硫化鉱物に対する重金属塩の作用に関する電子回折的研究

——閃亜鉛鉱の浮游選鉱の基礎的研究(2)*——

正会員 佐藤 亮 一 郎**

Electron Diffraction Investigation of the Actions of Aqueous Heavy Metal Salts on Sulphide Minerals

(Basic Study on Flotation of Sphalerite, 2nd Report)

Ryoitiro SATO

In order to throw light upon the mechanism of activation of sphalerite in flotation, electron diffraction investigations of the actions of a variety of aqueous heavy metal salts on sphalerite and galena cleavage faces were carried out. The obtained results were compared with the simple prevailing theory, which is based on solubility relation between metal sulphides and on metathetical reaction between mineral and solution. It was shown that the simple theory is not always tenable. In addition, the action of KEX on the sphalerite and galena cleavage faces pre-conditioned by heavy metal salts was also studied.

1. 序 言

前報¹⁾において、硫酸銅による活性化の結果、閃亜鉛鉱上に生ずる物質を電子回折的に定めることは出来なかつた事を述べた。それで、他の重金属塩水溶液の閃亜鉛鉱、方鉛鉱等に対する作用を電子回折的にしらべることが、硫化鉱物の活性化の機構を知る上に望ましい。

重金属塩による閃亜鉛鉱の活性化に関しては従来多数の研究があり、閃亜鉛鉱の亜鉛イオンと溶液中の重金属イオンとが交換されるというのが一般的な結論である。またこの現象を支配するのは金属硫化物の溶解度であつて、ZnSよりも難溶の硫化物をつくる金属の塩は閃亜鉛鉱に対して上述の交換反応を与え、これを活性化するとされている。各種金属硫化物の溶解度についてはすでに研究があり、溶解度の順序はSchürmannの系列として知られている：

Pd, Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, Sb, Sn, Pb, Zn, Ni,
Co, Fe, As, Tl, Mn.

この系列で、前にある金属の硫化物は、より後にある金属の硫化物より溶解度が小さい。

本報においては、重金属塩によりあらかじめ処理された劈開面に対する捕収剤の作用に関しても附随的に述べるが、この際に捕収剤として用いたのは前報¹⁾の結果を参照し、KEXのみとした。実験法等は前報同様であるから繰返さない。

2. 実験 I, 閃亜鉛鉱劈開面に対する硝酸鉛水溶液の作用

閃亜鉛鉱劈開面を濃度 50mg/l~1g/l, pH2.0~6.0 の硝酸鉛に30分間浸したものは、劈開面による像を除けば面間隔 2.0Å 及び 1.3Å に相当する極めてぼけたハローを与えるのみである。溶液を沸騰せしめ1時間保つても結果は同様であり、やはり基底結晶の劈開面像が認められる。したがつて鉛イオンの場合は銅イオンの場合^{1,15)}よりも表面反応が進行し難いと思われる。Cookeも濃い硝酸鉛を用いて約100°Cで50日間閃亜鉛鉱を処理し、何か被覆が生じた事は認めているが、その量が少ないため、X線的には生成物を決定し得ないといっている。

pHが5.0以上であると、時として環上に細かい斑点を有するような回折像が得られた(写真1)。Hanawalt等のデータ¹⁶⁾を参照すると、このものは塩基性炭酸鉛(2PbCO₃·Pb(OH)₂)の結晶によると思われる。研磨せる銅板を同様な溶液に浸しても同一の回折像が得られるので、このものは蒸溜水中の炭酸ガスのために硝酸鉛溶液から沈殿したものに過ぎないと思われる。

KEX の作用 以上の如く硝酸鉛により処理された劈開面を、次に KEX 水溶液に浸しても疎水性は良くななかつた。その回折像も劈開面像そのものであつた。それで、この程度の処理では劈開面はほとんど活性化されないと思われる。塩基性炭酸鉛の沈殿を表面にもつていような試料は、KEX 溶液によつてこの沈殿をすつかり失つてしまうので、この沈殿は浮選現象に対して何等

* 昭和29年5月22日受理

** 三菱金属工業研究所

本質的なものではないと思われる。

Wark⁶⁾等の実験によれば、10mg/l の硝酸鉛溶液でも閃亜鉛鉱を良く活性化するが、本実験との矛盾は今のところ説明出来ない。

3. 実験Ⅱ，閃亜鉛鉱劈開面に対する硝酸カドミウム水溶液の作用

50mg/l の硝酸カドミウムに30分間浸したものはほとんど劈開面像そのままの像を与え、ハローすら認め難い。この濃度で1時間沸騰したものは、面間隔 $2.1\text{\AA}$ 及び $1.2\text{\AA}$ に相当する2本のぼけたハローを与え、基底結晶の劈開面像は認められない。

