非水物質による金属の腐食

藤 井 晴 一

慶応義塾大学*

Metallic Corrosion in Non-Aqueous Media

Seiichi Fujii

Keio University*

From the authors' studies on organic corrosion inhibitors, they concluded that best inhibitors had two types of adsorption mechanism. They could be adsorbed on metal surface by protonation as well as by electron-donation, as follows:

H

From this point of view, water is a typical compound which can be adsorbed on metal surface by the two ways. Metal, exposed to the air, should be surely anchored with water, as described below:

H

H

More detailed study should be needed about the water, but a few facts were made clear. The water can protect metal at lower temperature than its critical temperature of adsorption. And the water is displaced by electron-donating inhibitors when metal surface (M) contacts with inhibitors in corrosive media. This displacement can be shown as the following equations.

(I)

(II)

Inhibitors pull off the water from the metal and electron-accepting sites will come out on the metal. When amounts of inhibitors added are too small to cover metal surface, electron-accepting sites are left intact (II stage of the equations). The active sites will be produced chemically on metal as done physically, for example, by thermal vibration. In this report electron-accepting sites on metal, made by desorption of the water, were taken up. Limited amounts of $RN(CH_3)_2$ could promote Ni-catalysed hydrogenation reaction, as they could pull off the adsorbed water from the Ni surface to create electron-accepting sites on it where π electrons of olefinic linkage were attracted. With the help of limited amounts of $RN(CH_3)_2$ aluminum reacted with several alkyl halides whose electron-donating abilities were stronger than inhibitors. Iron also could react in the same manner. In every case corrosion on metal surface was concentrated at pointed parts and the surface otherwise was left as it was. These reactions in non-aqueous media started after some induction periods which were mainly decided by metal itself and the adsorbed water on it.

1. はじめに

古い文献では「一般に水溶液でない非水溶液は金属と作用しない。さらに水を含有しないアルコール、油類は金属を侵さず、液体塩素、液体炭酸、液体酸素、液体窒素などは低温であるので金属体と反応しない。」とされている。しかし Grignard の反応として知られる Mg のうける腐食 (1900 年)¹⁾、サンドウィッチ錯体と

して知られる Fe の 300°C 付近におけるシクロペンタジェンとの反応 (1951 年)²⁾、およびオレフィンと水素と Al からポリエチレン触媒となるアルキルアルミニウム等の合成 (1955 年)³⁾ 等はいずれも水の介在を許されないとと思われる条件下に行なわれている。エチルアルコールのふくむ水は生石灰と煮沸して除去するが、なお 1% 内外の水を含有することをしばしば経験する。炭化水素油にしても、ときに石鹼を添加するなどして、その水合物の生成を利用して脱水を行なうが、厳密な意味での脱

* 〒223 横浜市港北区日吉町 665 (665, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, 223, Japan)

水にはならない。古く非水といわれたのは、水は溶質としては存在しても、連続相として存在しないときに、その呼称を用いたのではないであろうか。Grignardの反応は容器の乾燥から始まり、溶媒エーテル中の水は金属Naを加えて除かれ、反応体アルキルハライドは塩化カルシウムと接触させて脱水する。可能なかぎりの水の除去を行なってMgと接触させる。これは純化学的な反応と考えられている。したがって、非水液は金属と作用しないといわれたのも、電気化学的には作用しないと解すべきなのであろう。非水の定義も時代とともに変遷する。

2. 金属表面の吸着水

筆者らの第1アミン(RNH₂)と第3アミン[RN(CH₃)₃]によるFeやAlに対する防食効果の比較研究では、常に第1アミンが優っている。この両アミンの最も大きい防食効果への寄与の差違は、第1アミンにはプロトン提供能力があることで、金属に対し第3アミンと同じN原子の電子供与による吸着のほかに、金属にプロトンの提供で吸着できる点である。しかもこのプロトン提供による吸着は酸液中で確かめられているので、金属の活性面に対し第1アミンは常に2型の吸着様式をもって挙動できることを示している⁴⁾。またCCl₄に溶解した第1アミンは第3アミンと異なりステンレス鋼表面にも吸着できる^{5,24)}。従来アミン類の金属表面への吸着は、そのN原子のもつ孤独電子対を金属に供与して起こるものとしてきたが、この第1アミンのプロトン提供による吸着は、金属からの電子の供与によっても金属面に極性物質の吸着はありうることを示している。したがって金属表面には正負それぞれの電荷の二つの部処があり、求電子的と求核的な反応に応じうるといえよう。これらの事実はアルコールとエーテル、メルカプタンと硫化アルキルのような二つの組合せで、金属の防食試験を行なえば立証することができる。酸素原子の電子提供による酸素化合物の吸着は50°C付近にその臨界温度があり、硫黄原子の電子提供による硫黄化合物の吸着は80°C以上になって初めて可能になるが、それぞれ吸着可能な温度域で腐食試験を行なってみると、常にROHやRSHがR-O-RやR-S-CH₃に優れた防食効果を与える。さらに筆者らは硫黄化合物を銅に対するインヒビターとしてしらべたが、Sの電子提供は起こらないと考える低温で、R-S-CH₃の防食効果のまったくないときにもRSHは若干の防食効果を与えている⁴⁾。これはプロトン提供によるインヒビターの金属への吸着は室温においても起こることを示すものといえよう。

