,002proz. i-Amyl-xanthat (10 Min.) getaucht.

Laboratorium von Prof. Jertschikowski im hiesigen Institut festgestellt worden. Tscherbakowa hat das kristallinische Dixanthogenid (Menthyl)- $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{CSS-SSCH}_{19}\text{C}_{10}$  bei Extraktion mit Äther ausgeschieden und seine physikochemischen Konstanten bestimmt.

Bei Verarbeitung der ZnS-Oberfläche mit Äther, d. h. bei Auflösung dieser Schutzschicht, löst KCN die das ZnS bedeckenden Kupro-Xanthogenate; dann wird KCN mit der reinen ZnS-Oberfläche reagieren (was auch unsere Messungen ergaben) und ein hydrophiles  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ -Häutchen bilden, wie das den Luyken-Bierbrauer'schen Ansichten entspricht. Letztere sind aber nur beim beschriebenen künstlichen, nie in der Flotationspraxis angewandten Verfahren (Auswaschen mit Äther) berechtigt. In realen Flotationsbedingungen aber ist nur die Gaudin'sche Anschauung anzunehmen. Andererseits werden, so viel aus der Flotationspraxis bekannt ist, die drückenden Reagenzien schon in der Mühle, d. h. vor der Zugabe von Xanthat, hinzugefügt und jedenfalls fast nie nach der Zugabe von Xanthat mit Ausnahme einzelner Fälle einer nochmaligen Reinigung der Bleikonzentrate. Ausnahmen aus dieser Regel können nur durch eine entsprechende Auswahl der Xanthat- und Depressantenkonzentrationen erklärt werden. Bei einer sehr geringen Konzentration des Xanthats, wenn nur ein Teil der  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen auf der ZnS-Ober-

Luyken und Bierbrauer gelangen zu der Schlußfolgerung<sup>11)</sup>: „Überhaupt lassen die Untersuchungen über die Wirkungsweise des Zyanids erkennen, wie außerordentlich schwierig es ist, die Vorgänge im Flotationsprozeß auf einfache, allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten zurückzuführen.“ Eine so pessimistische Schlußfolgerung erscheint uns durchaus unberechtigt zu sein. Nur wenn man aus den komplizierten, in der Flotationsmaschine stattfindenden Erscheinungen, den elementaren Grundprozeß — den Benetzungsprozeß — ausscheidet, kann man den Einfluß der drückenden und sammelnden Reagenzien auf die Mineraloberflächen quantitativ erklären.

Unser gesamtes experimentelles Material zeigt mit voller Deutlichkeit die Berechtigung und Fruchtbarkeit eines solchen physikochemischen Standpunktes beim Studium des komplizierten Flotationsprozesses<sup>12)</sup>.

#### Smithsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ).

Im Zusammenhang mit der eingehenden Untersuchung des Sphalerits-ZnS erschien es uns interessant, auch den Smithsonit zu untersuchen. Der untersuchte Smithsonit [reines (Fe-frei), Griechenland] erwies sich als hydrophil:  $B_{12} = 0,42$ ;  $B_{21} = 0,82$ .

I-Amyl-xanthat übt fast keine Wirkung auf die Smithsonitoberfläche aus: selbst bei hohen Xanthatkonzentrationen wird B nur wenig vermindert. Nach vorhergehender Sulfidierung des Smithsonitschliffs (10 Minuten in 0,1proz.  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung) ergab das Xanthat ebenfalls keine wesentliche Hydrophobisierung (jedenfalls keine B-Inversion). (Fig. 4, Kurve II.) Bei der Sulfidierung von oxydierten Zn-Mineralien bildet sich ein ZnS-Häutchen: da aber reine Zinkblende (ZnS) durch Xanthat allein nicht hydrophobisiert wird, so ist die Sulfidierung für die Flotation von ZnS-Mineralien mit Xanthaten in neutralem Medium ungenügend. Nach Aktivierung des sulfidierten Smithsonits in  $\text{CuSO}_4$ -Lösung und

fläche mit dem Xanthat gebunden wird, verbindet sich KCN mit den frei gebliebenen  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen, indem es die entsprechende ZnS-Oberfläche desaktiviert, d. h. ihre Flotation teilweise drückt.