KEX の作用 以上の如く処理されたものは、KEX により良好な疎水性を得ないようである。したがってカドミウム塩による活性化は、この程度の条件では不完全と思われるが、Wark⁶⁾等によれば、硝酸カドミウムは閃亜鉛鉱を良く活性化させる結果になっている。

4. 実験Ⅲ，閃亜鉛鉱劈開面に対する硝酸銀及び硫酸銀水溶液の作用

この系に関する研究結果はすでに詳細に報告したから¹⁷⁾ここでは繰返しを避け、要項のみを記す。

硝酸銀または硫酸銀水溶液で処理された閃亜鉛鉱劈開面上に生ずるものは電子回折的に次の3種である：(1) Ag_2S (acanthite)。これは Zn と Ag との交換によって生じたものである。この交換反応は意外に速やかに進行し Ag_2S はよく発達せる結晶をなし、かつその結晶は基底結晶に対して極めて明瞭な epitaxial な方位配列を有する。(2) 金属銀。これは或いは銀塩の分解によるものかもしれない。このものの回折像はデバイ・シェラー環であるが、時としては銀結晶の或る面が基底に平行になる傾向を示すこともある。(3) Ag_2CO_3 。これは溶液中の炭酸ガスのために生ずるものと思われる。この結晶もその或る面が基底に平行になる傾向を有する。以上が文献¹⁷⁾の主要である。写真の一例を掲げて置く(写真2)。

KEX の作用 以上のとき試料は疎水性が悪いがこれを次に KEX 水溶液に浸すと疎水性が良くなる。したがって銀塩が閃亜鉛鉱を活性化することは確かである。KEX に浸された試料の回折像においては Ag_2CO_3 による像が失われ、 Ag_2S 及び金属銀の像のみが得られた。 Ag_2CO_3 は KEX 溶液によって溶け去るのであろう。

銀塩により処理された劈開面は KEX によって始めて疎水性になるのであるから、KEX がこの試料の表面に或る変化を与えたことは確かである。しかるに、上記の如く、KEX に浸される前と後との回折像はそれ程違わない。これは、KEX が Ag_2S (或は Ag) と反応し難く、したがって表面の疎水性膜が極めて薄く、又試料表面が

生成物のために粗くなっているために、疎水性膜の構造を電子回折的に知り得ない場合なのであると想像される。

5. 実験Ⅳ，方鉛鉱劈開面に対する硝酸銀及び硫酸銀水溶液の作用

方鉛鉱劈開面を硝酸銀或いは硫酸銀水溶液に浸した試料の回折像は、予想に反して、閃亜鉛鉱の場合と大いに異なる。ただし銀のデバイ・シェラー環が得られることが多い事は閃亜鉛鉱の場合と共通である。銀塩水溶液が方鉛鉱上に金属銀を析出せしめる事についてはすでに報告^{18,19)}されている。その他の点については実験の再現性が非常に悪く、得られる回折像は区々である。得られた回折像の中代表的なものを写真3に示す。

写真3(a)(b)に見られる縦に伸びた回折点について著しいことは、それらの劈開面に平行な方向の周期が、方鉛鉱の(001)面により生ずべき斑点のその周期の半分になっていることである。したがってこの像は、方鉛鉱劈開面上において、その構成イオンに、適当にとびとびに吸着された何物かによるものと想像される。この像を与えるものは不安定であつて、数日後写真を撮り直して見ると、写真4の像を与える。写真4の像を与えるものは、基底に対して或る方位配列をもつ傾向を有し、かつ三次元的に発達した結晶であるが、如何なる物質であるかは判定し得なかつた。

KEX の作用 上記のごとく処理された方鉛鉱劈開面は KEX 水溶液によつて疎水性となり、その回折像には前報に詳しく述べたような多分子的累積構造による斑点列があらわれる(写真5)。その long spacing は $12.3\text{\AA}$ であり、前報の CuEX のそれに一致するが、今の場合の斑点列はザンセートの銀塩と考えるべきであろう。そして、写真5に見られるように金属銀のデバイ・シェラー環は KEX による処理によつて失われないので、このザンセートの銀塩はザンセートと劈開面に生じた不安定な銀化合物との間の反応によつて生じたものと考えられる。

