閃亜鉛鉱のザンセート

吸着に関する実験的研究* (第2報)

銅活性閃亜鉛鉱に対する吸着

正 会 員 米 沢 利 明**

An Experimental Study on the Adsorption & the Desorption
of Xanthates on Sphalerite (2nd Report)
—The Adsorption on Copper-Activated Sphalerite—

Toshiaki YONEZAWA

Samples of sphalerite used in this experimental work and experimental procedures were same as in the experiments on unactivated sphalerite previously reported (the report I).

From the results of this investigation the following conclusions were obtained:

- (1) In the solution in which pH value was not regulated, adsorption isotherm of KEtX well fitted the Freundlich equation when its equilibrium concentration was less than 100 mg per l. On applying the data obtained to the Langmuir equation, it appeared that multimolecular adsorption of KEtX or chemical reaction of some unknown mechanism may have occurred at the surface.
- (2) The amount of KEtX adsorbed decreased with increase in pH value of solution or decrease of hydrogen ion concentration $[H^+]$ in the solution and was given by the following equations

$$\log \Gamma = \log \Gamma_1 - k (\text{pH}) \text{ or } \Gamma = \Gamma_1 [H^+]^k$$

where Γ is the amount adsorbed, Γ_1 is the amount adsorbed at $\text{pH}=0$ or $[H^+]=1$, and k is a constant depending on total xanthate concentration or the xanthate ion concentration. But it was concluded that influence of xanthate ion concentration on its adsorption predominated over the concentration of hydroxyl ion.

- (3) If the amount of KEtX adsorbed was equal, there was always a correlation between xanthate ion concentration $[X^-]$ and hydrogen ion concentration $[H^+]$ expressed by the following empirical equation

$$[H^+]^{0.15} \cdot [X^-] = m$$

where m is a constant depending on the amount of KEtX adsorbed. This fact indicates that the correlation proposed by Barsky can be generally applied to the case above mentioned.

- (4) Within the limits of the experiment, it was ascertained that alkali regulating agents such as KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Na_2CO_3 did not cause different effect on the adsorption of KEtX.
- (5) Experiments on adsorption rate of KEtX was carried out in the cases of different concentrations of KEtX and pH values respectively. From these results, the rate of adsorption with time t was generally given by the following equations

$$\Gamma = \Gamma_1 + k \log t \text{ or } \Gamma = \Gamma_1 t^{1/n}$$

where k and $1/n$ are constants. And it was found that at a fixed pH value these constants increased linearly with increase in KEtX concentration and at the same KEtX concentration had a relation with hydroxyl ion concentration $[\text{OH}^-]$, expressed by the following equations

$$k[\text{OH}^-]^a = b \text{ or } [\text{OH}^-]^a/n = b$$

where a and b are constants depending on the KEtX concentration.

- (6) The adsorption rate and the total amount of KEtX adsorbed both increased with rise of temperature. This fact suggested that chemical reaction of some unknown mechanism was implicated in adsorption of KEtX and it is presumed that oxygen in solution may have played an important role.
- (7) It appeared that zinc xanthates behave themselves for adsorption quite as well as potassium xanthates.

* 昭和33年8月30日受理 昭和33年本会春季講演会に発表の一部

** 日本鉱業株式会社 中央試験所主任研究員

1. 吸着実験法ならびに硫酸銅溶液による表面活性化

閃亜鉛鉱は第1報の実験と同一の試料を用い、またその調整法、ザンセートの吸着実験法などもすべて第1報記載の手順と同様の方法によつた。

浮選実操作においては、閃亜鉛鉱の捕収は通常鉱石より溶出される、または活性剤として添加される可溶性銅塩の存在する鉱液中において、ザンセートなどの電解質捕収剤をもつて行われる。このような不均一系においては、銅イオンおよびザンセートの閃亜鉛鉱表面への吸着、反応と同時に両者が互いに反応し不溶性銅ザンセートを生じ、現象が複雑となるので、系内で起る銅活性表面に対するザンセートの吸着現象のみについての知見を得ることは困難である。よつて本実験においてはその反応系を単純化し、すなわちあらかじめ活性化された（pre-activated）閃亜鉛鉱表面に対するザンセート吸着量を定量することによつてその吸着現象の解明を試みた。

閃亜鉛鉱試料の活性は第1報 2・1(1) で述べた粉体試

a 図

接触時間 120min, 液温 20°C, pH 値 6.6
(自然), ザンセート吸光分析法

第1図 銅活性表面に対する
KEtX の吸着等温線

c 図 (Langmuir plot)

b 図 (Freundlich plot)

