NiS₄ 型錯体とアミンの付加反応*

——硫化鉱物表面と捕収剤の反応生成物のモデルとして——

南 条 道 夫¹

山 崎 太 郎²

1. 緒 言

硫化鉱物表面と捕収剤の作用機構についてはすでに多くの研究がなされている。薮原ら¹⁾は電子線回折法により方鉛鉱の新しいヘキ開面あるいは弱く酸化された面にザンセートイオン、あるいはエロフロートイオンが吸着する時、方鉛鉱結晶格子の鉛原子位置に関連し、単分子吸着層を形成すると報告している。

Greenler²⁾ および Poling, Leja³⁾ は方鉛鉱表面が酸化されている場合、ザンセート処理により PbX₂ が生成し⁴⁾、この鉛塩をアセトンで除去すると 1:1 組成のザンセート種が残ることを見出し、表面錯体と呼んだ。

山崎・白井⁵⁾ はセン亜鉛鉱をザンセート処理し、ZnX₂ の生成を赤外吸収スペクトルから述べている。

最近、Prasod と Rao⁶⁾ は鉛鉱物とザンセートの反応でジザントゲン DX が生成し、方鉛鉱の場合、X:DX が 1:3 の割合で最も浮選収率が高いことを報告している。著者らは、ザンセートおよびエロフロートイオンと重金属イオンの反応を水溶液中で研究し、種々の錯イオンが生成していることを見出し報告している。特に、1:1 鉛ザンセート錯体の方鉛鉱表面のみでなく、水溶液中にも存在していることをすでに報告している⁶⁾。

以上のように、方鉛鉱を中心にしたザンセートの作用機構については多くの報告がなされているが、まだ十分に説明されない事実も多い。たとえば、捕収剤は水溶液中で鉱物にどのように作用して疎水性を付与するか。また、表面に生成する疎水性皮膜の組成、構造、分布はどうなっているか、なぜ >C=S や >P=S 基を有する捕収剤が硫化鉱物の浮選に有効なのか、酸化鉱物には有効でないのはなぜかなどまだ不明の点が多い。

本研究においてはすでに報告しているように⁷⁾、鉱物表面と捕収剤イオンとの反応を一種の酸-塩基反応と考えた。すなわち、ザンセートなどの陰イオン捕収剤は塩基（電子給与体）であり、鉱物表面の金属原子は酸（電子受容体）である。陽イオン捕収剤と鉱物表面の非金属

原子は逆の立場にある。酸-塩基反応の起こりやすさは生成する塩の安定度定数から知ることができる。表面錯体を一種の酸-塩基反応の生成物、すなわち、塩と考えるとその生成のしやすさは表面錯体の安定度定数から求めることができよう。しかし、表面錯体の安定度定数は求めることが困難であるため、表面錯体を考える場合の対比として付加体をモデルとしてもちいることにより、表面錯体の生成しやすさを類推できると考えた。

2. 表面反応と付加反応の類似性

本研究に用いた付加反応は次のような反応である。

ここで NiS₄ は硫黄原子が配位したニッケル(II)錯体、N はアミンを示す。K₁、K₂ は付加体の安定度定数を示す。

$$K_1 = [\text{NiS}_4 \cdot \text{N}] / [\text{NiS}_4][\text{N}] \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$K_2 = [\text{NiS}_4 \cdot \text{N}_2] / [\text{NiS}_4 \cdot \text{N}][\text{N}] \quad \dots\dots\dots (4)$$

NiS₄ 型錯体として、Ni(ex)₂⁸⁾、Ni(dtp)₂⁹⁾ の平面正方形錯体を用い、アミンとしてはピリジンなどの芳香族アミン、ピペリジンなどの脂肪族アミンを用いた。ザンセート、エロフロートイオンに類似した S-Base たとえばチオヘンなどは用いなかた。これらの硫黄塩基は窒素塩基 (N-Base) にくらべ、任意の性質、たとえば塩基性、立体障害をもった塩基が得にくいのである。