6. 実験Ⅴ，閃亜鉛鉱及び方鉛鉱劈開面に対する塩化第二水銀水溶液の作用

この系に関する研究結果は別に詳細に報告する予定であるので、ここでは要項のみを記す。

濃度 50mg/l ~ 1g/l の塩化第二水銀(昇汞)に浸された閃亜鉛鉱或いは方鉛鉱劈開面上には、両者に共通な生成物結晶が似通つた epitaxial な方位配列において形成される(写真6,7)。このものは $a=17.7\text{\AA}$, $c=9.07\text{\AA}$ なる正方晶系の結晶であることが解析により知られる。このものは閃亜鉛鉱と方鉛鉱の双方に対し共通に生ずるの

写真 1
閃亜鉛鉱劈開面——
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 1g/l, pH5.6.

写真 2(a) 写真 2(b)
閃亜鉛鉱劈開面—— AgNO_3 , 50mg/l, pH6.0.
電子線 $//[001]_{\text{ZnS}}$ (a), $//[110]_{\text{ZnS}}$ (b).

写真 3(a) 写真 3(b)
方鉛鉱劈開面—— AgNO_3 , 50mg/l.
電子線 $//\langle 100 \rangle_{\text{PbS}}$ (a), $//\langle 110 \rangle_{\text{PbS}}$.

写真 4
方鉛鉱劈開面—— AgNO_3 , 50mg/l
——デシケーター, 2日間, 電子線
 $//\langle 100 \rangle_{\text{PbS}}$.

写真 5
方鉛鉱劈開面—— Ag_2SO_4 , 50mg/l
——KEX, 50mg/l, pH6.5.

写真 6(a) 写真 6(b)
閃亜鉛鉱劈開面—— HgCl_2 , 1g/l.
電子線 $//[001]_{\text{ZnS}}$ (a), $[110]_{\text{ZnS}}$ (b).

であるから、その中には Hg, S 及び Cl の全部、或いは二つが含まれていると考えられるが、得られた回折像は第一及び第二水銀の硫化物或いは塩化物の構造の既知なるもののいずれによつても説明出来ない。一方 Pagenstecher²⁰⁾ は硫化亜鉛を塩化第二水銀と共に沸騰せしめると mercuric sulphochloride ($\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$) が得られるといっている。又、上記の正方晶系の結晶の格子常数は可成大きくその組成はあまり簡単でないと思われるので、このものは一応 sulphochloride であるとすべきであろう。しかし mercuric sulphochloride には他の組成のもの（例えば $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ 等）も存在することが報告されているので、今の実験で得られた生成物の組成について結論を下すことは出来ない。なお、Cooke はかなり濃い塩化第二水銀液中で閃亜鉛鉱を50日間熱すると表面に被覆を生ずるが、このものをX線的に判定することは出来ないとして述べている。したがって彼の得た被覆が本実験で得られたものと同一であるかどうかは分らない。

いずれにしても、金属硫化物の溶解度の関係だけからすれば、本実験において HgS が生ずることが期待されるにもかかわらず、第二水銀塩の中最も普通なものである塩化第二水銀は、本実験の条件においては、閃亜鉛鉱及び方鉛鉱劈開面上に HgS を生じせしめないことは確かになつたわけである。

KEX の作用 上記の試料は疎水性でないが、それを更に KEX 溶液に浸すと疎水性になる。しかし、この KEX に浸された試料は、それに浸されない前の試料と差のない回折像を与える。この場合も 4. 実験Ⅲの場合と同じように、KEX 溶液によつて得た疎水性膜の構造を電子回折的に知り得ないのであると思われる。

7. 実験Ⅵ, 閃亜鉛鉱劈開面に対する硫酸第二水銀水溶液の作用

硫酸第二水銀としては、水銀の1部と濃硫酸の1/2部とを完全に乾くまで熱して得られる白色結晶を用いた。こ

のものを水に入れると黄色の塩基性塩 ($\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$) が生ずるので、稀硫酸を加えて透明な溶液として ($\text{pH} < 1$) 実験に用いた。