料に対し 10 倍量の特級硫酸銅 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (Cu^{++} : 63.54mg/l) 溶液により、閃亜鉛鉱の清浄表面試料の調整法と同様な操作⁹⁾をもつて処理し、これを窒素ガスを充填したデシケータ中に保存し実験に供した。

2. KEtX 吸着とその溶液濃度(吸着等温線)

実験の結果得られた吸着等温線を第1図-aに示す。これを Freundlich の吸着等温式

$$q = aC^{1/n}$$

によつて図示すれば第1図-bのように、実験範囲の濃度において KEtX の吸着は本式に極めてよく適合し、次の実験式が得られる⁹⁾。ここに q は表面への吸着量 ($\mu\text{g/g}$)、 C は平衡濃度 (mg/l)、 a および n は温度に依存する定数である。

$$\log q = 1.545 + 0.203C$$

$$q = 35.43C^{0.203}$$

ここに定数 $1/n = 0.203$ は一般に電解質の吸着が示す値⁵⁸⁾ 0.3 以下の範囲にあり、またこの吸着は比較的吸着容易な範疇に属するものである⁹⁾。

Freundlich 式に適合する吸着等温線は通常数式的⁹⁾にも純粋な単分子層化学吸着などの場合の等温線を表わす⁶⁰⁾⁶¹⁾

Langmuir 式に適合するものでない。第1図の実験結果を $C/q \sim C$ の関係 (Langmuir plot) について図示すれば、第1図-cのように、濃度 20mg/l 付近で折点を有する2つの直線に近い曲線で示される。

よつて KEtX の銅活性表面に対する作用は、単なる単分子層化学吸着の範囲を越えた多分子層吸着あるいは何らかの化学反応が起つていることを示唆するものである。佐藤³⁷⁾⁶²⁾ は表面の電子回折による研究により pH 値 6, 50mg/l の Cu^{++} イオン溶液で活性した閃亜鉛鉱表面をザンセート溶液で処理すると、その表面は厚い無配列の多分子銅ザンセート被膜によつて被われる根拠を明らかにしている。また Gaudin ら³⁶⁾ は硫化鉱物に対するザンセートの吸着実験によつて

その被膜の厚さは単分子層より厚く、その吸着は Langmuir 等温吸着に従わないことを暗示しており、本実験結果もこれらに反するものでない。

a) 第1報 2:1(2) 参照。

b) 定数 a, n の値は最小自乗法で求めた。

c) $1/n$ が 0.1~0.5 であれば吸着が容易であり、2 以上であれば吸着され難いことを示す(文献59参照)。

d) Freundlich 式 $q = aC^{1/n}$ を変換すると $C/q = 1/a \cdot C^{1-1/n}$ となり $C/q \sim C$ の関係は一般に通常直線関係とはならない。

接触時間 60min., 液温
20°C, ゼンセート吸光
分析法一部 RI トレー
サー法

第2図 溶液 pH
価と KEtX の平
衡吸着量

3. KEtX 吸着におよぼす溶液 pH 価の影響

3.1 pH 価と吸着平

KEtX 溶液初濃度 5, 10, 20, 50mg/l について, pH 価は 6.5~11.5 の範囲において実験を行い, その実験結果を第2図に示す。pH 価と吸着量との関係は各 KEtX 溶液濃度について次式(1)によつて表現される。

$$\log \Gamma = \log \Gamma_1 - k(\text{pH}) \quad (1)$$

ここに Γ は KEtX の吸着量 ($\mu\text{g/g}$), Γ_1 は pH=0 の場合の吸着量 ($\mu\text{g/g}$), k は液中総 KEtX 濃度に依存する定数である。(1)式において pH 価に代え水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ をもつて表わせば

$$\Gamma = \Gamma_1 [\text{H}^+]^k \quad (2)$$

また(2)式を $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$ (ここに K_w は水のイオン積) によつて水酸基イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ との関係式に変換すれば(3)式を得る。

$$\Gamma = \Gamma_1 \left(\frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \right)^k \quad (3)$$