<sup>11)</sup> Luyken und Bierbrauer, loc. cit.

<sup>12)</sup> Nach Frumkin und Mitarbeitern kann die drückende Wirkung (von  $\text{CN}'$  an ZnS ( $\text{CuS}$ ) bzw.  $\text{OH}'$  an  $\text{FeS}_2$ ) auch eine elektrokapillare Deutung haben — d. h. in einer kathodischen Polarisation der Mineraloberfläche, die die Sammleradsorption vermindert, bestehen [siehe Frumkin, Gorodetzkaja, Kabanow und Nekrassow, Physik. Z. d. Sowjetunion 1, 255 (1932)].

nachfolgender Xanthatbearbeitung (mit Äthylxanthat) wurde aber, ganz wie bei reinem ZnS, die Oberfläche stark hydrophob, mit einem Inversionspunkt  $B = 0$  bei  $c = c_1 = 0,002$  Proz. (Fig. 4, Kurve III). Bei ZnS fanden wir dagegen in gleichen Bedingungen (für *i*-Amyl-xanthat)  $c_1 = 0,0017$  Proz.

Als aktive Sammler erwiesen sich an Smithsonit (ohne irgendeine vorhergehende Sulfidierung) höhere Fettsäuren und ihre Seifen, z. B. die bei der Oxydation der Mineralöle (Vaselinöl) entstehenden und von uns eingehend untersuchten Karbonsäuren (Fig. 4, Kurve I). Bei der chemischen Adsorption der Seifenmoleküle bildet sich auf dem Smithsonit eine Schicht orientierter Moleküle von Zinkseife, die die Oberfläche hydrophob macht (chemische Fixierung der orientierten Fettsäuremoleküle in der Adsorptionsschicht).

### Pyrit (FeS<sub>2</sub>).

Bei der Untersuchung der Benetzbarkeitsänderungen des Pyrits benutzten wir meist Schliffe von feinkörnigem Pyrit (Rio-Tinto, Spanien), das sich beim gewöhnlichen Abschleifen in Wasser als ausgesprochen hydrophiles Mineral (infolge einer Oberflächenoxydation) erwies und annähernd dieselben Werte für die selektive Benetzbarkeit wie das Smithsonit zeigte:  $B_{12} = 0,42$ ;  $B_{21} = 0,82$ . Beim Abschleifen in Benzol dagegen, wo die Bildung einer Oxydschicht ausgeschlossen ist, wird das Pyrit hydrophob:  $B_{12} = -0,66$ ; nach  $B_{21}$  bleibt es aber hydrophil ( $B_{21} = 0,74$ ).

Als Sammler untersuchten wir (nach der Methode der vorhergehenden Adsorption) zuerst Heptylsäure, die sich als sehr aktiv erwies und eine B-Inversion bei  $c_1 = 0,010$  Proz. ergab<sup>13)</sup> (Fig. 5, Kurve I).

Bei Adsorption des *K*-Butylxanthats an Pyrit haben wir eine Instabilität des sich bildenden Eisenxanthogenatfilms beobachtet. Ein Wassertropfen auf dem Pyrit-Schliff, der Xanthat adsorbiert hatte, zeigte anfänglich Kugelform (Unbenetzbarkeit), zerfloß jedoch sehr schnell<sup>14)</sup>.

<sup>13)</sup> Fettsäuren sind in der Flotationspraxis überhaupt als gute Sammler für Pyrit bekannt; sie können jedoch bei vorherigem Drücken des Pyrits durch Kalk nicht angewandt werden, da sie in diesem Falle schwerlösliche Ca-Seifen bilden, was einen großen Reagenzienverbrauch bedingt.

