水銀電解質水溶系における接触角におよぼす

界面張力および電荷の影響*

正 会 員 向 井 滋**
正 会 員 若 松 貴 英***

Influence of Interfacial Tension and Electronic Charge on Contact Angle in Mercury-Electrolyte Solution System

Shigeru MUKAI and Takahide WAKAMATSU

As the fundamental study on flotation, the influences of interfacial tension and electronic charge on contact angle were investigated in mercury-electrolyte solution system. The interfacial tension was measured by the drop weight method and the electronic charge was valued by the fundamental equation deduced by Lippmann as to the electrocapillarity.

The results obtained are as follows.

(1) The interfacial tensions between mercury and electrolyte solution decrease usually with increasing in electrolyte concentration.

(2) The contact angles on mercury in aqueous solutions are considerably affected by the nature of electrolytes and are less in agreement with the decrease of the interfacial tension than anticipated. It is in a solution of Na_2S or KCN that the contact angle on mercury decreases with increasing in electrolyte concentration.

(3) In a solution of NaOH the electronic charge on mercury influences the contact angle, the maximum of which is observed at potential almost identical with zero charge on the corresponding electrocapillary curve. The effect of charge on contact angle is, however, scarcely noticed in a solution of NaCl or KCl .

1. 緒 言

浮選法において、気-液-固 3 相間に働く界面エネルギーは重要な意義を有している。しかるに固相を一つの相とする界面の界面張力の測定は困難であり、かつ汚染されていない清浄な表面における測定はさらに困難になる。したがって固相と他の相とから形成される界面の界面エネルギーに関してはほとんど知られておらず、またこれら界面の物理化学的性質についても、未解決で残されているものが少なくない。Sutherland¹⁾, Bruyn²⁾らはこのような難点を克服する一つの手段として水銀を使用して行う実験の必要性について述べている。

以上の観点から著者らは、固-液界面の物理化学的性質の浮選に及ぼす影響を明らかにすることを目的として無機電解質水溶液中の水銀について、まず水銀-溶液界面の界面張力と接触角とを測定し、その結果から界面張力の「ぬれ」に対する影響を考察した。さらに従来多くの研究が行われ、しかも未だ論議の余地を残している荷電状態と「ぬれ」(接触角)との関係を追求した。

2. 試料および測定法

水銀中に不純物として含まれる卑金属合金成分を充分酸化し除去するために、水流ポンプを用いて空気を水銀中に長時間通じ、表面に浮いた酸化物を小さい孔をあけた汙紙を通過させ残渣としてわけた。つぎにこの不純物を除いた水銀を稀硝酸液中に数回落下させ、さらに貴金属成分を除去するために減圧蒸溜を行い実験の試料に供した。

界面張力の測定には古くから種々の方法が採用されている。水銀-電解質溶液系の溶液に対する水銀の界面張力の測定は Lenkewitz³⁾, Goebel⁴⁾, Meyer⁵⁾, Glidden⁶⁾, Zeiliger⁷⁾ らにより行われている。Lenkewitz および Zeiliger は水銀を毛細管から滴下させるに必要な圧力により界面張力を測定する方法を採用し、Goebel および Meyer は水銀液滴の形状からその曲率を測定し、界面張力を測定している。また Lippmann⁸⁾, Butler⁹⁾, Frumkin¹⁰⁾, Gouy¹¹⁾, Hansen¹²⁾, Grahame¹³⁾, Adam¹⁴⁾ らは毛管電位曲線を求める場合には溶液に対する水銀の界面張力を、滴下する水銀の重量を測定する滴下液滴重量法または毛細管中の固定点まで水銀のメニスカスを持ち来

* 昭和35年5月13日受理 昭和34年度日本鉱業会秋季大会にて一部講演

** 工博 京都大学教授 鉱山学教室

*** 京都大学助手 鉱山学教室

たすに要する水銀圧を読む方法により測定している。後者の水銀圧を読む方法は測定を簡単迅速に行うことが可能である。しかし毛細管が汚染し易く特に有機試薬を用いる場合は測定に困難を伴う。これに対して滴下液滴重量法は界面が絶えず更新され汚染による誤差が少なく、もつとも精度の高いものと考えられる。

