この原理は存在し、非常によく使われる。Dr. A. C. Makrides が示したように、ある系では酸化剤と金属の陽極分極曲線の間の相互作用は全くないことも明らかである。Dr. Cartledge が示した別の系ではかなり影響がある。

鉄または鋼の場合には不動態の限界電位はかなり極端に貴であって、大抵の酸化剤にとって鉄の陽極特性を変えるのに他の化学試薬の助けを要すると考えられるであります。こうして、珪酸塩、磷酸塩等は酸素を鉄の不動態化剤とし、これらがなくときには溶液中の酸素が腐食速度を増加させる。

G. H. Cartledge 氏による発言：

Dr. Stern の討論に言葉を加えさせて戴けるならば、理論を数式化する試みにすべての無機系インヒビターを一括することが不成功であったことをいっておきましょう。磷酸塩やフタル酸塩は確かに Dr. Stern のように分極説がなり立たない。そして、私が最近発表した非酸化性および酸化性インヒビターに関する実験結果は OsO_4 共役系だけが酸素なしで不動態化に必要な電気化学的な性質を持っていることを明らかに示しているらしい。この場合でさえ、不動態化は低濃度の他の電解質に

妨害される。これは酸化還元系共役反応だけに直接関係のない影響をもう一度考える必要があることを示している。

U. S. Naval Research Laboratory, Washington, D. C. の M. C. Bloom 氏よりの質問：

過テクネチウム酸塩およびその化学説との関係の話の中でこれらの XO_4 化合物の吸着が単に不動態皮膜の孔に入り込んで行なわれることはあり得ないか。

G. H. Cartledge 氏の返答：

われわれの吸着に関する知識は過テクネチウムイオンによって競争的に行なわれるものである。ちょうど 30 秒浸漬した試験片上に TcO_4^- イオンは全く認められなかった。その吸着は非常に不安定なものである。硫酸塩を加えることでこの吸着が破壊され、過テクネチウム酸塩はあらかじめ孔に入り込んでいたものというなら、なぜ硫酸塩も孔に入り込めないのであろうか。インヒビターに過テクネチウム酸塩を用いると、クロム酸イオンが示す強いイオン交換の形が得られない。モリブデン酸塩によってクロム酸塩の場合と同種の交換が行なわれるのに、過テクネチウム酸イオンの方が弱酸性溶液中で防食効果のあるインヒビターである。

有機インヒビターの考え方の進歩*

Norman Hackerman**

インヒビターに真に興味をもった人は Ferrara で開かれたインヒビター討論会での論文を読むべきである。それは 1960 年に開催され、昨年その論文集が出版された。その時点に至るまで、彼らは過去 10 年間の数々の考えをうまく発表した。

私はこの課題の一部として、沈殿性、あるいは酸化性のインヒビターと関連がないということを取り上げてきた。Dr. Cartledge は私が語らんとするところと彼が語ったところの二つの間に大きな相違があるとは決して考えていないことを明らかにした。しかし、私の述べるのは非酸化性インヒビター、非沈殿性インヒビターであると、私はあなた方になお強調したい。結局一部は繰り返すことになろうが、さし当り特別なことはあえて繰り返そう。しからば残された機構は、防食の根源として溶液中に入った物質に関連するある粒子と固体表面との間の

交流、すなわち吸着であろう。

事がらをもっと簡単にするために、私はその酸化物が酸に溶解する金属の、酸性溶液中での防食について話すつもりである。それゆえわれわれは清浄な金属を用い、そして特に何も申さない限り、系には酸素や他の酸化剤が存在しないものとする。私の方法があなた方の実用的な方法よりすぐれていると自負している。しかし、これがその作用の性質を理解するうえにもっとも近い道であろう。

