濃厚水溶液の熱力学的性質と腐食反応

高橋 正 雄

横浜国立大学工学部材料基礎工学研究施設*

Role of the Thermodynamic Properties of Concentrated Aqueous Solutions in Corrosion Processes

Masao Takahashi

Institute of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,
Yokohama National University*

1. はじめに

金属と環境との相互作用である腐食現象を客観的に示すために、腐食環境としての溶液の質的な記述をしようとする場合には、溶液中に溶存している各種の化学種についてその濃度を表示するが、これに先だって、まず溶液の pH を記述することが常識となっている。これは、金属の活性溶解や不働態化などのアノード反応や酸素の還元のカソード反応には溶液中の OH^- が、また水素発生のカソード反応には H^+ が、その平衡論的および速度論的な影響を与えるので、水溶液系に共通な H_2O に関連する OH^- と H^+ の質的な規正を行なうためである。腐食反応に関係する溶液は一般に希薄溶液であるから、pH は H^+ の分析濃度 C_{H^+} と、 $\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+}$ の関係にあり、 25°C では $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$ の関係にあるので酸の分析濃度の記述だけで pH も pOH も規正されている。しかし、希薄溶液での金属の腐食現象にあっても、腐食生成物によって局所的に濃厚溶液となることも多く、この場合には $\text{pH} = -\log f_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+}$ また $\text{pOH} = (14 + \log a_{\text{H}_2\text{O}}) - \text{pH}$ となるので、pH と pOH は H^+ の分析濃度だけでなく、 H^+ の活量係数 f_{H^+} と H_2O の活量 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ で規正されるようになるので、これらの数値の記述が必要となる。

電解質の水溶液は溶質である電解質を構成する固体イオンが水を溶媒として流体である溶媒和（水和）イオンとなったもので、溶液中のイオンと水の活量係数は、その水和イオンと水の状態をそれらの基準状態（一般に溶質のイオンについては希薄理想溶液の状態を、溶媒の水については純溶媒の状態）に照合して定量的に表示する数値である。溶液中のイオンの状態は、イオンの熱運動とイオン間の静電的相互作用およびイオンと溶媒である水との相互作用によってきまる。HCl のような 1-1 型

電解質で 0.01 M 以下というような希薄な電解質の水溶液では、イオン間の静電的相互作用にはイオンの種や大きさは関係せず、正負のイオンを点電荷として考えただけの静電的相互作用で論じられる。イオン種 i の活量係数 γ_i は、溶液中のイオンによる電荷密度を表わすイオン強度 I_m *1 だけですから、このような希薄溶液の範囲では $\log \gamma_i = -A\sqrt{I_m}$ の関係にある。この関係は 1921 年 G. N. Lewis, M. Randall¹⁾ が実験事実から見いだした「イオン強度の法則」“In dilute solutions, the activity coefficient of a given strong electrolyte is the same in all solutions of the same ionic strength.” をよりどころとして展開された、Debye-Hückel の理論²⁾ (1923 年)における Debye-Hückel の極限則である。この領域でイオンの分析的な量論濃度にこのような活量係数を考慮することは、 A は 0.5 であるから $I_m = 0 \sim 0.01$ として $\gamma_i = 1 \sim 0.9$ となり、この 0.9 は pH であれば 0.05 であり、59 mV の依存性をもつ Nernst 電位であれば 2.7 mV を論ずる場合だけ必要で一般には無視してもさしつかえないものである。つぎに多少溶液が濃くなり、 $0.01 < I_m < 0.1$ の範囲では、イオンを点電荷として取り扱うことができなくなり、HCl の 0.1 M は極限則からは $\log \gamma_i = -0.5\sqrt{0.1} = -0.16$ で $\gamma_i = 0.7$ となるが実験的には 0.8 であって、 I_m の増大による γ_i の減少が多少やわらげられている。この領域については、イオンの最接近距離を a とし、正負イオンの活量係数、 γ_+ と γ_- の幾何平均である平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ を示す式として、 $I_m < 0.01$ の $\log \gamma_{\pm} = -A\sqrt{I}$ から $\log \gamma_{\pm} = -A\sqrt{I}/(1 + \beta a\sqrt{I})$ へと修正し、 $1/(1 + \beta a\sqrt{I})$ の項で $\gamma_{\pm}$ の減少をやわらげている。腐食環境としての電解質溶液は一般にこの程度の濃度までの溶液であるから希

