

# 溶解度法によるザンセート錯体の研究

山崎 太郎\* 南條 道夫\*

Studies of Xanthate Complex by Solubility Method. By Taro YAMASAKI and Michio NANJO

Solubility product constants,  $K_{sp}$  of  $M(EX)_2$  in which  $EX^-$  means ethyl xanthate ion,  $C_2H_5OCS_2^-$ , were determined by taking the sub-reactions into consideration. In order to determine  $K_{sp}$  of the complex, the method of solubilities in an excess of metal ions was examined.  $K_{sp}$  for  $Pb(EX)_2$ ,  $Cd(EX)_2$ ,  $Cu(EX)_2$ ,  $Ni(EX)_2$  and  $Zn(EX)_2$  were calculated to be  $1.1 \times 10^{-15}$ ,  $8.6 \times 10^{-15}$ ,  $2 \times 10^{-14}$ ,  $1.8 \times 10^{-12}$  and  $3.5 \times 10^{-8}$  at  $25^\circ C$  and at an ionic strength 1.0, respectively. Comparing the values of  $K_{sp}$  with  $K_1$  (the stability constant of  $M(EX)^+$  ion), it became evident that  $K_1$  decreased with the increase of  $K_{sp}$ .

(Received Sept. 5, 1968)

## 1. 緒 言

浮選操業の浮選パルプは水(純水)一鉱粒から成立するのではなく、各種の正負イオンを含む水溶液一鉱粒から成立していることは明記しなければならない事実である。このため、鉱石粒子の周囲にはこれらのイオンが活発に泳動を行っている。いまこのようなパルプにザンセート水溶液が滴下されたとき、まず最初にかかる現象は溶液中の金属イオンとザンセートイオンの反応であって、最初から鉱石表面とザンセートイオンの間に接触が行なわれる可能性は極めて乏しい。以上が著者らが考えている捕収剤の作用過程のモデルである。ゆえにパルプの水溶液中で起るザンセートイオンと金属イオンの反応生成物を知ることは、浮選機構を解明する上で重要な手がかりの一つが与えられると思われる。

従来報告によれば、この種の反応生成物として難溶性金属ザンセートのみが着目され、副反応生成物、特に可溶性錯イオンの生成について全く報告されていないのが極めて最近までの実情であった。

一方、硫化金属鉱物表面に疎水性を付与するのは表面に生成する難溶性金属ザンセートであることが証明されている<sup>1)~3)</sup>。ザンセートによる捕収機構を説明する一説である化学反応説\*を支持するためには、これらの難溶性金属塩の溶解度積を知ることが重要な研究課題であった。

著者らの考えるように、溶液内のザンセートの挙動を知るためにも、あるいは化学反応説の当否を論ずるためにも難溶性の金属ザンセートの溶解度積を測定することは重要な課題ではあるが、溶解度積を知ることのみで溶液内に存在するイオン種、あるいは分子種を推定することはしばしば誤った結果に導かれる。沈殿の析出あるいは溶解のほか副反応が併発していることを考慮する必要がある。例がザンセート以外ではあるが、たとえば、0.1Mの硫化ナトリウム水溶液中の水銀(II)イオンの濃度は、溶解度積  $K_{sp} = [Hg^{2+}][S^{2-}] = 10^{-52}$  から  $10^{-51}M$  と算出され

選鉱製錬研究所報告第498号。日本化学会第21回年会で講演 大阪(1968)

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) H. Hagihara : J. Phys. Chem., **56** (1952), 610, 616.

2) R. G. Greenler : J. Phys. Chem., **66** (1962), 879.

3) 佐藤亮一郎 : 日鉱, **70** (1950), 63.

\* 溶解度説ともいう。

るが、実験結果は  $8 \times 10^{-3} \text{M}$  の水銀(II) イオンを含む。これは副反応生成物  $\text{Hg}(\text{HS})_2$  および  $\text{HgS}_2^{2-}$  などの錯形成反応を無視した結果生じた誤りである

この例からもわかるように、錯形成反応を無視して溶液内のザンセートの反応、あるいは化学反応説を論ずることはできない。

真島<sup>4)</sup> はザンセートの錯形成反応に注目したが、水溶液中においてはこの反応を見出すことができず、アセトン-水 (1 : 1) 混合溶液中における錯体の生成条件、組成あるいは生成定数などについて研究した。

著者らは水溶液中においてザンセートの錯形成反応を研究し、従来知られていた難溶性金属ザンセート (以降  $\text{MX}_2$  とあらわす。Mは二価金属、Xはザンセートの略である) 以外に  $\text{MX}_4^{2-}$  および  $\text{MX}^+$  であらわされる水溶性錯体の存在を証明した。(  $\text{MX}_4^{2-}$  については  $\text{CdX}_4^{2-}$ 、 $\text{MX}^+$  については Ni, Co, Pb, Cd, Cu, Zn のそれぞれのエチルザンセート錯体。) その結果の一部は速報<sup>5),6)</sup>あるいは報文<sup>7),8)</sup>として発表しているが、本報においては過剰の金属イオンとエチルザンセートイオンの反応によって生ずる 1 : 1 錯イオン ( $\text{MX}^+$ ) について溶解度法により研究した結果を示す。

## 2. 実験の部

**試薬類** エチルザンセートカリウム：大過剰のエチルアルコールを用い、エチルエーテルを添加しながら二硫化炭素を滴下したという改良点を除き、常法に従って合成した。エチルアルコール-エーテルより 3 回再結晶し、真空乾燥器中に保存した。ヨウ素滴定法により  $100 \pm 0.2\%$  の純度を得た。エチルザンセートカリウムの溶液は実験の都度調整した。

過塩素酸鉛、過塩素酸銅および過塩素酸ニッケル：それぞれの金属炭酸塩に過塩素酸を加えて合成し、蒸留水よりそれぞれ 3 回再結晶し、それぞれの濃度を EDTA により標定した。

その他の試薬類：特級品を再結晶することなしにそのまま用いた。カドミウムおよび亜鉛塩は硫酸塩をもちいた。

### 測定法

実験はすべて  $25^\circ\text{C}$ 、イオン強度 1 の水溶液中で行った。イオン強度 ( $\mu$ ) は過塩素酸ナトリウムで調整したが、亜鉛の場合は硝酸カリウムを用いた。この理由は亜鉛ザンセート  $\text{Zn}(\text{EX})_2$  の溶解度が大きくエチルザンセートカリウム (以後  $\text{KEX}$  と略す) を  $10^{-2} \text{M}$  加えたので、過塩素酸ナトリウムを添加すると難溶性の過塩素酸カリウムが沈殿し、イオン強度を変化させると予測されたためである。

実験は大過剰の金属イオンを含む ( $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{M}$ ) 水溶液に  $\text{KEX}$  ( $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{M}$ ) を添加し、 $25^\circ\text{C}$  の恒温槽中でかきまぜて平衡に到達させる。平衡濃度は、沈殿を分離した溶液の吸光度、あるいはヨウ素溶液の滴下量が一定値を示す点をもってした。

吸光スペクトルの測定には島津 QR-50 および日立 EPS-3 型分光光度計を用い、pH測定には東亜電波 HM-5 A pHメーターを使用した。ESR スペクトルの測定は日立 ESR スペクトロメーター Model MES-4001 をもちいた。過塩素酸イオンを含む溶液の pH の測定は 1 M 塩化ナトリウム水溶液の塩橋を用い、参照電極を過塩素酸カリウムの生成から保護した。

4) 真島宏：選研彙., 16 (1950), 55.

5) T. Yamasaki, & M. Nanjo : Chem. and Ind., (1966), 1530.

6) M. Nanjo, & T. Yamasaki : ibid, (1967), 1454.