インヒビターの金属面への吸着がこのような二つの型で起こるとすると、その二つの能力をもつ最も典型的な

物質は水であり、大気中で処理された金属表面(Mでしめす)には常につきに示すような水分子の吸着があると考えることができる。

金属表面の水の存在はつぎの事実⁶⁾からも示される。常法で清浄化処理をほどこした金属粉末(市販の還元鉄粉)を真空デシケーター中で十分乾燥し、五酸化リンで脱水処理をしたCCl₄とともにフラスコ中に入れ外気と遮断する。このCCl₄中にフラスコにあらかじめ取りつけたシリコンゴム栓を通して挿入した注射針で、防食に十分な量のアミンのCCl₄溶液を注入する。経時的にその注射針で溶液の一部を取り出してただちに赤外線吸収スペクトルによりしらべる。そのデータの一部をFig. 1に示すが、アミン添加後5分の溶液(Fig. 1-(b))のスペクトルから、水が液中に遊離し、アミンは減少することが、それぞれν_{OH}, ν_{CH}の吸収からわかる。アミンが金属表面に水に代わって吸着していく変化はつぎのように示される。

(1)は電子提供型の吸着水を第3アミンによって交代吸着せしめたものであり、第1アミンを用いたときにも(1)と同じ過程はあるが、さらに第1アミンでは、つぎに示す変化も推定される。

この(2)は、筆者らの水の確認が赤外線吸収スペクトルによってなされるかぎり推定の域をでない。OH基の吸収と-NH₂基の吸収がきわめて近い位置にあるからである。したがって第1アミンにより処理された金属表面ではM:NH₂Rのほかに、つぎの2型のうちいずれか一方もしくは双方が存在しているとも考えなければならない

	CCl ₄ (ml)	CH ₃ (CH ₂) ₅ N ·(CH ₃) ₂ (M)	Reduced iron powder (g)	Stirring (min)
(a)	25	1.0×10^{-2}	—	60
(b)	25	1.0×10^{-2}	25	5
(c)	25	—	25	60

Fig. 1. Detection of water desorbed from iron by IR spectrum.

い (2) の第一段の過程もしくは第三段の過程のいずれかである。M:H-O...HNHR or M:HNHR

3. 金属表面の活性点 (主として求電子の部処)

前節でしるしたように金属表面が吸着水の存在で一応の安定を得ているとすれば、インヒビターの金属面への吸着の知識から推定すると、金属表面が接している環境との間で、水の吸着平衡が成立しているわけである。たとえば吸着水が熱振動のような物理的な原因で金属面から離脱することがあり、環境からの補修が間に合わないことにでもなると、その離脱箇所は求電子的 (もしくは求核的のこともありえよう) になる。すなわち金属表面に反応性に富む活性点が生ずるわけである。筆者は有機化合物の金属との接触による還元反応において、この電子提供の水の離脱した箇所に被還元体が吸引されて水素化反応が起こると考えるものである。Blance ら⁷⁾は Ni(R) 触媒を用いる還元系にトリエチルアミンの少量添加で、反応の促進をすることができた。一般に触媒 Ni はその Al との合金をアルカリで分解し、残る Ni を十分アルカリ除去のため水洗し、そのまま水中で貯蔵する。したがってその表面には吸着水の存在することは明らかで、アミンが吸着水を離脱させて Ni 表面の活性点を露出させ ((I) の B の状態)、そこに被還元体を吸引させて反応の促進を起こしたものと解釈できる。われわれも Blance らと類型の反応を試みた⁸⁾。すなわちイソオクテンの二重結合を飽和してイソオクタンにする反応