本研究においては滴下液滴重量法を採用した。界面張力を γ 、毛細管の半径を r 、1滴当りの重量を m とすれば管の周囲に沿って鉛直上方に働く表面張力 $2\pi r\gamma$ と重力とが釣り合うとして次式が成立つ。

$$mg(1-\rho/\rho_{Hg})=2\pi r\gamma$$

$$\gamma=mg(1-\rho/\rho_{Hg})/2\pi r \dots\dots\dots (1)$$

ρ : 溶液の密度, ρ_{Hg} : 水銀の密度

一般には、実際に落下する液滴の質量はこの式で与えられる m の値よりも、滴の一部が管端に残るために少ない。管端に残留する割合は液体の種類、管の大小、あるいは滴の生産速度などによつて異なる。したがつて実際には補正式が必要である。Harkins と Brown¹⁵⁾は水の表面張力の液滴重量法による測定の際に

$$mg=2\pi r\gamma f(r/V^{1/3}) \dots\dots\dots (2)$$

という釣合を考え $f(r/V^{1/3})$ の補正因子を入れ、実験的に $r/V^{1/3}$ に対する f の値を求めている。ここに V は液滴の容積である。

(1)式において

$$\gamma=mg(1-\rho/\rho_{Hg})/Kr \dots\dots\dots (3)$$

ここに $K=2\pi f(r/V^{1/3})$ なる補正因子を含んだ定数である。 K は同一管を用いる場合、液体の種類には無関係な定数である。したがつて、水銀との界面張力既知の液体を使用してこの K の値を求めれば、水銀と他の液体との界面張力測定の際に使用することが出来る。

本研究においては水銀と温度20°Cにおける蒸溜水との界面における界面張力を375dyne/cm¹⁶⁾とし K を求め、蒸溜水に対する水銀の界面張力を基準にして電解質溶液と水銀との界面の界面張力を測定した。なお界面張力の測定において水銀を滴下させる圧(水銀柱の高さ)は水銀滴の滴下する時間に影響を与える。しかし水銀1滴当りの重さにはほとんど影響を与えない。本研究に使用した毛細管について測定の一例を示すと第1表のよう

第 1 表

蒸溜水の場合							
圧 力 (Hgcm)	23.5	34.3	44.5	55.5	65.5	75.5	84.5
滴 下 間 隔 (sec)	11.3	7.84	6.01	4.83	4.10	3.59	3.13
20 滴 の 重 量 (g)	0.1778	0.1773	0.1774	0.1782	0.1781	0.1775	0.1780
1 滴 当 り の 重 量 (g)	8.89×10^{-3}	8.87×10^{-3}	8.87×10^{-3}	8.91×10^{-3}	8.91×10^{-3}	8.88×10^{-3}	8.90×10^{-3}
0.1NHCl 溶液の場合							
圧 力 (Hgcm)	23.5	33.8	46.5	56.5	66.5	76.5	84.5
滴 下 間 隔 (sec)	9.13	6.17	4.48	3.66	3.15	2.75	2.48
20 滴 の 重 量 (g)	0.1415	0.1416	0.1415	0.1423	0.1422	0.1418	0.1404
1 滴 当 り の 重 量 (g)	7.08×10^{-3}	7.08×10^{-3}	7.08×10^{-3}	7.12×10^{-3}	7.11×10^{-3}	7.09×10^{-3}	7.02×10^{-3}

P : 電位差計 C : 標準カロメル電圧 D : 水銀滴下電極

第1図 毛管電位曲線測定装置

第2図 NaCl, CaCl₂ および AlCl₃ の電解質を用いた場合の水銀—電解質溶液界面の界面張力と電解質の濃度との関係

であり、以後の測定は滴下間隔が3~5secになるように圧をかけて行つた。

接触角測定には10×20×28mmのガラス製直方体セルを使用し、水銀および溶液をセル内に入れガラス製の細管(内部の直径2.5mm)により気泡を付着させて測定した。角度測定には遊動顕微鏡を用い、付属の十字線を自由に回転出来るようにし、その回転した角度が直ちに分度器上に示されるように特別に工夫して使用した。

