

理化学研究所 ニュース

Nov. 1969

No. 14

浮游選鉱法と X 線結晶学

—浮游選鉱法とは—

鉱産資源として地中から掘り出される鉱石は、一般には各種鉱物が細かく混じり合い、そのままでは製錬所に送り金属を抽出するわけにはいかない。そこで鉱石を細かく粉碎し、各粒子が単一の鉱物からなるように「単体分離」を行なう。この各種鉱物の粉粒の混合物をそれぞれの鉱物の粉粒の集まりに経済的に分離するのに用いられるのが浮游選鉱法（以下浮選法と略称する）である。

極めて単純化した姿でこれを説明すれば、例えば方鉛鉱（PbS）と閃亜鉛鉱（ZnS）の粉末が混合している場合には、この混合物を水に入れ、これに浮選捕収剤（ザンセート）を少量溶かし気泡を立ててやる。方鉛鉱粒は気泡に付着して浮上し、閃亜鉛鉱粒はそのまま水中に沈んでいて分離の目的を達する。次に微量の硫酸銅を水中に溶かしてやり（活性化）、さらにザンセートを加えれば、閃亜鉛鉱粒は気泡に付着して浮上する。

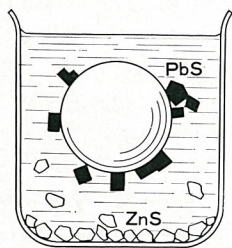


図 1 浮游選鉱法モ
デル図

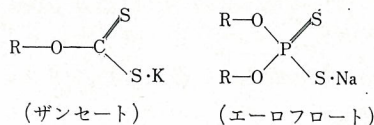
今日、掘り出して直ちに製錬所に送れるような素直な鉱石より成る富鉱が発見されることは、未開拓の海底や月世界ではいざ知らず地表ではまれなことに

なりつつある。複雑な組成の鉱石、あるいは貧鉱の処理に浮選法は欠かせぬ方法として、現在各所で大規模に操業されている。わが国でも主として硫化鉱、黄銅鉱（ CuFeS_2 ）、方鉛鉱、閃亜鉛鉱、黄鉄鉱（ FeS_2 ）などにつき、この方法が安定に操業されているが、さらに複雑硫化鉱である「黒鉱」や酸化鉱である錫石（ SnO_2 ）などにも有効に利用するための実際の試験研究が選鉱関係の試験室、研究室で絶えず行なわれている。

一般に工業的問題では、実際面の進歩に比べ基礎的研究はとかく遅れがちになる。浮選法についてもまさにそのとおりであったが、ここ十数年来、応用面の行詰りを打破する一つの活路として本方法の基礎研究を近代的物理化学的手法を採用して行なうことが世界各地で活発になってきた。

—その基礎的問題は—

硫化鉱物浮選に用いられる典型的な捕収剤はアルキルザンセートおよびエーロフロートである。



第一の問題は、“これら捕収剤は水中で硫化鉱物表面にいかにか作用して疎水性を与えるのであろうか？”ということであり、第二の問題は、“何故 C=S あるいは P=S を有するディチオ化合物が硫化鉱物の浮選に有効なのであろうか？”とい

うことに煎じ詰められてくる。

第一の問題の解決には電子回折法が有効に用いられるだろうし、第二の問題の解決にはX線結晶構造解析法が大切な情報を提供してくれそうである。幸い、わが国にはかつて当所の西川研究室を中心に開発されたX線回折および電子回折の技術の根強い伝統がある。当所ではこの伝統を背景に結晶物理研究室の研究の一環として、従来他国では浮選法の研究に用いられたことのないこれらの方法を、前記二問題の解決に適用することを試みてきている。

—電子回折法の応用—

電子回折反射法は、固体表面の極薄層、条件によっては単原子あるいは単分子層の検出にも威力を発揮する。浮選の基礎反応においても、ザンセートおよびエーロフロートと作用させた方鉛鉱劈

