アイソトープを利用する亜鉛末粒度の測定法*

正 会 員 小 川 芳 樹**

正 会 員 松 浦 二 郎***

Determination of Mean Particle Size of Zinc Dust

Yoshiki OGAWA and Nijo MATSUURA

The rates of deposition of silver and cadmium on a metallic foil, and powdered zinc have been investigated and it has been found that the concentration drops of the solution at an initial stage of a reaction depend on the surface area of a zinc foil or the mean particle size of zinc powders. Hence the concentration drops caused by (1) a definite quantity of zinc powder and (2) a known surface area of a zinc foil present the method of determination of the mean particle size of zinc powder. If one uses radioactive tracer metal ions such as Ag^{110} or Cd^{115} , a rapid measurement of mean particle size of zinc powder for zinc refining the electrolytes is possible by some dipping type G.M. counter.

The experimental relationship to calculate the mean particle diameter $\bar{d}$ is expressed by:

$$\bar{d} = (C/C_0 - C) \cdot \alpha C_0^m,$$

where C and C_0 are the molar concentration of a noble metal ion at a given instant and at a start respectively, m the amount of zinc powder used in mol/litre, and α constant which has the value 1.5×10^2 for silver ion and 0.75×10^2 for cadmium ion.

1. 緒 言

湿式亜鉛精錬における浄液過程に用いられる亜鉛末の還元能力は主として亜鉛末の粒度、または亜鉛末の全表面積により支配されることを知り、これを逆用すると亜鉛末粒の平均の大きさを測定することができる。この方法は、放射化学的に亜鉛により還元される金属イオントレーサーを使用し、きわめて短時間に実施できるので現場的に迅速に亜鉛末の粒度の測定が可能である。

2. 基礎実験の方法と使用材料

(1) 第1の方法

実験としてまず粒度測定的基础となる諸現象の測定のため、筆者等は写真1の如き反応容器を使用した。これは、純亜鉛板 (99.99%純度、日本曹達提供) を 5cm^2 面積の円形に切りとつたものに、内部面積 2.5cm^2 、幅 5mm のゴム製パッキングを介して、両端開放のガラス製容器を写真のように、ゴム輪で密着させたものである。この容器中に 5ml の溶液を入れると反応面積対容積比は $1:2$ となる。 25°C の恒温槽中に浸漬して、還元を行わせる金属イオンを含む溶液に同一種の金属イオントレーサーを加えて還元を行わせる。我々はトレーサーとして寿命の比較的永い手持の Ag^{110} 及び Cd^{115} を用

写 真 1

いた。使用量は Ag^{110} (半減期 250 日), Cd^{115} (半減期 44日) の約 $0.3\mu\text{C}$ で、キャリア (担体) として、銀、カドミウムいずれも $0.1, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}\text{M}$ の硝酸銀および硫酸カドミウム溶液を使用した。溶液濃度 $0.1 \sim 10^{-5}\text{M}$ から亜鉛板上に還元析出する銀およびカドミウムの速度を時間的な濃度変化より求める。このため反応容器中よりマイクロ・ピペットにて、 0.05ml をとり水 0.5ml とともに、ステンレス皿に 5cm^2 に拡げて常法の如く乾燥する。乾燥物は、計数効率 10% で約 500cpm を得られる。100 分の1の濃度減少まで迅速に放射能計数により測定ができる。なおこの際の溶

* 昭和30年6月28日受理

** 工博 東京大学教授 冶金学教室

*** 東京大学助教授 数理学部化学教室

(1) N. Matsuura Scientific Report of the College of General Education of University of Tokyo. Vol. 5 No.1 p.13(1955) in Press.

液の攪拌は必ずしも必要ではないことを知ったが、実験中写真1の如き方法で反応中攪拌を行った。

(2) 第2の方法

次に亜鉛末を還元剤として用いる場合は、100mlの硝酸銀および硫酸カドミウムの $10^{-3}M$ 溶液を使用し、この液量に対して、亜鉛末を 10mg~1g の間で使用量を変えて還元を行う。筆者等はキャリア濃度を $10^{-3}M$ とし、 Ag^{110} および Cd^{115} の約 $0.3\mu C$ を用い、測定には液浸型計数管（計数部容積 15ml）を使用し、最初の計数 7,000~3,000cpm を得る。25°Cの恒温槽中で、攪拌しつつ、亜鉛末試料を加え、所定時間毎に反応容器より溶液の 20ml をとり出し、遠心分離により亜鉛末と分離し液浸型計数管で計数測定をする。グラスフィルナーをつけたピペットを用いて亜鉛末と分離しつつ溶液試料を採取することもできる。