界面張力と印加電圧との関係を示す毛管電位曲線は第1図に示すような装置を使用して求めた。印加電圧と界面張力との関係は界面張力の測定に用いる毛細管をそのまま電極とし、カロメル電極をその対極として0~2Vまでの電圧を印加して求めた。

なお使用した電解質はすべて試薬特級であり、電解質溶液の濃度は総べて標準化学分析法にて測定した。

3. 測定結果および考察

第3図 KCl, K_2SO_4 および $K_3Fe(CN)_6$ の電解質を用いた場合の水銀—溶液界面の界面張力と電解質の濃度との関係

3.1 電解質の濃度による界面張力の変化

水銀—電解質溶液系の溶液に対する水銀の界面張力に関する従来の測定結果は大部分の電解質について、その溶液の濃度の増加とともに水銀—溶液界面の界面張力が低下することを示している。しかし2,3の電解質については、界面張力が増加するという報告もある。

第2図は NaCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$ の電解質溶液について、水銀—電解質溶液界面の界面張力と溶液濃度との関係を示したものである。

第3図は同様に KCl, K_2SO_4 , $K_3Fe(CN)_6$ について、水銀—溶液界面の界面張力と溶液濃度との関係を示したものである。第2図および第3図から水銀—溶液界面の界面張力は電解質の添加により著しく低下し、界面張力の低下の程度はイオンのモル数または価数に影響を受けることが認められる。

Gibbs は2相の界面における溶質の濃度変化による界面張力の変化を次式で与えている。

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに Γ_i は i なる化学種の界面における吸着量, μ_i は i なる化学種の化学ポテンシャル, γ は界面張力をあ

第4図 各種の電解質を用いた場合の水銀—溶液界面の界面張力と電解質の濃度との関係

らわす。この式は Gibbs が熱力学的に導いたものである。溶液が1種類の溶媒と1種類の溶質とから成る場合には

$$\Gamma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu}\right)_{P,T} = -\frac{a}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a}\right)_{P,T} \quad \dots\dots (5)$$

が得られ、 $\Gamma > 0$ の正吸着では溶質の活量 a の界面における増加に応じて界面張力 γ は減少する。第2図、第3図および第4図に示されているように、測定の結果は電解質の添加により水銀—溶液界面の界面張力は常に低下することを示している。このことから電解質イオンは水銀—溶液界面に正吸着するものと考えられる。

3.2 電解質溶液に対する水銀の接触角と界面張力

酸として HCl, アルカリとして NaOH, 中性塩として NaCl および浮選において抑制剤として使用されている Na_2S , KCN の各種水溶液についての濃度による水銀—溶液界面の界面張力の変化は第4図のようである。

つぎに第4図に示した電解質溶液について、水銀の水溶液に対する接触角を測定した。一般に水銀の接触角は水銀表面の汚染の程度により著しく変化する。さらに Kabanow と Frumkin¹⁷⁾ らの測定に示されているように「あわ」の大きさによっても著しく変化し、0~100°にわたることが示されている。Salamy と Nixon¹⁸⁾ らのゼンセートに対するシアン化物の抑制作用の研究においてなされた測定結果は、蒸留水中では表面活性物質の混入を出来る限り避け、また電気化学的に充分精製を行った水銀表面においては接触角は40~60°であることを示している。先に述べた測定方法により測定した著者らの結果は蒸留水中で接触角は約75°を示し、少量の酸が添加されると接触角が90°近くにまで増加する傾向が認められた。

測定の結果は第5図に示すようである。

第4図および第5図の結果に示されているように、電解質水溶液の濃度変化に伴ない水銀—溶液界面の界面張力は著しく変化する。しかし接触角は界面張力の変化と相関的に必ずしも変化するのではなく、電解質の種類に