(2)または(3)式をゼンセートの加水解離によつて生成する非解離のゼンセート酸 HX と解離ゼンセートイオン X^- との関係 $[\text{HX}] = \frac{1}{K_a} [\text{H}^+][\text{X}^-]$ または $[\text{HX}] = \frac{K_w}{K_a} \cdot \frac{[\text{X}^-]}{[\text{OH}^-]}$ (ここに K_a は HX の解離定数) によつて書き換えると(4)式が得られる。

$$\Gamma = \Gamma_1 \left(\frac{K_a [\text{HX}]}{[\text{X}^-]} \right)^k \quad (4)$$

一方溶液の pH 価が低くなく $K_a \gg [\text{H}^+]$ の場合は $[\text{X}^-] \approx C$ (ただし C は液中総ゼンセート濃度) なる故(4)式は近似的に次式(5)となる。

$$\Gamma \approx \Gamma_1 \left(\frac{K_a [\text{HX}]}{C} \right)^k \quad (5)$$

(5)式より液中 KEtX 濃度が一定の場合, 吸着量はゼンセート酸の濃度 $[\text{HX}]$ の k 乗に比例することを表

f) $[\text{HX}] = \frac{1}{K_a} [\text{H}^+][\text{X}^-]$ および $[\text{HX}] + [\text{X}^-] = C$ より $[\text{X}^-] = \frac{CK_a}{[\text{H}^+] + K_a}$ を得る。 $[\text{H}^+] \ll K_a$ の場合 $[\text{H}^+] \approx C$, 岩崎(文献35)によれば $K_a = 0.020 \pm 0.001$

g) Gaudin および Bushell の実験は溶存酸素が除去された液において行われた。Mitrofanov の場合は不明。

第 1 表

C (mg/D)	50	20	10	5
k	0.037	0.092	0.115	0.127

わしている。実験結果 k は KEtX 総濃度 (C) の値に従つて第1表の値をとり, 両者はほぼ直線に近い関係を有する。

Gaudin ら³⁴⁾ は黄鉄鉱に対する KEtX の吸着実験において $[\text{X}^-]/[\text{OH}^-]$ の値が小なる場合 (<0), 吸着量は $([\text{X}^-]/[\text{OH}^-])^{0.2}$ に比例する結果を得, 液中 X^- イオンと OH^- イオンとが競合的に表面に吸着するとの見解を支持している。また Mitrofanov³⁵⁾ も一般硫化鉱物に対するゼンセートの吸着量についてこれとまったく同一の関係式を呈示している。前述したように $[\text{X}^-]/[\text{OH}^-]$ は液中ゼンセート酸の濃度 $[\text{HX}]$ に比例する値であるので, これらの場合も現象的には KEtX 吸着量と液中に生成される $[\text{HX}]$ とは比例的関係にあることを示すものである。また Bushell³³⁾ は方鉛鉱, 鉄閃亜鉛鉱および磁硫鉄鉱に対するイソ・プロピール・ゼンセートの吸着量と $C[\text{H}^+]^2$ との間にはほぼ比例的関係があることを実験的に明らかにしている。しかしながら本実験の範囲においては, 第2図ならびに(4)または(5)式により明らかなように, KEtX の吸着量は液中の KEtX 総濃度または EtX^- イオン濃度が支配的で, Gaudin, Mitrofanov, Bushell らの実験³⁾ 結果のように, 普遍的に液中における $[\text{X}^-]/[\text{OH}^-]$, $C[\text{H}^+]^2$, または $[\text{HX}]$ のみに比例する結果は得られなかった。

3.2 臨界 pH 価について

Wark および Cox⁷⁾ は各種硫化鉱物に対する気泡接着実験(接触角法)において, 液の pH 価に応じ鉱物表面への気泡接着に必要な最低捕収剤濃度を求め, 両者の関係を臨界気泡接着曲線 (Critical contact curve) として表わし, その曲線上の pH 価をもつて臨界 pH 価 (Critical pH value) と呼んでいる。Barsky⁷⁾ は彼らの方鉛鉱についての pH 価 9 以上の KEtX 溶液における実験結果に対する考察として, その曲線上においては液中 H^+ イオン濃度とゼンセート・イオン濃度との積, すなわち $[\text{H}^+][\text{X}^-] \approx m'$ (一定) であるとの見解を発表した。しかしながら先の Wark および Cox の実験結果は厳密には $[\text{H}^+]^{0.65}[\text{X}^-] = m$ (一定) の関係が正しく, また両イオン間には次の一般的関係があり, 他の諸実験結果より定数 n の値は個々の場合について通常 1 より小なる異なつた値をとるものとされている⁶³⁾。すなわち

$$[\text{H}^+]^n [\text{X}^-] = m \quad \text{または} \quad [\text{X}^-] = m' [\text{OH}^-]^n$$