7) M. Nanjo, & T. Yamasaki : Bull. Chem. Soc. Japan. 投稿中

8) M. Nanjo, & T. Yamasaki : ibid 投稿中

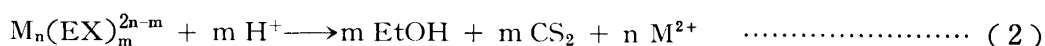
### 3. 実験の結果および考察

水溶液中における  $EX^-$  と金属イオン ( $M^{2+}$ ) の反応を考える時には、単に難溶性のザンセート ( $M(EX)_2$ ) の生成およびその解離反応のみでなく、他の併発反応をも考慮に入れる必要がある。たとえば、

i) 錯形成反応



ii) 酸分解反応

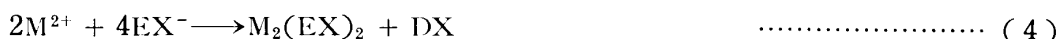


iii) アルカリ分解反応



この反応は硫化物  $MS$  の生成を伴うことがある。i) ~ iii) の反応は、いずれも金属イオンの酸化数の変化を伴わない。

iv) 電子移動反応



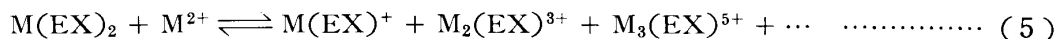
この反応は特定の金属イオンの場合にのみにおこる。式中  $DX$  はジザントゲン ( $C_2H_5OCS_2$ )<sub>2</sub> をあらわし、 $EX^-$  の酸化生成物である。

以上のように種々の反応が併発し、ザンセートと金属イオンの反応系を非常に複雑にしている。

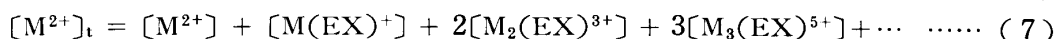
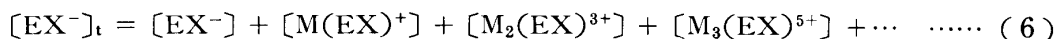
本実験においては  $EX^-$  に対して過剰に  $M^{2+}$  を添加し、錯形成反応による沈殿 ( $M(EX)_2$ ) の溶解の程度から、錯イオンの生成条件、組成および生成定数を求めた。 $M^{2+}$  過剰の状態では (ii) の反応が非常に遅くなり、無視し得ることから、実験は (iii) の反応を避けるため、中性ないし酸性水溶液中でおこなった。銅(II)イオンと  $EX^-$  の反応において見られる (iv) の反応については、後で考慮する。

#### 計算式の誘導

いま  $M^{2+}$  過剰の水溶液中に難溶性の  $M(EX)_2$  を添加し、錯形成反応をおこなわせる。このような条件下では  $EX^-$  に対して  $M^{2+}$  が 1, 2, 3, …… n 個というように結合し、それぞれ  $M(EX)^+$ ,  $M_2(EX)^{3+}$ ,  $M_3(EX)^{5+}$  と錯イオンを形成すると考えられる\*。つまり沈殿  $M(EX)_2$  は次のように溶解する。



この時溶液中に溶けているすべてのイオン種を考えると



の式が得られる。式中  $[EX^-]_t$  および  $[M^{2+}]_t$  は溶液中に存在する  $EX^-$  および金属イオン ( $M^{2+}$ ) を含む全イオン種の合計量をそれぞれあらわす。(6) および (7) 式は、実験条件として  $[M^{2+}]_t \geq [EX^-]_t$  であるから  $[M^{2+}]_t = [M^{2+}]$  と考えられるので\*\* 生成定数を用いて次のように書き換えることができる。

\*  $EX^-$  は 2 座配位子であるから金属イオンを 2 個まで取り得るが、一般的に n 個まで取るとして式を導いた。

\*\* ほかに錯形成剤のない場合にのみ成り立つ。酢酸イオンなどが存在する場合には遊離の金属イオン濃度は減少する。

$$\begin{aligned}
 [\text{EX}^-]_t &= [\text{EX}^-] + K_1[\text{EX}^-][\text{M}^{2+}] + \beta_2[\text{EX}^-][\text{M}^{2+}]^2 + \beta_3[\text{EX}^-][\text{M}^{2+}]^3 + \dots \\
 &= [\text{EX}^-] \{1 + K_1[\text{M}^{2+}] + \beta_2[\text{M}^{2+}]^2 + \beta_3[\text{M}^{2+}]^3 + \dots\} \quad \dots\dots\dots (8)
 \end{aligned}$$

ここで  $K_1 = [\text{M}(\text{EX})^+]/[\text{EX}^-][\text{M}^{2+}]$ ,  $\beta_2 = [\text{M}_2(\text{EX})^{3+}]/[\text{EX}^-][\text{M}^{2+}]^2$   
 $\beta_3 = [\text{M}_3(\text{EX})^{5+}]/[\text{EX}^-][\text{M}^{2+}]^3$  である.

$[\text{EX}^-]_t$  は吸光度法またはヨウ素滴定法を用いて求めることができる.  $[\text{M}^{2+}]_t$  は添加した金属イオン濃度 ( $[\text{M}^{2+}]_{\text{add}}$ ) から沈殿として系外に除去された金属イオン濃度 ( $[\text{M}^{2+}]_{\text{ppt}}$ ) を差し引いた金属イオン濃度であり, 次の式が成立する.

$$[\text{M}^{2+}]_t = [\text{M}^{2+}]_{\text{add}} - [\text{M}^{2+}]_{\text{ppt}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$2[\text{M}^{2+}]_{\text{ppt}} = [\text{EX}^-]_{\text{ppt}} = [\text{EX}^-]_{\text{add}} - [\text{EX}^-]_t \quad \dots\dots\dots (10)$$

$\text{M}(\text{EX})_2$  の見かけの溶解度積 ( $K_{\text{sp}}^{\text{app}}$ ) を次のように定義する.

$$\begin{aligned}
 K_{\text{sp}}^{\text{app}} &\equiv [\text{EX}^-]_t^2 [\text{M}^{2+}]_t = [\text{EX}^-]^2 [\text{M}^{2+}] \{1 + K_1[\text{M}^{2+}] + \beta_2[\text{M}^{2+}]^2 + \beta_3[\text{M}^{2+}]^3 + \dots\}^2 \\
 &= K_{\text{sp}} \{1 + K_1[\text{M}^{2+}]_t + \beta_2[\text{M}^{2+}]_t + \beta_3[\text{M}^{2+}]_t + \dots\}^2 \quad \dots\dots\dots (11)
 \end{aligned}$$

(11) 式を誘導して (12) 式を得た.

$$\sqrt{K_{\text{sp}}^{\text{app}}} = \sqrt{K_{\text{sp}}} (1 + K_1[\text{M}^{2+}]_t + \beta_2[\text{M}^{2+}]_t + \beta_3[\text{M}^{2+}]_t + \dots) \quad \dots\dots\dots (12)$$

(12) 式により  $\sqrt{K_{\text{sp}}^{\text{app}}}$  を  $[\text{M}^{2+}]_t$  に対してプロットすると,  $K_{\text{sp}}$ ,  $K_1$ ,  $\beta_2$  などの定数を逐次求めることができる.