第5図 各種電解質溶液中の水銀に対する接触角の変化

第6図 KCl, NaCl, NaOH の 0.1N 溶液を用いた場合の毛管電位曲線

第7図 KCl, NaCl, NaOH の 0.1N 溶液における水銀—溶液界面の電荷密度

よって変化の程度が異なっている。電解質の濃度の変化により水銀上の接触角を顕著に変化させる電解質は実験の範囲では NaOH および浮選において抑制剤として用いられている Na_2S , KCN などである。

固体—液体—気体の 3 相界線においては Young の式が成立する。

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SA} + \gamma_{LA} \cos \theta = 0 \quad \cdots \cdots (6)$$

ここに γ_{SL} , γ_{SA} および γ_{LA} はそれぞれ固—液, 固—気, 液—気界面の界面張力をあらわし, θ は接触角をあ

らわす。ここに先に著者の 1 人¹⁹⁾が示したごとく, 界面不活性電解質溶液においては電解質の濃度変化による液—気界面張力 γ_{LA} の著しい変化は認められない。したがって今 γ_{LA} と γ_{SA} を溶液の濃度変化に対して不変と考えれば (6) 式から

$$d\gamma_{SL} - \gamma_{LA} \sin \theta \, d\theta = 0$$

$$d\theta/d\gamma_{SL} = 1/\gamma_{LA} \sin \theta \quad \cdots \cdots (7)$$

が得られる。(7) 式は γ_{SL} の微小変化に対する θ の変化の割合が $\sin \theta$ により大きく左右されることを示している。すなわち θ が 0 に近い時は θ の変化により $d\theta/d\gamma_{SL}$ の値は大きく変化する。いいかえれば γ_{SL} の微少の変化に対する接触角 θ の変化は大になる筈である。逆に θ が 90° に近い場合は γ_{SL} の変化が θ の変化に及ぼす影響は少ない。

以上のことから, 固—液界面の界面張力 γ_{SL} の変化が固体の「ぬれ」すなわち接触角の変化に及ぼす影響は, 接触角の大きさの程度によつて異なるといえる。

さて本研究の測定結果によれば第 4 図および第 5 図に示されているように NaCl, KCl の水溶液に対する水銀の接触角は水銀—溶液の界面張力の著しい変化にもかかわらずほとんど変化しない。この事は θ が約 75° 程度における変化で (7) 式で示されているように, 水銀—溶液界面の界面張力変化は水銀の「ぬれ」すなわち θ の変化に大なる影響を及ぼさないためであると考えられる。

しかしながら電解質の種類が異なり, NaOH, KCN または Na_2S 水溶液の場合は, 第 4 図および第 5 図に示されているように水銀—溶液界面の界面張力の界面張力の変化に対応して水銀の接触角も著しく変化することが示されている。この事は, 水銀—溶液界面の界面張力の変化が直接接触角の変化に影響を与えるというよりはむしろ, これら電解質のイオンが水銀の界面に対して NaCl, KCl などの電解質イオンとは異なつた挙動をする事を示すものであると考えられる。

3.3 水銀の荷電と「ぬれ」(接触角)

水銀—電解質溶液系における水銀の荷電と接触角との関係を求めた。

KCl, NaCl および NaOH の 0.1N 水溶液に対する毛管電位曲線を求めた結果は第 6 図のようである。第 6 図に示されているように印加電圧を変化させると界面張力は二次曲線的な変化をする。

毛管電位曲線については Lippmann²⁰⁾, Grahame²¹⁾, Person と Devanathan²²⁾ らにより理論的表示の研究が行われている。Grahame は Gibbs の吸着式を応用して溶液側に組成の変化がない場合は Helmholtz-Lippmann の式が成立することを証明している。すなわち毛管電位曲線が得られておれば, Helmholtz-Lippmann の式から電荷を求める事が出来る。

