

希硝酸を混合した海水中に純金は溶解するか？

北 條 正 司*

1. はじめに

ニューヨークの五番街にはティファニーの本店がある。かつての大女優オードリー・ヘップバーン主演映画「ティファニーで朝食を」が思い出される。筆者はニューヨークの本店で「オープンハート」を1個だけ購入したことがある。そのとき、金製品にするか銀製品にするか、しばし頭を悩ませた。当時の収入からすると、断然、銀製品を選択すべきであったかもしれない。しかし、銀製品は、手入れを怠ると表面の光沢がなくなると聞いていたので、思い切って金製品を購入することにした。その金製のオープンハートは、今でも永遠の輝きを保っているだろうか。



ティファニー オープンハートネックレス

このオープンハートは別にして、貴金属類には縁がなく、研究予算にもそれほど恵まれるわけでない筆者が、純金の溶解に着手したのは、ちょうど3年前2011年4月初旬のことであった。まず研究室の卒論生や修士課程学生たちに問い掛けをしてみた。「塩化ナトリウムを混合した希硝酸溶液に純金は溶解するだろうか。」

返ってきた答えは例外なく、否であった。希硝酸には酸化力がないので、固体の金が酸化されるはずがないとの「模範解答」であった。酸化を受けにくい貴金属類中でも、金や白金の酸化電位は最高位にあり、容易には酸化を受けないことはよく知られている。

学生の中には、濃硝酸と濃塩酸の混合物である「王水」にしか金は溶解しないと考えている輩もいた。そこで、「溶けないと言うなら、やってみよう。」ということになり、この研究は始まった。ここで一言だけ断っておくが、筆者は決して「山師」などではなく、コツコツとデータを蓄積するタイプの研究者であると自認しているのである。

2. 金の溶解法

古代エジプトなどでも古くから、装飾品の材料として金は使われてきた。王水は金や白金など貴金属の溶解に用いられるが、早くも、8世紀のアラビアの錬金術師ゲーベルによる記述がある¹⁾。8世紀というと聖武天皇が平城京に大仏を建立し、また平安京への遷都がなされた頃である。CRCハンドブック²⁾には、王水の調製法として、「濃硝酸1体積と濃塩酸3体積を混合する。王水の効果を長時間持続させたい場合には1体積の水を含ませる。もし水を加えなければ、塩素やその他のガスが無暗に発生する。」と書かれている。

王水の他に、金の冶金のために多数の溶解

*高知大学理学部教授

法³⁾が研究されており、そのうち1889年に開発されたシアン化法(青化法)は、シアン化物イオンによる高い錯形成を援用するので、金は空気中の酸素によっても容易に酸化され、溶液中に溶解する。ところで19世紀末まで大規模に行われていたのは、塩化物(Cl⁻)法であったが、シアン化法の開発後に、置き換わられたのであった。この方法は、やはり(塩化物イオンによる)錯形成力を利用する。そのため金がイオン化する電位は低下し、イオン化し易くはなっているが、それでも塩素ガス(Cl₂)やオゾン(O₃)など強力な酸化剤が必要である。

3. 海水中の金濃度

海水中に金が存在すると予言したのは、Percy⁴⁾であった。海水中の金濃度に関してSonstadt⁵⁾は、海水1トン当たりの金は1gをはるかに下回ると記した。第一次世界大戦後、Haberは海水からの金の回収を試みた⁶⁾。石橋ら⁷⁾は、海水からの缶石中の金の含有量を求めた。現在、太平洋外海水の金含有量は $145 \pm 45 \text{ fmol dm}^{-3}$ (すなわち $29 \pm 9 \text{ pg L}^{-1}$)⁸⁾であり、大西洋および北太平洋のそれは50–150 fmol dm⁻³⁹⁾であるとされている。

4. 水の構造による特性変化

4.1 非水溶媒中の微量の水

筆者ら¹⁰⁾は、非水溶媒中における各種の化学種の電気分析化学研究を続けてきたが、非水溶媒中にごく少量含まれる残余水の影響に悩まされ続けた。通常、非水溶媒中の残余水濃度は、厳密に脱水しても、研究対象としている化学種濃度と同等か、むしろ高いことが多い。一般に知られる水の化学反応性または溶媒和力は大変高いので、水の量をゼロにしなければ、非水溶媒中の溶質の本当の挙動は分からないと、