<sup>14)</sup> Vgl. auch Wark und Cox, Amer. Inst. Min. metallurg. Engr., Techn. Publ. 461 (1932). Diese Arbeit der australischen Nachfolger Taggart's gibt keine genügend empfindliche Charakteristik der Wirkung von Flotoreagenzien an Mineraloberflächen, da die Autoren nur einzelne  $B_{21}(c)$ -Messungen ausführen anstatt die B-Hysterese zu benutzen, d. h. hysteretische  $B_{12}$ -Messungen anzustellen. In weiteren Ar-

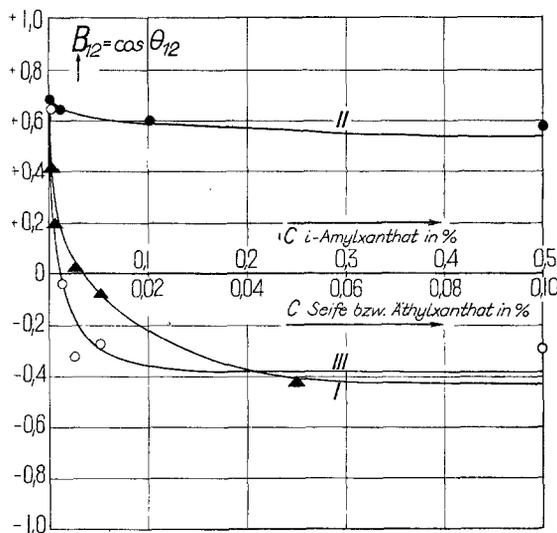


Fig. 4. Benetzungsisothermen  $B_{12}(c)$  für die Grenze Smithsonit-Wassertropfen-Luft.  $ZnCO_3$  wird vorher in wässrige Reagenslösungen eingetaucht. I. Na-Seife aus dem durch die Oxydierung des Paraffins erhaltenen Karbonsäuregemisch (5 Minuten). II. *i*-Amyl-xanthat (10 Min.) nach vorhergehender Sulfidierung in 0,1proz.  $Na_2S$  (10 Min.). III. Äthyl-xanthat (10 Min.) nach Sulfidierung in 0,1proz.  $Na_2S$  (10 Min.) und Aktivierung in 0,1proz.  $CuSO_4$  5 aq. (10 Min.).

Manchmal erzielten wir hierbei eine stationäre Hydrophobisierung der Pyritoberfläche; die Reproduzierbarkeit war aber ungenügend. *i*-Amyl-xanthat ergab auch keine B-Inversion (Fig. 5, Kurve II). Wenn man den Pyritschliff vorher mit 0,1 n HCl behandelt (5 Min.) und ihn dann in *i*-Amyl-xanthatlösungen eintaucht, wird die Pyritoberfläche mit Zunahme der Xanthatkonzentration bei  $c \geq c_1 = 0,0117$  Proz. regelmäßig hydrophob ( $B < 0$ , Fig. 5, Kurve IV). Die vorhergehende Ansäuerung mit HCl gibt somit eine scharf ausgeprägte Steigerung der Xanthatwirkung am Pyrit.

Bei der selektiven Flotation der polymetallischen Erze, die Pyrit enthalten, wird letztere anfänglich durch Lauge gedrückt zwecks Flotation der anderen Mineralien (z. B. des Chalkopyrits); falls das Pyrit selbst flotiert werden soll, wird die Pulpe angesäuert. Dabei neutralisiert die Säure bei der „Belebung“ des Pyrits die Lauge; außerdem „befestigt“ der Säureüberschuß die Pyritoberfläche und begünstigt hierdurch die hydrophobisierende Xanthatadsorption. Es bil-

beiten [Amer. Min. Inst. metallurg. Engr., Techn. Publ. 463 (1933); J. physic. Chem. 37, 623 (1933); 37, 797 (1933)] geben Wark und Mitarbeiter sehr wichtige Beiträge zur Flotationstheorie.

