

輝水鉛鉱の浮選に関する研究 (第3報)

輝水鉛鉱によるジチオ炭酸塩および ジチオリン酸塩の吸着

和田正美* 真島 宏*

Studies on the Flotation of Molybdenite. (III) Adsorption of Dithiocarbonate and Dithiophosphate by Molybdenite. By Masayoshi WADA and Hiroshi MAJIMA.

The adsorption of dithiocarbonate or dithiophosphate by molybdenite was studied by means of ultra-violet, visible, and infra-red spectrophotometries. Xanthate is strongly adsorbed on molybdenite, but dithiophosphate is adsorbed with weak molecular to strong chemical forces. With xanthate, adsorbed species on molybdenite can be recognized as dixanthogen, and with dithiophosphate as β -is-(O,O-di-alkyldithiophosphoryl) disulfide.

The reason for the formation of above-mentioned adsorbed species was discussed from the standpoint of semi-conductive properties of molybdenite in question.

(Received June 10, 1963)

1. 緒 言

輝水鉛鉱の浮遊性はジチオ炭酸塩の使用によつて余り増大されないが、このことはすでに著者らおよびその共同研究者¹⁾、Gaudin ら²⁾ならびに Chuev³⁾によつて示されたところである。

一方輝水鉛鉱によるジチオ炭酸塩の吸着性に関しては Taggart⁴⁾ および Kurochikina ら⁵⁾の研究が、またジチオリン酸塩の吸着性に関しては Kurochikina ら⁵⁾の研究が見受けられるが、輝水鉛鉱によるこれら捕収剤の吸着性は研究者によつて意見の相違があるのが現状である。すなわち Taggart は Columbia 大学で行なわれた実験では、輝水鉛鉱はジチオ炭酸塩によつては全く被覆されなかつたと報じている。これに対し Kurochikina らはジチオ炭酸塩およびジチオリン酸塩は輝水鉛鉱表面上に強く化学吸着されることを示した。

輝水鉛鉱によるジチオ炭酸塩の吸着性に関してさえも、上に述べたような見解の相違が認められ、たとえ吸着が起るとしても吸着生成物の種類などに関しては全く研究されていない。

本研究は輝水鉛鉱によるジチオ炭酸塩およびジチオリン酸塩の吸着性をさらに詳細に解明することを目的とした。

2. 試料および実験方法

輝水鉛鉱は宮城県伊具郡丸森産の高純度の塊状のものを破碎および手選を繰返して純化し、磁製ミルを用いて粉碎し、湿式で 100 ~ 325 mesh に整粒したものを減圧乾燥して実験に供した。試料の純度は MoS_2 97.39% である。熱起電力測定のための試料はできるだけ純粋な塊状試料を選び、これを 15mm × 15mm × 10mm に研磨蒸形して使用した。

エチルキサントゲン酸カリウム、ジエチルジチオリン酸カリウムは実験室で合成したものを、

選鉱製錬研究所報告 第 399 号

* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 和田正美, 真島 宏, 武田亮輔, 竹下清逸, 広瀬格 : 選研誌, 17 (1961), 69.

2) Gaudin, A. M., F. Dewey, W. E. Duncan, R. A. Johnson, and O. F. Tangel, Jr. : Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 112 (1934), 319.

3) Chuev, Yu. A. : Obogashenie Rud, 5, No. 2 (1960), 9; C. A. 55, 25,648e.

4) Taggart, A. F. : Handbook of Mineral Dressing. (1948), 12-28.

