耐候鋼のさび層に関する研究 (第5報)*

人工さびおよび鋼のさびの緩衝容量

鈴木 一郎** 増子 昇** 久松 敬弘**

Study on the Rust Layer on Atmospheric Corrosion Resistant
Low Alloy Steels (Part 5)
Buffer Capacity of Rusts

Ichirô Suzuki†, Noboru Masuko† and Yoshihiro Hisamatsu†

† Dept. of Metallurgy, Faculty of Engineering, Univ. of Tokyo
(7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan)

The effect of Cu, Cr and P on the buffer capacity, β of rust has been determined by measuring the titration curve (pH 1.5~7) of the suspension consisting of demineralized water and pulverized rust. Both "artificial rust" and natural rust were used; the latter being obtained by exposing steels containing one or combinations of the interested elements to the atmosphere for one year. The presence of such elements, particularly that of Cu in the artificial or natural rusts increases β at pH's between 3 and 7. The effect is similar in the rusts of the different origin and cumulative if more than two added elements exist. The materials balance based on the chemical analysis of the supernatant shows that β depends on the adsorption of acid in the rust and the dissolution of rust in acid. In the neutral region the effect of the former predominates, while in the more acid region both factors are effective. A rust layer having a high buffer capacity is able to reduce the corrosive action of sulfuric acid derived from the industrial atmosphere by resisting the lowering of pH.

1 はじめに

耐候鋼は長期暴露期間に保護性のあるさび層を形成して腐食の進行を抑制する。筆者らは鋼材に添加された少量の合金成分が、腐食の進行に伴ってさび層が成長する際にどのような形で保護性に寄与するのかを知る目的で研究を行なって来ている¹⁻⁴⁾。

鉄の水和酸化物の凝集体としてのさび層は少量の共存成分特に銅の添加で構造、組織、凝集状態に大きな変化が現われることを示した。またさび層には化学的性質として特異な現象があり、電解質溶液中に浸漬したさび層には電解質の吸収が起こって、さび層内部では周囲よりも約100倍近い高濃度溶液として存在することを明らかにした。この際銅を含むさび層の方がこの効果が著しく

現われる。

本報では銅、クロム、リンなどを含む人工さびについてのこのような化学的特異性を更に詳しく調べるために緩衝容量の測定を行なった。同時に添加元素の異なる数種の鋼の1ヵ年暴露さびについても同様の緩衝容量の測定を行なった。

同一の環境下にあってもさび層のもつ緩衝容量の差によって、腐食しつつある鋼の表面におけるpHにはそれぞれ差が出ることが予想される。耐候性にどのような関係を持つかについてはまだ単なる示唆の段階でしかないが、さび層が本報に示すような特異な化学的性質を有する物質であることはさび層の保護性を考える上での一つの要因として重要なものとなるであろう。

2 実験方法

2.1 試料および実験概要

* 昭和46年8月第18回腐食防食討論会(札幌)において発表

** 東京大学工学部冶金学科(東京都文京区本郷7-3-1)

Table 1. Chemical composition of artificial rusts.

Number of rust	Mixing rate of metallic salt (mol)					Element (wt%)		
	Fe (Ⅲ)	Fe (Ⅱ)	Cu (Ⅱ)	Cr (Ⅲ)	P (Ⅴ)	Cu	Cr	P
No. 1	6	4	0	0	0	0	0	0
No. 2	6	3.5	0.5	0	0	3.37	0	0
No. 3	6	3.5	0	0.5	0	0	1.84	0
No. 4	7	3	0	0	1	0	0	0.20
No. 5	6.5	3	0.25	0.25	0.5	2.42	4.99	0.65

Table 2. Chemical composition of pure iron and low alloy steels (wt%)

No.	Material	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
I	Pure iron	0.002	0.005		0.003	0.005			
II	Cu bearing steel	0.10	0.35	0.54	0.004	0.014	0.45		
III	Cr bearing steel	0.10	0.42	0.59	0.003	0.014	0.05		1.14
IV	P bearing steel	0.09	0.41	0.56	0.121	0.014	0.05	0.04	0.04
V	Weathering steel	0.09	0.60	0.37	0.100	0.022	0.37	0.46	0.92