系にトリエチルアミンを添加し、その量を漸増させて反応の速度との関係を求めた。Fig. 2 がその結果であるが、明らかにアミンの促進的に作用する量が存在し、さらに添加量が増すと反応をインヒビター本来の抑制に向かわせる⁹⁾。そこで触媒表面の吸着水の挙動をつぎのように解釈した。

イソオクテンの二重結合の π 電子により Ni の活性点に吸引できれば、近在する水素との反応が起こるのであり、過剰のアミンがあると求電子的活性点がふさがれて反応は妨げられる。なお近在する水素とは触媒表面のプロトン受入れの場所が、それにあたると考えるのである。したがって、第1アミンをこの反応系の第3アミンの代りに用いてみると Fig. 3 に示すように、促進的な

Fig. 2. Effect of triethylamine on catalytic hydrogenation of isooctene.

Temp: 90°C, Press.: 80 kg/cm², Time: 30 min, Sample: 10 g, Ni (R): 1.0 g.

Fig. 3. Effect of *n*-butylamine on hydrogenation of isooctene.

Temp: 90°C, Press.: 80 kg/cm², Time: 30 min, Sample: 10 g, Ni (R): 1.0 g.

効果はまったく見られず、添加量を増すにつれて徐々に抑制のほうへ向かう。N原子の電子提供による吸着水の吸引で、被還元体の吸引されるべき場所の開放はあっても、同時にプロトン提供によって水素のとどまる箇所を封じることがあって、反応は抑制される方向にのみ進むのであろう。

触媒 Ni は金属上の求電子的活性面を見るためには、合理的な物質であるかに思われるが、求核的活性面に水素が存在するために⁸⁾、しばしば考察を困難にする。たとえば真空中で加温乾燥した Ni に CCl_4 をそそぐと、爆発するほど激しく、この反応が金属と CCl_4 とによるか、水素と CCl_4 とによる反応であるかも明確にできない。もし触媒が用いられたとしても、水中貯蔵のものでは製造後 100 日を経たものでないと水素が残存している⁸⁾。そこで市販の還元 Ni、アルキルハライド ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$) をそれぞれの代りに使い、さらに溶媒を加えることもあった。これらによっても触媒 Ni のもつ活性面の一部は同じように知ることができると判断したからである。

沸騰エーテル中で $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ と Ni 粉末との間の反応は起こらない。Grignard 反応として知られる Mg の反応は容易に起こる条件である。エーテルにも吸着水を離脱させる能力はあるので、エーテルが Ni からの離脱をはたしえなかったか、もしくはいったん離脱した水分子も沸点のエーテルから離脱して Ni 表面に帰り、結局水が Ni 表面にインヒビターとして作用したものと推定した。そこでエーテルよりも水を吸引する能力の強い第 3 アミンをこの系に添加した。限られた量のアミンの添加により反応させることができた。アミンの添加量と腐食をうけた Ni 量との関係を Fig. 4 に示した。触媒表面の活性点と市販の Ni 粉末表面の活性点ではその広がりにおいて、かなりの差があると推定できるにもかかわらず、接触還元促進のためのアミン量と Ni の腐食を最大にする添加量がほぼ同程度にあった(市販の還元 Ni も触媒用である)。

以上のような結果をみると、金属表面には求電子的な箇所と求核的な箇所が存在すると判断してもよいであろう。ふつうの状態では、金属表面は吸着している水分子によって求電子的性質を抑制されている。いったん水分子が、熱振動その他物理的あるいは化学的原因で離脱を強調され、なおかつ離脱箇所が補修されない状態におかれると、金属面はその求電子的(あるいは求核的)性質から腐食性物質と反応するにいたる。ときには金属がきわめて純粋な液体と接していると、インヒビターとして働いている吸着水が溶出することもありうるので、金属面は反応に応じうる態勢をもつことになる。有機金属化合物が合成される条件をみると、たとえば Grignard

Fig. 4. Effect of tert-amine on reaction of Ni powder with $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ in ether.
Ni: 1.0g, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$: 10g, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$: 42 ml, Temp.: 40°C , Time: 5 hr.