鉱物表面への気泡接着あるいは鉱物の浮遊率と, 鉱物表面への捕収剤の吸着量または被覆率との間には一定の相関があることが従来の諸実験から実証されている¹³⁾³⁷⁾

第3図 Et X 同一吸着量における
KETX 濃度 -pH 価曲線

pH 価 6.3 (自然), 液温 20°C

a 図

b 図

第5図 銅活性表面に対する KETX
吸着の時間的経過 (KETX の濃度
変化) (接触濾過法)

K Et X 溶液初濃度 10mg/l, 接触時間 20min.,
液温 20°C ゼンセート吸光分析法

第4図 各種アルカリ調節剤による pH 価と
KETX の吸着量

c 図

この結果 Barsky の提案に係る上述の $[X^-]$ と $[H^+]$ または $[OH^-]$ との関係は臨界 pH 価における場合のみならず、吸着量が等しい場合においてこの法則が拡張して適用されることが示唆された。

3.3 アルカリ調節剤について

いままでの実験ではアルカリ調節剤にはすべて KOH を使用したが、その種類によつてゼンセートの吸着に相違があるか否かを検討するため、同一条件で KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3 を用い、液の pH 価を調節し KETX の吸着実験を行い、その効果について比較した。一般に硫化鉱物の捕収に対しては、液中に重金属塩類が存在するときにアルカリ調節剤の種類によつて異なった作用を有するものとされている⁶⁹⁾。本実験では第4図のように、各種アルカリ調節剤の種類による差異は認められず、単に液の pH 価、すなわち OH^- イオンのみによつて影響を受ける結果を得た。よつて前項の各実験結果ならびにこれに対する考察はアルカリ調節剤の種類にかかわらず普遍的であると結論される。

4. 吸 着 速 度

4.1 KETX 溶液濃度の影響

KETX 溶液初濃度を変化させた場合の吸着量の時間的経過について接触濾過法によつて実験した。この実験に

52)64~68)。よつて上述の臨界 pH 価の場合と同様、鉱物表面に対する捕収剤の吸着量または被覆率が等しい場合、液中 $[H^+]$ と $[X^-]$ との間に一定の関係があるべきものとの推測のもとに、前項第2図の実験結果について KETX の吸着量が 30μg/g および 20μg/g の時の溶液中 KETX の総濃度 (C) と pH 価との関係を第3図に図示した。これにより明らかなように両者共傾斜の等しい次の関係式によつて表わされる直線関係が求められた。

$$\log C = \log a + n \text{pH}$$

ここに a, n は定数で $n \approx 0.156^{1b)}$ 、上式を変換すれば

$$[H^+]^{0.156} C = m$$

本実験の範囲では $C \approx [X^-]$ であるので

$$[H^+]^{0.156} \cdot [X^-] = m$$

あるいは $[X^-] = m' [OH^-]^{0.156}$

ここに m, m' は吸着量による定数である。

1) 最小自乗法により求めた結果 20μg/g の場合は $n=0.1577$, 30μg/g の場合 $n=0.1533$ であった。

において溶液濃度 10mg/l の場合の KETX の定量を吸光分析法並びに RI トレーサー法によつて行つたが、両方法共実験誤差範囲内において良い一致をみた。実験結果を第5図aに示す。これに対し時間を対数にとつて図示すれば第5図-bに示す線図が得られ、これに適合する速度式は(6)式によつて表わされる。

$$\Gamma = \Gamma_1 + k \log t \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここに Γ は吸着量 ($\mu\text{g/g}$)、 Γ_1 は接触時間 1min の吸着量 ($\mu\text{g/g}$)、 t は接触時間 (min)、 k は KETX 初濃度 (C) に依存する定数で、 C に対する値は第2表に示すように C の増大とともに $k \approx 10 + 0.4C$ の関係に従つて直線的に増加する。

第 2 表

C (mg/D)	50	20	10	5
k	30.50	19.05	14.67	10.80

一方第5図の曲線の型を次式(7)の吸着速度式に表示されるものとみなし、その両辺を対数にとり図示すれば第5図-cが得られる。

$$\Gamma = \Gamma_1 t^{1/n} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\log \Gamma = \log \Gamma_1 + 1/n \log t \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここに $1/n$ は KETX 溶液濃度 (C) に依存する定数で、 C に対する値は第3表のようにほぼ直線的に増加する。