吸 着

表 1 吸着結合の性質

	物理吸着	化学吸着
可逆性	溶媒洗浄で脱離	吸着は永久的に不可逆
エネルギー	吸着熱小, $H_2O < 10 \text{ kcal}$	吸着熱大, $H_2O > 10 \text{ kcal}$
動力学	迅速吸着, 温度に比較的無関係, 活性化エネルギーは拡散エネルギーに比べ無視できる	吸着は遅い。6 kcal 以上の活性化エネルギーを必要とする
特性	吸着物質は溶媒の性質によらない	溶媒の性質に非常に影響する
電気相互作用の型	Van der Waals 力, または静電気力	電荷受授, または電荷の共有

* 訳者：小林賢三（慶応義塾大学工学部）

** Vice President and Provost, University of Texas, Austin, Texas
(原文) Recent Advances in Understanding of Organic Inhibitors, *Corrosion*, Vol. 18, No. 9, 332 t~337 t (1962) Sept.

吸着の性質と吸着力について心をとめて戴くために、表1にこれらの概略を分類する。ここではおおまかに述べられているが、これらの観察の基礎の上にたって吸着現象を二つのグループ、すなわち化学吸着と物理吸着に大別できる。もちろん、実際にはお互に重複している。

多くのすぐれたインヒビターは不明確な可逆的な吸着を行なう性質を有している。すなわち多くの防食過程は明らかに物理吸着過程のみを伴う。他方、ある種のインヒビターは強い特性と多少とも不可逆的な吸着をする。これらの場合には防食過程に、ある化学的な吸着をとまなう。

表1にかえて、大きな差異が吸着熱と特性にある。吸着の種類の分類は可逆性や動力学を基準にしているが、なかなか明白なものでない。特性、もしくはその欠除が境界である。物理的に吸着した物質は静電気力、あるいは Van der Waals 力によって行なわれ、分子構造の小さな変化が吸着の強さにほとんど影響しない。しかし化学的な吸着を行なっている物質は化合物の性質、あるいは固体と結合したことでできた粒子の性質に非常に支配される。与えられた分子を溶液中に添加することは吸着を行ない、従って防食するということを保証するわけではないから、これらについていくぶん慎重を要する。

ここで話さねばならないもう一つの点は腐食反応においてこれらの物質の妨害が局部的な陰極や陽極という言葉では考えられないことである。その代りもっと一般的に、それらが起こる場所に関係なく陰極反応、あるいは陽極反応という言葉で考えるべきであろう。これは一方の反応の一つ、あるいは他方の場所のように変った所という見地に立つ Dr. Cartledge の説と矛盾しているようであるが、そうではなく、場所を固定するか否かのために、一方の反応が電流や電位を決定するのである。

防食を研究する方法

分極曲線

この問題で、今朝あなた方が聞いた事がらを繰り返す

図1 アノード、カソード分極曲線

かもしれないが、私は防食過程の研究のための二三の方法を主に説明したい。図1は陽極(左側)と陰極分極曲線の略図である。もしその開回路、定常状態、腐食電位から金属を分極して水素発生反応に至らしめるならば、直線部分に記したAがほとんどの場合得られるであろう。腐食電位Eから垂直な投影線とこの部分の外そう線との交点は腐食電流を与え、またFaradayの法則に従って腐食速度を与える。もしあるインヒビターが添加されれば、いくつかの事がらの一つが起こるのであろう。すなわち、Aの傾斜が変化する、あるいは一方の反応電位、たとえば E_H が偏る、あるいは電気抵抗が増加する、あるいは以上の組合せが起こる。しばしば単分子層の量が関係するので、電気抵抗は無視できるであろう。いかなる場合においても異なった分極曲線(ここに示さない)がDで与えられたように外そう法で得られる。ここに示したように、もし陰極反応のみが妨害されているとすれば、そのとき開回路腐食電位はもっとも陰極側 E'_F にある。インヒビターを用いた場合腐食電位の垂直線とDとの交点は腐食電流($J \sim J'$)の減少を示している。それゆえ全反応の抑制を示している。もし陽極反応が妨害されるならば、偏移は反対方向に、あるいは陰極方向になるであろう。それゆえに両反応を妨害すれば、各々の相対的範囲が方向や電位移行範囲を決定する。