反応、四エチル鉛の合成¹⁰⁾などでは反応容器をもふくめて神経質な脱水が必要である。装置内の脱水には十分脱水した溶剤をあらかじめ蒸留することで可能な場合がある。筆者らは金属片を入れたフラスコで溶剤(主として炭化水素)を蒸留し加熱乾燥で取れなかった水分を留分に取り出し残留分をただちに試験に供して、金属面の活性点を溶剤の中につくりだすことができた⁸⁾(水分を留出分として取り出し、系から除外するときに、残留分のその後の大気との接触に細心の注意を要する)。

4. 金属の非水物質(主として有機ハロゲン化物)による腐食

金属の活性点が吸着水の離脱によって生じると、電子を供与できる物質は吸着するが、さらに強いものは反応にまで至る。炭化水素の水素原子のすべては金属元素に置換しようとする人¹¹⁾もあるほどで、有機化合物が金属に電子の供与ができれば腐食は起こりうるといえるであろう。しかし多くの有機金属化合物が得られた条件を見ると、その多くは水の介在をまったく許さないものであるから、金属面に吸着水が存在すれば腐食は起こらないということもできる。また一般的に非水液といわれてきたものの中には、インヒビターとして十分に役だっている量の水が存在したであろうとも考えうる。非水液によって腐食をうける金属は、歴史的には Zn, Sn, Hg や Mg があげられるが、最近になって Fe や Al も加わってきた。あるいは吸着水の離脱の難易が、有機金属化合物の生成の難易、逆にいえば金属の耐食性の大小を決するものではないかとも考えられる。これらの多くは直接金属とハライドとから有機金属化合物として得られるのであるから、金属自体はきわめて激しい腐食をうけるわけである。Fe の化合物として有名なフェロセンは cy-

clopentadien とアルミナと共存で触媒として用いられた Fe が 300°C に熱せられて生成し、またポリエチレンの触媒として知られる $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ はヘキサン中で次式のよう合成された⁸⁾。

Fe や Al の化合物が、cyclopentadien やエチレンの π 電子が熱振動により離脱した電子供与型の水の離脱箇所を攻撃して生成したと考えることができる。熱振動によりいったん離脱した水を金属に再び吸着できない状態におくことは、沸騰状態のような物理的方法がしばしば用いられる（有機物質は水と共沸混合体を作って留出しやすい）。すでに安川は有機ハライドによる Al の腐食について論じており¹²⁾、 CCl_4 についてその沸騰状態における腐食を精しくしている。したがって CCl_4 については沸点以下の温度で起こる腐食についてのべることにする。また水分子の離脱した後の金属面を攻撃する電子提供型の物質としては、電子密度の高い原子をもつ化合物が考えられハロゲン化した有機物、もしくは π 電子をもつ物質がとりあげられるのは当然であろう。またその他の電気陰性度の高い元素 (S, O, N など) をふくむ物質をも論ずべきではあるが、ここでは紙数の関係もあり、主としてハロゲン化有機化合物を腐食性物質にとりあげることにした。

腐食の研究では金属の脱脂などにしばしば有機ハロゲン化合物を使用する。これらには塩酸や水分のふくまれないものが望まれる。それらを除くことは困難なことではないが、大気中では当然湿気と接するので、水分などは混入している。たとえ蒸留精製しても大気中で行なわれると、凝縮時に混入する。筆者はこの混入した程度の水が金属が浸されるときのインヒビターとして役立つと考えている。

5. Al のうける腐食

すでに CCl_4 による Al の腐食の研究は行なわれているが¹²⁾、いずれも沸点のそれで、これは Al 表面の吸着水を水蒸気蒸留による物理的な方法で離脱させている。沸点より低い温度における腐食については研究も少なく、概して腐食は起こらないとされている。たとえ腐食が起こるにしてもきわめて長時間の誘導期が必要とされている。これはインヒビターとしての吸着水が作用しているためで、使用した容器壁の水や CCl_4 の脱水を可及的に行なうことで、Al 表面の吸着水の CCl_4 への溶出を増し、また離脱箇所の補修を困難にさせる。このようにその誘導期を短縮させて反応に向かわせる。 CCl_4 の Al を浸す反応はつぎのように進行する。

Table 1. Relationship between reaction temperature and induction period of the reaction of Al with CCl_4 .

