

水熱条件下における銅の溶解度

松岡 清・安藤和夫

(文理学部化学教室)

Solubility of Copper under the Hydrothermal Conditions

Kiyoshi MATSUOKA, Kazuo ANDO

325°Cないし425°Cにおいて、種々の濃度の水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムを含む水熱条件下における銅の溶解度を測定した。

I. 緒 言

高温・高圧の水蒸気を扱う工場では、装置に使用した銅管から銅が溶出し、低温部に析出する現象が見られる。臨界点近くの状態における水の性質の研究は、そのような工学的な見地からも、また温泉や熱水鉱床に関する地球化学的研究の基礎となる意味からも、さらに、近来急速に発展しつつある水熱法による結晶育成技術の基礎となる点からも、重要な課題である。

これに対する研究の一分野として、臨界温度近くの温度における液体に対する他の物質の溶解度測定があり、多数の報告が出されている^{1,2,3,4)}。

また、水熱法による結晶育成のさいに、オートクレーブの内壁が腐食される現象についても、すでに報告がなされている^{5,6)}。

本化学教室においては古くから一連の水熱反応の研究が行なわれて来たが、その途中、オートクレーブの銅パッキングや銅試験管から銅が溶出する現象が注目された。この点につき、若干の測定を行なったので報告する。

II. 実験方法

II. 1. 試料および溶媒 銅は無酸素銅(純度99.99%)を1つの稜の長さが約2mmの立方体型に切断し、希硝酸中で加熱したのち、よく水洗し、デンケーター中で乾燥した。

溶媒は種々の濃度の水酸化ナトリウム水溶液または炭酸ナトリウム水溶液を用いた。

II. 2. 装置 オートクレーブは山崎によって考案せられたもの⁷⁾を主として使用した。銅片と溶媒約0.15ccを直径5mm、長さ5cmの薄い銀製のカプセルに封入した。カプセルをオートクレーブに装入し、カプセルの外側に水を入れた。カプセルの体積、水の量およびオートクレーブの内容積を測定し、充填率を求めた。充填率と温度を考慮して、圧力を推定した⁸⁾。充填率は325°Cから425°Cの間では70%、480°Cでは50%とした。カプセルの変形も考慮して、圧力は200気圧から最高1000気圧と推定した。このオートクレーブ内では温度差はほとんどないと考えられた。

オートクレーブ内に温度差をつけ、銅の析出をおこさせるためには、テストチューブ型マイクロポンプ⁹⁾を使用した。この型のポンベは構造上の理由から、温度勾配がかなり大きく、たとえば内部の最高温度が440°Cであったとき、それより5cm上の所では約13°C低いことがわかった。

オートクレーブは±5°C以内で一定温度に約6日あるいはそれ以上の期間保った。

III, 結果と考察

オートクレーブを急冷し、カプセルを切開した結果を次表に示す。

カプセル内部の変化

温 度 °C	NaOH		Na ₂ CO ₃	
	銀 内 壁	銅 粒	銀 内 壁	銅 粒
325	赤色物付着 銅析出せず	} 黒褐色	赤色物なし 銅析出せず	} 銅光沢
385	赤色物付着 銅析出せず		ごくうすい赤色 銅析出せず	
425	赤色物付着 銅がしばしば少量析出		ごくうすい赤色 銅析出せず	
480	赤色物なし 銅の析出著るしい		赤色物なし 銅析出せず	

純水の場合は430°Cにおいても、赤色物質はなく、銅粒の光沢も変化していなかった。

溶媒にとけた銅が銀表面に赤色物質として付着していたが、この物質を長時間放置すると青色となる。また水に入れると直ちに青色の溶液となり銅イオンの色を示した。カプセル内の溶液は常に無色透明で、時間がたっても変化が認められなかった。温度が高くなると銅が析出するようになった。このように、銅が析出するようになると、重量減少法による溶解度測定は無意味となる。したがって、このような場合の値は除外した。

溶解度測定結果を要約して Fig. 1 および Fig. 2 に示す。温度が異なると圧力も異なってくるが、圧力変化による溶解度への影響は無視した。また、溶解度 S は溶質の減少量(g)/溶媒の量(g) × 100であらわした。