図2 分極曲線 (99.9% Fe wire, 6 N HCl, 30°C)

図2にインヒビターとして nonamethyleneimine を使い、30°C、6 N-HCl 中で Fe の分極曲線の実験例を示す。これらは酸素その他に関して注意をはらった時には非常に再現性のある良いデータである。電圧移行は陰極側へ 50 mV 以下であり、これは一般に有機系インヒビターでは鋼を用いた時には 100 mV 以下の電圧偏移を示すもので異状でない。分極法の利用である程度金属の管理はできる。すなわち金属表面上で起こる反応の種類が予測できる。それゆえ陰極反応を看視することは水

素発生にしばられるし、また逆のこともいえる。そのために陽極反応その他からの妨害なしにインヒビターの効果を観察することが可能である。このようなデータは実験があまりむずかしくないで今すぐにも利用できる。事実 6 N 沸騰塩酸中で Fe の良い分極曲線を得ている。分極法を有効に利用することが可能であることをわからせるために、分極曲線から得られた腐食速度と同じ条件で溶液の Fe の分析によって得た腐食速度を表 2 で比べよう。良く一致していることがわかる。これらの結果はわれわれの実験室で行なったこの種の多くの実験から無差別抽出したものである。

表 2 陰極分極 (I_1) で得た 3 電極の平均腐食速度と比色分析 (I_2) で得た値との比較¹⁾

インヒビター	C(mol/l)	I_1 (μ A)	I_2 (μ A)
N-Methylaniline.....	0 0.06	820 $\pm$ 20 720 $\pm$ 20	840 $\pm$ 50 700 $\pm$ 20
N-Ethylaniline	0.05	490 $\pm$ 10	490 $\pm$ 10
N-Propylaniline	0.12	355 $\pm$ 10	350 $\pm$ 20

最近の進歩という点では分極法はすでに古典である。利用できるもっと近代的な他の実験方法がある。たとえば、興味のある固体表面上に溶液中から有機系物質の吸着熱の測定は現在では不可能のように思えるが、可能なことである。固体表面の赤外線吸収スペクトルの利用はさらに一つの可能性を提供する。すでに手元に二三の簡単な吸着体 (インヒビターでない) のスペクトルがある。それらは表面上で結合手と同じような何かがあることを物語っている。

ラジオトレーサー

今朝若干聞かれたであろうが、トレーサーの利用は吸着の研究に有意義である。図 3 は実測できる一種の記録を示している。ここでは Fe 試験片の電位が HClO_4 - H_2O - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 系中でのステアリン酸濃度の変数で測定された。ステアリン酸のカルボキシル基に C^{14} をラベルした。従って被覆域は濃度で追跡できる。また定常電位はステアリン酸濃度の関数として測定した。それゆえ被

覆域と電位が平衡する。この曲線が示す正確な意味はそれほど重要でないが、同じ金属片についておしなべて電位差変化の決定、腐食速度の測定、ならびに被覆域測定を行ない得ることを示している。その結果、一つの系から他に少しも無理なく転用できる。

ポーログラフィーは界面活性物質の吸着が金属表面で起こることを示すのに使われてきた。私はインヒビターに関してこの意味を正しく洞察できないが、ある程度はわかる。その他に最新機器の利用がある。たとえば、ある人は反応液中の自由基を探す目的のために、電気化学的な衝撃下で金属表面の電子スピン共鳴スペクトルを得ることに興味をもっている。同様なことが有機系インヒビターで行ない得ると考えられる。電荷曲線による電気二重層容量の測定、また他の種々の方法が有効である。

これらのすべては単に一つの関数である。すなわち理論的に説明する可能性と同程度に予想される確実な理論を作りだすことである。昔から有機系物質による防食理論はあった。1890 年代さえ、吸着を伴うことが理解されていた。多くの努力がむくいられ、本当に適切と思われる最初の理論はインヒビターが吸着するときに陰極反応を妨害すると考えた。この理由はインヒビターが主に含窒素物質であり、それゆえに酸性溶液中では陽イオンのであり、通常インヒビター研究にはこの種の系が利用されていた。これらは陽イオンであるから、金属表面上の負に荷電したところ、すなわち陰極に結合しなければならないことは明らかであると考えた。