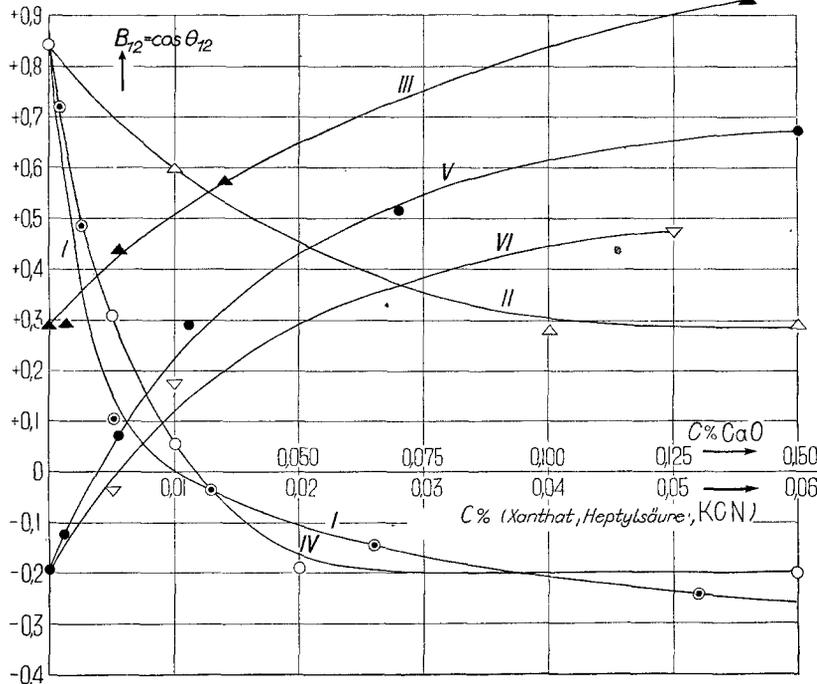


Fig. 5. Benetzungsisothermen  $B_{12}$  f(c) für die Grenze Pyrit-Wassertropfen-Luft: I.  $\text{FeS}_2$ -Schliff wird für 5 Minuten in wässrige Lösungen von Heptylsäure getaucht. II. Dasselbe für i-Amylxanthatlösungen. III. Dasselbe mit nachfolgender drückender  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Wirkung (5 Min.). IV.  $\text{FeS}_2$  wird mit 0,1 n HCl (5 Min.) aktiviert und darauf mit i-Amylxanthatlösungen (5 Min.) bearbeitet. V. Dasselbe mit nachfolgender drückender  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Wirkung (5 Min.). VI.  $\text{FeS}_2$  wird nacheinander in 0,1 n HCl (10 Min.), KCN-Lösungen (10 Min.) und in eine 0,02proz. i-Amylxanthatlösung getaucht (10 Min.). (Drückende KCN-Wirkung.)

det sich in alkalischem und sogar neutralem Medium an der Pyritoberfläche eine lockere kolloide Schicht hydrophiler Eisenoxyhydrat  $\text{FeO}(\text{OH})$ , das die Wechselwirkung des Pyrits mit dem Sammler erschwert. Die Ansäuerung (z. B. mit HCl) befreit die Oberfläche des Pyrits und verursacht hierdurch eine bessere Wirkung des Sammlers.

Als Depressanten untersuchten wir  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und KCN an Pyrit, das vorher mit 0,1 n HCl behandelt worden war; eine derartige Vorbehandlung ergibt die Möglichkeit, nach weiterer Xanthatadsorption eine hydrophobe Pyritoberfläche zu erhalten. Für die Untersuchung der drückenden Wirkung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wurde der Pyritschliff in 0,1 n HCl und darauf in 0,02proz. Xanthat für 5 Minuten eingetaucht; es ergab sich dabei  $B_{12} = -0,2$ . Die Pyritschliffe wurden dann in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen zunehmender Konzentration getaucht. Dabei erwies sich eine scharf ausgeprägte Hydrophilisierung mit Inversionspunkt (bei  $c \geq c_1 = 0,011$  Proz.,  $B \geq 0$ ).

