活性化された閃亜鉛鉱劈開面に対する ザンセートの作用に関する研究

——閃亜鉛鉱の浮游選鉱の基礎的研究 (1)*——

正 会 員 佐 藤 亮 一 郎**

Electron Diffraction Investigation of Action of Xanthates on
Copper-activated Sphalerite Cleavage Face
(Basic Study on Flotation of Sphalerite, 1st Report)

Ryoitiro SATO

Electron diffraction investigations have led to the following conclusions:

- (1) As the substances produced by the actions of xanthates on the copper-activated cleavage face, only cuprous xanthates are revealed by electron diffraction. The crystallites of the cuprous xanthates are oriented, on one hand, at random, and have, on the other, a fibre orientation with the fibre axis normal to the cleavage face. The result, in which these two are accompanied with each other, is obtained over a wide range of pH and concentration of the aqueous xanthates.
- (2) In the fibre structures of cuprous xanthates it is supposed that their molecules are oriented steeply to the cleavage face, and are built up in a manner involved in built-up Y film. The surface state favourable for rendering the cleavage face hydrophobic seems to lie in these fibre structures of cuprous xanthates.
- (3) In the actions of xanthates on the copper-activated cleavage face presumably the dioxanthogens are also produced. It seems, however, that these are not adsorbed to the surface as themselves, but are converted to the cuprous xanthates, which are then adsorbed to the surface.
- (4) If the unfortunate limitation of the applicability of the electron diffraction method is kept in mind, however, the possibility of the existence of some very thin adsorbed layer of, e. g., xanthic acids can not necessarily be rejected.

§1. 序 言

閃亜鉛鉱の浮游選鉱における硫酸銅による活性化の機構^{1~9)}に関しては、化学分析の如き方法を利用する研究の結果から、鉱粒表面が CuS (covellite) の薄層で覆われ、これが捕収剤を引きつけるのであると一般に信ぜられているようである。放射性追跡子の技術^{10~13)}をこの問題に用いた研究も行われている。

筆者はこの問題を、最近 萩原¹⁴⁾によつて浮游選鉱の研究の分野に導入された電子回折法を用いて、表面薄層の構造的な方面から明らかにしようとしたが、あまり明確な結論は得られなかった。ただ、活性化の結果として、銅の何等かの化合物の非常に微細な結晶（或いは非晶質のもの）が表面に生ずることがわかつたのみである。こ

の化合物は矢張り CuS と想像すべきであると思われる。新鮮な劈開面、及び硫酸銅水溶液で処理された劈開面の電子回折像を写真 1, 2 に示して置く。

この問題については本研究の第 2 報で再び触れるが、ここでは、硫酸銅の作用を受けてこのような表面状態になつた閃亜鉛鉱に対するザンセート水溶液の作用に関する電子回折的な研究の結果を報告したい。

閃亜鉛鉱は良好な劈開性を有するので、その浮游選鉱における表面現象は劈開面上で行われると考えられる。一方、電子回折法は良好な劈開面の如き平滑な試料に適用された時最もその能力を発揮する故に、本報で述べる実験はすべて閃亜鉛鉱単結晶の劈開面について行うこととした。

§2. 実験的な事柄

実験に供した閃亜鉛鉱は褐色透明な良好な単結晶で、

* 昭和28年12月16日受理

** 三菱金属鉱業研究所

常にその新鮮な劈開面から出発して実験を行った。使用したゼンセートは KEX, NaEX, K n-BX の三種で、常に実験前に精製して使用した。まず、閃亜鉛鋅単結晶から $2 \times 2 \text{ mm}$ 程度以上の面積の劈開面を有する結晶片を割り出し、それを所要濃度の硫酸銅水溶液約 50cc に浸した。かかる試料は写真 2 の如き回折像を与える。硫酸銅によりかくの如く処理された劈開面を水で洗い、次に種々なる濃度、種々なる pH のゼンセート水溶液約 50cc に移し、かかる試料を電子回折反射法でしらべた。実際の操業の場合には、パルプ中に活生剤と捕収剤とが共存するのが普通であるが、両者を共存せしめると液中に捕収剤の金属塩が析出することが考えられ、これが実験結果を混乱せしめるおそれがあるので、上述の如くあらかじめ活性化を行い、次に捕収剤を使用するという 2 段階のやり方を取ったのである。

特に断らない限り、試料を硫酸銅またはゼンセート水溶液に浸す時間は 30min とし、液の温度は常温とした。硫酸銅及び捕収剤の溶媒としては、常に蒸留水を用いた。

ゼンセート水溶液の pH は HCl, KOH または NaOH を用いて調節し、その測定は場合に応じ、Beckman Model G pHメーター、アンチモニー電極の pHメーター、または比色法によった。使用せる電子回折カメラの試料——写真乾板の距離は約 30cm、電子線の波長は約 $0.065 \text{ \AA}$ である。