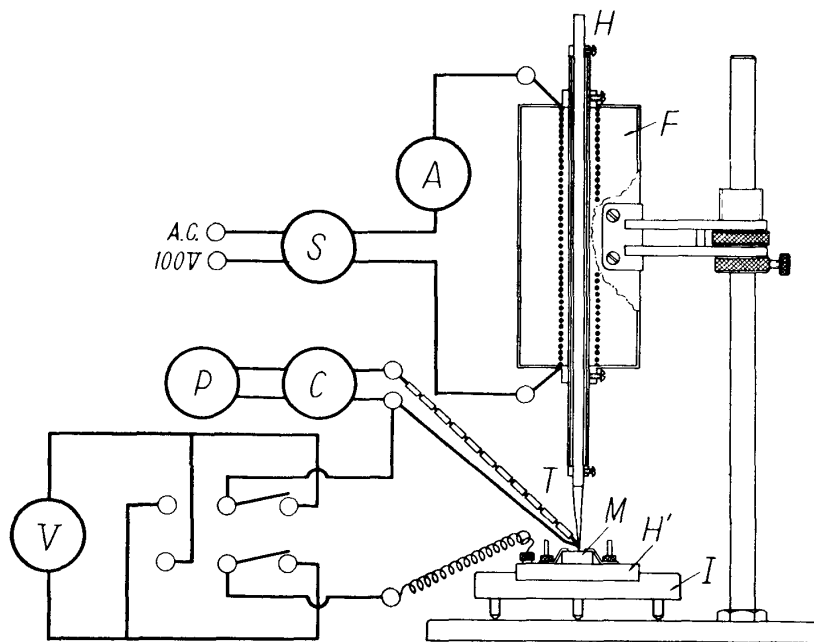
5) Kurochikina, A. V. and S. I. Mitrofanov : Tsvetnye Metally, 31, No. 10 (1958), 17.

精製して用いた。またエチルジザントゲンおよびビス-(O,Oジエチルジチオフォスフォル)ジスルフィドはそれぞれエチルキサントゲン酸カリウムおよびジエチルジチオリン酸カリウム水溶液にクロルアミン T を加え、酸化生成物をエチルエーテルで抽出精製したものである。

吸着実験を行うには 8 g 程度の輝水鉛鋳試料をとり、正確に秤量したのち 50 ml 中に適量の捕集剤を含む水溶液に漬し、20°C で 30min 間放置後 3G4 のガラスフィルタで吸引濾過⁶⁾、つづいて 25 ml ずつの蒸留水で 5 回洗浄したのち 50 ml の蒸留水で鋳物粒子を分液漏斗に移し、これに 50 ml のエチルエーテルを加えて鋳物表面の吸着生成物を抽出した。濾液、洗浄液および抽出液は適当濃度に希釈し、近紫外吸収スペクトルの測定に供した。エーテル抽出物の赤外吸収スペクトルの測定には上に述べた抽出液から得られる量だけでは不足であるので、70~100g の鋳物試料から上に述べたと同じ条件のもとに得られた抽出液を集め、エーテルを蒸発させて用いた。

捕集剤の鋳物粒子による吸着量は吸着前後の液の濃度差から求めたが、液の濃度はエチルキサントゲン酸カリウムおよびジエチルジチオリン酸塩にそれぞれ特有の吸収帯を利用して、波長 301m μ および 227 m μ の吸光度測定により決定した。また蒸留水洗浄による脱着量は、洗浄液中に存在する捕集剤量から吸着完了後の液の濾過に際して粒子間隙に残存すると考えられる量を差引いて求めた。

近紫外域吸収スペクトルの測定には日立製 EPU-2 型分光光度計を、赤外吸収スペクトルの測定には島津製 IR 型赤外分光光度計を、また水素イオン濃度の測定には東亜電波製 HM-5 A 型 pH 計を用いた。熱起電力の測定には第 1 図に示すような装置を使用した。



第1図 熱起電力測定装置

A: 電 流 計	M: 鋳物試料
C: 冷 接 点	P: 高 温 計
F: 電 気 炉	S: 単 捲 変 圧 器
H: 銅 棒	T: 銅-コ ン ス タ ン タ ン 熱 電 対
H': 銅 板	V: ミ リ ボ ル ト 計
I: 絶 縁 台	

3. 実験結果および考察

a) 輝水鉛鋳によるエチルキサントゲン酸カリウムの吸着

エチルキサントゲン酸カリウム水溶液は第 3 図の曲線 I に示すような吸収帯を示す。50 ml 中にエチルキサントゲン酸カリウムの 2.81×10^{-4} mol を含む水溶液に輝水鉛鋳試料 7.70g を浸漬し、20°C で 30 min 放置すると、水溶液中から 3.60×10^{-5} mol のエチルキサントゲン酸塩がとりさられたことが吸着前後の波長 301m μ の吸光度測定からわかる。もしこの水溶液中のキサントゲン酸カリウム