閃亜鉛鉱劈開面を上記のごとき 50 mg/l ~ 1g/l の硫酸第二水銀酸性溶液で処理したものは、面間隔 $2.4\text{\AA}$ 及び $1.2\text{\AA}$ に相当する2本のぼけたハローを与え、時としてその他に面間隔 $3.4\text{\AA}$ に相当する環を与えた。後者は cinnabar (HgS) の (101) 反射であるかもしれないが、より明瞭な像が得られないので詳しいことは分らない。液の温度を上げて 100°C に1時間保つても以上の事情は変らなかった。

KEX の作用 上記のごとき試料を更に KEX 水溶液に浸したものはやはり2本のぼけたハローを与えるが、それに相当する面間隔は $2.5\text{\AA}$ 及び $1.4\text{\AA}$ であつて、前の場合と異つている。そしてこの試料の疎水性はあまり良くない。かくして、劈開面の表面状態が硫酸水銀溶液のために何等かの変化を受け、また KEX 溶液により更に変化を受けることは確かであるが、これらの点に関してあまり積極的な発言はなし得ない。また、この場合活性化が起つていることも疑わしい。

8. 実験Ⅶ, 方鉛鉱劈開面に対する硫酸第二水銀水溶液の作用

この系に関する研究結果はすでに詳細に報告したからここでは要項のみを記す。

硫酸第二水銀酸性水溶液に浸された方鉛鉱劈開面上に生成するものは電子回折的に次のこときものである：(1) metacinnabarite (立方 HgS)。この結晶の一部は基底結晶に対して任意に配列され、一部は epitaxial な方位配列を示す。(2) 辰砂 (六方 HgS)。この結晶は基底結晶に対して著しい epitaxial な方位配列を示す。回折像の例を写真8として掲げて置く。かくしてこの系における生成物は、単純な metathesis の考えから予想される HgS のみであることがわかる。

KEX の作用 上記のごとき試料を更に KEX 水溶液に浸したものは、浸さない前のものとほとんど同一の回折像を与える。KEX 溶液は恐らく試料表面に疎水性膜を生ぜしめるのではあろうが、その膜の構造は電子回折的に知り得ないようなものであると思われる。この事情は 4. 実験Ⅲ, 6. 実験Ⅴ の場合と似かよつている。

写真 7(a)

写真 7(b)

方鉛鉱劈開面—— HgCl_2 , 1g/l.

電子線 $\parallel \langle 100 \rangle_{\text{PbS}}$ (a), $\parallel \langle 110 \rangle_{\text{PbS}}$ (b).

写真 8(a)

写真 8(b)

方鉛鉱劈開面—— HgSO_4 , 50mg/l.

電子線 $\parallel \langle 100 \rangle_{\text{PbS}}$ (a), $\parallel \langle 110 \rangle_{\text{PbS}}$ (b).

9. 総括及び結論

以上述べ来つた実験結果を一括表示すれば第1表のごとくである。

本研究の結論としては次の事が云える。

1. この種の活性化を支配するものを、Schürmann の系列で与えられる金属硫化物の順位であるとする考えは、大体において正しいと思われるが、常に正しいとは言えない(実験Ⅶ)。しかしこの研究では活性化を起させる強さの度合を論ずることは出来ない。

2. Schürmann の系列において Zn より上位にある金属の塩が閃亜鉛鉱面上にその金属の硫化物を生ぜしめるということは、或る場合には確かに起る(実験Ⅲ)が、或る場合には起らない(実験Ⅴ)。またこの事が起る場合でも、その金属硫化物のみが生成物ではない(実験Ⅲ)。方鉛鉱においても、かかる金属硫化物の生成は或る場合には起る(実験Ⅶ)が、或る場合には起らない(実験Ⅳ, Ⅴ)。

3. 金属塩中の陰イオンの相違による結果の相違に就ては従来あまり注意されていないようである。陰イオンが違つても同一生成物が得られる場合もある(実験Ⅲ, Ⅳ)が、また生成物が異なる場合もある(実験ⅤとⅦ)。