試料として人工さびと自然さびを用いた。

人工さびは前報¹⁻⁴⁾で報告した方法，すなわち FeCl_3 - FeCl_2 の溶液に添加した元素の塩化物 CuCl_2 ， CrCl_3 ，リン酸塩 FePO_4 を加えた溶液と NaOH 溶液との界面反応で作成した。作成した人工さびは **Table 1** に示したように添加元素を含まない No. 1， Cu (Ⅱ)， Cr (Ⅲ)， P (Ⅴ) を単独に添加した No. 2，No. 3，No. 4 これら 3 元素を同時に添加した No. 5 の 5 種類である。

No. 1，No. 2，No. 3 の人工さびの形態についてはすでに報告¹⁻⁴⁾してある通りであるが， P (Ⅴ) を添加した No. 4 は添加元素を含まないものよりも，わずかに凝集の程度が良く，マグネタイトが検出されるが結晶性はあまり良くない。 Cu (Ⅱ)， Cr (Ⅲ)， P (Ⅴ) を同時に添加した No. 5 は Cu (Ⅱ) と P (Ⅴ) の添加効果が加算されて，凝集程度が人工さびの中で最も良く，強固なさび層を形成する。X 線的に非晶質な凝集体である。

自然さびとしては，**Table 2** に示したように，都市地域に 1 年暴露した純鉄 I と耐候鋼 V 上に生成したさび，田園地域に 1 年暴露した含銅鋼 II，含クロム鋼 III そして含リン鋼 IV，これらの鋼上に生成したさびを用いた。

これらの試料に水を加えてさび懸濁液を作り，この液に対して滴定および逆滴定を行なって正，逆滴定曲線を作成してさび層の緩衝容量を求めた。

さらに求めた緩衝容量の内容を検討するため，さび懸濁液の上澄液の分析を行なった。

2・2・1 人工さび懸濁液の滴定

Table 1 に示した各種人工さびの 1g を 200ml のビーカーにとり，蒸留後脱イオンした水 50ml を加え，24 時間マグネチックスターラーで攪拌，静置をくり返す。

滴定開始時の液の pH を測定してから，あらかじめ実験によって決めておいた滴下間隔で 1N および 0.1N の H_2SO_4 を滴下し，攪拌，静置をくり返しながら 1 本電極を用いた pH メーターによって液の pH 変化を測定する。滴定はさび懸濁液の pH が 1.5 付近になったら終了する。正滴定終了後ただちに 1N または 0.1N の NaOH を滴下して逆滴定を行なう。滴定間隔は正滴定の場合と同じ時間にした。

2・2・2 自然さび懸濁液の滴定

Table 2 に示した各種の鋼上に大気暴露で生成したさびの 0.5g を 100ml のビーカーにとり，蒸留後脱イオンした水 25ml 中に浸漬する。さびの量が少ないために人工さびの半分の量とし，さびと水の比を人工さびの場合と同じにした。

暴露中に蓄積，生成した化合物のうち可溶性のものを完全に溶解させるため 2 日間攪拌，静置をくり返して溶液の pH を安定させた後人工さびと同じ方法で正滴定を行なった。逆滴定の場合も人工さびの方法に準じた。

2・2・3 さび懸濁液の上澄液の分析

人工さび No. 2，No. 3 の 1g を 100ml のビーカーにとり，蒸留後脱イオン化した水 50ml を加えて，**Table 3** に示した量の 1N H_2SO_4 を滴下して攪拌，静置を 1 ヶ月以上くり返して経過させ，pH が一定値に達したところで，このさび懸濁液を濾過して濾液を速やかに分析する。

分析法はすべて比色法によって行なった。 SO_4^{2-} の分析に際しては，まず試料溶液 10ml を陽イオン交換樹脂に通した後クロラニール酸バリウムを発色剤として 530 mμ で吸光度を測定した。

Fig. 1 Titration of suspension of artificial rust containing copper.