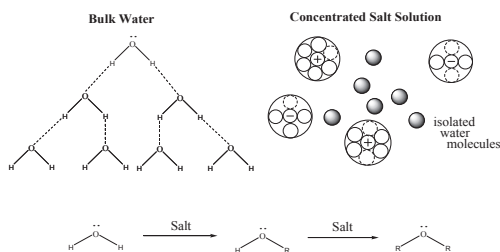
よく指摘を受けたものである。このようなとき、苦し紛れに「地球上で実験を行う限り、水蒸気からの水の混入は避けられない。水を少量ずつ添加して測定し、逆にゼロ濃度に外挿することにより、真の挙動を推定している。」と応えることがあった。しかし、反対論者はそれを許さず、「非水溶媒中の水をゼロ濃度にした時の状況は、水を少量含む場合とは全く異なっているはずであり、外挿によっては得られない。」との主張を曲げることはなかった。

それにかまわず、非水溶媒中の研究を続けていると、ごく少量の水(~0.05%以下)と、少量ながらもある程度高い濃度の水(~0.5%)共存下では、異なる化学反応が観測されることに気が付き始めた。また、非水溶媒(1,2-ジクロロエタン)中に少量存在し、水分子が孤立状態になっているときの水が示す塩基性(ドナー数 $D_N = 18$)¹¹⁾とバルク水が示すそれ($D_N \sim 40$)¹²⁾は大きく異なっていることにも気が付かされた。この問題について、独自にNMRによる実験データを出して変化を確かめた¹⁰⁾。

4.2 バルク水特性の獲得

こうしている間に、水すなわちバルク水としての特性は、膨大な多数の水分子が水素結合による大集団化をして、初めて、獲得されるものであるとの概念に到達した。水分子が大集団化できない状況下、例えば、濃厚塩を含有する水溶液または水-有機溶媒混合溶液中では、水の特性は、アルコールないしエーテルに類似するとの仮説を立てた(Scheme 1参照)。ちなみにジエチルエーテルの塩基性($D_N = 19.2$)は孤立した水分子に近い。この仮説に対し、「Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry」(第4版2008, Wiley)の著者であるC. Reichardt¹³⁾は大変親切にも、著者らの

考えを次のように簡潔に記述した。すなわち、塩濃度が高い時 $[c(\text{salt}) > 5 \text{ mol dm}^{-3}]$ には、Frank と Wen¹⁴⁾ による溶媒和モデルにおける C 領域が消滅し、A および B 領域だけが残存することになり、その結果、水溶液は「二水素エーテル」と呼ばれるものになる。



Scheme 1 Alteration of bulk water to isolated water molecules.

バルク水としての特性が失われ易い条件としては、他に、逆ミセル微小水滴がある。ミセル系とは逆に、外周りに多量の有機溶媒相があり、界面活性剤の親水部が内側を向いて、ナノメートルサイズの微小水滴が形成される。そのサイズを小さくすると、水の構造は、バルク水の持つ自然な集合体を維持することができなくなり、結局は、特性が「二水素エーテル」化して行くと考えられたのである。

4.3 逆ミセル微小水滴

逆ミセル中ナノサイズ微小水滴の特性が、如何にバルク水の特性から変化しているかを調べてみた¹⁵⁾。微小水滴のサイズを変化させたり、様々な塩や酸を添加したりすると、変化は目視でも分かるほど歴然としていた。しかし研究の最終局面において、困難が待ち構えていた。希硝酸を添加して、しばらく恒温 (15~35°C) にしておくと、「溶液が黄色に着色する」と実験を担当していた学生が訴えてきた。大変興味深い現象ではあったが、この現象を解明するのは

容易ではなかった。ここでは水の特性を評価する手段として、 CoCl_2 水溶液の 6 配位錯体 (淡赤色) から 4 配位錯体 (青色) へのコンフォメーション変化を利用していた。コバルト錯体の中に何か黄色化合物はないか、近くの錯体化学研究室のご厚情を得て、詳しく吸収スペクトルを測定してみたが、逆ミセル中で新たに生成するかもしれない黄色コバルト錯体に基づく説明を試みるのは断念した。

こうなると、大胆な発想転換を図る他に手立てはなかった。界面活性剤 CTAB (セチルトリメチルアンモニウム臭化物塩) の Br^- が希硝酸によって Br_2 (または Br_3^-) に酸化されるとの考えである。黄色溶液のスペクトルは、 Br_3^- と一致し、さらに Br_2 の生成を各種の方法で確かめることができた^{16, 17)}。こうして、逆ミセル微小水滴中の希硝酸 (この場合 0.25 - 2.5 M) は、 Br^- を Br_2 (または Br_3^-) に酸化する能力を持つことが確認された。