濃度の減少が輝水鉛鋳上への吸着によつてとすれば、輝水鉛鋳によつてキサントゲン酸カリウムは 4.68×10^{-6} mol/g の割合で吸着されたことになる。

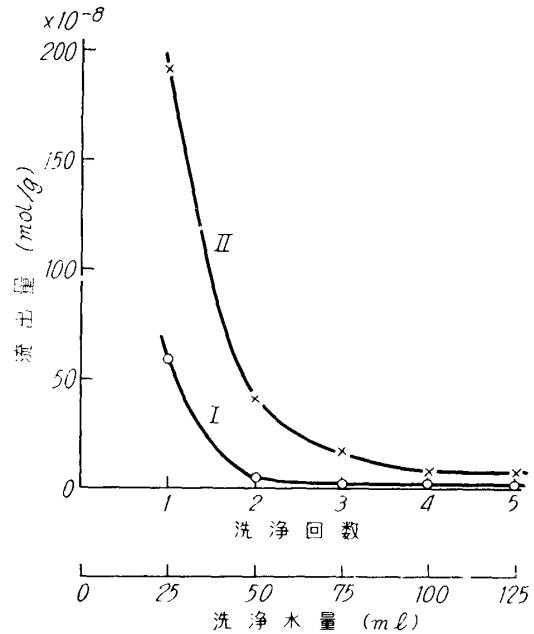
6) ガラスフィルタに吸着する捕集剤の量は極微量で測定値には影響を及ぼさない。

第2図の曲線 I はガラスフィルタ上の輝水鉛鋳を洗浄した流出液中のザンセート量の測定結果を示す。もちろん蒸留水洗浄によつて鋳粒間隙に残存していたキサントゲン酸カリウムも、流出してくるはずである。そこで予備試験により、同条件のもとにおける鋳粒間隙に残存する液量を求め、この値を用いて流出ザンセート量に補正を施し、脱着ザンセート量を求めると $6.2 \times 10^{-7} \text{ mol}$ となり全吸着量に対する割合は約 2% に過ぎない。

第3図の曲線 II は蒸留水洗浄によつて流出してきた液の吸収曲線を示すもので、曲線 I に示したキサントゲン酸カリウムのそれとよい一致を示すものである。吸収曲線の裾の部分に多少の不一致が認められるが、これは検液のにごりの補正に用いる対照液の影響によると考えられる。蒸留水洗浄によつて流出してくる液は、キサントゲン酸カリウムを含むことは第3図の結果から明らかであるが、弱い物理的な力で鋳物表面に吸着している量は全吸着量に比して極めて少量であることが判つた。

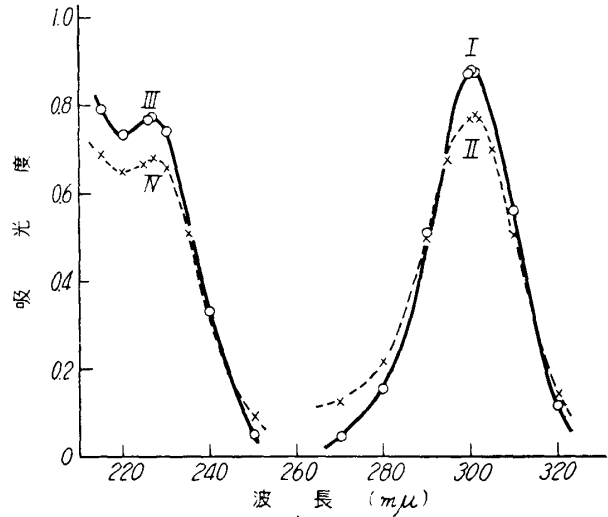
第4図の曲線 I は蒸留水洗浄後の輝水鉛鋳表面からエーテルで抽出されたものの吸収曲線を示す。すなわち波長 $240 \text{ m}\mu$ 及び $290 \text{ m}\mu$ 附近に吸収の極大値を示す。この吸収曲線はキサントゲン酸カリウムのそれとは異なるものである。またこの液は可視部には吸収帯を示さない。キサントゲン酸のモリブデン酸塩は赤ないし赤青色の色調を示し^{7)~11)}、またモリブデン塩は赤紫色を呈する^{12),13)}ことが知られているので、鋳物表面の抽出液中にはキサントゲン酸のモリブデン塩およびモリブデン酸塩は含まれていないと考えられる。