第 3 表

C (mg/D)	50	20	10	5
1/n	0.224	0.169	0.153	0.154

4.2 溶液 pH 値の影響

KETX 濃度 10mg/l 溶液について 6.1~11.4 の範囲で pH 値を変化させた場合の実験結果を第6図-aに示す。第6図-bは実験結果を前項(6)式によつて図示したものでここに k は pH 値に依存する定数で第4表のように pH 値の上昇に伴いその値は減少する。両者の関係について次の実験式をもつて表わされる。

第 4 表

pH	6.1	7.1	8.9	10.6	11.4
k	43.22	33.80	19.49	12.94	8.94

第 5 表

pH	6.1	7.1	8.9	10.6	11.4
1/n	0.512	0.454	0.342	0.282	0.234

$$\log k = 2.415 - 0.126(\text{pH})$$

$$\text{または } k[\text{OH}^-]^{0.126} = 4.48$$

次に前項同様第6図-aを(8)式によつて図示すれば第6図-cが得られ、この場合(8)式における定数 $1/n$ は第5表のように pH 値の上昇とともにその値が減少し、両者の関係式として次式が求められる。

$$\log 1/n = 0.096 - 0.063(\text{pH})$$

$$\text{または } [\text{OH}^-]^{0.063}/n = 0.164$$

4.3 吸着速度式についての考察

Gaudin⁷⁰⁾ は Sodium laurate の重晶石に対する 24hr の範囲の吸着量の時間的経過を解析して、その吸着速度式として次式を与えている。

$$d\Gamma/dt = ae - \alpha\Gamma$$

ここに a , α は定数である。この式を積分し定数を整理すれば4.1項に掲げた(6)式 $\Gamma = \Gamma_1 + k \log t$ と同一の式となる。また Gaudin 等⁷¹⁾ は閃亜鉛鉱に対する Ag^+ イオンによる活性実験においても、その吸着速度式を(6)式で表示している。

一方 Mitrofanov⁵²⁾⁷²⁾⁷³⁾ は酸化鉱物に対する硫化ソーダ、ゼンセート、エロフロートの 5min 以内の吸着に対する速度式として(7)式 $\Gamma = \Gamma_1 t^{1/n}$ を提示している。

上記(6)式は触媒の気体吸着に対し Elovick および Zeldvich が提案した実験式⁷⁴⁾⁷⁵⁾ ならびに鮫島による吸着後期の理論速度式⁷⁴⁾⁷⁵⁾ であり、(7)式は Bingham および Bart によつて確かめられた実験式⁷⁴⁾⁷⁵⁾ である。

4.1, 4.2 の実験結果は(6)式によつて図示した第5図

a 図

b 図

c 図

K Et X 10mg/l, 液流量 19ml/15min, 液温 20°C, ゼンセート分析 RI トレーサー法

第 6 図 銅活性表面に対する KETX 吸着の時間的経過 (pH 値の影響) (固定層法)

-bおよび第6図-b, (7)式によつて図示した第5図-cおよび第6図-cに見られるように、本実験の精度ではいずれの式によつてより正確に表示されるかについて断定を下すことはできない。しかしながら両方の示す図形より判断し、一般に(6)式は時間的経過の比較的早期のうちに吸着量の増加率が減少し、一定の飽和吸着量に漸近するような吸着を示し、また(7)式は吸着量の増加率が時間とともに著しく減少しない場合、とくに吸着の初期段階の時間的経過をより良く表示するものと判定される。前述のように Gaudin らと Mitrofanov らが実験式としてそれぞれ異なつた(6),(7)の速度式を提示しているのは時間的経過期間の異なつた吸着に対するものであると判断される。

5. KEtX 吸着に及ぼす溶液温度の影響

5.1 実験結果

閃亜鉛鉱の浮遊度は実操業上経験的にもまた実験的⁷⁶⁾にも鉱液温度の低下により減少することが知られている。この場合 Gaudin ら⁷⁸⁾の Ag^+ イオンによる閃亜鉛鉱の活性実験におけるように、閃亜鉛鉱の活性化が液温の上昇により促進されることもその一因であろう。しかしながら他の原因として KEtX 吸着についての温度の影響を調べるため、一定濃度の KEtX 溶液における液温 5°, 20°, 40°C の場合の KEtX 吸着速度について比較した。実験結果は第7図に示すように、温度上昇とともに同一時間的経過における吸着量は増加し、液温上昇にともない浮遊が促進されることを暗示している。第7図-aは前節4.1項(6)式に適合するので第7図-bはこれにより図示したものである。液温と定数 k との関係は第6表に示す通りである。