4.4 バルク水への塩添加

しかしまだ、硝酸の酸化反応は、微小水滴中ではなく、外周りの有機溶媒中で起こっているかも知れないとの危惧が残っていた。そこでバルク水中において、濃度の高い LiCl または NaCl (少量の LiBr または NaBr も共存) を含む希硝酸 ($< 2 \text{ mol dm}^{-3}$) が酸化力を有するかを調べると、逆ミセル中と同様に、 Br^- は Br_2 に酸化された。さらに、塩を含有するバルク水溶液中では、希硝酸により Cl^- が Cl_2 に酸化されることまで分かった¹⁷⁾。

ここまで分かってくると、希硝酸に塩化物塩を溶解した溶液中に、貴金属類、特に純金が溶解するだろうとの着想は、偶然ではなく必然的な帰結となる。総説論文の中で Beckham ら¹⁾ は、(濃) 硝酸と固体塩化ナトリウムを混合す

ると、硝酸ナトリウム、塩素および塩化ニトロシルができ ($3 \text{ NaCl} + 4 \text{ HNO}_3 \rightarrow 3 \text{ NaNO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{NOCl}$)、この系は王水に似ていると記している。最も初期の NOCl の合成はこの方法を利用した。NOCl を発見した Davy¹⁸⁾ は、発生した NOCl ガスを吸収させた水には、金を溶解させる能力があり、硝酸—塩酸混合液（王水）の金溶解力は塩素の発生には依らないとした。ともあれ、Beckham らの総説中¹⁾ や Davy の論文中¹⁸⁾ には、(濃)硝酸と塩化ナトリウム混合物などの溶液そのものの中で、貴金属類の溶解が試みられたとの記述はない。Kubota と Tamura¹⁹⁾ は、高レベル放射性廃棄物の貯蔵技術に関連し、80℃において 7 mol dm^{-3} 硝酸と塩化ナトリウムの混合物から塩素ガスおよび塩化ニトロシルの発生を観測し、同様に、この系は王水に似ていると記している。

5. 希硝酸の酸化力に基づく純金の溶解²⁰⁾

5.1 AlCl_3 共存による金板の溶解

まず希硝酸による純金 (Aldrich, 99.99%) の溶解反応を塩化アルミニウム共存下において検討した。Fig. 1 は、 2.0 mol dm^{-3} 硝酸溶

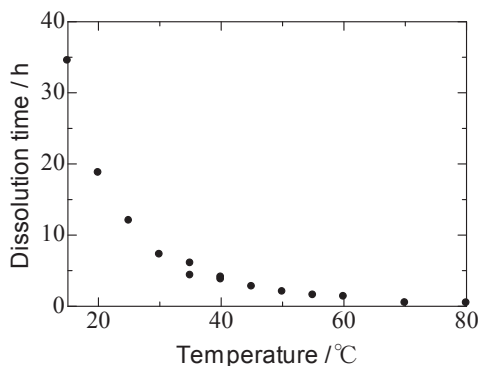


Fig. 1 Time for the complete dissolution of gold plate ($20 \pm 2 \text{ mg}$) in 2.0 mol dm^{-3} HNO_3 , accompanied by 1.0 mol dm^{-3} AlCl_3 at various temperatures.

液に 1.0 mol dm^{-3} 分の AlCl_3 を溶解させたもの (20mL) 中に、純金板 ($20 \pm 2 \text{ mg}$, 厚さ 0.1mm) が全溶解する時間を、溶液温度に対してプロットしたものである。15℃においては、全溶解に 35h 要したが、温度の上昇と共に時間は短縮し、70 – 80℃においては僅か 20 – 30 分で金板は全溶解した。

5.2 各種塩化物共存による金線の全溶解時間変化

アルカリ金属、アルカリ土類金属およびアルミニウム塩化物塩について、金線 (Nilaco, 99.95%, 直径 0.25mm, $19.7 \pm 0.5 \text{ mg}$) を用いて、上記と同様な操作で 40 または 60℃において全溶解時間を観測した。NaCl 濃度を 1.0 mol dm^{-3} から 3.5 mol dm^{-3} に上げると、全溶解時間は短縮した。その他のアルカリ金属塩についても同様であった。アルカリ土類金属塩化物の効果は、アルカリ金属塩よりも大きく、アルミニウム塩は更に大きな効果を示した ($\text{KCl} < \text{NaCl} < \text{LiCl} < \text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2 < \text{AlCl}_3$)。 2.0 mol dm^{-3} よりも低い 0.1 – 1.0 mol dm^{-3} 硝酸を用いると、いずれの塩についても金線の全溶解時間は、大幅に長くなった。例えば 60℃において、 0.1 mol dm^{-3} 硝酸に LiCl を 4.0 mol dm^{-3} 溶解させた溶液中に金線 ($19.7 \pm 0.5 \text{ mg}$) を全溶解させるのには 200h 以上の長い時間が必要であった。