第4図の曲線 II はジザントゲンのエーテル溶液の吸収曲線を示すが、曲線 I と II の一致は極めて良好で、抽出物がジザントゲンであることの可能性を示す。C-S-S-C 結合を含む化合物のアルコール溶液が、第4図曲線 II と類似



第2図 輝水鉛鋳の蒸留水洗浄による捕収剤の脱離

- I $\text{MoS}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OCSSK}$ 系
- II $\text{MoS}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSSK}$ 系

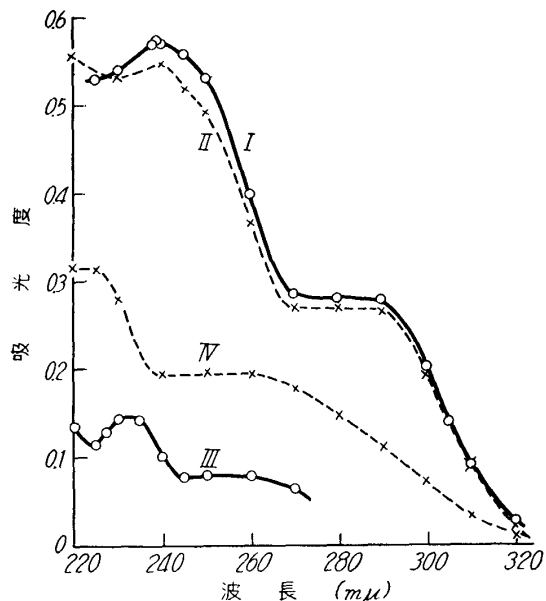


第3図 輝水鉛鋳から蒸留水によつて洗浄脱離された捕収剤の近紫外域吸収スペクトル

- I $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSSK}$ $5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
- II $\text{MoS}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OSSK}$ 系洗浄液
- III $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSSK}$ $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$
- IV $\text{MoS}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSSK}$ 系洗浄液

7) Sievert, M. : Z. anal. Chem. **60** (1921), 464.
 8) Malowan, S. L. : Z. anorg. allgem. Chem. **108** (1919), 73.
 9) Malowan, S. L. : Z. anal. Chem. **79** (1929), 201.
 10) Lowe, R. H. : Eng. Mining J. **138** (1937), 54.
 11) Koppel, J. : Chem-Ztg. **43** (1919), 777.
 12) Pavelka, E. and A. Laghi : Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta. **31** (1943), 133; C.A. **39**, 2710
 13) Gillis, J. : Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta. **31** (1943), 58; C.A. **38**, 1979.

の吸収帯を示すこと¹⁴⁾からも, 抽出物はジザントゲンと考えると間違いないと思われるが, 念のため赤外吸収スペクトルを測定した.



第4図 輝水鉛鋳表面からエチルエーテルによつて抽出された吸着生成物の吸収曲線
 I $\text{MoS}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCSSK}$ 系, 10倍に稀釈
 II $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSS})_2$ $3 \times 10^{-5}\text{mol/l}$
 III $\text{MoS}_2\text{-(C}_2\text{H}_5\text{O)}_2\text{PSSK}$ 系
 IV $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O)}_2\text{PSS}$ $3 \times 10^{-5}\text{mol/l}$