水酸化ナトリウムの場合も、炭酸ナトリウムの場合も、ともに濃度があまり大きいと銅の溶出量

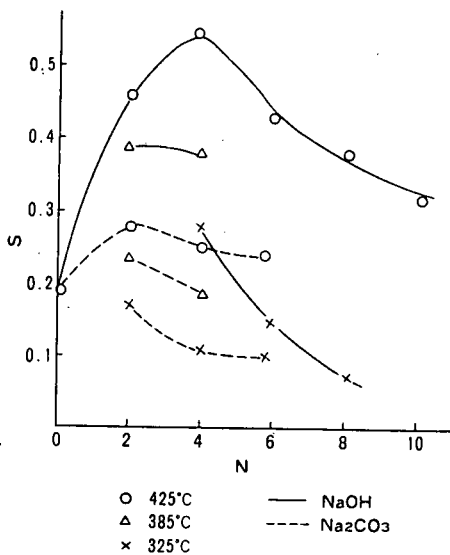


Fig. 1 アルカリ濃度と溶解度

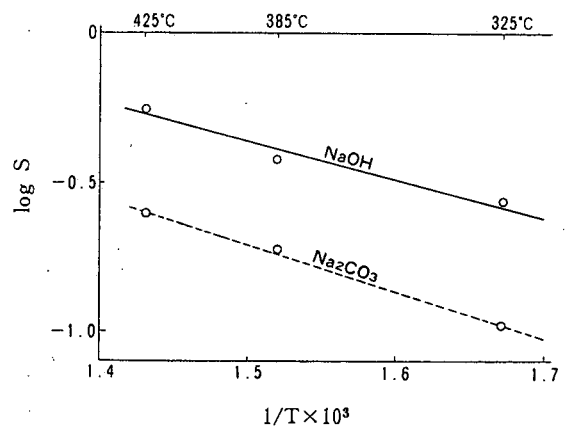


Fig. 2 温度と溶解度の関係 (4 規定)

が減少した。炭酸ナトリウムよりも水酸化ナトリウムの方に銅が多くとけた。もっとも銅の溶出量の多いのは前者では2ないし4規定、後者の場合、4規定付近と考えられる。

アルカリによる銅の腐食は、銅の表面における酸化物の生成と銅の溶出の二つに分けて考えられる。濃度変化が溶出量に大きな変化をおよぼす水酸化ナトリウムの場合、銅の表面が黒褐色に変化した。濃度変化が溶出量に大きな変化をおよぼさない炭酸ナトリウムの場合、銅表面はきれいな銅光沢を示した。このことから考えると、アルカリ濃度が大きくなるにつれて銅の溶出量が減るのは、高濃度のアルカリでは、銅が溶け出すよりもむしろ銅の表面に酸化物をつくる反応が優勢となるためであろう。

テストチューブ型マイクロポンベを使ってつくった銅の結晶の顕微鏡写真の例を Fig 3 に示す。このポンベを使った場合、銀カプセルの内壁は325°C、385°Cでは赤色物質が付着し、結晶の析出が著るしかった。425°Cおよび480°Cでは赤色物質はなく、銅の析出が著るしかった。

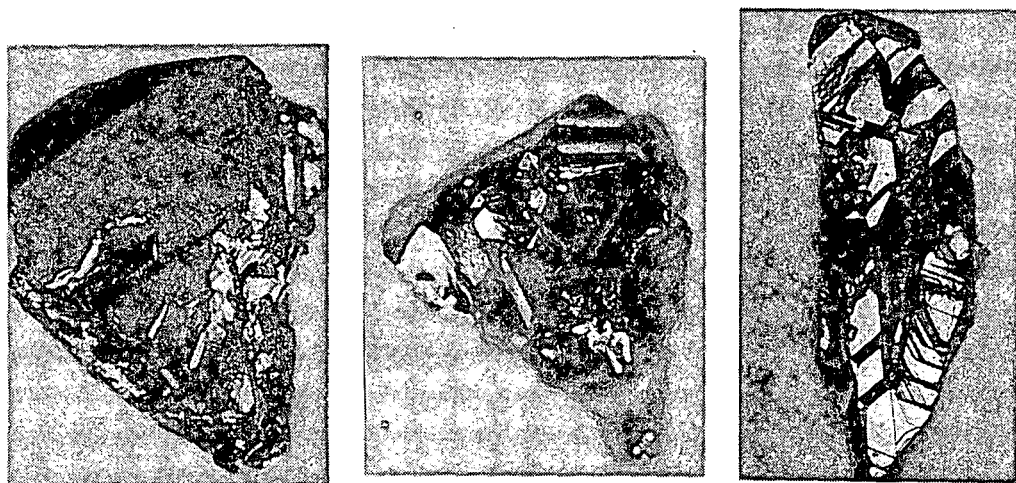


Fig. 3. 385°C, 1000atm, 6N NaOH の場合生成した銅の結晶 (×120)

銅の溶出は銀の腐食の場合⁶⁾と同じように溶液中またはカプセル内の空間にある酸素の影響を受けることが考えられる。水熱条件下における酸素の挙動については、いまだ判っていない。カプセル内の全圧および酸素分圧を自由に制御する方法を開発することによって、銅の溶出の機構が判明すると考えられ、今後に残された問題である。

この研究を行なうにあたり、大変御世話になった本学部山崎重明教授、顕微鏡写真について御世話になった中村純教授、梅沢俊一教授に心から感謝します。

文 献

- 1) G. W. Morey, J. M. Hesselgesser: *Econ. Geol.* 46 821 (1951)
- 2) G. W. Morey: *Econ. Geol.* 52 225 (1957)
- 3) E. U. Frank: *Angew. Chem.* 73 309 (1961)
- 4) A. Knappwost, W. Schmidt and H. Vogt: *Ber. Bunsengesel.* 70 1135 (1966)
- 5) 向坊 隆, 増川重彦: *電気化学* 33 576 (1965)
- 6) R. R. Monchamp, R. C. Puttbach and J. W. Nielsen: *J. Electrochem. Soc.* 113 1233 (1966)

- 7) 山崎重明・松岡 清：高知大学学术研究报告 第2卷第8号（昭和28年）
- 8) G. C. Kennedy : Am. J. Sci. 248 540 (1950)
- 9) R. Roy, E. F. Osborn : Econ. Geol. 47 717 (1952)

（昭和43年9月30日受理）