5.3 海水中への金の溶解

海水は電解質溶液である。その化学は、溶存化学種の 99.5% を占める 6 種類のイオン (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- および SO_4^{2-}) で左右される²¹⁾。海水は主にナトリウム、部分的にはマグネシウムを陽イオン成分とする $0.55 - 0.56 \text{ mol dm}^{-3}$ の塩化物溶液とすることができる。

上述の本研究の実験結果からすると、海水に

希硝酸を混合し、加熱すると、その中に純金が溶解することが容易に予想できる。標準的な海水として「室戸海洋深層水」を利用した。この海水の主要成分は典型的な35%海水に近似している。この海水50mLと2.0mol dm⁻³硝酸50mLを混合すると、0.278mol dm⁻³ Cl⁻, 0.225mol dm⁻³ Na⁺, 0.026mol dm⁻³ Mg²⁺ (0.014mol dm⁻³ SO₄²⁻) および他のイオンを含有する1.0mol dm⁻³硝酸水溶液が100mLできる。コンデンサーを装着した二口フラスコ中で混合溶液を約100℃まで加熱し、沸騰が始まると、金線(「オープンハート」Fig. 2参照)5本(全部で約0.10g)を投入する。金線が全溶解するのに17時間程度かかるが、その間に、時々、沸騰溶液から約1mLずつサンプリングを行なう。波長375nmの吸光度変化を解析し、溶解速度定数 $\log(k/s^{-1}) = -4.52$ を得た。他の海水、例えばハワイ沖(水深1000m)から採水した海水を用いても、同様の結果 $\log(k/s^{-1}) = -4.54$ が得られた。金線5本ではなく10本(約0.20g)を同方法で溶解させると、全溶解したように見えたが、冷却後には、残渣が水面上に浮か

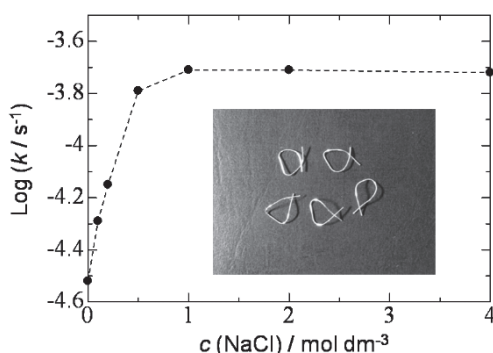


Fig. 2 The increase of the dissolution rate constant of gold wire with increasing added NaCl concentration in the 1.0mol dm⁻³ HNO₃ and seawater (a half-concentration) solution at ca. 100 °C. The rate constants have been evaluated by means of spectroscopy.

んできた。それゆえ、本方式による海水(2倍希釈)への金溶解は0.10g/100mL(1000ppm)程度が限度であった。ところで、白金は海水と2.0mol dm⁻³硝酸の1:1混合溶液には溶解し難く、100℃で10日間加熱を続けても、白金の重量変化はほとんどなかった。しかし、パラジウム線(99.9%, 0.04g, 直径0.25mm)は50mLの混合溶液に100℃で24時間以内に全溶解した。

Fig. 2は海水にNaClを添加したときの、100℃における金線の溶解速度定数を示している。溶液の基本的な調製法は次の通りである。NaCl結晶を海水に溶かし、一例として4.0mol dm⁻³の付加的なNaClが混合した海水を調製する。この溶液50mLと2.0mol dm⁻³硝酸溶液を1:1で混合すると、付加的な2.0mol dm⁻³NaClと1.0mol dm⁻³硝酸を含む海水(2倍希釈)100mLができる。

海水に対する付加的なNaCl濃度の増加によって、 $\log(k/s^{-1})$ 値は、-4.52から著しく上昇し、付加的NaCl濃度1.0mol dm⁻³のときには-3.71となった。それ以上NaCl濃度を高めてもほとんど同じ値に留まった。白金について述べると、0.5mol dm⁻³の付加的NaClと1.0mol dm⁻³硝酸を含む海水(2倍希釈)100mL中に、約20mgの白金線(0.1mm)を100℃で6日間溶解させると、2.8mgの白金が残存した。先に述べたように、NaClを付加していない海水と2.0mol dm⁻³硝酸の1:1混合物には、白金は全く溶解しなかったのとは対照的である。