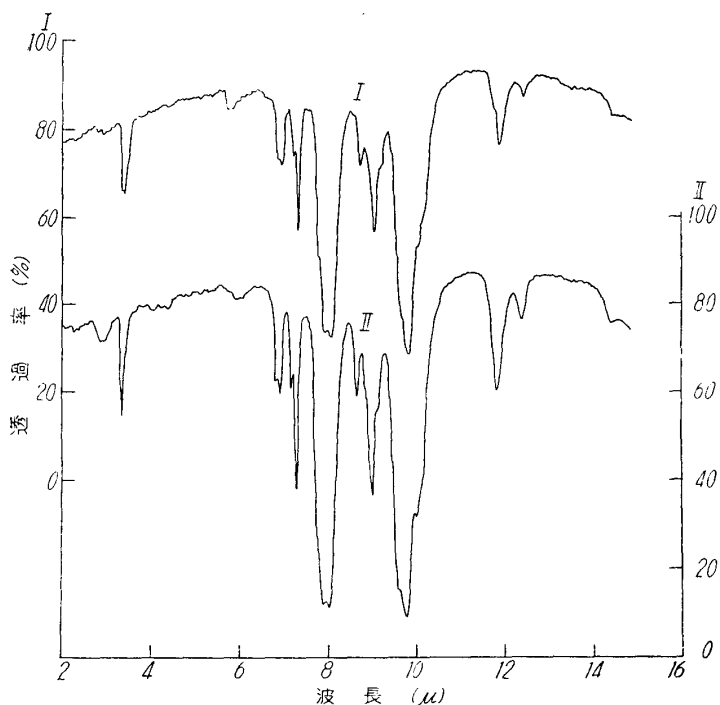
第5図の曲線IIは鋳物表面からの抽出物の, また曲線IIはジザントゲンの赤外吸収スペクトルを示すもので, 両者の一致は極めてよい.

以上の実験結果からエーテル抽出によつて鋳物表面から脱着したものはジザントゲンであると考えられるが, 蒸留水やエーテルによつて鋳物表面から抽出されるものがあるということは, とりもなおさず輝水鉛鋳によつてキサントゲン酸カリウムが吸着されるという直接の証査であり, Taggart の記載⁴⁾とは相反する結果である.

Kurochikina らはキサントゲン酸カリウムは輝水鉛鋳表面上に強く化学吸着されることを示した⁵⁾が, 本研究の結果はそれと一致する.

以上の実験は輝水鉛鋳をキサントゲン酸カリウム水溶液に浸した場合であるが, ジザントゲンを微量のアルコールに溶かし, それを蒸留水中に分散させた液に浸した場合には¹⁵⁾鋳物表面から抽出

されるものはジザントゲンのみであつて, 他の吸着生成物は認められない. このようにキサントゲン酸カリウム水溶液からも, ジザントゲンの分散液からも, ともに輝水鉛鋳表面上にジザントゲンが吸着されることは, 非常に興味深いことであり, それぞれの場合の吸着機構, 吸着状態を対比研究することは今後の問題として重要と考えられる.



第5図 輝水鉛鋳表面上からエーテルで抽出された吸着種の赤外吸収スペクトル (その1)
 I : $\text{MoS}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCSSK}$ 系 II : $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSS})_2$

b) 輝水鉛鋳によるジエチルジチオリン酸カリウムの吸着

キサントゲン酸カリウムの場合と同様にして, 輝水鉛鋳によるジエチルジチオリン酸カリウムの吸着実験を行つた. ジチオリン酸塩に特有の波長 $227\text{ m}\mu$ における吸光度測定から, 吸着実験前後の液の濃度差をも

とめた. 吸着によつて濃度が減少したものと仮定すれば, 輝水鉛鋳 1 g 当り $2.8 \times 10^{-6}\text{mol}$ のジチオリン酸カリウムが吸着されたことになる. この吸着量は輝水鉛鋳によるエチルキサントゲン

14) Braude, E. A. : Ann. Rept. on Progr. Chem. (Chem. Soc. London), 42 (1954), 105.

15) この場合使用したアルコールの量は水の重量の約 $1/400$ である.