* 〒233 横浜市南区大岡 2-31-1 (2-31-1, Ooka, Minami-ku, Yokohama, 233, Japan)

*1 たとえば重量モル濃度 m (モル/kg- H_2O) 表示のイオン強度 I_m はイオン種 i の電荷数を z_i 、重量モル濃度を m_i とすれば $I_m = (1/2) \sum z_i^2 m_i$ である。

薄理想溶液からのずれも活量係数として 0.8 までであり、これは pH にして 0.1, 59 mV 依存性の電位で 6 mV を問題にする場合のほかは考えなくてもさしつかえのない問題である。

しかし、希薄溶液中での金属の腐食現象にあっても、腐食反応が進行している部分では、その腐食生成物により局部的にバルクの溶液組成とはちがった濃厚溶液となる場合があり、孔食における食孔内の溶液がそれである。また、濃厚溶液中での金属の腐食現象も少なくないし、濃厚溶液をつかった金属の腐食試験も行なわれることが多いので、腐食環境としての濃厚電解質溶液に対する関心が強まってきている。 $I_m > 0.1$ の濃厚溶液では、希薄溶液での正負イオンを点電荷と考えたそれらの静電的相互作用に対するそのイオン種に特有なイオンの最近距離の考慮につづいて、溶媒としての水とイオンとの相互作用であるイオンに対する水の配位、水和現象の考慮が必要となり、濃厚溶液になるにつれて、イオンに配位して水とイオンを形成している配位水とそうでない自由水の割合が溶液中のイオンしたがって電解質の熱力学的性質に大きな影響を与えるようになる。それらの活量係数は、希薄溶液での理想溶液状態を示す 1 から濃度の増大とともに低下し 0.8~0.3 となったものが、このような極小値を示してしだいに増大し、1 を越えて 10 から数百もの予想外の大きな値を示すようになり、もはやこの活量係数を無視しては溶液の熱力学的性質の議論はできなくなる。

したがって、ここでは金属の腐食現象に関連をもつ濃厚電解質水溶液の熱力学的性質を孔食に関連をもつ塩化物の濃厚溶液を具体例の中心として解説し、腐食に関心をもつ者として心得ておかねばならない問題点を指摘することにする。

2. 濃厚な電解質水溶液中での電解質の活量係数

電解質として水溶液中の塩酸、 $\text{HCl}(aq)$ を例にとれば、これは $\text{H}^+(aq)$ と $\text{Cl}^-(aq)$ として存在している。これらの化学種の熱力学的状態は化学ポテンシャル μ によって示されるが、 $\text{HCl}(aq)$ の化学ポテンシャル $\mu_{\text{HCl}(aq)}$ は溶液中に実存する $\text{H}^+(aq)$ と $\text{Cl}^-(aq)$ の化学ポテンシャルの和として示される。溶液中の化学種の化学ポテンシャル $\mu_i(T)$ は、温度のほかに溶媒との混合状態できまり、基準とする混合状態での値を $\mu_i^0(T)$ とすれば $\mu_i(T)$ は

$$\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln (a_i/a_i^0) \quad (1)$$

で表わされ、混合状態を示す量として基準状態との活量比 (a_i/a_i^0) が使われ、 a_i^0 を単位 1 にとった a_i で示される。基準状態の $\mu_i^0(T)$ は混合による相互作用の因子