§3. 一般的実験結果

新鮮な閃亜鉛鋅劈開面を KEX, NaEX, K n-BX の水溶液に浸して見ても、表面は疎水性とならず、それから得られる回折像は、新鮮な劈開面から得られるもの(写真 1)と変りがない。ところが、 50 mg/l 程度の硫酸銅であらかじめ活性化された劈開面を、次にこれらのゼンセート水溶液に 30min 程度浸すと、疎水性は非常に良くなり、液から取り出すとき直ちに液をはじいてしまうようになる。しかし、肉眼的には何等の変化も認められず、やはり劈開面光沢を示している。

かかる試料から得られる回折像は、劈開面自身による像を除けば、一般に 2 種類の像から成る。一つは Debye-Scherrer 環であり、他は中心線 (centre line) 及びそれに平行な線上に等間隔に並ぶ斑点像である。時として、Debye-Scherrer 環は完全な環を成さず、弧状に切れていることもある。中心線以外における斑点列のあらわれ方は、K n-BX の場合の方が K(Na)EX の場合より一般に明瞭である。代表的な像を写真 3~5 に示す。

回折像の様子は一般に、電子線の劈開面に関する方位角によらない。このことは、表面薄層の構造が劈開面の anisotropic な性質の影響を受けないことを意味する。KEX の場合と NaEX の場合とでは、本質的に全く同

一な回折像が得られる。

3 種のゼンセートのいずれの場合も、 $\text{pH} 3 \sim 12$ 、濃度 $10 \sim 500 \text{ mg/l}$ なる広い範囲で、上記の 2 種の像から成る。本質的には同一の回折像を与える。Debye-Scherrer 環と斑点像との程度の比や、各々の鮮鋭さなどは試料間で相当の相違があるが、これは液の pH や濃度によるのではなく、劈開面の control し難い表面状態によるように思われる。

硫酸銅溶液の濃度及びそれに浸す時間などの程度を今にしたら、活性化が起らなくなるかは、電子回折法では中々決定し難いであろう。濃度 5 mg/l 、時間 5 分の場合 50 mg/l の KEX に浸したものはほとんど劈開面そのものの回折像を与えるが、疎水性は良好であるので、この場合でも或る程度の活性化は起つていると思われる。しかし、 0.4 mg/l の如く非常に濃度小なる硫酸銅を用いた場合でも、それに浸す時間を十分に長くすれば、ゼンセートによつて矢張り上記の如き回折像を与えるようになった(写真 6)。

§4. 反応生成物の可能性

前節で述べた 2 種の回折像が如何なる反応生成物によるものであるかが問題になるわけであるが、これに関しては次の四つの可能性が考えられよう。

(1) 銅ゼンセート CuEX, Cu n-BX

ゼンセート・イオンは多くの重金属イオンと結合して難溶性のゼンセート塩を作る。いまの場合に考えるべきは亜鉛ゼンセートと銅ゼンセートであるが、前者は比較的可溶性であるので、後者のみが問題となると思われる。硫酸銅により活性化された劈開面上に存在する銅は Cu^{++} の状態にあると想像されるので、CuEX, Cu n-BX が生成される際の反応式は

である。

(2) デザントゲン $(\text{EX})_2$, $(\text{n-BX})_2$

(1), (2) 式にしたがえば、この系においては常にデザントゲンが生ずる。このものは一般に捕収力を持つと考えられているので、得られた像がこれによるのではないかということを検討せねばならない。

(3) ゼンセート KEX, NaEX, K n-BX

この実験におけるゼンセート水溶液の濃度はその溶解度よりも遙かに小ではあるが、劈開面表面における事態の特殊性のためにゼンセートの分子自体が表面に吸着される可能性があるわけである。

(4) ゼントゲン酸 HEX, H n-BX

方鉛鋅に対して、ゼントゲン酸の吸着

が鋳粒表面の疎水性に寄与するという見解が提出されて^{11,13,16,17)}いる。いまの場合にもこのことを考慮に置かねばならない。

以上の各物質の結晶構造に関するデータがあれば、比較的容易に各々の可能性を検出出来るわけであるが、現在ではまだ利用し得るデータが無い。¹⁸⁾(KEX の Debye-Scherrer 環は Hanawalt 等の表に挙げてある。)そこで以下に述べる補足的な諸実験によつてこれらの可能性を検討しようとした。