**鉛(II)イオンと EX<sup>-</sup> の反応**

鉛(II)イオンの大過剰を含む溶液に EX<sup>-</sup> を沈殿 (Pb(EX)<sub>2</sub>) 生成に必要な量以下あるいは以上に加え, 後者においては沈殿を口別した口液について, 前者については溶液そのまま吸収ス

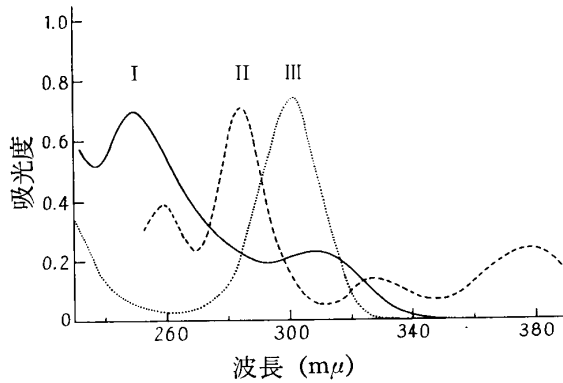


図1 Pb(EX)<sup>+</sup> および Cu(EX)<sup>+</sup> の吸収スペクトル  
 I KEX : 5.0 × 10<sup>-5</sup>M,  
 Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : 1.34 × 10<sup>-3</sup>M pH 1.5  
 II KEX : 6.55 × 10<sup>-6</sup>M,  
 Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : 1.24 × 10<sup>-1</sup>M pH 1.8  
 100mm長吸収セルをもちいて測定  
 III KEX : 4.18 × 10<sup>-5</sup>M

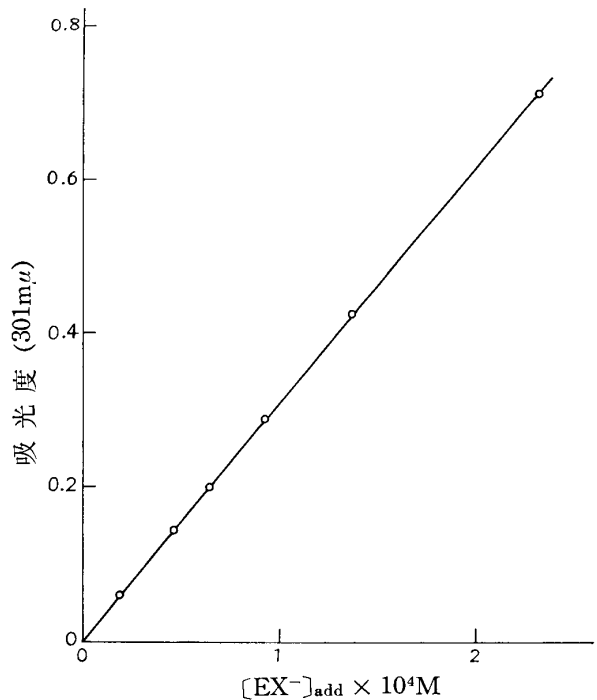


図2 Pb(EX)<sup>+</sup> の検量線  
 Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : 3.07 × 10<sup>-2</sup>M, pH 2.3,  
 $\mu=1(\text{NaClO}_4)$ , 25°C.

ペクトルを求めると全く同一のスペクトルが得られる. 図1-Iは前者のスペクトルで, 249m $\mu$ および312m $\mu$ に吸収極大を示す. KEXのみの吸収をIIIに示す. 301m $\mu$ におけるIの吸光度を添加量  $[\text{EX}^-]_{\text{add}}$  に対してプロットすると図2となり, Beerの法則が成立している.

301m $\mu$ における分子吸光係数は  $2.86 \times 10^3$  である。以上のように Pb(EX)<sub>2</sub> の沈殿の生成の有無にかかわらず、大過剰の鉛イオンを含む溶液中には可溶性のゼンセート鉛錯イオンが生成していることがわかる。

鉛(II)イオンと Pb(EX)<sub>2</sub> との平衡状態を図3に示す。pHは3.2~4.5とかなり低く、EX<sup>-</sup>単独では直ちに酸分解する(pH3で7minでKEXの半分量が分解する)ところから、大過剰の鉛(II)イオンが含まれる溶液中においては、ほとんどEX<sup>-</sup>単独の形で存在するのではないことがわかる。見かけの溶解度積の計算例を表1に示す。図3と表1からわかるように、鉛イオンの増加に伴って沈殿から溶出するゼンセート種化合物の量が増加することが証明される。その結

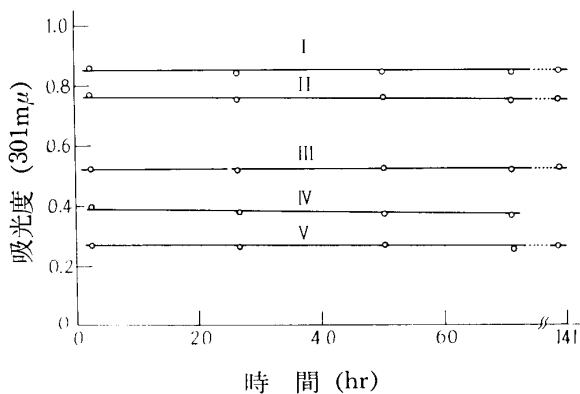


図3 Pb(EX)<sub>2</sub> の溶解平衡

25°C,  $\mu = 1(\text{NaClO}_4)$  pH 3.2~4.5  
I ~ Vは表1の組成を持つ

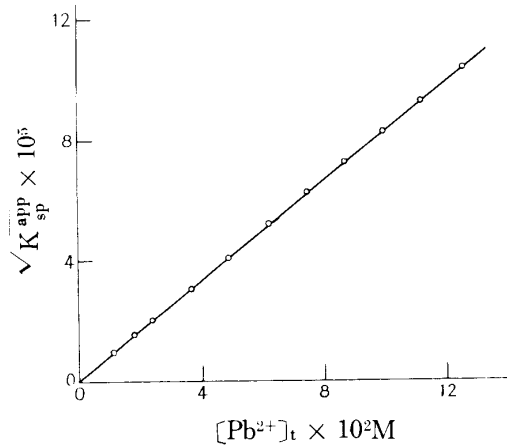


図4 [Pb<sup>2+</sup>]<sub>t</sub> と sqrt(K<sub>sp</sub><sup>app</sup>) の関係

25°C,  $\mu = 1(\text{NaClO}_4)$  pH 3.2~4.5

果見かけの溶解度積は  $10^{-8}$  にも増加し、難溶性 Pb(EX)<sub>2</sub> もこの条件ではかなり溶け易いことがわかった。

表1 見かけの溶解度積 (K<sub>sp</sub><sup>app</sup>) の計算例

No.	[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>add</sub>	301m $\mu$ の吸光度	[EX <sup>-</sup> ] <sub>t</sub>	[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>t</sub>	K <sub>sp</sub> <sup>app</sup>	sqrt(K <sub>sp</sub> <sup>app</sup> )
I	$1.25 \times 10^{-1} \text{M}$	0.840	$2.96 \times 10^{-4} \text{M}$	$1.25 \times 10^{-1} \text{M}$	$1.08 \times 10^{-8}$	$1.04 \times 10^{-4}$
II	$9.98 \times 10^{-2}$	0.750	$2.62 \times 10^{-4}$	$9.94 \times 10^{-2}$	$6.82 \times 10^{-9}$	$8.26 \times 10^{-5}$
III	$5.00 \times 10^{-2}$	0.520	$1.82 \times 10^{-4}$	$4.96 \times 10^{-2}$	$1.64 \times 10^{-9}$	$4.05 \times 10^{-5}$
IV	$2.50 \times 10^{-2}$	0.363	$1.27 \times 10^{-4}$	$2.46 \times 10^{-2}$	$3.98 \times 10^{-10}$	$2.00 \times 10^{-5}$
V	$1.25 \times 10^{-2}$	0.250	$8.74 \times 10^{-5}$	$1.20 \times 10^{-2}$	$9.57 \times 10^{-11}$	$9.58 \times 10^{-6}$