第 6 表

t (°C)	40	20	5
k	26.44	23.32	14.37

5.2 実験結果の考察

化学吸着は多少なりとも活性化エネルギーを必要とするもので、一般に温度が高くなるほど飽和吸着量は減少するものであるが⁸¹⁾、第7図-aの速度曲線の傾向からはこのような現象の起り得ることはまったく察知されず、液温上昇と共に飽和吸着量も増加することが認められる。純粋な化学吸着は単分子層を越えることがないにもかかわらず2節の実験結果、Langmuir plot より推定されたように単分子層以上の吸着が起つている点を併せ考え、これらの事実は KEtX の銅活性閃亜鉛鉱表面への吸着

a 図

b 図

KEtX 20mg/l, pH 値 7.1~7.2 ゼンセート吸光分析

第7図 銅活性表面に対する KEtX 吸着の時間的経過（液温の影響）

現象には何等かの化学反応が関与していることに一つの根拠を与えるものである。この化学反応の原因または機作に関しては、液中に溶存する酸素の鉱物表面における役割が重要であることが実験的に明らかにされている³³⁾³⁴⁾。Plante および Sutherland による液中における硫化鉱物の酸化実験²⁴⁾⁸⁰⁾⁸¹⁾において、液温の上昇が硫化鉱物の酸化を促進することを示しているが、これに対し彼らは液温の上昇により液中酸素の溶解度が減少し、鉱物表面への拡散が増加することにより表面酸化が促進するものと説明している。本実験結果もこのような原因による表面酸化生成物とゼンセートとの化学反応により、あるいは表面においてゼンセートの酸化が助長され、その分解生成物が表面に多分子層的に吸着することに帰因するものと推測される³²⁾。

捕収剤の鉱物表面への吸着に対する液温の影響に関し Gaudin らの実験によれば、白鉛鉱に対するアミール・ゼンセートの吸着量は液温が 20°C より 50°C への上昇にともない 10.20mg/g より 13.03mg/g に増加する結果を得ており³⁶⁾、また Kuznetsova および Mitrofanov は Na-エロフロートの閃亜鉛鉱に対する吸着率は液温上昇に従い直線的に増加すると述べている⁷⁴⁾。

一般化学反応の場合、反応速度と温度との量的関係については Arrhenius の法則があるが、本実験の結果に対しこの法則が適用されるという結論は得られなかった。

i) 鉱物表面の有極性吸着や化学反応の温度係数は正で大低温度上昇によつて促進される。化学反応が吸着に関与することが大なるほど温度の影響は大きい(文献79参照)。
j) 筆者の実験結果については稿を改めて述べる予定である。

6. 亜鉛エチル・ザンセート

Zn (EtX)₂ の吸着

第1報^{3・3} 亜鉛ザンセートの溶解度測定実験の場合と同様な方法で生成した Zn(EtX)₂ の銅活性閃亜鉛鉱表面に対する吸着実験を試みた。実験は Zn(EtX)₂ の溶解度の範囲内の各濃度溶液についての飽和吸着量を求め KEtX の場合と比較した。実験結果得られた吸着等温線を Freundlich プロットにより図示すれば第8図のようである。この事実はこのような希薄溶液においては Zn(EtX)₂ は KEtX と全く同様な加水分解を起し、生成したザンセート・イオンあるいはザンセート酸が吸着に関与するものと推測されるので当然の結果と考える。

接触時間 120min, 液温 20°C, pH 値 6.5 (自然), ザンセート吸光分析法

第8図 銅活性表面に対する亜鉛エチルザンセートの吸着 (Freundlich plot)

7. 総 括

銅活性閃亜鉛鉱表面に対するザンセートの吸着に関する諸実験の結果得られた結論を要約すると次の通りである。

(1) 自然の液 pH 値 (6.6) における吸着平衡濃度約 100mg/l 以下の範囲内での KEtX の吸着等温線は Freundlich 式に極めて良く適合し、その指数 $1/n=0.2$ を得た。これにより銅活性表面に対する KEtX の吸着は比較的吸着容易な範疇に属するものであることが判明した。