Ni(ex)₂、Ni(dtp)₂ は中心金属の回わりに 4 個の硫黄原子が平面に配位しており、Ni-S 間の結合は硫化鉱物に見られるように共有性の強い結合であることが知られている⁸⁾⁹⁾。

硫化鉱物表面を第 1 図に示されるような正方平面型錯体に近似させる。硫化鉱物表面は 2 次元的な広がりを持っているが、正方平面型錯体はベンゼンなどの有機溶媒中において単量体として溶存している点が異なっている。硫化鉱物表面に対する捕収剤イオンの作用は、正方

* 昭和45年7月25日受理

1. 正会員 東北大学助手 選鉱製錬研究所

2. 故人 正会員 理博 東北大学教授 選鉱製錬研究所

a) X: ザンセートの総称

b) ex⁻ はエチルキサンチン酸イオンを示す

c) dtp⁻ はジエチルジチオリン酸イオンを示す

第1図 表面反応と付加反応

1: α , α' -ジピリジン 2: キノリン 3: アニリン 4: ピリジン
5: β -ピコリン 6: γ -ピコリン 8: ベピリジン 9: 2級ブチルアミン

○: $K_1(\text{Ni}(\text{dtp})_2\text{py})$ ●: $\beta_2(\text{Ni}(\text{dtp})_2\text{py}_2)$
△: $\beta_2(\text{Ni}(\text{ex})_2\text{py}_2)$

第2図 付加体の安定度とアミンの pK_a の関連

平面型錯体に対するアミンの作用と類似している。すなわち、酸-塩基説の考えからすれば捕収剤の硫黄配位原子の不対電子とアミンの窒素配位原子の不対電子の差こそあれ、同じ塩基の求核反応であるといえる。第1図に示されるようにともに塩基が酸すなわち中心金属である鉛(II)およびニッケル(II)イオンの第6および第5の配位座に配位しようとしている。以上の考察から、付加体の生成しやすさは表面錯体の生成しやすさに通ずる点があると考えられる。

3. 実験結果

付加体の安定度定数は25°C、ベンゼン溶液中で分光光度法により求めた。測定方法についてはすでに報告しているので¹⁰⁾、ここではその結果についてのみ述べる。

3.1 付加体の安定度におよぼすアミンの塩基性の影響—捕収剤の塩基性—

付加体の安定度定数を $\text{Ni}(\text{ex})_2$, $\text{Ni}(\text{dtp})_2$ の場合について、アミンの pK_a に対してプロットすると第2図に示されるように、アミンの pK_a の大きいものほど、付加体は安定である。しかし、 α -ピコリン、2級ブチルアミン、キノリンなどで見られる低い安定度は付加に際しての立体障害によるものと考えられる。また、単座配位

子であるピリジンなどよりも、 α , α' -ジピリジンで見られるように高い安定度は2座配位子であるためのキレート効果によるものである。

以上の付加体の安定度におよぼすアミンの効果から硫化鉱物表面反応について考察すると次のようになる。捕収剤の性質がどのようなものであれば表面錯体は生成しやすいかを推定すると、

i) 捕収剤の配位原子上の不対電子密度が大きい、いいかえると塩基としての性質が強い。

ii) 鉱物表面との反応で立体障害が見られないこと。

iii) 単座の捕収剤より多座の配位の可能な捕収剤がよい。

以上の実証として、i) の塩基性に関しては ex^- と dtp^- を比較すると pK_a はイオン強度1の水溶液中で前者は1.34¹¹⁾、後者は-0.10¹²⁾とHexは弱い酸であるが、 dtp^- よりは強い塩基であることがわかる。この差はP-SとC-Sの差によるものであり、重金属塩の溶解度積に直接関係し¹³⁾、アルキル基の数の差を除けば、ザンセートはエロフロートよりも捕収作用が強いといえる。また、エロフロートの硫黄原子を順次酸素で置換すると、酸の強さは増加するが、硫化鉱物に対する捕収作用は低下することはすでに報告している¹⁴⁾。