§5. 補足的実験 I

銅板に対するザンセートの作用

§3 において得られた回折像(写真3~6)が、活性化の結果劈開面上に生じたもの(恐らく CuS)とザンセートとの間の反応によつて生じたものによることは確であるから、純銅に対してザンセートが作用して生ぜしめるものによる回折像を求め、それと §3 において得られた像とを比較することが望ましい。

それで、約 5mm 角の銅板を平らに仕上げ、これを 50mg/l 程度の KEX, NaEX, または K n-BX に 30min 浸した。液が酸性の場合には、浸した銅板附近に、明らかに銅ザンセート CuEX または Cu n-BX と思われる黄色の微粒子が生ずるのが認められ、銅板の疎水性は良い。液がアルカリ性の場合には、黄色微粒子は認められず、銅板の疎水性は悪い。しかし、双方の与える回折像は差がなく、写真 7, 8 に示す如き Debye-Scherrer 環を与えた。KEX の場合でも NaEX の場合でも全く同一の環を与える。

一方、硫酸銅と KEX とから(1)式にしたがつて Cu EX の黄色粉末を合成し、これを金属板上に載せて得た回折像は写真 7 のそれと全く一致するものであつた。これらのことから、ザンセート溶液に浸けられた銅板上には銅ザンセートのみが存在することがわかる。

金属銅がザンセートと直接結合して銅ザンセートになる反応は考え難いが、銅は水に触れると比較的容易に酸

第1表 CuEX及びCu n-BX による
Debye-Scherrer 環

CuEX		Cu n-BX	
面 間 隔 d (Å)	強 度	面 間 隔 d (Å)	強 度
5.16	w	5.7	vw
4.19	w	5.0	w
3.82	m	3.68	vs
3.42	v s	3.32	w
3.2	w	2.90	s
3.0	w	2.60	w
2.87	m	2.29	w
2.81	m	2.06	m
2.61	w	1.98	m
2.33	w	1.90	w
2.08	w	1.73	m
1.91	s	1.59	m
1.85	w		
1.76	w		
1.63	s		
1.51	w		

化されて Cu₂O になるので、銅が一旦 Cu₂O になり、それがザンセートと結合して銅ザンセートになると考えるべきであろう。^{19,20)}

得られた回折環の解析を第1表及び第1図に示す。これらの環は §3 で得られたものと全く一致するものであつた。それで、§3 で述べた二種類の回折像の中、少なくとも回折環は銅ザンセートによるものであることがわかつたわけである。

§6. 補足的実験II 劈開面上に蒸着された 銅薄層に対するザンセートの作用

前節の実験結果に鑑み、劈開面上に金属銅が存在する場合、それにザンセートが作用してどんな回折像を与えるかを実験して見る事が望ましい。

この目的の下に、常用の真空蒸発の技術を利用して、3~100Å の厚さの銅層を劈開面上に蒸着した。蒸発の際の真空度は約 10⁻³mmHg であり、銅層の厚さは、蒸発する銅の質量と、蒸発源——試料面間の距離とから推定した。また、蒸着の際の劈開面の温度は常温とした。かかる試料の与える回折像は銅による普通の Debye-Scherrer 環である。

かかる試料を 50mg/l 程度の KEX, NaEX, Kn-BX に浸したものは疎水性良好である。得られた回折像の例を写真 9~11 に示す。これらの写真からわかるように、得られた回折像は一般に、Debye-Scherrer 環及び斑点像から成るものである。KEX の場合と NaEX の場合とでは全く同様な回折像を与え、また銅層の厚さ3~100 Å, K(Na)EX 溶液の pH 3~12 の範囲で、本質的には同様の像を与える。Kn-BX の場合も事情はK(Na)EX の場合とほとんど同様であるが、ただこの場合は、銅層の厚さが 10Å 程度以上であると斑点像は得られず、環が

第 1 図

CuEX および Cu n-BX の Debye-Scherrer 環。

最下段は Hanawalt 等¹⁸⁾による KEX の環

得られるのみであつた。

回折像の解析の結果、これらの像は §3 におけるもの(写真3~6)と全く同一であることがわかる。すなわち、その回折環は前のものと全く一致し、したがって §5 の結果を参照すれば、銅ザンセート(CuEX, Cu n-BX)の環であることが知られる。また、その斑点像の long spacing も side spacing も(次節に述べる)前のものと全く一致し、したがってこの斑点像を与える物質は、§3 におけるそれと同一のものであると思われる。この物質は、§5 を参照すれば銅ザンセート以外のものではない。