酸カリウムのその約60%に相当する。

第2図の曲線IIは蒸留水で洗浄した流出液中のジチオリン酸カリウム量の変化を示す。鉱粒間隙に残存する量を補正し、蒸留水洗浄によつて脱着する量を求めると、 $1.74 \times 10^{-5} \text{mol}$ となるが、この量は全吸着量の約77%に相当し、キサントゲン酸カリウムの場合に比して著しく大きい割合をしめることが判つた。第3図の曲線IVは流出液の吸収曲線を示すが、曲線IIIに示したジエチルジチオリン酸カリウム水溶液のそれと一致がよいことから、蒸留水洗浄によつて鉱物表面から脱着されるものは、鉱物表面に弱い物理的な力で吸着されていたジエチルジチオリン酸カリウムであろうと考えられる。

蒸留水洗浄後鉱物表面に残存する吸着種をエチルエーテルで抽出し、紫外吸収スペクトルを測定した。第4図はその結果を示す。曲線IIIは検液の吸収曲線で、曲線IVはビス-(O,O-ジエチルジチオフォソリル)ジスルフィドのそれを示す。両者の類似は比較的よいが充分ではなく、この結果だけのみでは吸着種の同定は難しい。

第6図の曲線Iは抽出物の赤外線吸収スペクトルを、また曲線IIはビス-(O,O-ジエチルジチオフォソリル)ジスルフィドのそれを示す。両者の間の一致は極めて良好であり、輝水鉛鉱-キサントゲン酸カリウムの場合とも併せ考えれば、吸着種はビス-(O,O-ジエチルジチオフォソリル)ジスルフィドであろうと考えられる。

Kurochikinaらは輝水鉛鉱によつてジチオリン酸塩が強く化学吸着されることを述べているが、本研究の結果は、この系では大半が物理的な弱い力で吸着され、残余のものが化学吸着され、その結果ビス-(O,O-ジエチルジチオフォソリル)ジスルフィドとなることが明らかになつた。

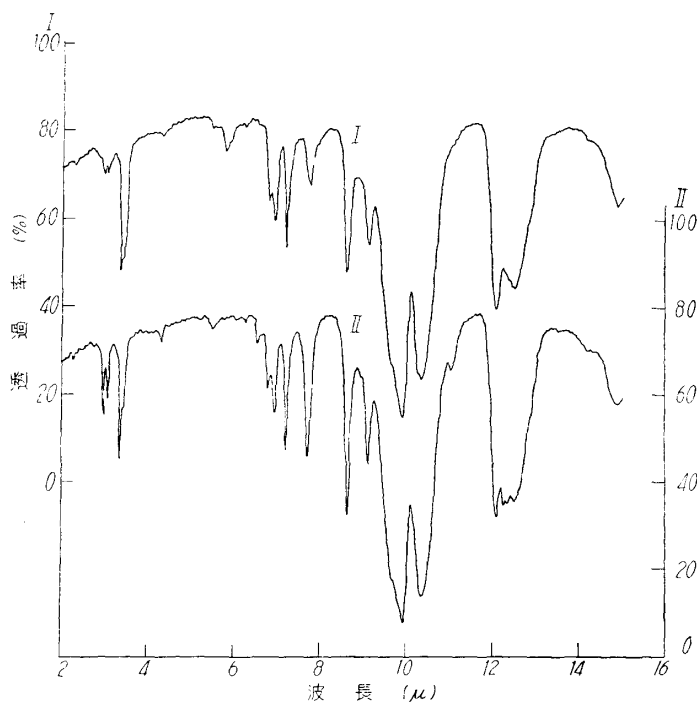
c) 輝水鉛鉱表面上の捕収剤の化学吸着に関する考察

輝水鉛鉱-キサントゲン酸カリウ

ム系、輝水鉛鉱-ジエチルジチオリン酸カリウム系において、それぞれ鉱物表面にジザントゲンおよびビス-(O,O-ジエチルジチオフォソリル)ジスルフィドが生成されることが考えられることについては既にのべたところであるが、輝水鉛鉱表面においてこれらの酸化物が生成される機構は明らかでない。

輝水鉛鉱の表面が酸化し、その酸化表面によつて吸着したキサントゲン酸塩やジチオリン酸塩が酸化されるという簡単な説明でも、一応の納得は得られるが、さらにつつこんで検討することも必要なことであろう。