——これを活量係数で示す——と混合割合（濃度）の積である活量 a_i が基準値の 1 になっている場合の値である。溶質と溶媒との混合割合を量論的に示すための濃度の単位としては熱力学的に合理的なモル分率 N と、実用上に便利な重量モル濃度 m (モル/kg-溶媒) と、容量モル濃度 M (モル/l-溶液) がある。混合による溶質と溶媒との相互作用の状態の基準としては、 $N \rightarrow 0$, $m \rightarrow 0$, $M \rightarrow 0$ で示される溶質が溶媒で無限に希釈されて理想溶液となっている希薄理想溶液での相互作用を基準にとり、それぞれの濃度スケールでの活量係数、 f , γ および Y を定義として 1 にとる Rault 基準と、 $N \rightarrow 1$, $m \rightarrow \infty$, $M \rightarrow \infty$ で示される溶質だけの溶体状態を基準にとる Henry 基準とがあり、水溶液および非水溶液系では前者が、熔融塩の溶液系では後者がつかわれる。このようにして、

$$\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i \quad (2.1)$$

$$= (\mu_i^0)_{\text{N}} + RT \ln f_i \cdot N_i \quad (2.2)$$

$$= (\mu_i^0)_m + RT \ln \gamma_i \cdot m_i \quad (2.3)$$

$$= (\mu_i^0)_M + RT \ln Y_i \cdot M_i \quad (2.4)$$

となるが水溶液系では (2.3) と (2.4) が使われる。 μ_i^0 , $\mu_i^{\ominus}$ は溶液中の i 種の標準化学ポテンシャルであるが、濃度スケール (N , m , M) と基準状態のとり方 (N , m , $M \rightarrow 0$ の $\mu^{\ominus}$ か $N \rightarrow 1$, m , $M \rightarrow \infty$ の μ^0) で同じ一つの標準化学ポテンシャルなのにそれらの採り方で独立した値をとることになる。 $\text{HCl}(aq)$ を例にとれば

$$\mu_{\text{HCl}(aq)} = (\mu_{\text{HCl}(aq)}^0)_m + RT \ln \gamma_{\text{HCl}} \cdot m_{\text{HCl}} \quad (3.1)$$

$$\mu_{\text{HCl}(aq)} = (\mu_{\text{HCl}(aq)}^0)_M + RT \ln Y_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}} \quad (3.2)$$

となり、 $\text{H}^+(aq)$ と $\text{Cl}^-(aq)$ について

$$\mu_{\text{H}^+(aq)} = (\mu_{\text{H}^+(aq)}^0)_m + RT \ln \gamma_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{H}^+} \quad (4.1)$$

$$\mu_{\text{H}^+(aq)} = (\mu_{\text{H}^+(aq)}^0)_M + RT \ln Y_{\text{H}^+} \cdot M_{\text{H}^+} \quad (4.2)$$

$$\mu_{\text{Cl}^-(aq)} = (\mu_{\text{Cl}^-(aq)}^0)_m + RT \ln \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot m_{\text{Cl}^-} \quad (4.3)$$

$$\mu_{\text{Cl}^-(aq)} = (\mu_{\text{Cl}^-(aq)}^0)_M + RT \ln Y_{\text{Cl}^-} \cdot M_{\text{Cl}^-} \quad (4.4)$$

$$\text{となり、} \quad \mu_{\text{HCl}} = \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} \quad (5.1)$$

$$\mu_{\text{HCl}}^0 = \mu_{\text{H}^+}^0 + \mu_{\text{Cl}^-}^0 \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} a_{\text{HCl}} &= \gamma_{\text{HCl}} m_{\text{HCl}} = (\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}) (m_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-}) \\ &= (\gamma_{\pm \text{HCl}})^2 (m_{\pm \text{HCl}})^2 \\ &= (a_{\pm \text{HCl}})^2 \end{aligned} \quad (6.1)$$

$$\begin{aligned} a_{\text{HCl}} &= Y_{\text{HCl}} M_{\text{HCl}} = (Y_{\text{H}^+} Y_{\text{Cl}^-}) (M_{\text{H}^+} M_{\text{Cl}^-}) \\ &= (Y_{\pm \text{HCl}})^2 (M_{\pm \text{HCl}})^2 \\ &= (a_{\pm \text{HCl}})^2 \end{aligned} \quad (6.2)$$