Reaction temperature	Induction period
76.7°C	5 min
70	10
65	15
60	20
55	38
50	95
40	5 day

われわれのしらべた誘導期間を Table 1 に示す。 CCl_4 の沸点 (76.7°C) における誘導期間は 5 分と示されているが、安川¹²⁾によると 73 分である。これは系の中に存在する水の量差によって生じたものであろう。反応の開始は反応液の色変化および溶出した Al の定量から判定した。反応液は淡黄色から微桃色となり、さらに褐色へと変化する。この反応に対し水がインヒビターになることは CCl_4 中に少量の水を加えることで、誘導期間を延長させることでもわかる。Fig. 5 に 50°C における水のインヒビターとしての効果を示したが、筆者の推定するところでは 50°C では Al の表面上の O 原子を中心とするインヒビターは吸着の臨界温度に近く、脱着の頻度はかなり高いので CCl_4 側からの補修が必要である。しかし 1500 ppm の水が CCl_4 中に存在することで 50°C における Al の CCl_4 によってうける腐食はほとんど抑えられる。Uhlig ら¹³⁾はこの沸点における反応を解析して、ラジカル反応であり、電気化学的なものではないとしたが、反応としてはきわめて激しいもので爆発的ともいえる。この反応はアミンの添加で十分抑制できるが¹⁴⁾、 CCl_4 の沸点はアミンの Al に対する吸着の臨界温度よりかなり低いことから理解されよう。しかしアミ

Fig. 5. Addition effect of H_2O on induction period of aluminum corrosion in CCl_4 at 50°C.

ンの添加量が、(1) 式の B で表現されるように、金属面に吸着している水と当モルで吸着水を離脱させた段階で止るような量の場合には、金属面に活性点を露出させることになって、かえって腐食を促進することになる。これは $\text{Al}^{15)}$ や $\text{Fe}^{16)}$ についても明らかである。なおインヒビターの添加量の少ないときに腐食が促進されることは $\text{Putilova}^{17)}$, $\text{Tranbanelli}^{18)}$ や $\text{Soragni}^{19)}$ によってすでに指摘されている。筆者は吸着水が離脱した後の金属面に、インヒビターよりさらに攻撃的な物質が向かえば、金属面はそれから電子を受けて腐食反応は始まると考えている。 CCl_4 があらかじめ十分精製されていると、水を溶解させる能力も大きく、吸着している水を溶解させるように働く。また加熱を受けると、熱により離脱を強制され容易に CCl_4 と共沸して気相中にはいって、液中の Al と再び接触できない状態におかれる。そこで金属面は CCl_4 の塩素原子の電子の供与を受ける結果となる。反応を沸点以下の温度で行なうためには、第3アミンのようなインヒビターの少量の添加が必要となる。水分子の化学的な離脱の促進と、離脱した水分子を捕えて再び金属にかえることのないように作用せしめるためである。

Al の非水液中の腐食はすでにしるしたオレフィンと水素によるもののほかに、アルキルハライドによるものが知られる。 CCl_4 による腐食反応はむしろその生成物の点で特殊のもので、一般には Al がアルキルハライドと接触して粉砕されるとき、次式のような反応が進行し、不均化反応をとまう²⁰⁾。

この反応は合成的な意義も認められるもので、要は Al をいかに活性化するかにかかっている。その活性化にヨウ素や AlCl_3 が使われる²¹⁾。筆者らの少量のインヒビターの反応系への添加も一種の活性化の方法で、インヒビターの最適添加量の決定が必要になる。そのために、腐食の観察の容易な Al 板を用いたが、誤差が多いのであらかじめ Al 粉末を用いてインヒビターの腐食促進に必要な添加量を決定した。板をアルキルハライドとともにフラスコ中に入れると、板とガラスの接点から反応がはじまる。たとえば腐食液 ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ + 溶媒 C_8H_{18}) に Al を入れて沸点付近 (105°C) に保つと、インヒビター 10^{-6} mol./g-Al で促進、 10^{-5} mol./g-Al で抑制が見られるが、誘導期間がバラつく。反応はきわめて激しく、反応が始まると局部的発熱で溶媒の気化とも思われる気泡が発生する (これには AlCl_3 の生成と同時に炭化水素の生成があるともいわれる²¹⁾)。この気泡はきわめて小さく局部 (孔のように見える) から発生し、この孔の周辺