かくして、§3 において得られた2種類の回折像は共に銅ザンセートによるものであることが結論されるわけである。この中、Debye-Scherrer 環は銅ザンセート結晶の任意の配列によるものであるが、その結晶は種々なる結晶面を劈開面に平行にせんとする若干の傾向を有し、§3 で述べたような不完全な環を与えることもある。またこの際、特に一つの結晶面が劈開面に平行になる傾向が強く、このために起る繊維的構造が §3 における斑点像を与えると考えられるのである。既述の如く、今の実験において銅層が厚い場合、K(Na)EX では環と斑点像とが得られたが、K n-BX では環のみが得られ斑点像は得られなかつた。この差異は、K(Na)EX と Cu, K n-BX と Cu の反応速度の差、及び CuEX, Cu n-BX の結晶の生長速度の差に基づくと思われるが、詳細はなお不明である。

斑点像が銅ザンセートによるという本節の見解をさらに確かめるためには、銅ザンセートの単結晶についてX線構造解析を行い、斑点像がそれにより説明出来るかどうかを調べればよいわけであるが、銅ザンセートの単結晶を作成することは成功しなかつたのである。Gaudin と Schuhmann²¹⁾によれば、Cu n-BX の小さな単結晶はピリジン溶液から作り得たということであるが、今の場合にはそれも成功しなかつた。

^{11,13)}萩原は軽微に酸化された方鉛鉱に対する KEX, K n-BX 等の作用を電子回折的に研究し、その際今の場合と同じような斑点像を得た。そして、鉛ザンセート Pb(EX)₂, Pb(n-BX)₂ の単結晶のX線構造解析を行つた上で、それは鉛ザンセートによるものであるとした。今の場合の斑点像が銅ザンセートによるという見解は、この萩原の結論と矛盾しないものである。

§7. 銅ザンセートによる斑点像の解析

以上で今の場合の斑点像が銅ザンセートによることがわかつたから、この像の解析を試みよう。

まず、中心線上の斑点間の距離から算定されるこの方向の繰返し構造の周期(long spacing)は、CuEX では

12.3Å, Cu n-BX では 17.2 Å である。すなわち、後者の方が前者よりも大であるが、これは、この long spacing が用いたザンセートの中のアルキル基の長さに関係したものであることを想像せしめる。つまり、得られた斑点像を支える銅ザンセートの配列においては、その個々の分子(或いはそのアルキル基)が劈開面に対して直立していると思われるのであるが、このことは後でも述べるようにほとんど確かである。

また、^{11,13)}萩原はザンセート基の最も確からしい形と大きさを、それを構成するものの原子間距離、原子価角、原子或いはイオン半径に関する既知のデータ²²⁾を利用して推定したが、その結果を考慮すると、CuEX 及び Cu n-BX の分子の長さはそれぞれ 8.5Å, 11Å 程度であると思われる。上記の long spacing (12.3Å, 17.2Å) はそれぞれこれらの数値の2倍に近いので、今の場合の銅ザンセートの配列においては、個々の分子が累積Y膜(built-up Y film)、或いはそれに近いように配列しているものと想像される(第2図参照)。

かく考えると、Cu n-BX 及び CuEX の long spacing の差、すなわち 17.2-12.3=4.9Å は容易に説明出来る。すなわち、両者の分子の長さの差は各々のアルキル基の長さの差に等しいと思われるから、それらの中の炭素の数を考慮して、それは 2.54Å²³⁾となる。かかる分子がY膜的に積み重なれば、Cu n-BX 及び CuEX の long spacing の差は 2×2.54=5.08Å になる筈である。これは上記の数値と実験誤差の範囲内で一致するのである。

これらの斑点像の試料面に垂直な方向の鮮鋭度から、この方向の結晶周期の累積の大体の数を推測出来るが、この数は多くの場合、少なくとも3以上と思われる。

次に、横方向(試料面に平行)の配列について考えよ

第2表 斑点像を与える CuEX 及び Cu n-BX の side spacing

Cu EX 観 測 (Å)	Cu n-B X 観 測 (Å)	計 算 (Å)
5.9	5.85	5.85
3.9	3.99	3.99
3.35	3.32	3.30
2.86	2.90	2.93
2.35	2.32	2.36
—	1.99	2.00
1.94	1.94	1.95
—	—	1.89
1.74	1.63	1.65

第2図 累積Y膜の模式的な図。黒い丸は極性基を示す。

第 3 図

斑点像を与える CuEX
および Cu n-BX にお
ける散乱中心の横方向
の最も確からしい配列

う。斑点列は中心線のみならず、それに平行な線上にも現われているが、その現われ方は一般に Cu n-BX の場合の方が CuEX の場合よりも、はつきりしている。これは、アルキル基が長い方が分子間の側方向の相互作用が強く、この方向によく配列することを示すが、かかる事情はすでによく知られていることである。