sqrt(K<sub>sp</sub><sup>app</sup>) を [Pb<sup>2+</sup>]<sub>t</sub> についてプロットしたのが図4である。直線が得られることから(12)式の第3項以下が無視できること、および  $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{M}$  の鉛(II)イオンの存在で1:1錯イオン(Pb(EX)<sup>+</sup>)が生成していることが判明する。切片は sqrt(K<sub>sp</sub><sup>app</sup>) 傾斜が K<sub>1</sub> sqrt(K<sub>sp</sub><sup>app</sup>) を示すが、最小自乗法により求めた sqrt(K<sub>sp</sub><sup>app</sup>) =  $-3.11 \times 10^{-7} + 8.36 \times 10^{-4} [\text{Pb}^{2+}]_t$  の切片は負の値を示している。この理由については明らかではないが、実験条件の設定に誤りがあったとも考えられる。つまり、[Pb<sup>2+</sup>]<sub>t</sub> を過大に選定したので K<sub>sp</sub><sup>app</sup> と K<sub>sp</sub> との差が大となり、図の上から切片を求めることができなかつたと思われる。速度論的に求めた K<sub>1</sub><sup>8)</sup> を用いて逆に K<sub>sp</sub> を求めることができる。K<sub>1</sub> =  $2.5 \times 10^4$  を代入すると K<sub>sp</sub> =  $1.1 \times 10^{-15}$  を得た。[Pb<sup>2+</sup>]<sub>t</sub> を  $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{M}$  として実験を行なうと K<sub>sp</sub> を直接求めることができたとも考えるが、酸分解反応が顕著になり、また見かけの溶解度積が減少するため、吸光度の測定ができなくなるという実験上の都合のため実験を行なわな

かった。

**カドミウム(Ⅰ)イオンと EX<sup>-</sup> の反応**

鉛(Ⅱ)イオンの場合と同様にカドミウム(Ⅰ)イオンの大過剰を含む溶液に Cd(EX)<sub>2</sub> の沈殿が生成するために必要な量以下あるいは以上の EX<sup>-</sup> を加え、吸収スペクトルを求めた結果、両者とも全く同一のスペクトルが得られた。図5は後者のスペクトルを示す。224mμ および 301mμ に吸収極大が存在し、240~260mμ に新しい吸収が現われる。301mμ の吸収は Beer の法則に従

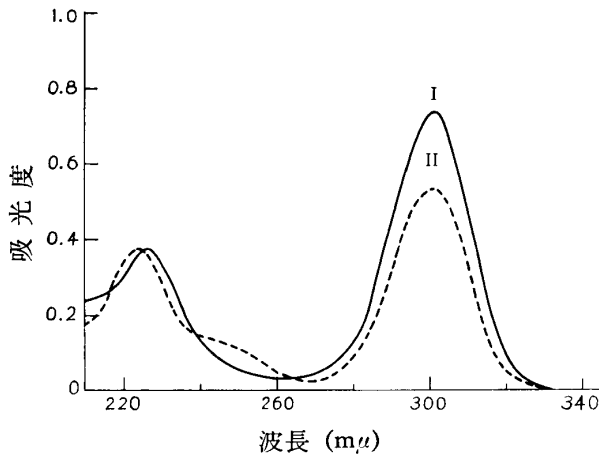


図5 Cd(EX)<sup>+</sup> の吸収スペクトル  
25°C, μ=1(NaClO<sub>4</sub>)

- I KEX : 4.18 × 10<sup>-5</sup> M
- II KEX : 4.18 × 10<sup>-5</sup> M, CdSO<sub>4</sub> : 4.75 × 10<sup>-3</sup> M  
CdSO<sub>4</sub> 9.50 × 10<sup>-3</sup> M の場合も II と同一の吸収を示す。

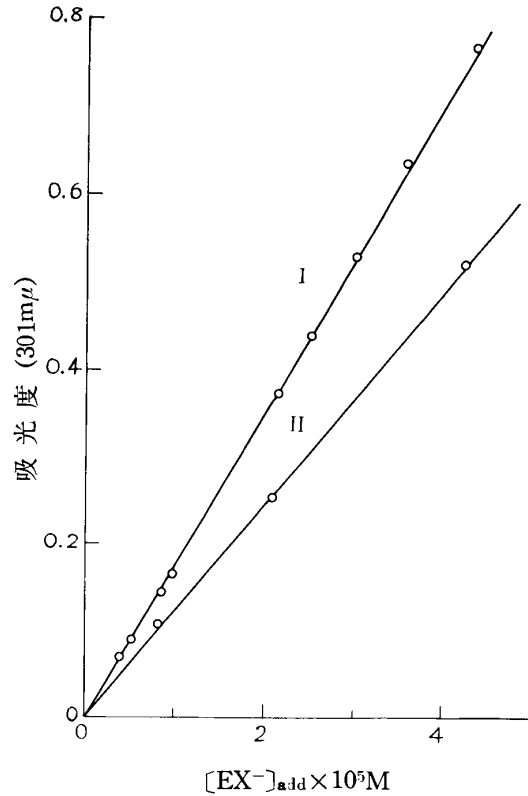


図6 KEX および Cd(EX)<sup>+</sup> の検量線  
25°C, μ=1(NaClO<sub>4</sub>)

- I CdSO<sub>4</sub> : 0
- II CdSO<sub>4</sub> : 1.43 × 10<sup>-2</sup> M

う。(図6) pH を酢酸緩衝溶液を用いて調整した場合と、緩衝溶液を用いなかった場合について比較検討した。[EX<sup>-</sup>]<sub>t</sub> は 301mμ に おける吸光度により求め、分子吸光係数 ε はこの波長の ε = 1.22 × 10<sup>4</sup> を用いた。酢酸緩衝溶液 0.02M を使用するときには、[Cd<sup>2+</sup>]<sub>t</sub> は酢酸イオンによって消費されるので [Cd<sup>2+</sup>]<sub>t</sub> とは異なるものと考えた<sup>9)</sup>。(1/1.2 になる)

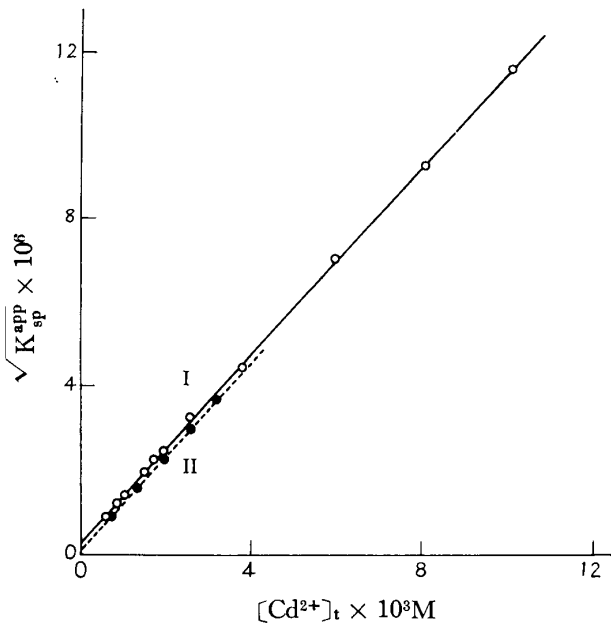


図7 [Cd<sup>2+</sup>]<sub>t</sub> と √K<sub>sp</sub><sup>app</sup> の関係 25°C, μ=1(NaClO<sub>4</sub>)

- I [OAc<sup>-</sup>]<sub>t</sub> : 0.02M pH 5.2
- II [OAc<sup>-</sup>]<sub>t</sub> : 0 pH 4.2~5.3

$$\sqrt{K_{sp}^{app}} = 3.32 \times 10^{-7} + 1.11 \times 10^{-3} [Cd^{2+}]_t$$

√K<sub>sp</sub><sup>app</sup> を [Cd<sup>2+</sup>]<sub>t</sub> に対してプロットすると図7になり、緩衝液の使用の有無によりそれぞれ次のような実験式を得た。

(OAc<sup>-</sup> を添加)

9) I. Szilard : Dissertation, ETH. Zürich, 1961.

$$\sqrt{K_{sp}^{app}} = 9.20 \times 10^{-8} + 1.14 \times 10^{-8} [Cd^{2+}]_t \dots \dots \dots (\text{OAc}^- \text{ を無添加})$$

これらの実験式より酢酸緩衝溶液を用いた場合  $K_1 = 3.3 \times 10^3$ ,  $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-13}$ , 用いない場合  $K_1 = 1.1 \times 10^4$ ,  $K_{sp} = 8.5 \times 10^{-16}$ , と算出された. 酢酸緩衝溶液の使用の有無による  $K_1$  および  $K_{sp}$  値を比較すると, 使用した場合は使用しない場合に比して  $K_1$  は小さく,  $K_{sp}$  は大きく得られるが, これは酢酸イオンに過大な考慮を払ったためで, 酢酸緩衝溶液を用いない場合の方が正しい結果を得られると考えられる.