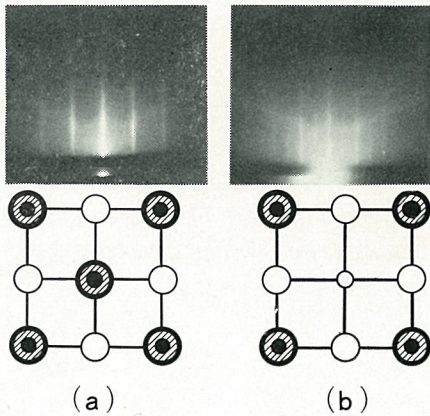


図2 (a)ザンセート及び(b)エーロフロートの方鉛鉱結晶面への単分子吸着。電子回折写真とそれぞれの吸着型モデル図

開面は、図2の写真に示すようにそれぞれ異なる回折像を生ずるが、これは同図に示したようなそれぞれに異なる型に吸着された単分子層に起因すると解釈された。一方、強く酸化された方鉛鉱面では、捕収剤の作用は、疎水性の鉛ザンセート表面層を結晶面上に析出、形成することにあることが知られ、永らく論議されていた捕収剤の作用に関する、いわゆる“吸着説”と“化学説”にはっきりしたメドを与えることができた。

—X線結晶構造解析法の応用—

一つの研究手法にはその限界がある。電子回折

法は表面薄層の検出には他の方法で得られない高感度を示すのだが、それでは一体“何物がどんな力で結晶表面の原子と結合して単分子膜を作っているのか”という実質に関する重要な問題には何らの答も与えてくれない。この解決に、やや間接的ではあるが、捕収剤と重金属との化合物の結晶を作り、これらの結晶構造解析を行ない、金属原子とザンセートおよびエーロフロートの硫黄原子とがいかにか結合しているかを解明することを試みた。

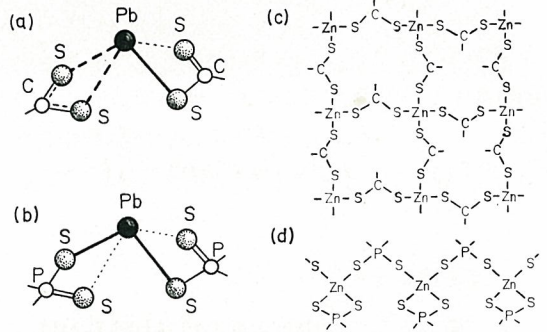


図3 浮選捕収剤の硫黄原子と鉛及び亜鉛原子との結合 (a)鉛ザンセート、(b)鉛エーロフロート；(c)亜鉛ザンセート、(d)亜鉛エーロフロート

現在までに鉛と亜鉛に関して得られた成果をまとめて図3に示す。両者でその結合にこれほどの差異があるとは全く予期していなかったことである。鉛塩では分子式で示される個々の分子が独立した実体をなし、弱い分子間力で結晶に集合しているが、亜鉛塩では二次元の網状あるいは一次元の鎖状に連なる高分子を結晶構成要素としている。また亜鉛原子はディチオ化合物の硫黄原子に対しかなり大きく四面体方向からずればはしても、あくまで4本の手を出す性質を頑固に守り続けているが、一方、鉛原子は2本ないし半端な3本の手を出す融通性を示している。これらの差異がディチオ化合物捕収剤の方鉛鉱および閃亜鉛鉱表面への吸着単分子層形成の能、不能、さらには浮游性の有無と直接関連したことなのか？ 性急な結論を急ぐ前に、現在、活性化閃亜鉛鉱や銅鉱の浮選に関与する銅原子および黄銅鉱、黄鉄鉱浮選に関与する鉄原子と捕収剤分子との結合を、同じくX線構造解析法により解明することを試みている。

界面物理化学、X線電子線結晶学、それに浮選の実際、この三者をいかに“深奥で”結びつけるか。これが本研究の今後の課題である。

(結晶物理研究室・主任研究員 菟原 仁)