部よりやや離れて囲むように腐食生成物が存在し、孔より近い所から遠いほうに向かって薄赤色、赤褐色、黒色と着色している。反応の初期は腐食液は透明であるが腐食の進行とともに、黄、橙、赤褐色、黒色へと変色し、黒色部が液中を流動しはじめると不透明となる。最後には反応はますますはげしくフラスコ上部に取り付けた冷却器中に白煙が見られる。このような激しい反応でも Al 板は均一な腐食とならず孔食で、局部をのぞく平面の大部分は元の状態である。インヒビターの最適量やその他の反応条件を正確に知るためには、Al の表面積を広げ、誘導期間を延長しなければならない。したがって Al 粉末を用い腐食温度を 80°C に下げて誘導期間の最も短くなるような第3アミンの添加量を求め、その添加量を中心にして Al 板の腐食をしらべた。なお第3アミンの最適添加量は、板と粉末との間に若干の差があり、板の場合にアミンの少ない側に促進の最大が認められた。Fig. 6 に Al 粉末による第3アミンの添加量と誘導期間の関係を示した。この最少誘導期間を与えるアミン量を用いて、腐食液に浸漬した Al 板の反応開始3時間後の状態を Fig. 7 に示す。表面はほとんど腐食されないが角のような尖端部を中心にして完全に円を描くように切り取られている。腐食を受けた側面をみるとコイン側のように凹凸があり銀色の輝きさえもっている。一方、腐食生成物についてはつぎの二者の混合物を推定している。

Gutowsky ら²²⁾によると、これらは液中で二量体であるという。筆者らはこの有機アルミニウム化合物を水で分解後分析し、 $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$ および C_6H_{12} は存在せず、 C_6H_{14} (確認) と $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ (2-methyl-pen-

Fig. 6. Effect of N,N-dimethyloctylamine addition on induction period of the corrosion of Al with hexylbromide in isooctane at 80°C .

Fig. 7. Corroded Al-plate in alkyl halide-isooctane soln. at 80°C for 6 hrs.

tane) (未確認) の存在を認めた。この事実を Al と Br のモル比 (反応の初期には明らかに 1:2 である) とともに腐食生成物の推定の根拠にした。Neufeld ら²³⁾は 170°C における無水にした石炭酸の Al に対する腐食を論じ、電気化学的な反応ではなく、腐食の形態については局部的に集中するとした。筆者らの観察と同じような形態が存在するように見える。彼らは石炭酸により酸化皮膜が破壊され、活性面を石炭酸に露出することで腐食が進行するという。筆者らの用いた Al の表面は留意して処理しているので¹⁴⁾、全面酸化皮膜になっているとは思えず、一部には金属面も存在しえたと考えている。腐食はすべて酸化膜の破壊した所から起こるのではなく、尖端部などでインヒビターが相反発して吸着できないような部分からも起こっている。酸化処理を施したステンレス鋼に第1アミンは吸着し、第3アミンは吸着できない。あらかじめ非水液中で第1アミンの被膜をうけたステンレス鋼を $\text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ の腐食液の中に入れてただちに金属の活性電位を与える²⁴⁾。しからば第1アミンの酸水溶液中の吸着は酸化皮膜上に生ずるか、酸化皮膜下の金属に生ずるか興味ある問題点であるが、孔食を考えるときの一問題点とはなろう。非水溶液中の Al 板の腐食から見ると、むしろ孔食の発生は筆者には金属表面の形状に問題があるかに思われる。

6. 鉄の非水液中の腐食

Al と同じようにフラスコ中に市販還元鉄粉と CCl_4 とを混じ、湿気を遮断して約半量の CCl_4 を蒸留すると、容器壁、鉄粉から水が取り出せる。留出分中に水が含まれていないことを確認できれば蒸留を止めて冷却する。その後あらかじめフラスコに取り付けたシリコンゴム栓を貫通した注射針により、 CCl_4 で稀釈した所定量の第3アミンを添加する。これを 50°C にして3時間攪拌した後 CCl_4 中に溶出した Fe を調べる。添加したア

Fig. 8. Effect of amine on reaction of reduced Fe powder with CCl_4 at 50°C.

Fig. 9. Effects of N,N-dimethyloctylamine on the reaction of commercial reduced-iron powder with butylbromide.

○: in diethyl ether at 38°C for 6 hrs,
●: in non-solvent at 100°C for 6 hrs.

ミンの量と溶出した Fe の関係を示すのが Fig. 8 である。先に示したようにアミンは鉄の表面の吸着水を離脱させて、鉄の求電子的な部処に交替するが、水を離脱させるに必要な量にとどまると、水とアミンは結合のままになり金属面は求電子的状態に放置される。アミンよりさらに強い電子供与体ハライドが求電子部分に至って、金属原子を結晶体から引き出すことになる。Müller らは鉄の存在下で、 CCl_4 は次式のように変化すると主張した²⁵⁾。