ii) については実証することは困難であるが、 α -あるいは β -ナフトールのザンセート¹⁵⁾を合成し、吸着実験を行えば、鉱物表面への吸着に際しての立体障害を見ることができよう。

iii) については、アルキル基を同一にし、しかも、同程度の塩基性を持つ単座と多座の硫黄配位子を比較することによりキレート効果を溶液中のみでなく硫化鉱物表面においても見ることができよう。3~4座配位の捕収剤は今後開発されるものと思われる。

3.2 付加される錯体の安定度におよぼす影響

—鉱物表面の状態と捕収作用の関連—

平面正方形錯体の硫黄配位ニッケル(II)錯体の配位

第1表 NiS_4 型錯体の付加体の安定度定数

錯体 安定度定数*	$\text{Ni}(\text{dte})_2$	$\text{Ni}(\text{ex})_2$	$\text{Ni}(\text{dtp})_2$
$K_1\text{-py}$	—	—	3.1×10^1
$\beta_2\text{-py}$	—	2.1×10^3	2.6×10^3
$K_1\text{-bipy}$	—	2.0×10^5	3.0×10^6

* py, bipy はピリジンおよび α , α' -ジピリジン付加体を示す。 $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$, —は生成しないことを意味する。 K_1 の単位は $1/\text{mole}$, β_2 は $1^2/\text{mole}^2$ である。

e) ジエチルジチオカルバミン酸イオン, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2^-$

子を ex^- , dtp^- , dte^- と変化させると、付加体の安定度はアミンを同一にしても異なってくる。第1表にその結果を示す。付加体の安定度は次の順で増加する。dte 錯体は付加体を生成しない。

この順序は上記のニッケル錯体の水に対する溶解度の増加の順および遠赤外吸収スペクトルの Ni-S 振動から求められた Ni-S 結合の弱くなる順と一致しており、Ni-S 間の結合がイオン性の強い結合になるにつれて、付加体は生成しやすくなっている。この事実を硫化鉱物表面に適応すると、硫化物中において金属と硫黄原子間の結合がよりイオン性が強い場合、捕収剤の作用が強いことを示唆している。同一金属の鉱物で比較すると、たとえば鉛鉱物では硫化物と酸化物を比較するとよりイオン結合性の酸化鉱物に対する捕収剤の作用の強いことが予想される。事実、Mellgren¹⁵⁾ はカラム法により方鉛鉱に対するザンセートの吸着量を測定し、酸化されている方鉛鉱ほどザンセートを多く吸着することを見出している。しかし、酸化された方鉛鉱表面には硫酸鉛が生成し、次に示される交換反応によりザンセートを消費している。

生成した鉛ザンセートは下飯坂¹⁶⁾の報告によればその表面から剥離されてしまい、浮鉱に寄与しない。

以上述べたように、酸化物、硫化物の捕収作用について付加体モデルを適用することは表面錯体の生成が単なる吸着によるものでない場合を含むため、1:1の対応が M-S(O)間のイオン性と捕収作用の間に得られない。われわれのモデルは、同一結晶構造の表面に同一吸着機構で吸着する場合、その吸着の程度は結晶中の M-S(O)結合の性質に依存することを示しているだけであり、むしろわれわれのモデルが浮選の結果を説明できないことから、逆に硫化物、酸化物の浮選機構の差が推定できる。