第8図 KCl, NaCl, NaOH の 0.1N 溶液における水銀に対する接触角の変化

第10図 NaOH 溶液の濃度変化による水銀—溶液界面の電荷密度の変化

第9図 NaOH の濃度変化による毛管電位曲線

$$-\frac{\partial \gamma}{\partial V} = \frac{\partial Q}{\partial A} = q \quad (8)$$

ここに γ は界面張力, V は印加電圧, Q は電気量, A は界面の表面積, q は電荷密度をあらわす。この式より求められる q は, 界面にコンデンサーのごとき電気二重層が形成されている場合の電荷密度である。

第6図の各曲線から水銀の界面電荷を求めると第7図に示すようである。第7図から, 印加電圧に対する水銀の電荷は KCl, NaCl および NaOH 溶液中ではほぼ同

第11図 NaOH 溶液の濃度変化および印加電圧の変化による水銀に対する接触角の変化

じ傾向で変化する事が認められる。

一方, これらの電解質溶液中における水銀の印加電圧の変化に対する接触角の変化を測定した結果は第8図のようである。第8図の結果から KCl, NaCl 水溶液において水銀の接触角は印加電圧の変化にかかわらずほとんど変化しない。しかし NaOH 溶液においては著しく変化することが認められる。

つぎに NaOH 溶液について濃度を変化させた場合の

毛管電位曲線を求めた結果は第9図に示すようである。第9図の結果から、水銀の荷電を求めれば第10図に示す結果が得られる。

一方、NaOH 溶液の濃度変化による水銀の接触角の変化は第11図に示すようである。

第8図および第11図より明らかなように、NaOH 水溶液の場合には水銀の荷電が零と考えられる付近で接触角はほぼ最大値を示している。この結果は Bruns²³⁾ が石墨について 1NKCl 溶液中における接触角を水素気泡により測定し、接触角と電荷との関係を求め、最大の接触角が得られる時の電荷は零電荷の時であること、また Kabanow²⁴⁾ らが水銀上に電解的に水素ガスを発生せしめ接触角と印加電圧との関係を求めているが、零電荷付近で接触角は最大となり約 100° を示す結果を得ていることと符合するものである。しかし KCl あるいは NaCl 水溶液の場合は水銀の荷電の著しい変化にかかわらず接触角の著しい変化は認められない。すなわちこの零電荷において接触角が最大となるという Bruns あるいは Kabanow らの研究の結果は、本研究においては NaOH 水溶液を用いた場合に認められ、NaCl, KCl 水溶液を用いた場合には認められない。以上の結果は水銀の界面が元来疎水性であるため接触角の値が大きき、荷電の変化による接触角の変化が明瞭にあらわれ難いことにも原因すると考えられるが、荷電そのものが「ぬれ」に大きな影響を与えるというよりはむしろ吸着するイオンの種類が支配的に作用するもののように思われる。もしイオンが水銀表面に吸着して水銀表面を疎水性にあるいは親水性に変化する場合、吸着により水銀の荷電は変化すると同時に接触角も変化するであろうし、またイオンの吸着が水銀表面の疎水性化あるいは親水性化に対して影響を示さない場合は、それらイオンの濃度変化にしたがい水銀表面の荷電は変化するにもかかわらず接触角には著しい変化を与えないと考えられるからである。したがって鉱物表面に吸着して鉱物の電荷を変化せしめ得るイオンが、鉱物の表面を疎水性にまたは親水性に変え得る種の場合、鉱物の電荷は当然鉱物の浮遊性に相関するものであると推察される。

4. 総 括

水銀—無機電解質溶液系について、水銀—溶液界面における界面張力と接触角および水銀の荷電と接触角との関係を求め、つぎの結果を得た。

(i) 電解質溶液はすべてその濃度の増加とともに水銀—溶液界面の界面張力を低下せしめ、界面張力低下の程度はイオンのモル数および価数と関係がある。

(ii) NaCl, KCl 水溶液においては、溶液濃度の変化による水銀—溶液界面の界面張力の変化に応じて水銀の

接触角の著しい変化は認められない。しかし NaOH, Na₂S および KCN 水溶液においては水銀—溶液界面の界面張力の変化に応じて水銀の接触角も著しく変化する。すなわち同程度の界面張力低下をきたすイオンでも、接触角に変化を与える程度には著しい差異がある。したがって界面張力の変化と接触角との間には必ずしも相関性が認められない。