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  drückt die Pyritflotation, indem er die hydrophobe Eisenxanthogenatschicht auswäscht.

Eine analoge drückende Wirkung übt auch KCN aus. Die mit 0,1 n HCl angesäuerten Pyritschliffe wurden in KCN-Lösungen variabler Konzentration und endlich in eine (stets 0,02proz.) i-Amylxanthatlösung eingetaucht. Die drückende KCN-Wirkung an Pyrit kann, vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, durch die Bildung von schwerlöslichen Fe-Zyankomplexen erklärt werden, die die Pyritoberfläche vor einer weiteren Xanthatwirkung schützen. Solange die KCN-Konzentration im Vergleich mit der Konzentration des Xanthats sehr gering ist, bleibt die Pyritoberfläche hydrophob (Fig. 5, Kurve VI). Mit Zunahme der KCN-Konzentration, d. h. bei Bildung von Fe-Zyankomplexen wird die Oberfläche hydrophil und die Kurve geht in das Gebiet der positiven Benetzung über.

Beim Vergleich der Kurven V und VI auf Fig. 5 sieht man, daß KCN und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fast ebenso gute Drücker für Pyrit sind, bei vorheriger Behandlung desselben mit HCl.

Hauptergebnisse.

#### Hauptergebnisse.

1. Die von Reh binder und Mitarbeitern<sup>15)</sup> ausgearbeitete Methode der hysteretischen Benetzbarkeitsisothermen ( $B_{12} = f(c)$ -Kurven] wurde zur Untersuchung der Wirkung von Flotoreagenzien (Sammler, Aktivatoren bzw. Depressanten) an typischen Mineralien (Zinkblende, Smithsonit, Pyrit u. a.) angewandt.

2. Diese Wirkungen der Flotoreagenzien bei Flotationsprozessen äußern sich in entsprechenden Änderungen der Benetzbarkeitsbedingungen, d. h. der Molekularnatur von Mineraloberflächen (Ab-

<sup>15)</sup> Kolloid-Z. 65, 268 (1933); 66, 40 (1934); 66, 273 (1934).

nahme der hysteretischen Benetzbarkeit infolge oberflächenchemischer Sammleradsorption mit normaler (hydrophobisierender) Molekülorientierung). Die Wirkung drückender bzw. belebender Reagenzien ist daher durch die Beförderung oder im Gegenteil die Verhinderung des chemisch fixierten Sammlerfilms (oder seine Auswaschung) zu erklären (belebende Wirkung von  $\text{Cu}^{++}$  bzw.  $\text{H}^+$  an  $\text{ZnS}$ , drückende Wirkung von  $\text{CN}^-$  an Pyrit, so wie an vorher mit  $\text{Cu}^{++}$  aktiviertem  $\text{ZnS}$ , von  $\text{OH}^-$  an  $\text{FeS}_2$  usw.)

3. Die Messungen von  $B_{12} = \cos \theta = f(c)$ -Isothermen ermöglichen uns die erwähnten, für die praktische Flotation so grundlegenden Oberflächenreaktionen quantitativ zu verfolgen und

somit optimale Konzentrationen bzw. Rezepturen von Flotoreagenzien physikalisch chemisch begründet anzugeben, wie auch den Mechanismus oberflächenchemischer Flotationsreaktionen zu klären.

Berichtigung zu dem vorhergehenden Teile (XII) dieser Arbeitenserie [Kolloid-Z. 66, 273 (1934)]:

Infolge eines leider übersehenen ärgerlichen Druckfehlers sind bei den Fig. 1 und 2 die erklärenden Unterschriften verwechselt. Außerdem muß an der Ordinatenachse der Fig. 3 statt  $B_{12} = \cos \theta_{12}$  bzw.  $(1 - B_{12})$  stehen:  $B_{21} = \cos \theta_{21}$  bzw.  $(1 - B_{21})$ .