4. Zn と Pb は Schürmann の系列において隣り合つていたので、溶解度の考えによれば、この系列の相当上位にある金属の塩の水溶液により同様の作用を受けるものと予想される。実際には、この予想が実現される場

第1表 実験結果を総括せる表

実験	鉱 物		閃 亜 鉛 鉱			実験	方 鉛 鉱	
	金属塩		劈開面— 金属塩水溶液	左の試料— KEX 水溶液	活性化		劈開面— 金属塩水溶液	左の試料— KEX 水溶液
第1報 ¹⁾	Cu ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻	ハロ—	CuEX (累積膜像及び D.S. 環)	+			—
I	Pb ⁺⁺	NO ₃ ⁻	ハロ—	ハロ—	?			—
II	Cd ⁺⁺	NO ₃ ⁻	ハロ—	ハロ—	?			—
III ¹⁷⁾	Ag ⁺	NO ₃ ⁻ or SO ₄ ⁻⁻	Ag ₂ S + Ag + Ag ₂ CO ₃	Ag ₂ S + Ag	+	IV	不安定な生成物 + Ag	累積膜 + Ag
V	Hg ⁺⁺	Cl ⁻	sulphochloride	sulphochloride	+	V	sulphochloride	sulphochloride
VI		SO ₄ ⁻⁻	ハロ—	ハロ—	?	VI ²⁴⁾	HgS	HgS

合もある(実験V)が、実現されない場合もある(実験IIIとIV, VIとVII)。

5. 前報において CuEX 分子の累積的な多分子膜は表面を疎水性にすることを示した。ザンセートの金属塩のこのような構造が実現するためには鉱物表面が或る特殊な状態になっていることが必要であるが如くである。すなわち、重金属塩の作用によって表面に生ぜるものがあり大きな結晶として発達せず、恐らく或るactiveな状態にある場合に、それがザンセートと反応して上記の膜を表面に生ぜしめると思われる(前報の場合及び本報の実験IVの場合)。

6. 金属塩水溶液が閃亜鉛鉱及び方鉛鉱劈開面上に3次的によく発達した化合物結晶(その金属の硫化物等)を生ぜしめる場合は、表面がその後 KEX によって疎水性になっても、その疎水性膜の構造を電子回折的に知ることは出来ない(実験III, V, VII)。これは生成物結晶のために表面が分子的意味において粗になっているためと結局生じた疎水性膜が極めて薄いためであると想像される。

最後に、本研究に対し種々な援助や論議を賜った当研究所の萩原仁彌託(小林理学研究所研究員)に深甚なる感謝を捧げる。

文 献

- 1) 佐藤亮一郎：日本鉱業会誌 昭和29年2月号
- 2) O. C. Ralston, C. R. King, and F. X. Tarran : Trans. AIME. **87** (1930) 389.
- 3) O. C. Ralston and W. C. Hunter : Trans. AIME. **87** (1930) 401.
- 4) E. Berl and B. Schmitt : Kolloid Z. **65** (1933) 264.
- 5) S. F. Ravitz and W. A. Wall : J. Phys. Chem. **38** (1934) 13.

6) E. E. Wark and I. W. Wark : J. Phys. Chem. **40** (1936) 799.

7) J. Rogers and K. L. Sutherland : Trans. AIME. **169** (1946) 317.

8) A. M. Gaudin and S. C. Sun : Trans. AIME. **169** (1946) 347.

9) S. R. B. Cooke : "Flotation" in "Advances in Colloid Science, Vol. III", Interscience Publishers, Inc., New York, 1950.

10) A. M. Gaudin, H. R. Spedden, and M. P. Corriveau : Trans. AIME., Mining Eng, **3** (1951) 780.

11) E. Schürmann : Liebig's Ann **249** (1888) 326.

12) O. Weigel : Z. phys. Chem. **58** (1907) 293.

13) I. M. Kolthoff : J. Phys. Chem. **35** (1931) 2711.

14) E. J. Pryor and S. A. Wrobel : Bull. Inst. Min. Met. **60** (1950-51) 201.

15) 佐藤亮一郎：太平鉱業研究所報 No.1200(1950).

16) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, and L. K. Frevel : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **10** (1938) 457.

17) R. Sato : J. Phys. Soc. Japan **8** (1953) 152.

18) W. Skey : Chem. News **33** (1876) 35, cited in J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry" Vol. III (1923) p.469.

19) J. Lemberg : Zeit. deut. geol. Ges. **46** (1894) 793, cited in J. W. Mellor's Book, Vol. VII (1927) p.791.

20) J. S. F. Pagenstecher : Repert. Pharm. **62** (1833) 25, cited in J. W. Mellor's Book, Vol. IV (1923) p.828.

21) J. W. Mellor's Book, Vol. IV (1923) p.961.

22) A. Baroni : Atti accad. Lincei, Classe sci. fis. mat. nat. **29** (1939) 76.

23) J. Lamure : Compt. Rend. **225** (1947) 525.

24) R. Sato : J. Phys. Soc. Japan **8** (1953) 545.