亜鉛末は日本曹達提供のもので、電子顕微鏡にて粒度測定されたものを使用し、トレーサは米国製で放射能特性は検討済みのもので、G.M.管は科研製 β 用 3.5mg/cm² 厚みで、液浸型計数管は神戸工業製で、録数器は64進法の自作品である。試薬の硝酸銀および硫酸カドミウムはいずれもメルク製品を使用した。

3. 実験の結果

(1) 亜鉛末による銀イオンの還元

溶液の濃度 $10^{-3}M$ で実験法は前記(2)の方法による。実験番号と使用亜鉛末量との関係は次の通りである。

実験番号 No.	1	2	3	5	6	7
使用亜鉛末量 mg (溶液100ml)	218	100	14.7	1000	39	90

溶液中の銀イオン濃度の時間的減少は第1図に示した。明らかに還元は二段に行われていることが認められる。第一段の還元は使用亜鉛末量と比例し、直線的では

第1図 亜鉛末による銀イオンの還元速度

第2図
亜鉛末量と第1段の還元

ないが第一段の還元率(初濃度で割ったもの)と使用亜鉛量と関係づけることができる。この関係は第1図の還元曲線の折点のところの溶液濃度 C を初濃度 C_0 で割った値を x とし、 x と使用亜鉛量 m の逆数を坐標として描けば、第2図曲線 Ag のように直線関係を得る。よって実験式として

$$x = 1 / (1 + 4.90 \times 10^{-2} \cdot m) \quad (1)$$

を得る。ただし m は使用亜鉛量を 1l の溶液に対して用いたモル数で示してある。

次に第1図の第二段の還元においては、明らかに指数

第1表

使用亜鉛末 (mg/100ml)	還元速度 半減時間(分)	速度定数 k_1 hr ⁻¹	k_1/Zn (mg)	$k_1 \text{hr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
14.7	200	0.693	0.047	6.93
39.1	111	1.24	0.032	4.69
90.3	46	3.00	0.035	4.92
218	22	6.27	0.029	4.22
1000	10	13.8	0.014	2.02

第3図 亜鉛板(2.5cm²)による銀イオン濃度の減少

第4図 溶液初濃度と第1段の還元

(3) 亜鉛板による銀イオンの還元

5ml の硝酸銀濃度 $10^{-1} \sim 10^{-6}M$ の溶液より $2.5cm^2$ の亜鉛板で還元を行う。溶液中より銀イオンは亜鉛板上に還元析出するが、このときの溶液に残存する銀イオン濃度の時間的变化は第3図の如くであった。反応初期において局部電池形成に必要な誘発期間が明らかで、その後速度は増し、やがて指数函数的変化(第3図直線部)を示す。誘発期間を有する第一段の還元の到達する限界濃度は第3図の直線部分を時間0に外挿することにより求められる。このようにして求めた第一段の還元率

第5図 亜鉛末によるカドミウムイオンの還元速度

$x = C/C_0$ と初濃度 C_0 との関係を示す、 $1/x$ を C_0 に対して描く。第4図曲線 Ag で示され、直線関係と見做し得る。よって

第2表

亜鉛末使用量 mg/100ml	還元速度半減 期 (分)	還元速度定数 $k_1 hr^{-1}$	$k_1/Zn(mg)$	$k_1 hr^{-1} \cdot cm^{-1}$
25	極めて大	—	—	—
200	146	0.294	1.45	0.212
1,000	17	2.45	2.45	0.36
* $2.5cm^2$ 板	220	0.187	—	0.374