## Beiträge zu den Grundlagen der Flotation.\*)

Von Philipp Siedler (Frankfurt a. M.-Griesheim).

(Flotationsabteilung der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Frankfurt a. M.-Griesheim.)

(Eingegangen am 25. April 1934.)

Durch einige Arbeiten über die Theorie der Flotation (1, 2, 3), welche in den letzten beiden Jahren erschienen, ist eine Diskussion über die Frage entstanden, ob es sich bei dem Flotationsphänomen um laminaire oder lineare Anordnung der adsorbierten Sammlermoleküle handle, ja, ob das bisher von den Flotationsforschern fast allgemein anerkannte Theorem der Unbenetzbarkeit mit der Auffassung von der laminaren Adsorption vereinbar sei (4). Es erschien deshalb reizvoll, der Beantwortung dieser Fragen nicht nur mit theoretischen Überlegungen und Modellen, sondern mit Messungen und mit Versuchen näher zu kommen, die ohne weiteres auf das Flotationsverfahren übertragen werden können. Um Mißdeutungen von vornherein vorzubeugen, sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, daß unsere Ausführungen, ebenso wie die in unseren früheren Arbeiten (2, 5), allein einen Beitrag zur Klärung des Flotationsprozesses liefern wollen, wie er bei der Technik der Aufbereitung von Erzteilchen zwischen 5 und  $500 \mu$  im wesentlichen unter Verwendung der üblichen Sammler\*\*) und Schäumer\*\*\*) heutzutage durch-

geführt wird. Sie beziehen sich also weder auf die sogenannte „emulsoide“ Flotation, noch auf die Anreicherung kolloider Metallsole in Grenzflächen (6).

Welch enge Beziehungen zwischen der Benetzbarkeit und der Schwimmfähigkeit von Mineralien bestehen, wurde schon in älteren Arbeiten (7) gezeigt. Als Maß für den Grad der Benetzbarkeit wurde der Randwinkel angesehen, den ein Flüssigkeitstropfen mit der zu untersuchenden Mineraloberfläche bildet. Diese älteren Veröffentlichungen enthalten jedoch keine Gegenüberstellung von genauen Randwinkelmessungen und Flotationsversuchen. Wir haben es deshalb unternommen, diese Lücke durch einige Versuchsreihen zu schließen.

### I. Randwinkelmessungen.

Taggart und seine Mitarbeiter (8) haben eine für die Messung von Randwinkeln an Mineraloberflächen besonders geeignete Methode angegeben. Die von ihnen verwandte, als „bubble machine“ bezeichnete Apparatur ermöglicht es, im Gegensatz zu der Tropfenmethode von Quincke, die Messung des Randwinkels, als der Resultierenden der Grenzflächenspannungen fest—flüssig—gasförmig, innerhalb der Flüssigkeit durchzuführen. Dieses Verfahren kommt also dem Vorgange in der Flotationstrübe sehr

\*) Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit wurde bei der Tagung des Fachausschusses für Erzaufbereitung am 1. VI. 1933 in Freiberg, Sa., von dem Verfasser und Herrn Dipl.-Ing. Reddehase vorgetragen.

\*\*) Sammler: z. B. Xanthate, Phosokresole, Thiocarbanilid und dergleichen.

\*\*\*) Schäumer: organische, eine  $\text{OH}$ - oder  $\text{NH}_2$ -Gruppe enthaltende Körper, wie z. B. Flotol, Pine oil, Kresol, Toluidin, aber nicht beliebige „Netzmittel“,

die wie Gardinol beim Waschen, oder „Schaummittel“, die wie Nekal für das Schaumlöschverfahren Verwendung finden.