斑点列と中心線との間の距離から算定される横方向の面間隔 (side spacing) を第 2 表の第 1 列, 第 2 列に示し, かかる面間隔を最も良く説明するような, 散乱中心の横方向の配列を第 3 図に示した。また, 第 3 図の配列から期待される side spacing を第 2 表の第 3 列に示した。第 1 列, 第 2 列との一致はかなり良い。第 2 表からわかるように, CuEX 及び Cu n-BX の side spacing はほとんど同一であるが, これは両者が isomorphous な構造を有し, かつ, いまの場合それらの分子が表面に対して直立するという見解を支持するものである。

第 3 図の配列を仮定すると, 1 分子当りの試料面に平行な断面積は $23.4 \text{ \AA}^2$ となる。一方, 固体パラフィンのアルキル基の断面積は $18.5 \text{ \AA}^2$ ⁽²³⁾ であり, 小さな end group を有する長鎖分子の単分子膜を水面上に作つた場合, 最も密に詰めた時の断面積は $20.5 \text{ \AA}^2$ ⁽²⁴⁾ である。また, Germer と Storks ⁽²⁵⁾ による金属面上に作られたステアリン酸の異積膜の実験, 及び上田と高木による輝安鋳劈開面上に作られたステアリン酸の単分子膜の実験においては, 分子一個の断面積はそれぞれ $20.5 \text{ \AA}^2$, $18.2 \text{ \AA}^2$ ⁽²⁶⁾ であると思われる。いまの場合の値 $23.4 \text{ \AA}^2$ をこれらの値と直接比較することは, end group が異なるので出来ないが, この値は大体においてもつともらしいと思われる。

それでいまの場合の斑点像を与える銅ザンセートの配列において, その分子は劈開面に対して直立して累積 Y 膜に近いように積み重なり, 横方向には第 3 図の如く並ぶということになる。このような patch が多数生ずるが, 各々の patch は劈開面の法線に関して繊維構造的に配列されるのである。

§8. 補足的実験Ⅲ 研磨せる白金板上に蒸着された銅薄層に対するザンセートの作用

次に, 上記の如き銅ザンセートの繊維構造が閃亜鉛鋳劈開面の特性によつて生ずるのであるかどうか問題と

なる。

そこで, 約 5mm 角の白金板を細かいエメリー紙, 羅紗の研磨器で研磨し, さらに手を用いて根気よく羚羊の皮で研磨し, 表面をベンゾール及びアセトンでよく洗い, その上に §6 におけると同様に銅の薄層を蒸着した。これに対して K(Na)EX, K n-BX 水溶液を作用せしめた試料の回折像を写真 12~14 に示す。

この場合の回折像が銅ザンセートによることは予想出来る。解析の結果, やはり §3 及び §6 におけると本質的には同一な二種類の回折像が得られることがわかる。(K n-BX の場合, 銅層が厚いと斑点像は得られず, 環のみが得られたことは §6 の場合と同様である。)。ただこの場合の斑点像は §3 及び §6 の場合に比しかなり弧状になつてゐるが, これは恐らく研磨せる白金表面が劈開面に比して平滑でなく, かなりの凸凹を有していることに基づくのであろう。

それ故, 問題にしている銅ザンセートの繊維構造は必ずしも閃亜鉛鋳劈開面の特性によつて誘起されるものではなく, 表面が相当に平滑であれば他の物質によつても誘起され得るといえる。ただし, 同様の実験を研磨白金板の代りに雲母劈開面を用いて行つた場合には, 蒸着銅層が液中に入れる時に剝がれてしまい, 同様な結果が得られなかつたことを附記する。

§9. 補足的実験Ⅳ ギザントゲンに関する実験

硫酸銅により活性化された閃亜鉛鋳上には銅が Cu^{++} の状態にあると想像されるが故に, それはザンセートの作用を受けて (1), (2) 式によりギザントゲン (EX)₂, (n-BX)₂ をも生ずる筈である。しかし, いままでのところではギザントゲンによると思われる回折像は得られていない。ギザントゲンが一般に捕収力を有すると信じられているにもかかわらず, その回折像が得られないのは ⁽¹⁵⁾ ⁽²⁷⁾ それが生じても表面に附着しないか, 或いは Gaudin 等がいうように, それが或る problematical な仕方で再び還元されるためと思われる。この点を明らかにするために, エチル・ギザントゲンを製し, それについて若干の実験を行つて見た。

(EX)₂ を製するには, KEX を沃度溶液により

なる反応に従つて酸化した。このものは水にほとんど溶けないので, エーテルまたはベンゾール溶液とし, その溶液またはその数滴を蒸留水に加えて振つたものにつき以下の実験を行つた。