液晶とその応用

—はじめに—

最近、“液晶”が各方面から注目されているが、その理由は、1)電子計算機やテレビで代表されるエレクトロニクスの分野で“平板状の表示装置”を可能とする材料とし液晶が期待されていること、2)宇宙開発、大型プラント、都市開発などで信頼性に関する管理についての関心が高まっているが、この手法の一つとして、液晶が、材料や部品および構造などの非破壊検査に用いること、3)生体を構成する組織はある種の液晶として特徴づけられ、生物科学や病気の治療に対する新しい知見を提供していることなどである。そのほか赤外レーザーやマイクロ波機器、光学機械、時計、自動車、建築、分析機器など広い範囲への各種の応用が考えられ、試みられている。

—液晶の歴史—

このように液晶は、現在の技術革新に関係が深く、いわゆる Exotic Material の一つであるが、その歴史は古く、すでに今から80年以上前の1881年にオーストリアの植物学者 Reinitzer によって発見されたものである。彼は多数のコレステロールのエステルを合成し、その性質を調べていた。その中でコレステリルベンゾエートやコレステリルアセテートは、ある温度範囲で流動性を示す液体でありながら、その光学的性質は結晶体のように異方性を示すことを見出した。このことから、これら物質は“Liquid Crystal”と呼ばれる。

われわれは中学校以来、物質の三態、すなわち物質の存在形態として、固体、液体、気体があることを知っているが、液晶相は液体と固体の両方の性質を一部ずつ備えているという意味で“中間相 mesophase”とも呼ばれる。

わが国でもすでに昭和12年に当所の先輩山本健齋氏により“応用物理”誌に液晶が紹介されている。そして一度、1930年代に物理学者の興味をひいたが、有用性がはっきりしなかったため、1950年代の末まで冬眠状態にあったといえるだろう。

1958年に米国ウェスティングハウス社で液晶の非破壊試験への応用が試みられた。一方米国RCAでは、平板表示装置として期待してきた電界発光装置が望み薄になってきたため、これに代るべきものを徹底的に探索し、その結果、唯一の答として液晶が浮び上がり、その研究を始めたといわれている。そして昨年 RCA は液晶を用いたテレビや時計を発表した。これによりわが国の電子工業界は大きな衝撃を受け、液晶の研究への関心が急激に高まったわけである。

当所では数年前から、いろいろな興味から二三の研究室で液晶の合成と研究に取り組んできているが、上記のような状況を考慮し、今後、さらに強力にこの分野の研究を推進しようとしている。

—液晶の分類、分子構造—

現在、3000種ぐらいの液晶物質が知られており、自然界に存在する有機物質の0.5%は液晶であると考えられている。それらは三つの基本的な型に分類される。図1にその分子模型を示す。

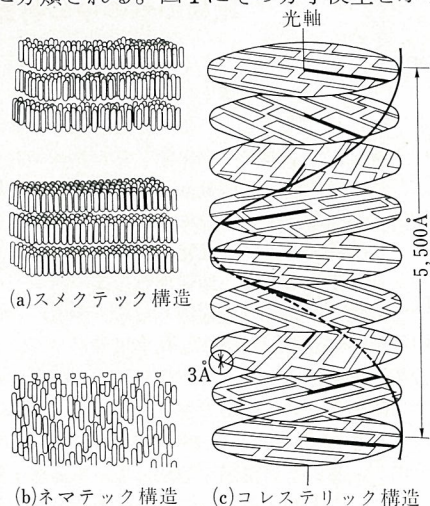


図1 液晶の分子配列

(Erthal : AD Report-659189 '67)

スメクテック液晶は分子の方向がそろい、層状をなしている。ネマテック液晶は方向のみがそろっている。コレステリック液晶はらせん構造をと

る。コレステリック液晶は、電界、磁界、温度、化学物質、せん断応力などの作用でらせんのピッチが変化し、液晶の色（厳密には反射光の色）が変化する。この温度効果による色変化が非破壊検査に用いられ、電界効果がカラーの表示装置に用いられるわけである。ネマテック液晶は電界の印加で白濁を生じる。