イオン結合性の強い硫化物に対する捕収剤の作用が強いことは次のような理由と考えられる。

硫化鉱物の金属イオン上の正電荷はイオン結合では保持されるが、共有結合では正電荷は非局在化し、鉱物中に分布し、正電荷に対し求核反応がおこりにくくなるためと説明できる。以上のように錯体に対するアミンの反応も、鉱物表面に対する捕収剤の作用も、中心金属がすでに結合状態にあり、それらの結合の性質によつて、中心金属の位置における反応性も異なってくるのがわかる。われわれはすでに、Lewis の酸-塩基説の鉱物表面への応用を提案しているが⁷⁾、酸としての鉱物表面の強さは、単に水溶液中における金属イオンの反応性からの分類である soft-hard の分類にはしたがわず、その金属イオンの置かれている結合状態によつて soft acid にもなり、hard acid にもなることがわかる。この実証と

第3図
Ni{(RO)₂PSS}₂
付加体の安定度におよぼすRの影響

して、Rao らは種々の鉛鉱物とザンセートの反応を研究し⁹⁾、鉛鉱物の種類によつて浮鉱率が異なることを指摘している。

3.3 付加される錯体のアルキル基の影響 — 捕収剤のアルキル基の種類と浮鉱力との関連 —

エロフロートのニッケル(II)錯体のアルキル基をメチルからブチルまで変化させて、付加体の安定度を求めた。第3図にその結果を示す。Ni{(RO)₂PSS}₂のRが次の順で、そのピリジン付加体は安定となつていく。

以上の順序から、 α 炭素に分枝のある sec-Bu, iso-Pr 置換体では、ピリジンの付加は困難となる。2座配位子である α, α' -ビピリジンでは、さらに β 炭素の分枝による立体障害が見られた。

これらの事実は鉱物表面で立体障害をひきおこすものが存在している場合、捕収剤の作用が妨げられることを意味している。

ザンセートの捕収力を同炭素数のアルキル基で比較すると $\text{sec} > \text{iso} > \text{n}$ の順に低下するといわれており、気泡と吸着ザンセートのアルキル基の相互作用と付加体の安定度におよぼすアルキル基の効果は同じ傾向にあることがわかる。すなわち、吸着ザンセートのアルキル基と気泡との接触の程度と付加体中の硫黄配位子のアルキル基とアミンの接触の程度の順序はよい一致を示している。

3.4 付加反応と鉱物表面反応の差異

前節まで付加反応と鉱物表面反応の類似点について述べてきたが、以上の類似点の他に次の点で大きく異なっている。

i) 付加される平面型錯体は単量体であり、鉱物表面のように2次元的な広がりを持っていない。また、3次元的な厚みにも欠けている。このため、鉱物表面における、ある位置への捕収剤の吸着は隣接する原子の電子状態を変化させる。また、ヘミミセル説で述べられているような吸着分子相互間の作用についての考察ができない。捕収剤イオンからの電子は鉱物表面に広がり、隣接している原子に対する捕収剤イオンの作用を順次弱めていく。このことは一応、付加反応からも類推することが

できる。NiS₄ 型錯体に対し5配位から6配位目の付加は初めの5配位の反応によつて中心金属の正電荷が減少しおこりにくくなる。同様な現象は一般の錯形成反応、酸解離反応によつても見られる共通した現象である¹⁷⁾。

ii) 付加反応と表面反応はそれぞれ異なつた溶媒中で行なわれる。本実験では付加反応をベンゼン中で行なつた。ベンゼン以外の溶媒では付加体の安定度定数は変化し、一般に、極性の大きい溶媒中では小さい。このことは第5および第6の配位座に対するアミンの反応は、錯体の上下から弱く結合している溶媒分子との置換反応と考えられ、溶媒和の強さが、付加体の安定度に影響している。

鉱物表面における捕収剤の作用以前の状態は水分子の吸着、OH⁻、H⁺の吸着などにより表面がおおわれており捕収剤はそれらのイオンや分子と置換し、吸着するものと考えられ、脱着のエネルギーも考慮する必要があることがわかる。強い水和がある場合には捕収剤の作用は弱くなり、付加体の安定度が極性の大きいエチルアルコール中ではベンゼン中の $\frac{1}{10}$ になることに対応していると思われる。