(1) エチル・ギザントゲンによる電子回折像

(EX)₂ のエーテル又はベンゾール溶液の一二滴を研磨された白金板上に落すと, (EX)₂ は乾燥後板上に白濁となつて残る。この回折像は写真 15 の如くであり,

第3表 (EX)₂による
Debye-Scherrer環

面間隔 (Å)	強度
4.4	m
3.9*	m
3.2	s
2.8	w
2.43	m
2.15	m
1.93	w
1.60	w
1.48	w
1.30	w
1.26*	m
1.19	w

* を附せる面間隔に相当する環は中心線上で短い弧をなす。

その回折環の解析は第3表の如くである。

これらの環は $\{3, \bar{5}, \bar{6}, 8\}$ で得られた環とは全く別種のものであることが知られる。それ故に考えている系において(EX)₂が生成されるのは事実であろうが、このものはそれ自体としては試料表面に附着しないのであると思われる。

(2) 銅板に対するエチル・ヂザントゲンの作用

次に(EX)₂のエーテルまたはベンゾール溶液を懸濁せしめた水に銅板を約 30min 浸した。このものの表面は黄変し、CuEXが生じたことを予想せしめる。このものの与える Debye-Scherrer環(写真16)は $\{3, \bar{5}, \bar{6}, 8\}$ におけるそれと全く同一のものであると解析され、(EX)₂は銅に作用して CuEXを生ぜしめることがわかった。金属銅が直接ヂザントゲンとこのように結合することは一応考え得ることであろう。

(3) 硫酸銅により活性化された劈開面に対するエチル・ヂザントゲンの作用

硫酸銅により処理された劈開面に(EX)₂を作用せしめた場合の回折像の一例は写真17である。これは明らかに $\{3\}$ におけるもの(写真3~6)と本質的に同一のものである。なお、研磨白金板上に蒸着された銅薄層に(EX)₂を作用させた場合、 $\{8\}$ における回折像(写真12, 13)と同様なものが得られたことを附記する。

以上のことから、 $\{3\}$ における銅ゼンセート(有配列及び無配列)はゼンセートのCu⁺⁺に対する作用によって生ずるのみならず、また、一旦生じたヂザントゲンのCu⁺⁺に対する作用によっても生ずるという結論に達したわけである。ヂザントゲンがCu⁺⁺に作用して銅ゼンセートになる反応は、反応式からいうとやや考え難い反応であるが、実験の結果に誤りは無いように思われる。

§10. 考察及び結論

本実験における劈開面処理の条件は、大体において実際の浮選の条件に近いと思われるので、実際の浮選の際の鋅粒の表面状態は、本実験の結果によつて一応あらわされていると見ることが出来る。

さて、いままで述べて来たところから明かなように硫酸銅により活性化された閃亜鉛鋅劈開面にゼンセートが作用して生ぜしめる生成物は、電子回折的には銅ゼンセートのみであつた。かかる系においては、少なくとも一時的にヂザントゲンが生ずると思われるが、それはそれ自体としては表面に附着せず、結局銅ゼンセートにな

つてしまうこともわかつて来た。

かくして生じた銅ゼンセートには、無配列的なもの(Debye-Scherrer環を与える)と、繊維的配列を有するもの(斑点像を与える)とがある。後者は劈開面が平滑であるために誘起されるものと思われ、必ずしも閃亜鉛鋅の特性によるものでなく、表面が十分に平滑であれば他の固体表面上にも生ずると思われる($\{8\}$ 参照)。この2種の回折像は常に相伴つて現われ、条件を選ぶことによつて一方のみを得ることは成功しなかつた。劈開面の表面力の及ぶ範囲内で生じたものが斑点像を与え、Cu⁺⁺が表面から離れて表面力の及ばない所でゼンセートと結合し、それが再び表面に戻つて来たものが回折環を与えるのではないかと考えられるが、この点についてはまだ明らかでない。

繊維構造の結晶学的解釈は本実験では完全には行い得ないが、この構造において銅ゼンセート分子が表面に対して大体直立し、しかも累積Y膜的に積み重なっていることは想像出来る($\{7\}$ 参照)。