Fe^{3+} , Fe^{2+} には *o*-フェナントリン法を, Cu^{2+} には ジエチルジチオカルバミン酸ソーダ法を, Cr^{3+} には ジフェニルカルバジド法を用いて分析を行なった。

3 実験結果および考察

3.1 緩衝容量について

ある溶液の緩衝性を示すものとして, 緩衝容量 (Buffer Capacity) $\beta_{c_j}^{c_i}$ がある⁵⁻⁷⁾。

$\beta_{c_j}^{c_i}$ は次式のようにかける。

$$\beta_{c_j}^{c_i} = (\partial C_i / \partial \text{pH})_{c_j}$$

C_i : 化学種 i の濃度

C_j : 化学種 j の濃度

すなわち C_j を一定に保った条件で pH を 1 単位変化させるに要する C_i の濃度変化を緩衝容量という。

実際に緩衝容量 β を求めるには, 溶液の滴定曲線を求め, これを pH で微分すればよい。

本実験では正滴定では滴定液として H_2SO_4 , 逆滴定液として NaOH を用いたので, β は次のようになる。

$$\begin{aligned} \beta &= -\Delta[\text{H}_2\text{SO}_4] / \Delta \text{pH} \\ &= \Delta[\text{NaOH}] / \Delta \text{pH} \end{aligned}$$

またさびの懸濁液を対象としているので濃度の測定値は次のように表わしたものをを用いた。

懸濁液中に滴下した H_2SO_4 (または NaOH) の積算全量をそのときの全液量で割って mol/l で表わしたみかけ濃度とする。さらにその量を懸濁しているさび量の 1 グラム当りに換算して (mol/l)/g-rust の単位で表わす。

Fig. 2 Change of pH with immersion time.

このように表わされた濃度に対して前式の β の定義を適用する。

Fig. 1 に例として示したように, このような濃度表示で表わした滴定曲線から pH の各点についての $\Delta[\text{H}_2\text{SO}_4]$ と $\Delta[\text{NaOH}]$ を読みとり β を求める。この場合の β と pH の関係は後で示す Fig. 4 である。

3.2 人工さびの緩衝容量

人工さびは作成後, 蒸留後脱イオン化した水でさび層からイオンの流出がなくなるまで十分に洗浄し, 乾燥する。洗浄中流出するイオンを確認するために, Cl^- には AgNO_3 溶液の滴下, Na^+ には炎色反応を行ない, またさび自身についてはケイ光 X 線分析を行なった。その結果イオンの流出がなくなるまで 50 日以上を必要とした。

次にさび懸濁液の滴定を行なったが, 実際にさびの種類によって液の pH が安定する時間に差があることがわかったので, 滴下間隔を決める実験が必要となり, これを行なった。各種人工さび 1 g を 100ml のビーカーにとり, これに脱イオン水 50ml を加える。さらに 1N H_2SO_4 1ml を滴下した後, マグネチックスターラで攪拌後静置し, この攪拌と静置の操作をくり返ししながら pH を初めは 1 時間の間隔で, 4 時間後は 2 時間間隔で測定した。

その結果を Fig. 2 に示した。図のように No. 2 の経時変化が最も大きい。したがって No. 2 の変化が小さくなる 24 時間を滴定間隔を決めて測定を行なった。

また滴定液の滴下とともにさび懸濁液の容積が増加するが, pH の微小な変化を測定するためには, さび懸濁液の容積をあまり大きくしてはならない。滴定はさび懸

Fig. 3 Buffer capacity of suspension of artificial rust.

濁液の pH が 1.5 付近で終了するが、この時の容積が開始時の容積の 1.5 倍以内に入るように正滴定を行なった。

逆滴定を行なった目的は正滴定によってえた緩衝容量と比較して傾向のずれを知るためと、正滴定によって緩衝容量が求められない pH 範囲で逆滴定によってその傾向を知ることの可能性を検討するためである。

正滴定でさび懸濁液が極端に増大した場合は、新たにさび懸濁液を作り、正滴定の測定結果から pH が 1.5 付近で安定する量の 1N H_2SO_4 を加え、攪拌、静置をくり返し、2 日後から逆滴定を行なった。

滴定間隔は正滴定の場合と同じ時間とした。この場合もさび懸濁液の容積が大きくならないように注意した。

Fig. 3 に添加元素を含まない No. 1 の緩衝容量と pH の関係を示した。図の上半分は正滴定から求めた緩衝容量、下半分は逆滴定からのものである。以後、正・逆滴定で求めた緩衝容量をこのように図示した。

pH 3.5 と 5 付近に極大点が現われ、この付近の pH で

Fig. 4 Buffer capacity of suspension of artificial rust containing copper.