海水と2.0mol dm⁻³硝酸の混合物が、純金の溶解能を有することを利用して、(模擬)廃棄プリント基板から金を回収することを試みた。ICP発光分析によりAuが溶解するのを確認したが、このときCu, Ni, Al, Si, ZnおよびBも同時に溶解してきた。

6 まとめと展望

2mol dm⁻³以下の希硝酸は、それ自体では酸化力を発揮しないが、塩化物塩を共存させると強力な酸化力を獲得し、Cl⁻をCl₂まで酸化できる。十分量の塩化物塩を含有する希硝酸水溶液により構成される塩素 (Cl₂) - 塩化物 (Cl⁻) 系は貴金属類、特に、純金を溶解させる優秀な媒体であることが分かった。60 または 100℃ のような高温においては、HNO₃ および HCl 濃度の低い溶液「希王水」中に純金は容易に溶解する。この方法は 1000ppm の金の標準溶液調製に応用できる。高濃度のハロゲン化物塩溶液に浸した Pt または Au 電極は、電気化学的操作中に溶解しがちとなるので注意すべきである。現在、塩化物塩だけでなく、臭化物およびヨウ化物塩に関する研究が進行中である。このような希硝酸による強力な酸化力発現に関する研究は、大気化学や環境化学の分野に重要な知見を与えるものと考えられる。

引用文献

- 1) L. J. Beckham, W. A. Fessler, M. A. Kise: *Chem. Rev.*, **48**, 319 (1951).
- 2) R. C. Weast (Ed.): "Handbook of Chemistry and Physics", 70th Ed., D-130 (1989), (CRC, Boca Raton, Florida).
- 3) J. O. Marsden, C. I. House: "The Chemistry of Gold Extraction", 2nd Ed., p. 233 (2006), (Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colorado).
- 4) J. Percy, R. Smith: *Phil. Mag.*, **7**, 126 (1854).
- 5) E. Sonstadt: *Chem. News*, **25**, 196 (1872).
- 6) E. Berl: *J. Chem. Educ.*, **14**, 203 (1937).
- 7) 石橋雅義, 品川睦明, 重松恒信: 日本化学会誌, **62**, 44 (1941).
- 8) M. Koide, V. Hodge, E. D. Goldberg, K. Bertine: *Appl. Geochem.*, **3**, 237 (1988).
- 9) K. K. Falkner, J. M. Edmond: *Earth and Planetary Sci. Lett.*, **98**, 208 (1990).
- 10) M. Hojo: *Pure Appl. Chem.*, **80**, 1539 (2008) (and references cited therein). 北條正司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1279 (2004).
- 11) V. Gutmann: "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", (1978), (Plenum, New York).
- 12) Y. Marcus: *J. Solution Chem.*, **13**, 599 (1984).
- 13) C. Reichardt, D. Che, G. Heckenkemper, G. Schaefer: *Eur. J. Org. Chem.*, 2343 (2001).
- 14) H. S. Frank, W.-Y. Wen: *Discuss. Faraday Soc.*, **24**, 133 (1957).
- 15) H. Nagayama, M. Hojo, T. Ueda, Y. Nishimori, M. Okamura, C. Daike: *Anal. Sci.*, **17**, 1413 (2001).
- 16) M. Hojo, T. Ueda, C. Daike, F. Takezaki, Y. Furuya, K. Miyamoto, A. Narutaki, R. Kato: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1215 (2006).
- 17) M. Hojo, R. Kato, A. Narutaki, T. Maeda, Y. Uji-yie: *J. Mol. Liquids*, **163**, 161 (2011).
- 18) E. Davy: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **3**, 27 (1831).
- 19) H. Kubota, T. Tamura: ORNL-2984 (1960), (Oak Ridge National Laboratory, U.S. Atomic Energy Commission).
- 20) M. Hojo, Y. Uji-yie, S. Tsubota, M. Tamura, M. Yamamoto, K. Okamura, K. Isshiki: *J. Mol. Liquids*, **194**, 68 (2014). 北條正司: 分析化学 (年間特集号「金」) 投稿中.
- 21) M. Whitfield: "Sea Water as an Electrolyte Solution", In "Chemical Oceanography", edited by J. P. Riley and G. Skirrow, 2nd Ed., Vol. 1, Chap. 2, (1975), (Academic Press, London).