(2) 実験結果を Langmuir 吸着等温式への適合性について検定の結果、多分子層吸着、または何らかの化学反応が起っていることが示唆された。

(3) KEtX の飽和吸着量は液の pH 値の上昇または H^+ イオン濃度の減少とともに減少し、両者の間には次の実験式が成立することが確かめられた。

$$\log \Gamma = \log \Gamma_1 - k(\text{pH}) \quad \text{または} \quad \Gamma = \Gamma_1 [H]^k$$

ここに k は液中総 KEtX 濃度または EtX^- イオン濃度により異なった値をとり、KEtX の吸着に及ぼすこれらの影響は pH 値または OH^- イオンよりも優勢で、Gaudin³⁴⁾, Mitrofanov⁵³⁾, Bushell³³⁾ らの実験結果のように KEtX 吸着率と液中 $[X^-][OH^-]$ またはサントゲン酸

濃度 $[HEtX]$ あるいは $C[H^+]^2$ (C は総ザンセート濃度) との間の一般的な比例関係は得られなかった。

(4) KEtX 溶液濃度と pH 値を変量とした場合、表面への KEtX の吸着量が等しいときの液中 EtX^- イオン濃度 $[X^-]$ と H^+ イオン濃度 $[H^+]$ との間には常に一定の関係があり、これに対し次の実験式が求められた。

$$[H^+]^{0.15} \cdot [X^-] = m$$

ここに m は定数で吸着量によつて一定量の値となる。この関係は気泡接着の臨界 pH 値における Barsky の提案による関係と同一であるが、気泡接着と無関係に一般的に上記のように KEtX の表面吸着量が一定の場合についても適用されることが明らかにされた。

(5) KEtX 吸着に及ぼすアルカリ調節剤としての KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3 の差異は実験の範囲においては認められなかった。

(6) KEtX の吸着速度は KEtX 濃度の上昇とともに直線的に増加し、また濃度が一定の場合、液 pH 値の影響については各 pH 値における吸着速度係数 (k) と液中の水酸基イオン濃度 $[OH^-]$ との間に存在する $k[OH^-]^n = \text{一定}$ (n は定数) なる関係に従い、pH 値上昇と共に速度は減少する。これらの場合の KEtX 吸着量の時間的経過を表わす吸着速度式として

$$\Gamma = \Gamma_1 + k \log t \quad \text{または} \quad \Gamma = \Gamma_1 t^{1/n}$$

が与えられる。

(7) KEtX の吸着速度ならびに飽和吸着量は温度上昇に伴い増加する結果を得た。これにより銅活性表面への KEtX 吸着には化学反応が関与していることが推測され、この化学反応は液中の酸素による鉱物表面の酸化または表面におけるザンセート酸化が重要な原因と考えられた。

(8) Zn(EtX)₂ の吸着量はその溶解度の範囲内において KEtX と同一結果を示し、両者の吸着はまったく同一の機作により行われることが示唆された。

参 考 文 献

- 58) 佐々木恒孝・伊勢村寿三：界面化学(現代化学講座)，岩波書店，昭和30年，34，40頁
- 59) 河添邦太郎：吸着，イオン交換，化学工業，8巻，3号，昭和32年3月，255頁
- 60) 慶伊富長：界面化学(日本化学会編，実験化学講座7)，丸善，昭和31年，475頁
- 61) 川口信一：不均一触媒反応の動力学(化学，増刊2号：触媒化学，32～47頁) 化学同人，昭和32年，35頁
- 62) K. L. Sutherland and I. W. Wark: (11) pp. 155.
- 63) A. M. Gaudin: (12) pp. 285～7.
- 64) A. M. Gaudin and F. W. Bloecher Jr.: Concerning the Adsorption of Dodecylamine on Quartz, Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., **187**, 1950, pp. 499～505.
- 65) A. F. Taggart: (15) pp. 256.
- 66) K. L. Sutherland and I. W. Wark: (11) pp. 265.
- 67) A. M. Gaudin and G. S. Preller: Surface Areas of Flotation Concentrates and Thickness of Collector Coatings, Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., Tech. Pub. No. 2002, 1947.