**Ni(II)イオンと EX<sup>-</sup> の反応**

[EX<sup>-</sup>]を一定 ( $1.2 \times 10^{-5} \text{M}$ ) にし, ニッケル(II)の濃度を0から  $2.75 \times 10^{-1} \text{M}$  まで変化させた場合の吸光スペクトルを図8に示す.

285m $\mu$  および 314m $\mu$  に等吸収点があり, また, 280m $\mu$  に新たな吸収が見られる. 沈殿 (Ni(EX)<sub>2</sub>)の生成する場合の口液も同一の吸収を示す, カドミウムおよび鉛の場合は  $K_1$  が大きいので, 金属イオン濃度が  $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{M}$  の溶液でも溶出するイオン種は錯イオンのみで, 遊離 EX<sup>-</sup> はほとんど存在しない. 図8よりあきらかなように, ニッケル(II)の場合はニッケル(II)の濃度が  $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{M}$  で可溶性錯イオンの生成が起こる. このことは, 測定された吸光度が単に錯体の吸収のみではなく, 遊離の EX<sup>-</sup> の吸収を含んでいることを示している. つまり, 実験条件  $[Ni^{2+}]_t$  が  $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{M}$  の範囲では錯イオンの生成が圧倒的でなく, EX<sup>-</sup> と錯イオンの生成の比率が大きく変化している, このため  $[EX^-]_t$  を求めることができない. ちなみに鉛(II)およびカドミウム(II)の場合, 実験に用いたそれぞれの金属イオン濃度範囲では 301m $\mu$  における分子吸光係数は  $[M^{2+}]_t$  に対し不変であった. このため別に報告した<sup>7)</sup> 分光光度法により求めた錯イオンの分子吸光係数  $\epsilon_{Ni(EX)^+}$  を用いて  $[EX^-]_t$  を次のようにして求め,  $K_{sp}^{app}$  を計算した. ( $\epsilon_{Ni(EX)^+} = 6.4 \times 10^3$ ,  $\epsilon_{EX^-} = 1.8 \times 10^4$ )

$$[EX^-]_t = \frac{d(1 + K_1[Ni^{2+}]_t)}{\epsilon_{EX^-} + K_1[Ni^{2+}]_t \epsilon_{Ni(EX)^+}} \dots \dots \dots (13)$$

ここで  $d$  は Ni(EX)<sub>2</sub> の沈殿を口別した口液を 1cm セルで測定した吸光度であり,  $\epsilon_{EX^-}$  は EX<sup>-</sup> の 301m $\mu$  における分子吸光係数である.  $K_1$  は Ni(EX)<sup>+</sup> の生成定数 ( $K_1 = 44$ ) をあらわす. これらの定数を用いて  $K_{sp}^{app}$  を決定し  $[Ni^{2+}]_t$  に対してプロットすると図9に示すように直線が得られ, 実験式として,

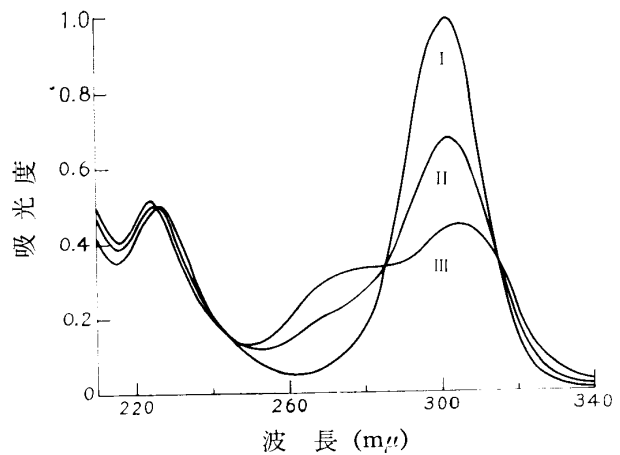


図8 Ni(EX)<sup>+</sup> の吸収スペクトル  
25°C,  $\mu = 1(\text{NaClO}_4)$  pH 5.6~5.9

- I KEX :  $1.20 \times 10^{-5} \text{M}$ , Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : 0
  - II KEX :  $1.20 \times 10^{-5} \text{M}$ , Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :  $2.75 \times 10^{-2} \text{M}$
  - III KEX :  $1.20 \times 10^{-5} \text{M}$ , Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :  $2.75 \times 10^{-1} \text{M}$
- 50mm長吸収セルで測定

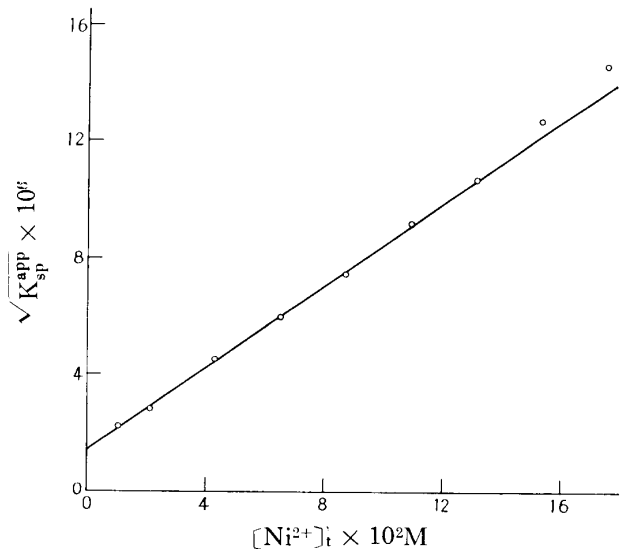


図9  $[Ni^{2+}]_t$  と  $\sqrt{K_{sp}^{app}}$  の関係  
25°C,  $\mu = 1(\text{NaClO}_4)$  pH 5.6~5.9  
 $[EX^-]_{add} : 1.0 \times 10^{-3} \text{M}$

$$\sqrt{K_{sp}^{app}} = 1.34 \times 10^{-6} + 7.00 \times 10^{-5} [Ni^{2+}]_t$$

に誘導し, この式から  $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-12}$ ,  $K_1 = 5.2 \times 10^1$  が得られた. この  $K_1$  の値は分光光度法より求めた値<sup>7)</sup> と良い一致を示した.