このように表面に銅ゼンセート(無配列及び有配列)を生じた劈開面は疎水性良好であるが、疎水性を与えるのは無配列のものであるか、有配列のものであるかが問題になる。 $\{5\}$ で述べたように、銅板をゼンセート溶液に浸すと、表面に無配列のものを生ずるが、液がアルカリ性であると、その疎水性は良くなかつた。しかるに、硫酸銅で活性化された劈開面を同様の pH のゼンセート溶液に浸したもの(この上には無配列及び有配列のものが生じている)は疎水性が良い。この比較は、疎水性を良好ならしめるものは有配列の銅ゼンセートであることを示す。このことはまた、有配列のものにおいてはアルキル基が表面に直立していることから想像出来る。勿論、偶数層の分子がY膜的に重なれば、極性基が外側に向くので、疎水性は悪いわけであるが、かかるものが空氣に触れんとするとき、1層の分子が取れ、或いは加わつて奇数層となり、アルキル基が外側に出る事は充分考え得るであろう。なお、種々なる系の浮選において、鋅粒表面に多分子的な吸着が行われることは数多くの研究者^{2, 3, 15, 31)}によつて推測されている。

既述の如く、この系において電子回折的に認められたのは銅ゼンセートのみであるので、この限りにおいて本実験の結果は Taggart 等の化学説に有利であるが、この点に関しては次の如き事をも考えねばならない。すなわち、実際にゼンセート分子、或いはゼンセート酸($\{4\}$ 参照)等の吸着が起つていとしても、その吸着膜が極めて薄く、かつ、それらの分子が秩序的な配列を有たなければ、電子回折的にそれを検知出来ないであろうということである。萩原の取扱つた新鮮な方鉛鋅劈開面に対するゼンセートの作用においては、ゼンセート酸の単分

写真 1 閃亜鉛鉍劈開面
電子線 // $[110]$ ZnS (左), // $[001]$ ZnS (右)

写真 2
劈開面— $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
50mg/l 30min.

写真 3
劈開面— $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
50mg/l—KEX, 50mg/l,
pH 7.5

写真 4
劈開面— $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
50mg/l—KEX, 50mg/l,
pH 6.0

写真 5
劈開面— $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
50mg/l—Kn-BX, 50mg/l,
pH 6.4

写真 6
劈開面— $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
0.4mg/l 25hrs,—Kn-BX,
50mg/l, pH 7.2

写真 7
銅板—KEX, 50mg/l,
pH 6.4

写真 8
銅板—Kn-BX
50mg/l, pH 6.4

写真 9

劈開面—銅層 100Å—KEX,
50mg/l, pH 9.8

写真 10

劈開面—銅層 10Å—KEX,
50mg/l, pH 6.4

写真 11

劈開面—銅層 3Å—Kn-BX,
50mg/l pH 6.6

写真 12

研磨白金板—銅層, 10Å—
KEX, 50mg/l, pH 6.6

写真 13

研磨白金板—銅層 10Å—
KEX, 50mg/l, pH 6.4

写真 14

研磨白金板—銅層 10Å—
Kn-BX, 50mg/l, pH 6.6

写真 15

研磨白金板—(EX)₂ のエー
テル溶液数滴

写真 16

銅板—(EX)₂ のエーテル溶
液を懸濁せる水

写真 17

劈開面—CuSO₄·5H₂O,
50mg/l—(EX)₂ のエーテ
ル溶液を懸濁せる水

子膜によると思われる回折像が得られたが、その場合は表面が分子の意味においても平らであり、かつ、劈開面上の吸着中心の配列とザンゲン酸分子の断面積との間の関係が好都合で、その単分子膜を検知する上に電子回折法が有利であつたと思われる。今の場合にはこれらの点が好都合でなく、たとえそのような吸着層が存在していても、それを検知し得なかつたのかも知れないのである。鋅粒に疎水性を与えるには、非常に僅かなものの吸着で充分である事が明らかにされつつある現状であるから、この種の研究に対する電子回折法の能力の限界

は充分認識せねばならないであろう。しかし、いずれにしても今の系において銅ザンセートの生ずる反応が他の現象に比し絶対に優勢であることはいえるであろう。

なお、萩原^{11,15)}の研究した、軽微に酸化された方鉛鋅劈開面に対するザンセートの作用の場合は、その反応はザンセート溶液の pH によつて種々変化した、今の場合には、pH の広い範囲に亘つて同様な反応が行われた。この差異は、閃亜鉛鋅が方鉛鋅（或いはその酸化によつて生ずる硫酸鉛）より化学的に安定で、酸化還元等の化学的变化を受け難いことに基づくものと思われる。

附 言

本報で述べた実験は、すべて新鮮な劈開面から出発して行つたが、劈開面が酸化されて表面に僅かに ZnO がある場合には、 ZnO はゼンセート溶液によつて容易に溶け去つてしまい、結局本報におけると同様な結果を与えた。

ゼンセート以外の陰イオン捕収剤（エロフロート、ヂオ・カーバメイト等）を用いた実験においても、ゼンセートの場合と大体 parallel な結果が得られたが、その詳細に関しては別の機会に報告し度い。