- 69) A. M. Gaudin: (2) pp. 233.
 69) K. L. Sutherland and I. W. Wark: (11) pp. 116, 195.
 70) A. M. Gaudin: (12) pp. 257.
 71) A. M. Gaudin, D. W. Fuerstenau and M. M. Turkani: Adsorption and Deactivation of Sphalerite with Ag and Cu Ions, Mining Engrs. 9, 1957, pp. 66~69.
 72) L. N. Kuznetsova and S. I. Mitrofanov: The Mechanism of Depression of Sulfide Minerals of Heavy Metals with Cyanide and with Zinc Sulfate, Chem. Abst. 51, 1957, 10328 i.
 73) S. I. Mitrofanov et al: Sulfidization Reaction of Oxidized Minerals, Chem. Abst. 50, 1956, 16593 f.
 74) 慶伊富長: (60) 481頁
 75) 広田鋼蔵: 反応速度論(現代化学講座) 岩波書店, 昭和31年, 91頁
 76) ベターゼン: (1) 151頁
 77) K. L. Sutherland and I. W. Wark: (11) pp. 129.
 78) A. M. Gaudin, H. R. Spedden and M. P. Corriveau: Adsorption of Silver Ion by Sphalerite, Mining Engrs. 3, 1951, pp. 780~784.
 79) ベターゼン: (1) 86, 151~4頁
 80) K. L. Sutherland and I. W. Wark: (11) pp. 213~5.
 81) A. F. Taggart: (15) pp. 264.
 注) 文献番号は第1報参考文献より通番を付す。

科学情報センターの外国雑誌一覧(3)

前々号, 前号に引続き科学情報センターに集められている外国文献の紹介をいたします。

Metallurgy (3)

Schweissen und Schneiden
 Schweißtechnik
 Sheet Metal
 Sheet metal industries
 Soudage et techniques connexes
 Stahl und Eisen
 Stainless Steel Review
 Statistical bulletin, International tin study group, m.
 Steel
 Steel facts, bi-m.
 Steel Review, q.
 Steelways
 Technische Metallurgica
 Tidsskrift for kjemi, bergvesen og metallurgi, m.
 Tin
 Tin and its Uses
 Transaction of the American Foundrymen's Association
 Transaction of the American Society for Metals
 Transactions of Indian Institute of Metals
 Transactions of the Institute of Welding
 Transactions of the Institute of Metal Finishing
 U. S. steel quarterly, q.
 L'usine nouvelle
 Welder
 Welding and metal fabrication
 Welding engineer
 Welding journal
 Welding Research Council, Welding Research Council Bulletin Series
 Werkstoffe und Korrosion
 Wire
 Wire Production
 Wire and wire products
 Wire Industry
 Zeitschrift für Metallkunde
 Zeitschrift für Schweißtechnik

Mining

Annales des mines
 Annales des Mines de Belgique.
 Australian mineral industry, q.
 Bergakademie; Zeitschrift der Bergakademie Freiberg für Bergbau, Hüttenwesen & Ergänzungswissenschaften
 Bergbau Rundschau, m.
 Bergbauarchiv
 Bergbautechnik
 Bergbauwissenschaften
 Boletín minero e industrial, m.
 Bulletin of the Institution of Mining and Metallurgy

Canadian Mining and metallurgical bulletin
 Bulletin of the Mining & Metallurgical Society of America
 Canadian mining journal
 Chemical engineering and mining review
 Coal; the magazine of the mining industry, m.
 Coal age
 Coal heat
 Coal mining
 Coke review, s-a.
 Colliery engineering
 Colliery guardian
 Drilling
 Engineering and mining journal
 Erdöl und Kohl
 Explosives engineer
 Fortschritt der Mineralogie
 Glückauf
 Gold Mining Record, m.
 Grubensicherheit
 Indian Minerals
 Indian Mining Journal, m.
 Industrial and mining standard, fortn.
 Information Circular (U. S. Bureau of Mine)
 Iron and Coal Trades Review.
 Johnson national drillers journal, bi-m.
 Iron ore
 Journal of petroleum technology
 Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy
 Journal des usines à gaz
 Kali und Steinsalz, irreg.
 Mechanization; magazine of modern coal
 Mines magazine, m.
 Mining and industrial magazine of Southern Africa, m.
 Mine and quarry engineering
 Mines register
 Mining and industrial news
 Mining Congress journal
 Mining electrical and mechanical engineer
 Mining engineering
 Mining equipment
 Mining journal
 Mining magazine
 Mining news letter
 Mining record
 Mining World
 Mining world and engineering record
 Monthly Bulletin of the British Coal Utilisation Research Association
 National Safety News
 Olhydraulik, b-m.
 Oil and gas journal

(18ページへ続く)