は特に大きな緩衝性があることを示している。

pH < 2.5 の範囲では後述するように、さびの溶解が激しく起こるために緩衝容量は急激に増大する。

また逆滴定から求めた緩衝曲線は、正滴定からのものと比較すると β の極大点の位置に多小の差はあるが、全般的に正滴定で求めた曲線の傾向を再現している。

次に Cu(II) を含有するさび No. 2 の緩衝容量 pH との関係を図 4 に示した。No. 1 と比較すると全般的に高い緩衝性を示し、特に pH が 3 と 4 ~ 6 の範囲が著しい緩衝容量をもち、Cu(II) の添加効果が現われる。逆滴定から求めた曲線からも、No. 1 と同様に極大点の位置に多小のずれがみられるが、正滴定の場合の傾向を再現している。

Cr(III) を含むさび No. 3 は Fig. 5 に示したように、さびを脱イオン水に浸漬すると pH が 4.7 まで下り、他のさびと比べて特異な現象を呈する。したがって pH > 4.7 の酸に対する緩衝性はない。pH < 4.7 の範囲では、No. 1 のさびに比べて全体的にやや高い緩衝効果を示し

Fig. 5 Buffer capacity of suspension of artificial rust containing chromium.

Fig. 6 Buffer capacity of suspension of artificial rust containing phosphorus.

ている。逆滴定からの結果も $\text{pH} < 4.7$ の範囲で正滴定の場合にはほぼ一致する。

Fig. 6 に P(V) を含有するさび No. 4 の緩衝性と pH の関係を示した。人工さびの中では添加元素の量が少ないにもかかわらず、No. 1 に比較して、大きな緩衝容量を、特に $\text{pH} 4 \sim 6$ の範囲で示している。

また逆滴定からえた結果は正滴定の場合に比べて凹凸が激しいが、極大点の傾向は大体一致する。

これらの結果から、Cr(III) の $\text{pH} > 4.7$ で示された特異現象を除いて、添加元素は緩衝容量を増大させる効果があることが明らかになったので、これら Cr(II), Cr(III), P(V) を同時に含むさび No. 5 の緩衝容量を求めた。その結果を Fig. 7 に示した。

図のように各添加元素の効果が加算されて、大きな緩衝性を示し、特に $\text{pH} 5.3$ に大きな緩衝容量をもつことがわかった。

以上人工さびの実験結果から、さび層の緩衝性に対する Cu(II), P(V) の添加効果は著しく、特に Cu(II)

が大きな働きをすることが注目される。

また複数の元素を同時に添加すると、各元素が単独で添加されたときの効果が加算されて一層大きな緩衝容量をさび層がもつことが明らかになった。

逆滴定によって得られる緩衝容量の傾向は、極大点の位置に多小のずれがあるような小さな点を除けば、正滴定で得られるものを全般的に再現する結果を得たので、正滴定による測定が不可能な範囲の緩衝性を逆滴定によって推測することができることが判明した。

3.3 自然さびの緩衝容量

3.2 の人工さびの実験結果において、さび層中の添加元素が緩衝性に効果的であることが示されたので、大気暴露した鋼上に生成したさびを用いて同様な実験を行なった。この結果を純鉄さびの場合を基準として、比較しながら添加元素の影響を検討した。

Fig. 8, 9 に純鉄さび I, 含銅鋼さび II の緩衝容量と pH の関係を示した。純鉄さび I の場合は $\text{pH} 3.3$ からさびの溶解が増大するため、緩衝容量が急激に増加す

Fig. 7 Buffer capacity of suspension of artificial rust containing copper, chromium and phosphorus.

る。I に比べて含銅鋼さび II の緩衝性は全般的に大きく、pH 3.3 に極大点をもち、人工さびの場合と一致する。

自然さびは水に浸漬すると暴露中に蓄積、生成した化合物が溶出するため溶液の pH が減少するので、正滴定からは溶液の初めの pH 以上の範囲の β を求めることはできない。したがって逆滴定により測定不可能な範囲の β の傾向を推察した。

今回は逆滴定として二つの方法を採用した。

第1は人工さびで行なった方法で、pH 1.5 付近まで正滴定した後、すぐ逆滴定を行なう方法、第2は第1の方法で逆滴定を続けるとさび懸濁液の容積が極端に増大して、pH > 4 の範囲の微小な変化の測定に誤差を生じる場合があるので、これをさけるためさびを水に浸漬した後の安定した pH から $10^{-3}N$ NaOH を用いて逆滴定を行なう方法である。第2の方法の結果を以後点線で図示した。