### 亜鉛(II)イオンとEX<sup>-</sup>の反応

Zn(EX)<sub>2</sub> の溶解度はかなり大きく,  $10^{-3}M$  程度であると知られている<sup>10)</sup>ので  $[EX^-]_t$  の  $10^{-6}$

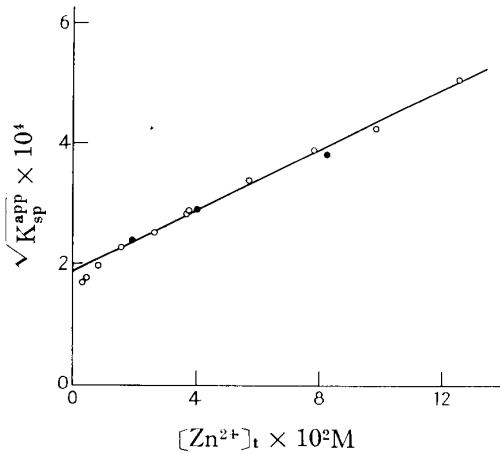


図10  $[Zn^{2+}]_t$  と  $\sqrt{K_{sp}^{app}}$  の関係

25°C,  $\mu=1(KNO_3)$  pH 5~6

$[EX^-]_{add} : 1.0 \times 10^{-2}M,$

$[OAc^-]_t : 0.1M$

- 沈殿を測定溶液中で作らず, 別に合成したものを水洗し, 測定溶液に加えた場合

~ $10^{-4}M$  程度が測定のため 適当である吸光度法による定量法はこの場合不適當であるため, ヨウ素滴定によりゼンセート種を定量した. この場合錯イオンもヨウ素溶液により酸化されなければ,  $[EX^-]_t$  を求めることができない. 過剰の亜鉛イオンの存在でヨウ素滴定を行ったが, 亜鉛イオンを含まない場合と同量のヨウ素溶液を消費したので, ヨウ素滴定によって  $[EX^-]_t$  を求めることができる. ヨウ素溶液は  $10^{-2}N$  を用いた. このようにして  $K_{sp}^{app}$  を求め,  $[Zn^{2+}]_t$  に対してプロットすると図10に示すように直線が得られる. この直線について実験式

$$\sqrt{K_{sp}^{app}} = 1.87 \times 10^{-4} + 2.53 \times 10^{-3} [Zn^{2+}]_t$$

この式より  $K_1 = 1.4 \times 10^1$ ,  $K_{sp} = 3.5 \times 10^{-8}$  を得た.

### 銅(II)イオンとEX<sup>-</sup>の反応

古くから銅(II)イオンとEX<sup>-</sup>との間の反応生成物については, Cu(EX)<sub>2</sub>の生成説<sup>11)</sup>とCu(EX)および

びジゼントゲンの生成説と対立したが<sup>12)</sup>, 次第に後者の説が有力となり, 前者の説はほとんど最近まで顧みられなかった. 後者の説を式で示すと<sup>13), 14)</sup>,



銅鉍物に対するゼンセートの吸着を研究した Taggart<sup>15)</sup> や Sutherland と Wark<sup>16)</sup> らの研究によると, 過渡的に Cu(EX)<sub>2</sub> が生成するが最終的には Cu(EX) と DX を得ると報告している. du Rietz<sup>17)</sup> は銅(II)イオンとEX<sup>-</sup>の反応生成物を Cu(EX)<sub>2</sub> として  $K_{sp}$  を求め,  $10^{-24.2}$  の値を得たが, この値は Cu(EX) の値としては小さ過ぎることが指摘されている<sup>14)</sup>. しかしながら最近になって再び Cu(EX)<sub>2</sub> の存在が強調され始めた. Suvorovskaya と Shikhova<sup>18), 19)</sup> は水

10) 大山正, 臼井進之助, 山崎太郎, 下飯坂潤三: 東北鉱山, 4 (1957), 22.

11) Huff: J. Am. Chem. Soc., 48 (1926), 81.

12) M. P. Matusak: J. Am. Chem. Soc., 53 (1931), 4451.

13) J. Leja, & J. Rojers: Trans. Inst. Mining. Met., 66 (1956~57), 111.

14) J. Leja, & L. H. Little: Second International Congress of Surface Activity. III Butterworth Scientific Publications. London (1957), 261.

15) A. F. Taggart: Handbook of Mineral Dressing J. Wiley and Sons, Inc., New York (1947).

16) K. L. Sutherland, & I. W. Wark: Principles of Flotation. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Inc., Melbourne (1955), 93.

17) C. du Rietz: I. V.A., 24, (1953), 257.

18) N. A. Suvorovskaya, & A. V. Shikhova: Hayka (1965), 11.

19) I. N. Plaksin, N. A. Suvorovskaya, & V. V. Shikhova: Zhur. Priklad Khim., 32 (1959). 1876. C. A., 53 (1959), 21335.



溶液中に銅(II)のザンセート種が存在することを見出し, Solozhenkin と Kopitsia ら<sup>20)</sup>は ESR を用いて銅(II)ザンセート種を見出し, 1 価の銅ザンセートと 2 価の銅ザンセートの平衡を次のように示した.



式中 Bu はブチル基を示す. 彼らは DBuX が銅(II)の還元を抑制すると考え, DBuX を有機溶媒で除去すると平衡が右に進み, 銅(II)が銅(I)に還元されると報告した. このように従来銅(II)ザンセートの生成は疑問視されて来たが, 今日では (15) 式に示す平衡が成立し, ある程度の銅(II)ザンセートが生成することはほぼ確立したと云い得る. 従来研究では, 銅(II)イオンとザンセートイオンを反応させて生じた沈殿を有機溶媒で洗い, ジザントゲンを除去したものについて, 化学分析や銅の酸化数を検討するということに終始したために, 銅(II)ザンセートを見出し得なかったと考える.

他の金属イオンについて前節までに述べて来たと同様に銅(II)イオンの大過剰 ( $10^{-3} \sim 10^{-1}\text{M}$ ) を含む溶液に,  $\text{EX}^- (6 \times 10^{-6}\text{M})$  を添加しても沈殿の生成は認められず, 図1に示すような吸収スペクトルが得られる溶液を生ずる. 吸収極大は 258, 283, 326 および 382 $\mu$  にあらわれ, 283 $\mu$  および 382 $\mu$  の吸収はそれぞれBeerの法則に従う. (KEX:  $3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-6}\text{M}$ ) 検量線を図11に示す. これらの吸収は 1 : 1 錯イオン  $\text{Cu}(\text{EX})^+$  に帰属するものと仮定し, 溶解度法により  $\text{Cu}(\text{EX})_2$  の  $K_{\text{sp}}$  と  $\text{Cu}(\text{EX})^+$  の  $K_1$  を求めることを試みた.  $[\text{EX}^-]_t$  の定量には 382 $\mu$  の吸光度を用いた. さらに短波長領域のほかの吸収は  $\text{Cu}(\text{EX})_2$  と平衡にある DX の吸収と重なるので短波長領域の吸収を用いて錯イオンのみの吸光度を求めることができない.

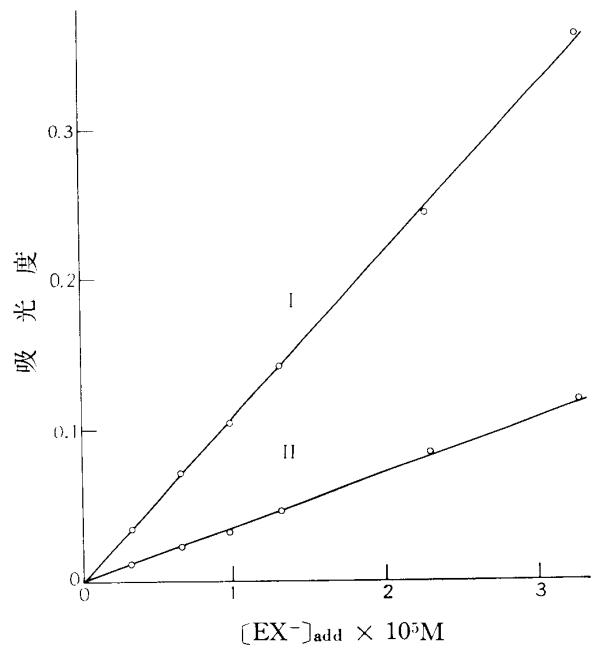


図11  $\text{Cu}(\text{EX})^+$  の検量線  
 25°C,  $\mu=1(\text{NaClO}_4)$   $\text{HClO}_4: 1.36 \times 10^{-2}\text{M}$   
 I : 283 $\mu$                       II : 382 $\mu$