(iii) Young の式を検討した結果

$$d\theta/d\gamma_{SL} = 1/\gamma_{LA} \sin \theta$$

を誘導した。この式から γ_{SL} の変化が θ の変化に及ぼす影響は θ が 0 に近い時に著しく、水銀—溶液界面におけるように θ の値が大きい場合は γ_{SL} の変化は θ の変化に及ぼす影響は少ないことを考察した。

(iv) NaOH 水溶液においては水銀の荷電の変化に応じて接触角は著しく変化する。しかし NaCl, KCl 水溶液中では水銀の荷電の著しい変化にかかわらず接触角の変化は認められない。したがって水銀の荷電と接触角との間には必ずしも相関性は認められない。

以上の結果から水銀表面の荷電はイオンの吸着により変化するが水銀の接触角の変化はイオンの種類により異なるものであることを考察した。

参 考 文 献

- 1) K. L. Sutherland, I. W. Wark: Principles of Flotation, Melbourne, p. 35 (1955).
- 2) P. L. de Bruyn, J. Th. G. Overbeek, R. Schmann: Mining Eng., **6**, p. 519 (1954).
- 3) Lenkewitz: Diss., Münster (1904).
- 4) Goebel: Diss., Freiburg (1913).
- 5) Meyer: Wied. Ann. d. Physik, **56**, p. 680 (1895).
- 6) K. E. Glidden: J. Am. Chem. Soc., **57**, p. 236 (1935).
- 7) D. O. Zeilliger: Kolloid Z., **16**, p. 439 (1954).
- 8) G. Lippmann: Ann. chim. et phys., **5**, p. 494, (1875).
- 9) J. A. V. Butlar: Proc. Roy. Soc., **122A**, p. 399, (1929).
- 10) A. Frumkin, A. Gorodetskaya, B. Kabanov, N. Nekrasov: Physik. Z. Sowjetunion, **5**, p. 418 (1934).
- 11) G. Gouy: Ann. chim. et phys., **8**, p. 291 (1906).
- 12) L. A. Hansen, J. W. Williams: J. Phys. Chem., **39**, p. 439 (1935).
- 13) D. C. Grahame: Chem. Rev., **41**, p. 441 (1947).
- 14) N. K. Adam: The Physics and Chemistry of Surface, Oxford, p. 313 (1938).
- 15) W. D. Harkins, F. E. Brown: J. Am. Chem. Soc., **41**, p. 499 (1919).
- 16) D. C. Henry, J. Jackson: Nature, **142**, p. 616 (1938).
W. D. Harkins, E. H. Grafton: J. Am. Chem. Soc., **42**, p. 2534 (1920).
- 17) B. Kabanow, A. Frumkin: Z. physik. Chem., **165**, p. 433, (1933).
- 18) S. G. Salamy, J. C. Nixon: Recent Development in Mineral Dressing, London, p. 503 (1953).
- 19) 向井滋: 日本鉱業誌, 68巻, 769号, 313 頁, 昭和27年
- 20) G. Lippmann: Ann. chim. et phys., **5**, p. 494 (1875).
- 21) D. C. Grahame, R. B. Whitney: J. Am. Chem. Soc., **64**, p. 1548 (1942).
- 22) R. Parsons, M. A. V. Devanathan: Trans. Faraday Soc. **49**, p. 404 (1953).
- 23) P. Chugunov, B. Bruns: Acta Physicochim U.R.S.S., **18**, p. 351 (1943).
- 24) B. Kabanov, A. Frumkin, A. Gorodetskaya, N. Nekrasov: Physik. Z. Sowjetunion, **1**, p. 255 (1932).