となる。ここで、 $(\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^{1/2} = \gamma_{\pm \text{HCl}}$ を平均活量係数とよび、 $a_{\pm \text{HCl}}$, $m_{\pm \text{HCl}}$ をそれぞれ平均活量および平均濃度とよぶ。この関係は一般に

$$A_{\nu_+} B_{\nu_-} = \nu_+ A + \nu_- B \quad (7)$$

図 1. HCl(aq) の平均活量係数と $(m_{\text{HCl}})^{1/2}$ との関係

図 2. HCl(aq) の平均活量係数と m_{HCl} との関係

の場合で

$$\gamma_{A\nu+B\nu-} = \gamma_A^{\nu+} \cdot \gamma_B^{\nu-} = (\gamma_{\pm A\nu+B\nu-})^{\nu+ + \nu-} \quad (8)$$

となる。

水溶液中の電解質の熱力学的な状態は、溶媒との混合割合を示す濃度と相互作用の状態を示す活量係数によって示され、希薄理想溶液を基準にとって示されるので、活量係数が1より小さいことは、理想溶液状態より $RT \ln \gamma$ (負の値) だけ安定化した化学ポテンシャルをもち、活量係数が1より大きいことは、 $RT \ln \gamma$ (正の値) だけ不安定な状態であることを示している。このように溶媒である水との各種の相互作用をすべて総括した有用な溶液の熱力学情報が活量係数である。

HCl(aq) の活量係数の実測値を眺めてみれば、希薄な濃度範囲は、図1に、 $(m_{\text{HCl}})^{1/2}$ と HCl の平均活量係数およびその対数 $\log \gamma_{\pm\text{HCl}} = \log (\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-})^{1/2}$ との関係が示され^{3,4)}、濃厚溶液の範囲が^{3,4)}、 m_{HCl} と $\log \gamma_{\pm\text{HCl}}$ および $\gamma_{\pm\text{HCl}}$ の関係として $m_{\text{HCl}}=12$ モル/kg- H_2O までが図2に、 $m_{\text{HCl}}=16$ までが図3に示されている。また図3には、 HClO_4 、 KOH 、 NaOH 、 H_2SO_4 についてそれらの $\gamma_{\pm}$ と濃度の関係が示されている。いずれも、 m

図 3. 酸、塩基の活量係数と濃度との関係

→0 の希薄溶液での $\gamma_{\pm}=1$ が濃度の上昇で1より小さくなるが、ある濃度をこえると $\gamma_{\pm}$ は増大し、1をこえて遂には非常に大きい値となっている。極端な例として $m=16$ の HClO_4 では $\gamma_{\pm}=500$ であるから $\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{ClO}_4^-} = 250,000$ であり、 $m=16$ の HCl では $\gamma_{\pm}=42.4$ であるから $\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} = 1798$ となる。このような、濃厚電解質溶液での異常に大きい活量係数は、すでに1で説明したように、イオンへの水和による自由な水からの配位水の割合の急激な増大によるもので、電解質1モル当り n_1 モルの配位水をとるものとし、電解質濃度を m_1 とすれば、自由な水は $(55.51 - n_1 m_1)$ モルとなり、 n_1 は一般に6~8の値をとるので、自由な水の割合 $(55.51 - n_1 m_1)/(55.51)$ は m_1 の増大で急激に減少する。これが、水への酸素などの中性分子や有機物の溶解度が、水への塩類(電解質)の添加で減少する現象の「塩析(salting out)」となって現われるとともに溶解している電解質の活量係数を異常に大きい値にするという濃厚溶液でまず注目すべき点である。Lewis, Randall の熱力学の著書⁵⁾にも、1923年以来、つぎのようなたとえでこれが強調されている。「1 m HCl の $\gamma_{\pm}=0.809$ であるから HCl の活量、 $a_{\text{HCl}} = (\gamma_{\pm})^2 (m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-}) = 0.655$ であるが、16 m では $\gamma_{\pm}=42.4$ であるから $a_{\text{HCl}} = (42.4)^2 (16)^2 = 460,000$ の大きい値となるので、濃度が16倍となった