$2.48 \times 10^{-2} \sim 2.18 \times 10^{-1}\text{M}$  の銅(II)濃度の溶液に  $2 \times 10^{-3}\text{M}$  の KEX を添加し, 生成した沈殿を口別した口液の吸収スペクトルは, 図1-I-IIに示したものと全く同一であった. このことは過剰の銅(II)イオンを含む溶液に  $\text{EX}^-$  を添加したとき, 沈殿生成を伴う場合も伴わない場合も溶液に含まれる錯イオンは同一であることを示す. 382 $\mu$  の吸光度は過塩素酸第2銅水溶液に KEX を添加後 50~150min でほぼ一定値になるが, 鉛, カドミウム, 亜鉛およびニッケルの場合とは異なり, その後徐々に減少して行く, 50hr でほぼ半減する. このため溶解平衡に到達したかどうかわからない. いま仮りに銅(II)イオンと  $\text{EX}^-$  を混合後ほぼ一定値を示す 100min 前後の値を平衡濃度とし 382 $\mu$  における錯イオンの分子吸光係数 ( $\epsilon = 3.67 \times 10^3$ , 図11より) から  $\sqrt{K_{\text{sp}}^{\text{app}}}$  を計算した.  $[\text{Cu}^{2+}]_t$  に対してプロットすると図12が得られ, この直線は実験式  $\sqrt{K_{\text{sp}}^{\text{app}}} = 1.5 \times 10^{-7} + 6.0 \times 10^{-5} [\text{Cu}^{2+}]_t$  で示され, 1 : 1 錯イオンが  $\sqrt{K_{\text{sp}}^{\text{app}}}$  を増加させてい

20) P. M. Solozhenkin, & N.I. Kopitsia. VIII International Mineral Processing Congress, Leningrad, (1968), S-2.

ることがわかる。

実験式より  $K_{sp}$  として  $2 \times 10^{-14}$ ,  $K_1$  として  $4 \times 10^2$  が計算された。この値はたとえ便宜的な

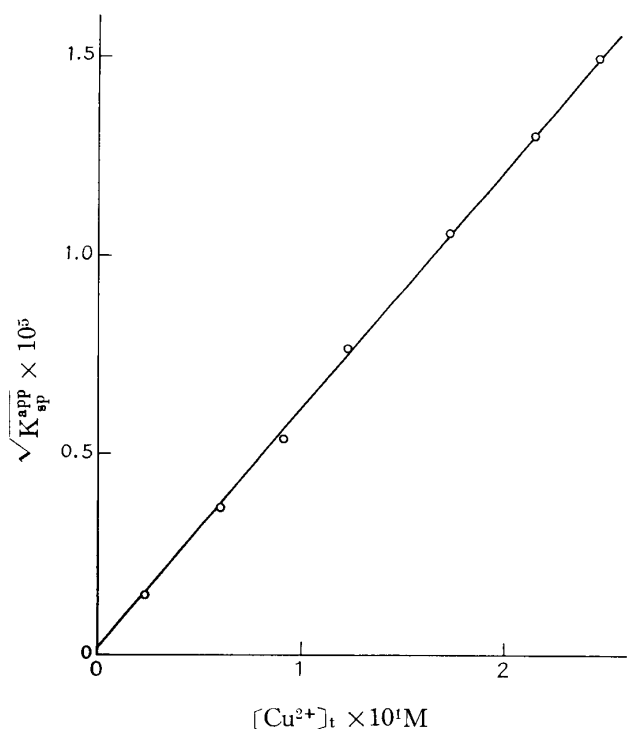


図12  $[Cu^{2+}]_t$  と  $\sqrt{K_{sp}^{app}}$  の関係

25°C,  $\mu=1(NaClO_4)$  pH 2.4~3.4  
 $[EX^-]_{add}=2.0 \times 10^{-3} M$

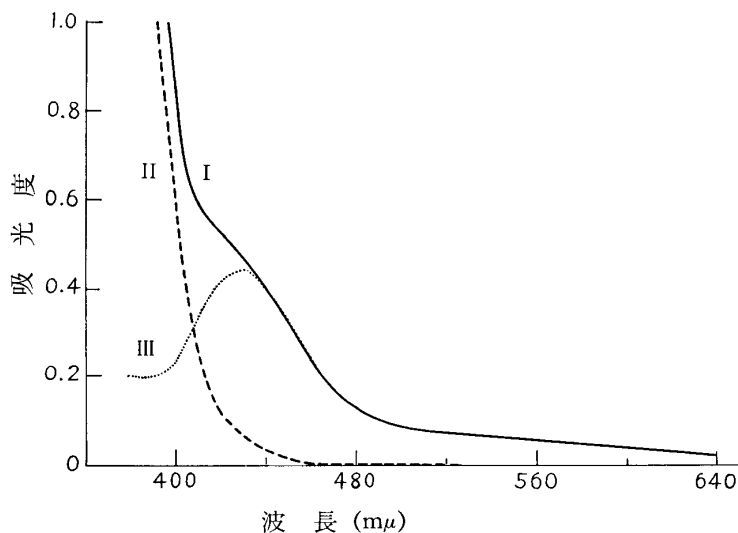


図13  $Cu(EX)_2$  の吸収スペクトル

- I DX のベンゼン溶液中の  $Cu(EX)_2$  と DX の吸収
- II DX のベンゼン溶液
- III I を II の補償で測定したもの ( $I - II = III$ )

( $g=2.106$ ,  $A=172 \times 10^{-4} cm^{-1}$ ), この吸収は  $Cu^{63}$  と  $Cu^{65}$  の核スピンの ( $I=2/3$ ) と銅(II)イオ

方法で求めたものであるが銅(II)イオンが銅(I)イオンにくらべてイオウ原子に対する親和性が非常に小さいことから、納得することのできる値ではないと思われる。従来求められてきた銅(II)イオンとザンセートイオンの反応生成物の  $K_{sp}$  は、すべて  $Cu(EX)$  についてであり、それらの値と比較すると、本実験で得られた  $Cu(EX)_2$  の  $K_{sp}$  ははるかに大きく、かなり溶解しやすい。さらに、銅(II)イオンを含む水溶液には  $Cu(EX)^+$  を形成し、溶解することが判った。本実験では沈殿が  $Cu(EX)_2$  を含むことを仮定し、 $Cu(EX)^+$  の生成を見出したが、直接沈殿が  $Cu(EX)_2$  を含むことを証明することは必要である。

水溶液中における銅(II)ザンセート錯イオンおよび沈殿が  $Cu(EX)_2$  を含むことを証明するために次の一連の実験を行なった。

エチルジザントゲンのベンゼン溶液(0.2 M) 100ml を脱酸素した塩化第1銅の飽和水溶液 ( $CuCl: \sim 10^{-3} M$   $HClO_4: 1 \times 10^{-2} M$ ,  $\mu=1(NaClO_4)$ )\* 200ml と混合し、分液ロートで振りまぜる。薄い黄色のエチルジザントゲンのベンゼン相がかつ色に変化する。有機相の吸収スペクトルを図13に示す。吸収はエチルジザントゲン自体とは異なり、430 $\mu$  付近に肩が見られる。この吸収にはエチルジザントゲンの吸収も重なって観察されるため、エチルジザントゲンにより補償すると 428 $\mu$  に吸収極大をもつスペクトルが得られた。(図13-III)

有機相の ESR スペクトルを測定した。図14に示す。銅(II)化合物に特有の4本の微細構造が得られた

\* 酸性とする理由は水酸イオンによるエチルジザントゲンの塩基加水分解を防ぐため、塩基加水分解により S-S 結合が切れ  $EX^-$  が生成し、銅(I)イオンと反応するのを防ぐ。酸性ではこの開裂反応は非常にゆっくりとしか進行せず、無視できる。