有機防食のほとんどすべての場合、腐食電位が陰極側に偏移し、少なくともある程度陽極反応に必然妨害を及ぼすということは避けたい結果となる。事実陰極反応があり陰極側へ偏移を生ずる以上に当然陰極反応に妨害が起こるべきだ。初めに述べたように、被膜抵抗が大きいならば、また標準電位で測定されるものは被膜抵抗の IR 降下の場所の那边にあるかを指摘することができるならばという点を除いて考えると、この分極図はその意味を説明できる唯一のものである。両極の反応を妨害しなければならないゆえに、上記に関する理論は不完全であるから推奨できない。

1930 年代初期に、流行はしなかったが現在多くの人々が単一物質による防食過程において、陽、陰極両反応を伴うことについて論じている。両極反応を包含することを説明するために、表 3 に 12 種類の含窒素化合物を用いて分極法で得た結果を示す。われわれは全防食率 I_T と陰極反応の防食率 I_c を実験で求め、陽極反応の防食率 I_a を計算で求めた。傾斜の変化はここでは関係がない。最初の九つの物質を通して、陽極反応の干渉が相当ある。すなわち、陽極反応の防食百分率は陰極反応に比

図 3 吸着面積のステアリン酸濃度の影響²⁾
25° と 30°C (右側縦軸), 電位偏位 (左側)

表 3 各々のインヒビターについて全、陰、陽極防食効果を、それぞれ i_{corr}^0 , i' , i'' から計算した。 i_{corr}^0 は同電極のブランクの値である。また同じ方法で $\Delta b_H = b_H^0 - b_H$ を計算した¹⁾。

インヒビター	I_T (%)	I_o (%)	Δb_H ($\mu\text{V}/\log i$)	I_a (%)
Aniline	36	15	-0.001	55
m-Toluidine	31	13	+0.001	46
o-Toluidine	43	14	+0.005	65
N-Methylaniline	25	10	-0.003	41
N-Ethylaniline	30	13	+0.006	47
N-n-Propylaniline	36	26	+0.006	53
N-Dimethylaniline	41	11	0.000	66
N-Diethylaniline	54	37	+0.010	68
N-Di-n-propylaniline	57	40	+0.008	71
Methylamine	13	18	0.000	0
Ethylamine	17	20	+0.002	20
Propylamine	23	20	+0.006	29
Error limit	4	4	0.003-4	4

べて大きい。下の二者は両極反応が同程度に干渉しているが、一方 methyl amine に関しては陽極効果がなかった。前二者の電位は 10 mV から 25 mV まで陰極側に移行した。また後者の電位移行は実験誤差以内であった。最終者でさえも両極反応の干渉、あるいは陰極移行のないという考えを支持している。

アミン系とイミン系インヒビター

1940 年代には、なお物理吸着のみを伴うと考えられていた。しかし文献によって、ある種の有機化合物の顕著な特性の証拠がある。その良い例が、オルソ効果と呼ばれていたもので、たとえばアニリンのアミノ基に対してメチル基がオルソの位置にある方が、メタ、パラ位置にあるよりすぐれたインヒビターであった。かくのごとく環周囲の置換基の動きによって防食効果に差異を生じた。

過去 3~4 年間に、われわれは飽和環状イミン類を用いてもっとも印象的な報告を明らかにしてきた。これらの化合物は芳香族性がなく、また環内にイミノ基 (-NH-) をもっている。この基は鎖状脂肪族化合物の 2 級アミンのイミノ基と同じである。

図 4 6 N HCl, 30°C 中の環状イミンインヒビターの腐食電流

図 4 は環内炭素数 6, 7, 8, 9, 10 を持ち、各々の炭素に二つの水素がついた物質である。これらの実験は 6 N HCl 中、30°C で Fe を用いた。防食を行っていないときの腐食電流密度 560 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ から始り、インヒビター濃度が増加するにつれ、hexamethyleneimine に比べて decamethyleneimine の顕著な効果が見られる。高濃度になるにつれ、インヒビターの効果に著しい差異はあるが、腐食電流は水平になり始める。