逆滴定の結果から、pH > 4.5 の範囲では pH 5 と 6 付近に β の極大点が現われ、含銅人工さびの場合と同じように、Cu(II) の効果がみられる。

次に含クロム鋼さび III の結果を Fig. 10 に示した。

I に比べて pH 3~4 で β が高く、pH < 3 の範囲では I と同じ傾向を示す。逆滴定からの β は pH 5~6 に極大点をもち緩衝性を示している。全般的に含クロム人工さび No. 3 の結果と類似している。

含リン鋼さび IV も Fig. 11 に示したように、pH 3.5 付

Fig. 8 Buffer capacity of suspension of the rust produced on pure iron.

近に極大点が現われ、pH > 3 の範囲で I より高い緩衝容量をもつ。

最後に耐候鋼さび V の結果を Fig. 12 に示した。

pH > 3 では全般的に I より高い緩衝性を示すが、pH < 3 の範囲では I と同じ傾向を呈している。また逆滴定から pH 5.3 付近に高い緩衝容量をもつことが推察できる。

以上自然さびの緩衝性を検討したが、添加元素の効果はすべて pH > 3 の範囲に現われ、特に pH 3 付近に β の極大点が現われて緩衝効果が大きい。

pH < 3 の範囲では添加元素による緩衝効果はみられない。逆滴定による緩衝容量曲線から銅、クロムの添加が pH 5~6 に極大点を生じさせ、さび層の緩衝性を大にする。また人工さびで示された添加元素効果は自然さびの場合にも再現された。

3・4 さび層の緩衝容量の内容

電解質中にさび層を浸漬した時さび層が緩衝性を生む作用を解明するため、 H_2SO_4 を滴下したさび懸濁液の上

Fig. 9 Buffer capacity of suspension of the rust produced on Cu bearing steel.

Fig. 10 Buffer capacity of suspension of the rust produced on Cr bearing steel.

Table 3. Analytical results on supernatant liquid of the solution which suspended artificial rust.

Artificial rust	No. 2	No. 2	No. 2	No. 3	No. 3
1/NH ₂ SO ₄ added (ml)	1.0	2.0	4.0	0.4	1.5
pH after addition	4.84	3.84	2.26	3.39	2.39
Fe ³⁺ (mol/ml)	3.2×10 ⁻⁸	4.7×10 ⁻⁸	46.6×10 ⁻⁸	1.4×10 ⁻⁸	584.4×10 ⁻⁸
Fe ²⁺ (mol/ml)	0.5×10 ⁻⁸	2.3×10 ⁻⁸	10.4×10 ⁻⁸	78.2×10 ⁻⁸	87.0×10 ⁻⁸
Cu ²⁺ (mol/ml)	223.9×10 ⁻⁸	1154.0×10 ⁻⁸	3175.2×10 ⁻⁸		
Cr ³⁺ (mol/ml)				0.8×10 ⁻⁸	0.9×10 ⁻⁸
SO ₄ ²⁻ (mol/ml)	230.0×10 ⁻⁸	1170.0×10 ⁻⁸	3530.0×10 ⁻⁸	102.1×10 ⁻⁸	1180.0×10 ⁻⁸

澄液を分析した。

分析結果を **Table 3** に示した。これをもとにしてイオンの物質収支を計算すると、滴下した H₂SO₄ は大きく分けると次の 3 通りになる。

- 1) H₂SO₄ のまま上澄液中に存在する。
- 2) さび層中へ吸収され、保有される。
- 3) さび層を溶解するため消費される。

この計算結果を **Table 4** に示した。

試料 No. 2, No. 3 のどちらも pH が大の場合は、滴下された H₂SO₄ はさび層に多量に吸収され、さび層の溶解に消費される量は少ない。また pH が減少するとともに溶解に消費される量は急激に増大し、吸収される量も H₂SO₄ の滴下量が多くなるから増加する。

したがって緩衝容量には pH が大の時には主にさび層の吸収能力が、また pH が小さい場合は吸収とさび層自身の溶解の二つの因子が関係している。

Fig. 11 Buffer capacity of suspension of the rust product (cc or F leering steel).

Fig. 12 Buffer capacity of suspension of the rust produced on weathering steel.

Table 4. Material balance of H₂SO₄.