最後に、本研究に対し種々な援助や論議を賜つた当研究所の萩原仁嘱託（小林理学研究所研究員）に深甚なる感謝を捧げる。また、公表を許可された浅田寛二所長、公表に当つて種々御助言を賜つた瀬戸英太郎氏、原稿を通読して下さり種々御注意を賜つた加納荘介氏、鞍馬寿雄部長、川村勉部長、木内健氏に厚くお礼申し上げ度い。

文 献

- 1) O.C. Ralston, C.R. King, and F.X. Tartaron : Trans. AIME. **87** (1930) 389.
- 2) O.C. Ralston, and W.C. Hunter : Trans. AIME. **87** (1930) 401.
- 3) E. Berl, and B. Schmitt : Kolloid Z. **65** (1933) 264.
- 4) S.F. Ravitz, and W.A. Wall : J. Phys. Chem. **38** (1934) 13.
- 5) E.E. Wark, and I.W. Wark : J. Phys. Chem. **40** (1936) 799.
- 6) J. Rogers, and K.L. Sutherland : Trans. AIME. **169** (1946) 317.
- 7) A.M. Gaudin, and S.C. Sun : Trans. AIME. **169** (1946) 347.
- 8) S.R.B. Cooke : "Flotation" in "Advances in Colloid Science, Vol. III", Interscience Publishers, Inc., New York, 1950.
- 9) A.M. Gaudin, H.R. Spedden, and M.P. Corriveau : Trans. AIME., Mining Eng. **3** (1951) 780.
- 10) H. Hagihara : J. Phys. Colloid Chem. **56** (1952) 610.
- 11) H. Hagihara : ibid. **56** (1952) 616.
- 12) 萩原仁 : 小林理学研究所報告 **1** (1951) 127 ; 同上 **1** (1951) 131.
- 13) 萩原仁 : 同上 **2** (1952) 103.
- 14) 佐藤亮一郎 : 太平鉱業研究所所報 No. 1200 (1950).
- 15) A.F. Taggart : "Handbook of Mineral Dressing," John Wiley and Sons Inc., New York, 1948.
- 16) M.A. Cook, and J.C. Nixon : J. Phys. Colloid Chem. **54** (1950) 445.
- 17) M.E. Wadsworth, R.G. Conrady, and M.A. Cook : ibid **55** (1951) 1219.
- 18) J.D. Hanawalt, H.W. Rinn, and L.K. Frevel : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **10** (1938) 457.
- 19) L. Brück : Ann. d. Phys. **26** (1936) 233.
- 20) S. Shirai : J. Phys. Soc. Jap. **2** (1947) 81.
- 21) A.M. Gaudin, and R. Schuhmann : J. Phys. Chem. **40** (1936) 257.
- 22) L. Pauling : "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1940.
- 23) A. Müller : Proc. Roy. Soc., **A120** (1928) 455.
- 24) N.K. Adam : "The Physics and Chemistry of Surfaces", 3rd Ed., Oxford University Press, 1941.
- 25) L.H. Germer, and K.H. Storks : J. Chem. Phys. **6** (1938) 280.
- 26) 上田良二, 高木佐知夫 : 科学 **12** (1942) 217.
- 27) A.M. Gaudin, F. Dewey, W.E. Duncan, R.A. Johnson, and O.F. Tangel, Jr. : Trans. AIME **112** (1935) 319.
- 28) N.A. Held, and K.N. Samochwalov : Kolloid Z. **72** (1935) 13.
- 29) A.F. Taggart, and N. Arbiter : AIME. Tech. Pub. No. 1585 (1943).
- 30) J. Rogers, K.L. Sutherland, E.E. Wark, and I.W. Wark : Trans. AIME. **169** (1946) 287.
- 31) E.C. Plante : AIME. Tech. Pub. No. 2136 (1947).
- 32) A.M. Gaudin, and F.W. Bloecher, Jr. : Trans. AIME., Mining Eng. **187** (1950) 499.
- 33) G.L. Simard, J. Chupak, and D.J. Salley : ibid. **187** (1950) 359.
- 34) A.F. Taggart, G.R.M. del Giudice, and O.A. Zichl : Trans. AIME, **112** (1934) 348.
- 35) A.F. Taggart, and M.D. Hassialis : ibid. **169** (1946) 259.
- 36) A.F. Taggart, and N. Arbiter : ibid. **169** (1946) 266.
- 37) A.M. Gaudin, and G.S. Preller : ibid. **169** (1946) 248.
- 38) J.H. Schulman, and T.D. Smith : Kolloid Z. **126** (1952) 20; "Recent Developments in Mineral Dressing", The Institution of Mining and Metallurgy, London, 1953, p. 393.