函数で表わされる還元速度と考えられ、この一次反応速度定数を k_1 とすれば、還元速度、または還元の速度定数 k_1 は使用亜鉛末量と比例する。第1表は第1図より得られる k_1 の値を示しさらに k_1 を使用亜鉛末で割った値がほぼ一定になることを示す。末尾の欄は後記する。

$$x = 1/(1 + 2.5 \times 10^3 C_0) \dots \dots \dots (2)$$

なる実験式が得られる。

かくして式(1)と(2)とより亜鉛末の全表面積を算出することができる。

(4) 亜鉛末によるカドミウムの還元

(1)と全く同様に、亜鉛末量 25mg (No. 1), 200mg (No. 2), 1,000mg (No. 3) より第5図の還元速度曲線を得られる。第2図曲線 Cd の実験式として(1)と同様に

$$x = 1/(1 + 2.45 \times 10^2 m) \dots \dots \dots (3)$$

を得る。ただし m は前記のように亜鉛末使用量モル/l である。また同様に第二段の還元の速度定数 k_2 は第2表の通りである。

(5) 亜鉛板によるカドミウムの還元

(2)と全く同様であるが誘発期間が短いのは亜鉛中

第6図 亜鉛板(2.5cm²)によるカドミウムイオン濃度の減少

に含まれる不純物としてのカドミウムは銀のそれより遙かに大きいと思われるが、第6図のように第一段の還元により到達する限界濃度は銀のそれよりもずっと定め易い。(2)と同様に第一段の還元率 $x = C/C_0$ と C_0 との関係は第4図 Cd で示される。実験式として(4)を得る。

$$x = 1/(1 + 1.25 \times 10^3 C_0) \dots \dots \dots (4)$$

4. 考察と粒度の算出

実験式(1)(2)(3)(4)を較べて見ると、

$$x_{(Ag)} = 1/(1 + 4.90 \times 10^2 \cdot m), \quad x_{(Ag)} = 1/(1 + 2.5 \times 10^3 C_0)$$

$$x_{(Cd)} = 1/(1 + 2.45 \times 10^2 \cdot m), \quad x_{(Cd)} = 1/(1 + 1.25 \times 10^3 C_0)$$

で、銀とカドミウムの場合でそれぞれの式の分母第2項の係数の比は全く同一であることは注目に値する事実で銀はカドミウムの2倍になっている。このような単純な関係は実験式(1)~(4)の正当さを裏付けするものと考えてよく、使用した亜鉛末が同一試料のときは常にこの

ような関係の存在を実験し得る。(1)~(4)式の理論的な解釈は第一段の還元が金属表面の活性格子点によるものと仮定し、第一段の還元反応速度定数を、正逆方向について $\bar{k}_1, \bar{k}_2$ とすれば、

$$x = 1/(1 + (\bar{k}_1/\bar{k}_2) \cdot C_0 \cdot (S/v))$$

または近似的に

$$x = \frac{\bar{k}_2}{\bar{k}_1} \cdot \frac{v}{C_0 \cdot S}$$

で表され、前式の関係を説明できる。ただし v は反応溶液の全体積、 S は反応固体の全表面積を示す。

亜鉛末の平均粒度半径を $\bar{r}$ cm とし、 m モルの亜鉛末の粒子数を n 、金属亜鉛の比重を d (7.14 g/cm³)、亜鉛の原子量を M_{Zn} (65.4) とすれば、

$$m = \frac{4}{3} \pi \bar{r}^3 \cdot n \cdot d / M_{Zn}, \text{ および } S = 4 \pi \bar{r}^2 \cdot n$$

であるから、 $m = 0.0334 \bar{r} \cdot S$ を考慮して、式(1)と(2)とからは

$$x_{(Ag)} = 1/(1 + 1.63 \bar{r} \cdot C_0 \cdot S \times 10^4) \dots\dots\dots (5)$$

$$= 1/(1 + 1.5 C_0 \cdot (m/\bar{r}) 10^2)$$

$$= 1/(1 + 5 C_0 S) \dots\dots\dots (6)$$

を得る。ただし S は cm²/l 単位で示してある。

これ等の関係(5)(6)より直ちに $\bar{r} = 3.1 \times 10^{-4}$ cm を得る。また $\bar{k}_1/\bar{k}_2 = 5$ を得る。

$$\text{次に } x_{Cd} = 1/(1 + 2.5 C_0 \cdot S) = 1/\{1 + 75 C_0 (m/\bar{r})\}$$

が示され、 $\bar{r} = 3.1 \times 10^{-4}$ cm、 $\bar{k}_1/\bar{k}_2 = 2.5$ を得る。ただし $\bar{k}_1/\bar{k}_2$ は活性格子点が金属全表面を満していると考えたときの値であつて、全表面に対する活性部分の比を θ とすれば、実は $\bar{k}_1\theta/\bar{k}_2$ とせねばならない。銀のときのこの値がカドミウムの値の2倍となることは銀およびカドミウムイオンの荷電数および亜鉛に対する極電位の差とから考えて可能なことであろう。