—液晶ディスプレイ—

その応用例の一つとして、図2にネマテック液晶を用いた平板状のキャラクターディスプレイの例を示す。これは電界の印加により0~9の数字を表わすことができるようにしたもので、そのための電力は200μWである。精密なモザイク構造の透明電極を用いれば平板テレビの表示装置となる。



図2 ネマテック液晶による数字表示
(日本電子(株)との共同による)

またブラウン管にケイ光塗料の代りに用いることもできる。

—おわりに—

この短い紹介文では沢山の重要なことも省略せざるを得なかった。さらに研究が進んだ段階で、特定の話題についてご紹介したい。

(マイクロ波物理研究室・研究員 小林駿介)

☆理研シンポジウムのお知らせ☆

■テーマ レーザーの理化学への応用(第2回)
—レーザー計測—

と き 12月8日(月)、9日(火)10~17時
ところ 当所大和研究所機械棟会議室

講演者 福田国弥(京大) 山中千代衛、横山昌弘、一岡芳樹(阪大) 武田 進、服部秀三(名大) 田丸健、桜井健二郎(電試) 鶴田匡夫(日本光学) 田中敬一(計量研) 田中俊一(東大) 三好昭一、土手敏彦、豊田浩一、斉藤弘義、中島俊典(当所)の各氏

■テーマ 高緯度地方のエロノミー

と き 12月15日(月)、10~17時
ところ 当所駒込研究所会議室

講演者 松浦延夫、長谷川貞雄、新野賢爾(以上電波研) 小口 高、国分 征、金田栄祐(以上東大) 田中義人、西野正徳、鎌田哲夫(以上名大空電研) 上山 弘、森岡 昭、斉藤尚生(以上東北大) 須田友重(気象研) 小玉正弘(当所)の各氏

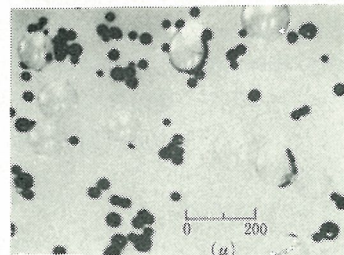


南極の氷の中の物質

写真のような塵が、日夜宇宙空間から地球上に、年間 $10^4 \sim 10^5$ トンも降下していると考えられている。この塵は“宇宙塵”といわれており、黒色の球は鉄ニッケルを主成分とした金属球で、鉄隕石に似た物質であり、透明な大粒の物質はテクタイトに近似したガラス物質である。地球物質に由来する塵も混合して上空から降下するので、地球物質の塵の汚染が少ない南極や北極地方が採集の最適地となる。南極にある氷の中には、長い年月の間に降下した宇宙塵が入っており、顕微鏡下で選別できる。集められた塵の中から、宇宙線や太陽プロトンの照射で生成される、いわゆるCosmogenic Nuclide(たとえば ^{10}Be , ^{26}Al , ^{53}Mn , ^{59}Ni など)を抽出し、塵が宇宙空間を遊泳していた証拠を探求する試みとか、人工衛星あるいは月の表面で採集した塵との比較検討が行なわれている。

これらの塵が、確かに宇宙空間に存在していたものであるかどうかをまず証明することが第一歩で、ついで、宇宙生成論にしばしば登場する架空の宇宙起源物質としての宇宙塵に結びつけることを考えている。

冷たい氷の中にとじこめられている写真のようなきれいな粒が、私たちに、宇宙の創成とか、宇宙の歴史、または、われわれの住んでいる地球の生い立ちなどを語りかけているのかも知れないと思うと、胸の高鳴りを禁じ得ない。(地球化学研究室・副主任研究員 島 誠)



南極の氷中より採集した物質