4. 結 言

鉱物表面と捕収剤の反応を錯塩化学的立場から考えた。特に、酸-塩基反応の面から鉱物表面と捕収剤の反応を考察し、有機溶媒中に行なわれる付加体形成反応を表面反応のモデルとして解釈することにより、鉱物表面と捕収剤の反応性に関して推定を行なつた。その結果、捕収剤の条件として、

- i) 捕収剤は塩基としての性質が強いものが望ましい。
- ii) 単座の捕収剤より多座の捕収剤が望ましい。

iii) 捕収剤が鉱物表面と反応する時立体障害とならないものが望ましい。

iv) 捕収剤のアルキル基は大きく、分枝の多いものが望ましい。

鉱物表面の条件として、

i) 捕収剤による求核反応がおこりやすいように正電荷が金属イオンの上に局在化している鉱物表面がよい。

ii) 鉱物表面に捕収剤イオンの吸着以前に吸着している分子、イオンは脱着しやすく、また、立体障害とならないことが望ましい。

参 考 文 献

- 1) H. Hagihara: J. Phys. Chem., **56**, 610 (1952)
- H. Hagihara, H. Uchikoshi, S. Yamashita: "Proceeding 2nd International Congress of Surface Activity" Vol. 3, p. 42, Butterworth (1957)
- 2) R. G. Greenler: J. Phys. Chem., **66**, 879 (1962)
- 3) J. Leja, L. H. Little, G. W. Poling: Bull. Inst. Min. Metal., **72**, 407 (1963)
- G. W. Poling, J. Leja: J. Phys. Chem., **67**, 2121 (1963), J. Leja: "VIIIth International Mining Process Congress", Lenin-grad (1968)
- 4) T. Yamasaki, S. Usui: Trans. AIME., **232**, 36 (1965)
- 5) M. S. Prasad, S. R. Rao: IXth International Mineral Processing Congress, Prague (1970)
- 6) M. Nanjo, T. Yamasaki: Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 968, 972 (1969)
- 7) 山崎太郎・南条道夫: 日鉱誌, **86**, 991 (1970)
- 8) J. F. McConnell, V. Kastalsky, Acta Cris., **22**, 853 (1967)
- 9) S. Ooi, Q. Fernand: Inorg. Chem., **6**, 1558 (1967)
- 10) M. Nanjo, T. Yamasaki: J. Inorg. Nucl. Chem.; **32**, 2411 (1970)
- 11) B. Toernell: Suensk Paperstidn, **69**, 658 (1966); Chem. Abstr., **66**, 37303g
- 12) R. H. Zucal, J. A. Dean: T. H. Handley. Anal. Chem., **35**, 988 (1963)
- 13) I. A. Kakovsky: "II nd. International Congress of Surface Activity" Vol. IV, ed. by J. H. Schulman, Butterworth, London (1957), p. 225
- 14) 坂田和夫・南条道夫・山崎太郎: 日鉱誌, **86**, 992 (1970)
- 15) O. Mellgren, M. G. Subba: Trans. Inst. Min. Metal., **72**, (1963) 425
- 16) 下飯坂潤三: 日鉱誌, **72**, 11 (1956)
- 17) E. Q. Adams: J. Am. Chem. Soc., **38**, 1503 (1961)

The Adducts Formation between NiS₄ type Chelates and Amines as a Model of Surface Complexes on Sulfide Minerals

by Michio NANJO and Taro YAMASAKI

The stability constants of the adducts formed between squareplanar sulphur-coordinated nickel (II) chelates and N-bases are obtained from spectrophotometric measurements in benzene solution at 25°C.

The effects of sulphur coordinating ligands, N-bases and solvents on the stability of the adducts are discussed and those results are applied to the surface reactions between the surfaces of sulfide minerals and collector reagents such as xanthates and aerofloats.