図 5 環状イミンインヒビターの腐食速度 (6 N HCl, 107°C, 試験片 SAE 1020)

図 5 は同じ溶液の沸騰点、107°C のときの結果を示す。この差異は先に示したほど大きくはないが指摘の通りである。

表 4 環状イミンと 2 級アミンの物理的、化学的性質

化 合 物	分子量	相対分子面積*		pKa**	4% (W/V) アミンの 抑制率
		最少	最大		
Pyrrolidine	71.12	1.00	1.10	11.10	9.6
Piperidine	85.15	1.21	10.64	24.3	22.2
Hexamethyleneimine	99.17	1.33	10.55	22.2	
Di-n-Propylamine	100.19	1.22	1.88	9.69	16.1
Heptamethyleneimine	113.20	1.33	1.67	10.31	42.2
Octamethyleneimine	127.22	1.49	1.59	10.14	72.9
Di-n-Butylamine	128.21	2.49	3.40	9.73	32.9
Nonamethyleneimine	141.75	1.44	1.62	9.86	92.9***
Decamethyleneimine	155.28	1.39	2.05	9.78	94.6***
Di-n-Amylamine	156.29	1.46	4.00	9.93	37.2***

* 分子模型による値と窒素原子による金属-吸着体結合の回りの回転を仮定した。最初の三つの化合物は伸縮構造の面積に差はない。

** Ethyleneglycol-water 混合液中で HClO₄ 滴定

*** 最大溶解度 C₆ imine (2%), C₁₀ imine, di-n-amylamine (1%)

表 4 に分子構造が差異を生ぜしめる事実を確かめるために、数種類の報告を選びだした。この表で第一、第二、第三の化合物はすべて同系列で環内炭素数 4, 5, 6 の物質である。第 5 番目の化合物、heptamethyleneimine は炭素数がさらに一つ増え、第 6, 第 8, 第 9 の化合物で系列を完成させる。換言すれば、この表では炭素数 4 から 10 までの範囲にあり、また比較する目的で NH 基に各々の同じ長さを持つ 2 級アミンを含めた。Hexa-

methyleneimine と比較するために両側鎖に炭素数三つ、合計六つを持つ di-*n*-propyl amine を入れた。Octa-methyleneimine に対し di-*n*-butylamine, また deca-methyleneimine に対し di-*n*-amyl amine である。分子量が二つだけ違う(ご存知のごとく一つでない)。面積は円の中心に N を持ったこれらの模型の周りの外接円によって各々の化合物の分子模型から得られ、その円の面積を測定する。面積は $45.4 \text{ \AA}^2$ の面積を持つ一番小さい pyrrolidine に対する相対的な値である。最小、最大の意味は大きい分子が折り重なるか、あるいは折り重ならないかということである。分子が大きくなればなるほど、良いインヒビターであると常にいった。実際に飽和環状イミンは相対する 2 級アミンより、伸縮いづれにおいても小さな面積をしめるが、対応するアミンよりすぐれたインヒビターである。われわれの pK 値と文献値はよく一致し、ほとんど差異を示さないが、防食効果は広範囲に変わる。

Decamethyleneimine と diamyl amine との相違は分子量が二つだけ違い、少々の pK 値の違い、そして面積は環状化合物に不利となっている。なお前者は 30°C , HCl 中の特定の反応液中で Fe に対して少なくとも 2 倍半の防食効果がある。大きさ、塩基性、分子量ではこれを説明し得ない。溶解性もほとんど同じである。低員環とそれに対応するアミンとの間に取り立てるほどの相違はない。これは単に構造(それゆえ、化学結合)に帰着することを意味する。