最近 Plaksinらは方鉛鉱表面におけるジザントゲンの生成を、方鉛鉱の半導体的な観点から



第6図 輝水鉛鉱表面上からエーテルで抽出された吸着種の赤外線吸収スペクトル(その2)

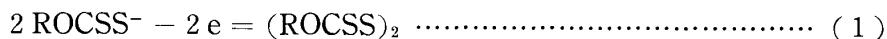
I : $\text{MoS}_2-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSSK}$ 系

II : $((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSS})_2$

説明しようと試みているが¹⁶⁾, このような考え方が本研究の場合にも適用しうるならば, 今後このような方面の研究を進める上の一つの拠りどころを与えうると考えられる.

輝水鉛鋳は他の多くの硫化鋳物と同様に不純分添加型の半導体であり, 鋳物表面の性質は格子中の不純分の性質に左右され, 不純分の種類および濃度によつてn型半導体とp型半導体に分類されるが, n型のもので鋳物表面が捕収剤に対して示す挙動は当然異なる筈である.

本研究で用いた輝水鉛鋳がいずれの型に属するかを知るため, 第1図に示した装置によつて熱起電力を測定したが, それによると高温側で銅から輝水鉛鋳に電流を流す起電力を生ずるという結果が得られた. このことは輝水鉛鋳がp型すなわちホール型半導体であることを意味する. この場合受体としては過剰のイオウ原子および鋳物表面に吸着した酸素原子が考えられる. p型半導体は充満帯中の正孔濃度が大きく, 正孔をうめるような電子があれば当然結合の機会がでてくる. Plaksin らによると鋳物表面は不均質であり, 部分的に給体濃度の大きい部分と受体濃度の大きい部分をもつており, 受体濃度の大きい部分, 換言すれば正孔濃度の大きな表面部分はキサントゲン酸イオンやジチオリン酸イオンのような負の捕収剤イオンを吸着することができるが, 給体濃度の大きな表面部分はそれらのイオンを吸着することができないと述べている. もし Plaksin らのいうように鋳物表面が不均質で給体濃度の大きい部分と受体濃度の大きい部分があるとしても, 本研究試料のように全体として正孔濃度が大きくある場合にはキサントゲン酸イオンのような負の捕収剤イオンの吸着は一層確実になり, 正孔をうめるため吸着した捕収剤イオンから電子をとりさる結果,



のように, 電子を失つた捕収剤同志の結合が起り, ジザントゲンあるいはビス-(O,O-ジチオフォスフォルル)ジスルフィドが生成されたと考えれば一応の説明はつく. しかしこのような考え方の当否については今後鋳物の種類や吸着条件をかえて充分検討することが必要であろう.

4. 総 括

輝水鉛鋳によるキサントゲン酸カリウムおよびジチオリン酸カリウムの吸着に関し, 吸着の有無, 吸着種の種類を明らかにする目的で, 紫外, 可視および赤外吸収スペクトル法を用いて研究を行い, 次の諸点を明らかにした.

(1) エチルキサントゲン酸カリウムは輝水鉛鋳によつて, 吸着量の殆んど全量に相当するものが, 化学的な強い力で吸着される.

(2) 上記 (1)の場合, 化学吸着によつて生成される吸着種はエチルジザントゲンであると考えられる.

(3) ジエチルジチオリン酸カリウムは輝水鉛鋳によつて, 物理的な弱い力から化学的な強い力に至るまでの広い範囲の力で吸着される.

(4) 上記 (3)の場合, 化学吸着によつて生成される吸着種は, ビス-(O,O-ジエチルジチオフォスフォルル)ジスルフィドであると考えられる.

(5) 上記 (2)および(4)に示したような吸着種の生成される過程について, 輝水鉛鋳の半導体としての性質から説明を試みた.

本研究を行うにあたり, 赤外吸収スペクトルの測定につき便宜を賜った当所山崎研究室の各位に深謝の意を表します.

16) Plaksin, I. N. and R. Sh. Schafeev : Vorträge in Originalfassung. III. Intern. Congr. für Grenzflächenaktive Stoffe, Kolgne, 1960 (Pub,1961), Bd. II, 104.