また異なつた製造法による亜鉛末試料につき本方法を用いて測定の結果 $\bar{r} = 1.0 \times 10^{-4}$ cm のものもあつた。

次に第1, 3, 5, 6図の直線部分の第二段の還元速度定数 k_1 から粒度を求めうことが考えられる。第1, 2表で第3欄は、測定値から求めた見かけの k_1 で、固体溶液反応では、 $k_1 \cdot (S/v)$ が定数となる。よつて末尾欄には、 $S, \text{cm}^2, v, \text{cm}^3$ 単位としたとき、すなわち面積対体積比1のときの反応速度定数を示した。第2表*印は第6図直線部から求めた見かけの k_1 で、実験条件である面積対体積比1:2を考慮すると*印末尾欄のように亜鉛末より得た $k_1 (\text{hr}^{-1}, \text{cm}^{-1})$ とほぼ一致する。

5. 結語および粒度測定法

あらかじめ面積既知の亜鉛板に一定量の貴金属イオンを含む溶液を接触させその還元速度を測定する。または亜鉛に微量の還元を行うべき貴金属イオンと同一の金属を含有する金属板により初期における瞬間的な濃度減少

を測定する。次に同一温度で測定すべき亜鉛末試料を一定体積の貴金属イオンを含有する溶液に加え、初期における瞬間的な濃度減少を測定する。両者の濃度減少率の一定体積量の溶液について比較すれば、加えた亜鉛末試料の全表面積を算出し得る。

もし、還元率を測定するのに寿命の長い $\text{Ag}^{110}, \text{Co}^{60}, \text{Cd}^{115}$ などを用いトレーサーとし、液浸型計数管を使用すれば、測定に要する時間は数分で充分である。なお亜鉛末で還元すべき塩の濃度はトレーサーを使用するとき $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{M}$ が適当で、亜鉛末の量は $10 \sim 1,000 \text{mg}/100 \text{ml}$ 程度の間であることを要する。還元率の測定に滴定を用いれど、亜鉛末を加えるときの塩の濃度は 0.1M とし亜鉛末の量は少ない方がよい。

また銀およびカドミウム塩を使用すれば次式により平均粒度を求めることができる。

$$x_{(Ag)} = 1/\{1 + 1.5 \times 10^2 C_0 (m/\bar{r})\} \text{ より}$$

$$\bar{r} = \frac{x_{(Ag)}}{1 - x_{(Ag)}} \times 1.5 \times 10^2 \cdot C_0 \cdot m (\text{cm})$$

$$\text{または } x_{(Cd)} = 1/\{1 + 75 C_0 (m/\bar{r})\} \text{ より}$$

$$\bar{r} = \frac{x_{(Cd)}}{1 - x_{(Cd)}} \times 75 C_0 \cdot m \cdot (\text{cm})$$

ただし x は亜鉛末添加後の濃度 C (または放射能の計数値) を添加前の初濃度 C_0 (最初の放射能計数値) で割つた値、 m は添加亜鉛末量で、 1l の溶液に対して用いた量をモルで表わす。

銅 製 錬 の 物 理 化 学

“The Physical Chemistry of

Copper Smelting”

R. W. Ruddle 著 吾妻 潔 訳

銅は長年にわたり製錬されて来たが、操業に関する基礎的物理化学の検討が充分なされていなかった。その結果、技術的な進歩は別として、製錬の改良法新法の発展は遅々として進捗しなかつた。現在全世界の製錬所で採用されている方法は根本的には今世紀の当初とすこしも変わつておらず、50年前に書かれた銅製錬の参考書がそのまま役に立つという状態である。

本書は1953年イギリスにおいて発行されたものでとくに日本鋳業会に対してその全訳が許され、本会より編集委員、東大教授、工博、吾妻潔君にその訳訳の労を顧つたものである。

内容は今世紀の当初以来出版された銅製錬の物理化学に関する報告を包括的に見たもので、この書によつて今後の銅製錬に対する考え方の一方向が示されるのではないと思われる。

A 5 判 180 頁 挿図 70 ￥380.