なぜ、またいかなる化学結合が関連するか、ここでは十分に明らかにできないが、一つの可能性が図 6 から考えられる。この問題の回答は C-N-C 結合角の幾何学に

図 6 環状窒素の幾何性

われわれは 109° 度と 120° 度の間でこの N 中心から有効な結合軌道に差異の原因があると信ずる。図 7 に 2 種類の混成軌道を示す。すなわち sp^3 配列はいわゆる σ 電子を与え

あるかもしれない。小さな環状イミンは電子回折測定で約 109° 度であり、2 級アミンとほとんど同じである。 C_{10} を超えると再び減少する見込みがあるが、環状イミンを大きくしていくと、 108° 度から 120° 度まで角度が変化する。

図 7 混成軌道

るメタンにおける典型的な炭素である。そして π 電子結合の可能性を与えるのが sp^2 配列である。まず化合物は自身が安定し、そして他の物質、固体、その他との結合にはほとんどエネルギーは残っていない。しかし角度が 120° 度まで増すと芳香族の典型的な π 電子の性質が現われる。 sp^2 軌道は紙の面に垂直方向に結合力を残す。そしてここでいいたいのはこの結合である。

研究の新分野

これを報告の終りとしようとするのではなく、腐食研究に終局的に興味ある分野で化学的、物理的な研究方法の中で何が起こりつつあるかということを示したい所存である。

説明を要する、むしろ他の重要な分野が開かれつつある。今朝あなた方は電荷曲線や二重層について若干聞いた。そして Dr. Makrides はあなた方に等価開路を示した。この二重層が腐食過程やそれらの防食効果に関して少なからず無視されていたことは事実である。たとえば金属試験片とその腐食環境との間に電位差があることを知っている。液相(また、あるときは固体、それらが電子伝導体でないような層)における電位の著しい変化に反抗するように配位することで、この電位差が不明確になる。この配位が電荷の分離を伴う電気二重層である。金属面の電位が変化する原因が起こるにつれて電気二重層は組成や特性に変化がある。もちろん腐食される金属試験片は測定され得る電位を有するのは事実である。しかしその電位は混成体であり、そしてどんな種類の二重層が腐食表面上に上げられるかに関する考え方に対して問題となる。それはともかくとして、この電荷分離を起こすことがインヒビターに差異を生じると私は指摘する。

金属と溶液の電位が同じであったことに問題点が近づいていないと仮定しよう。しかれば反対の電荷の蓄積がないであろう。しかし、もし金属が溶液に相当する正電荷を有するとすれば、二重層の内面に負電荷が蓄積されるであろう。これは二つの事項を行なうであろう。一つは負電荷を有しないか、あるいは高い極性がない物質を近づけないようにするであろう。二つ目は、この界面に結合しようとして中性分子を阻止するであろう。この種の研究はソ連の Antropov 研究所、英国の Miss Brasher が行なっている。われわれもまた熱心にこの研究を行なっている。

この問題はこのようなことである。Zn, Fe, Cd に対して標準電極電位を考えてみよう。標準電極電位表からあなた方は(金属イオン+電子になる半分の反応に対して)それぞれ NHE に対して -0.74 V , -0.44 V , -0.40 V を見出すであろう。これは、もしわれわれが Zn と Zn の単位活性イオン、単位活性の水素イオン、と 1 気圧の H_2 ガスで電池を作るとしたら、これはポテ

ンシオメーターで測られる値であろう。

電位の他の尺度がある。Graham は比較電位と呼び、また、他の人々は ϕ 電位と呼んでいる。これはいわゆる零点電荷 (ZPC) から金属をいかに遠ざけるかにある。これは金属の電位と溶液の電位が実際に同じであるところに問題がある。ZPC では界面でほとんど電荷の分離はないであろう。問題は ZPC は水銀に関してのみ良く知られているが、固体金属に関しては知られていない。文献にはいくらかの値があげられているが、正しいものは標準の状態では Zn の -0.22 , Fe の -0.02 , Cd の $+0.32$ である。それゆえこれらの三つの金属に関して、二つは ZPC の負側にあり、一つは正側にある。これは金属を離れて電荷の配列が違うであろうから、それらは全く異なった様式で作用しているであろうことを意味している。