この反応で CCl_4 中に溶解した物質は $\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$ と FeCl_2 のみである。 CCl_4 の代りに $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ を用いてみると、第3アミンの限られた量の添加で腐食は進行する。Fig. 9 に 100°C におけるこの腐食反応で、添加した第3アミン $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ の量と6時間で溶出した Fe の関係を示した。Fig. 9 に付記したが、この反応に溶媒としてエーテルをさらに加えてみると、その反応温度 (38°C) はかなり低くなるにもかかわらず、腐食の速度はほとんど倍の早さになる。このような現象は Grignard

の反応でも知られることで、Grignard 反応の沸とうエーテル中と同じ程度に反応させるためには、封管中で 150~160°C を必要とする²⁶⁾。Mg のハライドとの反応では Mg 上の吸着水はエーテルによって離脱させられ、水分子はエーテルと Mg との引合いをうけるが、反応は進行するのであるから、Mg の水に対する親和力のほうがエーテルのそれより弱いわけである。これに対して Fe はアミンの存在で初めて反応したのであるから、アミンがないときはエーテルによって吸着水は金属面を離れたとしても、再び金属面に引き戻されて反応は起こらない。水分子がアミンと結合して初めて金属面に帰れなくなる。したがって、Mg は Fe よりはるかに水に対する親和力が弱いとみなしうる。またエーテルの水和物とアミンの水和物のエーテル沸点における安定性もアミンが優っているわけである。

エーテル溶液中でのハライドの Fe にあたえる腐食は、エーテルを用いないときよりかなり激しいものである。これは腐食生成物がエーテル和物となってエーテルに可溶のために、生成物が金属表面に堆積することを妨げられて、新活性面をつぎつぎにハライドの前に、露呈するためであろう。このエーテルに可溶な生成物を未反応の鉄と濾別して、溶液に多量の水を入れることで分解し、分解生成物からその組成に推定を下すことにした。まず反応終了後、特殊の装置²⁷⁾でエーテル可溶分と未反応分とを分離し、エーテル可溶分に水を加え、発生するガス、エーテル可溶分および水に溶出した部分の三者を分析した。その結果から、水による分解反応は次式のようであろうと考えた。

要するに生成物は $\text{C}_4\text{H}_9\text{-Fe-Br}$ のエーテル和物と想定できたが、空中ではただちに分解するために、間接的分析手段をとらざるをえなかった。

このような還元鉄粉のアルキルハライドによる腐食反応は Grignard 反応がベンゼン中でジメチルアニリンの添加で起こる²⁸⁾と同じように、炭化水素油中でも起こる。ただその反応はエーテル中のそれと比較するとかなり緩やかなものである。溶媒によって反応の速度にはかなりの差を認めうるが、腐食反応はすべて次式で示すように進行する。M を Fe の表面とし、 $\text{R}'\text{X}$ をアルキルハライドとすれば、

Fe のアルキルハライドによる腐食反応はアミンの量

のきわめて限られたときに激しく、たとえばエーテル溶液中では溶液は反応の進行とともに褐色に変色の度を増してゆく。しかし過剰のアミンの存在では完全に反応は抑制されて変色も起こらない。アミンの反応の促進や抑制にその添加量が問題になるように、インヒビターとしての水もまたその量に問題がある。金属面に先在する吸着水がなんらかの原因で離脱したとき、それを腐食性物質に先だって補修することができれば非水液による腐食は抑制される。たとえば筆者らの経験でも、Grignard の反応で水洗したままで脱水処理をほどこさないエーテルを使用すると反応は起こらない。インヒビターとしての水分は、エーテルに可溶な量で十分であった。Mg より水に対する親和力の強い Fe では、さらに少量の水で保護される。ただ水の吸着の臨界温度以上では水の離脱の頻度も高く、それだけ余分の水を必要とするであろうし、水が気相にはいり、腐食液中に存在しないときには、純化学的な腐食も起こることになる。水溶液の腐食では水に可溶な腐食性物質は水を介して金属に接近できる。したがって水溶液の腐食では、水にまったく不溶の有機物は金属に接近できず純化学的な腐食は起こらない。

7. むすび

歴史的に見ると、Zn, Hg などが最も早くから非水液中で反応した。Zn はそれを Cu とカップルすることで $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ とよりよく反応したという。いわば電池腐食をおこしてジエチル亜鉛を得たものとしてされている。このジエチル亜鉛の合成反応は、非水液とはいうものの実質は水を介した反応ではなかったかと考えさせる。このように「非水」という言葉にも歴史的段階があり、「非水」液中の水に問題が残るようである。非水液と金属が反応しないといわれたのは、非水液中に適度のインヒビターの水が存在して、非水液は反応しないと観察されたのではないであろうか。