の  $3d^9$  電子構造による不対電子との相互作用によるものであり、銅(II)イオンの存在を示している。図12, 13 に示される吸収は銅(II)イオンとエチルジザントゲンの反応では観察されなかった。

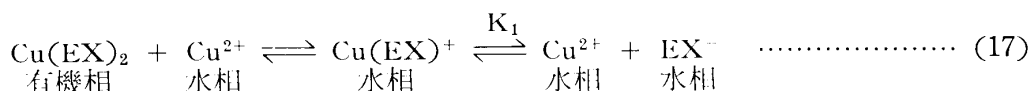
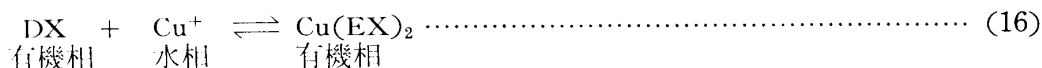
つぎに、図13, 14 に示す吸収を与えるかつ色のベンゼン溶液を過塩素酸第2銅水溶液 ( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 : 1.24 \times 10^{-1}\text{M}$ ,  $\text{HClO}_4 : 1 \times 10^{-2}\text{M}$ ,  $\mu = 1(\text{NaClO}_4)$ ) により逆抽出をおこなった。水相の吸収は  $\text{Cu}(\text{EX})^+$  の吸収と帰属した図1-Ⅱの吸収と同一であった。

上述の実験はエチルジザントゲンをベンゼン溶液として利用したが、エチルジザントゲンの結晶そのままでも同一の結果が得られた。

塩化第1銅水溶液 ( $\text{CuCl} : \sim 10^{-3}\text{M}$ ,  $\text{HClO}_4 : 1 \times 10^{-2}\text{M}$ ,  $\mu = 1(\text{NaClO}_4)$ ) にエチルジザントゲンの結晶を投入すると結晶の表面にかつ色の沈殿が生成する、この表面生成物は水には溶解せず、過塩素酸第2銅の水溶液に溶解し、図13 1-Ⅱに示されたと同じの吸収を与える。また、表面生成物をエチルジザントゲンの結晶と共にベンゼンで抽出するとかつ色のベンゼン溶液が得られ、図13, 14に示されると同一の吸収を与えた ( $g = 2.106$ ,  $A = 172 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ )。このかつ色のエチルジザントゲン表面の生成物はエチルジザントゲンと銅(II)イオンとの反応では生成しなかった。

次に過塩素酸第2銅水溶液 ( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 : 1.24 \times 10^{-1}\text{M}$ ,  $\text{HClO}_4 : 1 \times 10^{-2}\text{M}$ ,  $\mu = 1(\text{NaClO}_4)$ ) と KEX 水溶液 ( $2.48 \times 10^{-1}\text{M}$ ) を等量混合し、黄色の沈殿を生成させる。この沈殿を含む水溶液をベンゼンにより抽出すると、かつ色のベンゼン相が得られ、図13, 14に示す吸収と同一の吸収が得られた。また、沈殿を水洗し、ESR スペクトルを測定すると銅(II)化合物の存在が示された。沈殿を水洗後ベンゼンにより可溶性成分を抽出した後の沈殿は明かるい黄色を示し(水洗のみではかつ色)、わずかではあるが銅(II)化合物を示したが、その量は少なくなっている。

以上のようにエチルジザントゲンを始めから添加しないベンゼンによって、沈殿から  $\text{Cu}(\text{EX})_2$  が抽出されることは、沈殿が  $\text{Cu}(\text{EX})_2$  およびエチルジザントゲンを含んでいるためである。一連の実験から、銅(I)イオンとエチルジザントゲン、銅(II)イオンとエチルザンセートの反応は次の反応式で示されると考えられる\*。



(16), (17) 式より、銅(II)イオンとエチルザンセートイオンの反応は次のように考えられる。



沈殿は  $\text{Cu}(\text{EX})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{EX})$ ,  $\text{DX}$  を含むと考えられる。  $K_{sp}$  の測定は沈殿中の  $\text{Cu}(\text{EX})_2$  と過

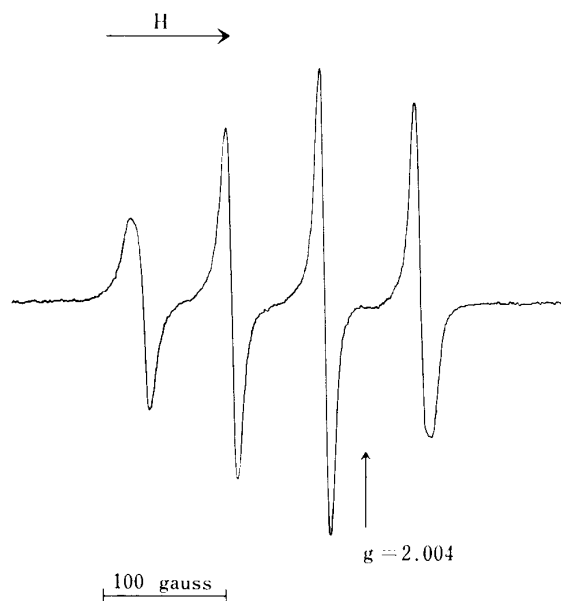


図14  $\text{Cu}(\text{EX})_2$  の ESR スペクトル  
X-バンド (9399.6M/c), 室温, ベンゼン溶液

\* 銅(II)イオンとエチルジザントゲンは反応しない。銅(I)イオンとエチルザンセートは反応し、黄色沈殿を作る、これはすべて  $\text{Cu}(\text{EX})$  のみと考えられる。

剰の銅(II)イオンとの錯形成反応を利用しているの、沈殿中の他の生成物は無視しうることがわかる。

以上の反応式から、銅(II)―銅(I)、エチルザンセート―エチルジザントゲンはそれぞれ酸化還元対を作り、平衡にあることがわかる。これらの事実は銅(II)ザンセート錯イオン、 $\text{Cu}(\text{EX})^+$ の存在を支持するものと思われる。

表2  $K_{sp}$  と  $K_1$ ,  $\mu=1, 25^\circ\text{C}$

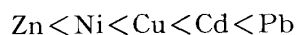
金属イオン	$K_{sp}$	$K_1$
Pb(II)	$1.1 \times 10^{-15}$	$2.5 \times 10^4$
Cd(II)	$8.6 \times 10^{-15}$	$1.1 \times 10^4$
Cu(II)	$\sim 2 \times 10^{-14}$	$\sim 4 \times 10^2$
Ni(II)	$1.8 \times 10^{-12}$	$5.2 \times 10^1$
Zn(II)	$3.5 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^1$

これまで述べたように、各種の金属イオンについて1 : 1錯イオンの生成を明らかにした。その結果を表2に示す。この表からわかるように $K_{sp}$ の小さなザンセート金属ほど1 : 1錯イオン化合物が生成し易い。このことはこれらの結合は共有性が強いことを示している。この現象はハロゲン化銀のハロゲンイオンによる溶解と類似している。

大過剰の金属イオンの存在で1 : 1錯イオン化合物が生成するという事実の浮選上の意義については、将来の研究に待たねばならぬが、たとえば酸性回路におけるザンセート浮選の解釈、あるいは飢餓現象の説明に役立つものと考えている。

#### 4. 結 語

金属イオン過剰における難溶性ザンセート金属( $\text{MX}_2$ )の溶解現象を溶解度法により研究し、溶解が1 : 1錯イオン $\text{M}(\text{EX})^+$ の生成によって生ずることを見出した。またそれぞれのザンセート金属の溶解度積( $K_{sp}$ )を求め、同時に1 : 1錯イオンの生成定数( $K_1$ )を定めた。 $K_1$ は次の順で大きくなり、一方 $K_{sp}$ はこの順で小さくなる。



また、エチルジザントゲンと銅(I)イオンとの反応で $\text{Cu}(\text{EX})_2$ が生成することを見出した。