含有物のある Zn, あるいは上記の条件下にある Zn, すなわち負電荷の Zn の場合を取り上げてみよう。二重層内面では正電荷であろう。もし含有物が Cd であったとしたら、これらの内面電荷は負であろう。そして混合物の種類が示される。一方 Zn の中に Fe があつたとしたら、陽極、陰極反応のいずれが起ることに関係なく、正電荷がずっと優勢であろう。

この表面の本質はインヒビターがそれにとどき得るか、いなかを決定する。ZPC から遠く離れるほど、中性分子を受け入れることが困難である。ZPC から負側になるほど、正に荷電したインヒビターを受け入れることがたやすい。だから腐食と同じように、防食の完全な機構はこれらの二重層が非常に関連してくる。

私はここですべての事項にふれていないので、まだ沢山の問題があることをあなた方に話したい。分子の構造が私の急務にかかわらず、差異が生じるのが何か、また吸着が起るや否やなぜ腐食速度に差異が現われるか正しくわからない。すべての防食過程における二重層の性質とその含蓄はわずかにふれられているが、それを打開することは現在それらを利用するよりももっと多くの知識人が取り上げるであろうと私は考える。Br⁻ と I⁻ の

ようなイオンの相乗作用がよく伴われる。ヨードは界面を横切ってインヒビター分子と架橋を形成し得る。現在のところ、高温でのインヒビターについての報告はない。もし吸着を伴うとしたら、また物理吸着がより高温で少なくなるとすれば、高温で利用される唯一のインヒビターは化学吸着を行なうものであろうことが真実であろう。われわれは中性溶液中での防食はわからない。中性溶液中での防食は固体を形成する酸化物や、他の生成物の溶解速度の変化に非常に依存することが良くあるであろう。また他にも沢山の問題がある。たとえば防食と電気化学的な防食の連れ合い等である。この分野での研究をあきらめる必要がないことは凝すべもない。

文 献

- 1) H. Kaesche & N. Hackerman: *J. Electrochem. Soc.*, **105**, No. 4, 191 (1958)
- 2) J. J. Bordeaux & N. Hackerman: *J. Phys. Chem.*, **61**, 1324 (1957)

討 論

Dr. Milton Stern の質問

私は 5, 6 年前に Gatos が電気毛管現象界面付近の水銀の作用について種々の有機系化合物の影響について研究を行なったと思う。また彼はあなたがここで提案したことを証明することになると思う。有機系化合物の構造が水銀表面に接した時に電位に関係があった。あなたはそれらの詳細な実験をご記憶ですか。

N. Hackerman の回答

詳しくは思い出せないが、それらの実験とそれらに関するものが明らかにこの論題を支持していると思う。ついでに申し述べるが、水銀は ZPC を正確に知るために用いる最良の物質である。結晶性がなく、高純度になしえる。だからあなたが酸性溶液中に陽性物質を添加し、そして ZPC に対しプラスになるように水銀の電位を調整すれば、電気化学的な反応 (電位による酸化あるいは還元反応) が影響を受けるかどうか調べることができる。もし同じ反応がおお優勢ならば、これは ZPC の他の側で繰り返えされ得る。これは単に液体金属から ZPC の価が知られている固体金属への転換の問題を残す。

技術トピック

死海の活用

臭化ナトリウムに対するタンタル製ヒーターの耐食性。死海には臭化ナトリウムが無限に存在する。この臭素を抽出する計画は、イスラエルの鉱物資源開発の変らぬ計画の一部である。ところで、この死海には臭素が沢山存在するので腐食性が強く、臭素の製造装置に使用で

きる物質はほとんどない。タンタル管は死海を活用するのに役立っている。すなわち、耐酸性の優秀なタンタルは、最近 Dead Sea Bromine Co. が備えた臭素抽出装置に使われる Bayonit ヒーターとしても理想的な威力を発揮している。

Mater. Prot., **1**, No. 12, 39 (1962) Dec. (E. S.)