Grignard の反応が知られて以来真の意味での非水液と金属が化合したようで、それも Mg がインヒビターとして存在する水を、容易に離脱して得た偶然が寄与したのではないであろうか。もしこのような推察が許されるならば、非水液は金属を腐食するといわなければならない。上にしるした CCl_4 と Al の反応ではいったん反応がスタートすると、しだいに激しさを増し爆発までに至るのを経験するが、金属の求電子性の激しさを示している。

ブロムホルム (融点 6~7°C) はその融点で Al を腐食する¹²⁾。Roebuck²⁹⁾ はアミンがインヒビターになるとしている。さらに塩化メチル (沸点 -24°C) のインヒビターは水であるとしている。このような記載があることは、真の非水液の腐食がすでに問題になる時代には

いったことを一面示すものである。非水液による金属の腐食は電気化学的の域を脱して純化学的な扱いも必要になってくる。

Neufeld²³⁾ らは沸点近い石炭酸中の Al の腐食の研究で、深い孔食が一方で起こって、大部分ではまったく変化のないのはなぜかという疑問をなげている。水中の腐食では電子は金属を経て伝達されるが、この反応では反応しあう二者の間で直接の伝達があるのではないかという。筆者も Neufeld と同じような考えに至っている。この言を彼らの行なった実験よりさらに低い温度までを含めて、かみしめてみる必要がある。

(Received September 9, 1974)

文 献

- 1) V. Grignard: *Compt. Rend.*, **130**, 1322 (1900).
- 2) T. J. Kealy & P. L. Pauson: *Nature*, **168**, 1039 (1951).
- 3) K. Ziegler, *et al.*: *Angew. Chem.*, **67**, 424 (1955).
- 4) 藤井晴一, 田辺弘往, 前田 浩: 防食技術, **19**, 177 (1970).
- 5) 藤井晴一, 近藤照夫, 宮本健三: *ibid.*, **22**, 289 (1973).
- 6) 藤井晴一, 宮本健三: *ibid.*, **21**, 302 (1972).
- 7) R. B. Blance & D. T. Gibson: *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2487.
- 8) 藤井晴一, 両角英世, 近藤照夫: 防食技術, **20**, 273 (1971).
- 9) 藤井晴一, 近藤照夫, 宮本健三: *ibid.*, **22**, 286 (1973).
- 10) H. Gilman *et al.*: *Chem. Reviews*, **54**, 101 (1954).
- 11) J. T. Eisch (桜井英樹訳): “有機金属化合物の化学”, p. 1, 広川書店 (1969).
- 12) 安川三郎: 金属表面技術, **21**, 304 (1970).
- 13) H. H. Uhlig & M. Stern: *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 381, 389 (1952); **100**, 543 (1953).
- 14) 藤井晴一, 菅野良士: 防蝕技術, **20**, 127 (1971).
- 15) S. Fujii, *et al.*: Extended abst. of 5ICMC, Tokyo, p. 211 (1972).
- 16) 藤井晴一, 宮本健三: 防蝕技術, **21**, 307 (1972).
- 17) I. N. Putilova: Proceedings of 3ICMC, Vol. 2, Moscow, p. 32 (1969).
- 18) G. Tranbanelli, *et al.*: Proceedings of 3ESCI, Ferrara, p. 381 (1971).
- 19) E. Soragni, *et al.*: *ibid.*, p. 219 (1971).
- 20) G. E. Coates: “Organo-metallic Compounds,” Methuen, London, p. 73 (1956).
- 21) 齊藤太郎 訳: “解説有機金属化学”, p. 92, 広川書店 (1970).
- 22) K. S. Pitzer & H. S. Gutowsky: *J. A. C. S.*, **68**, 2204 (1947).
- 23) P. Neufeld & A. K. Chakrabarty: *Corr. Sci.*, **12**, 517 (1972).
- 24) 小林賢三, 藤井晴一: 防食技術, **23**, 501, (1974).
- 25) E. Müller & W. Kiedaish: *Ann.*, **632**, 28 (1960).
- 26) H. Gilman *et al.*: *J. A. C. S.*, **52**, 3330 (1930).
- 27) S. Fujii, R. Sugano & K. Kobayashi: 防食技術, **23**, 223 (1974).
- 28) J. Lifschitz, *et al.*: *Z. Phys. Chem.*, **102**, 397 (1922).
- 29) A. H. Roebuck: “Corrosion Inhibitors,” Ed. by Nathan, NACE, Houston, p. 243 (1973).