Artificial rust	No. 2	No. 2	No. 2	No. 3	No. 3
H ₂ SO ₄ added (mol/ml)	1960×10 ⁻⁸	3850×10 ⁻⁸	7410×10 ⁻⁸	794.1×10 ⁻⁸	2910×10 ⁻⁸
H ₂ SO ₄ in supernatant solution (mol/ml)	0.8×10 ⁻⁸	6.7×10 ⁻⁸	275×10 ⁻⁸	20.5×10 ⁻⁸	215×10 ⁻⁸
H ₂ SO ₄ in rust layer (mol/ml)	1730×10 ⁻⁸	2680×10 ⁻⁸	3880×10 ⁻⁸	692×10 ⁻⁸	1730×10 ⁻⁸
H ₂ SO ₄ reacted to rust (mol/ml)	229.2×10 ⁻⁸	1163.3×10 ⁻⁸	3255×10 ⁻⁸	81.6×10 ⁻⁸	965×10 ⁻⁸

電解質の吸収効果については前報⁴⁾において、さび層細孔内の電解質濃度は周囲の濃度よりも高い値を示すこと、また特に銅の存在はさび層の細孔体積の増加をもたらす³⁾が、このような物理的影響ばかりでなく細孔内の電解質濃度を増大させるという化学的影響を与えることを報告した。緩衝容量は前述のように電解質の吸収作用が、特に pH が中性に近い範囲で、一つの大きな因子となるため、今回の実験結果でも銅の添加が緩衝性を与える影響が特に顕著に現われている。

以上のように、添加元素を含むさび層は緩衝容量が大きいために少々の H₂SO₄ が生成しても pH が下らない。すなわち大気中の SO₂ の酸化で生ずる H₂SO₄ がさび層の中に入っても、緩衝容量の大きなさび層では活性なアノード部分を形成するには至らないであろうと推測される。

これは耐候鋼が特に SO₂ 汚染大気中で普通鋼との腐食速度の差が顕著になることと関係していると思われる。

4 結果のまとめ

銅、クロム、リンを含む人工さびおよび、これらの添加元素を含む鋼の自然暴露さびについてさび層のもつ緩衝容量を測定した。添加元素の効果は人工さびと自然さびの間により対応がみられた。

両者とも次のようなことが言える。

1) さび層の緩衝性に対するこれらの元素の添加効果は著しく、特に銅が大きな働きをすることが注目される。

2) 複数元素を同時に添加すると、各元素が単独で添加された場合の緩衝効果が加算されて、一層大きな緩衝容量を有する。

3) 逆滴定から得られた緩衝容量曲線は正滴定で得られたものと傾向が一致する。したがって測定不可能な pH 範囲での緩衝性を逆滴定によって得た緩衝容量曲線から推察することができる。

4) さび層の緩衝容量は電解質 (H_2SO_4) のさび層への吸収とさび層自身の溶解の二つの因子からなり、pH が大のときは主に前者に依存し、pH が小になると後者が増大して、結局二つの因子が同時に関係してくる。

5) 添加元素を含むさび層は緩衝容量が大きいため、

大気中の SO_2 酸化で生ずる硫酸がさび層中に入っても、活性なアノード部分を形成するには至らないであろうと推測される。

また本実験の結果から鉄の水和酸化物の凝集体としてのコロイド化学的な性質に対して、同じ添加元素をもつ人工さびと自然さびが似たような挙動を示すことがわかった。

4 あとがき

本研究を行なうにあたり、暴露試料を提供された川崎製鉄技術研究所の各位に謝意を表します。

(昭和47年5月11日受理)

文 献

- 1) 増子, 久松: 防蝕技術, 17, No. 10/11, 496 (1968).
- 2) 増子, 久松: 同上, 17, No. 12, 539 (1968).
- 3) 鈴木, 増子, 久松: 同上, 19, No. 2, 79 (1970).
- 4) 鈴木, 増子, 久松: 同上, 20, No. 7, 15 (1971).
- 5) D.D. Vanslyke: *J. Biol. Chem.*, 52, 525 (1922).
- 6) J.J. Morgan: "Equilibrium Concepts in Natural Water Systems" Ed. R.F. Gould (1967).
- 7) W.J. Weber, Jr. & W. Stumm: *J. Chem Eng. Data*, 8, No. 3, 463 (1963).