MCl _n	B'	MCl _n	B'
AlCl ₃	0.11	LiCl	0.12
MgCl ₂	0.12	NaCl	0.04
CaCl ₂	0.09	KCl	0.01
FeCl ₂	0.08	PbCl ₂	0.01
CuCl ₂	0.02	CoCl ₂	0.01
ZnCl ₂	0.007		

図 4. 塩の活量係数と濃度との関係

だけなのに活量は 50 万倍になる」。希薄溶液からこのような極端な挙動を示す濃厚溶液に至るまでの溶液の性質を活量係数の濃度に対する変化として実験的に記述するのに (9) 式がつかわれ

$$\log \gamma_{\pm} = \{-A\sqrt{T}/(1+\beta a\sqrt{T})\} + BI \quad (9)$$

25°C, HCl(aq) について図 2, 3 に示される特性は

$$\log \gamma_{\pm \text{HCl}} = \{-0.506\sqrt{T}/(1+1.414\sqrt{T})\} + 0.131 I \quad (10)$$

で記述される⁴⁾。(9), (10) 式の右辺の { } の中は、すでに 1 で説明したように、点電荷としてのイオンの静電的な相互作用を示す $-A\sqrt{T}$ とイオン間の近距離相互作用に示す補正項 $(1+\beta a\sqrt{T})$ からなり、 $\log \gamma$ は I の増大で減少するだけである。さらに、これに I の大きい領域で支配的となる $+BI$ の項からなっている。濃厚溶液領域では $\log \gamma$ は I に比例して増大し

$$\log \gamma_{\pm} = A + B'I \quad (11)$$

で示され、図 4 にはこの B' の値が示されている。

図 5. 混合溶液のイオン強度と活量係数

- A-1: HCl (LiCl) A-2: HCl (NaCl)
 A-3: HCl (KCl) A-4: HCl (CaCl₂)
 A-5: HCl (SrCl₂) A-6: HCl (BaCl₂)
 B-1: KOH (KCl) B-2: NaOH (NaCl)
 B-3: LiOH (LiCl), KOH (K₂SO₄)
 B-4: NaOH (Na₂SO₄) B-5: LiOH (Li₂SO₄)
 C-1: H₂SO₄ (Li₂SO₄) C-2: H₂SO₄ (Na₂SO₄)
 C-3: H₂SO₄ (K₂SO₄)

以上は注目している電解質の濃度を变化させて溶液のイオン強度を变化させ、その活量係数の变化をみたものであるが、注目している電解質やイオンの濃度は一定にしたままでも、他の電解質を共存させてその濃度の調節でイオン強度を变化させる場合もある。

3. 混合電解質溶液の相互作用

HCl(aq) を例にとれば、 $\text{H}^+(\text{aq})$ と $\text{Cl}^-(\text{aq})$ とのクーロン力による相互作用および $\text{H}^+(\text{aq})$ と H_2O 、 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ と H_2O との相互作用の結果として、図 1, 図 2 に示す挙動があらわれた。いま、注目している HCl(aq) の濃度は、たとえば 10^{-2} M のように比較的うすい濃度に保ったまま、他の強電解質 MX を添加してイオン強度を増大させ濃厚溶液とすることもできる。

図 5 は、A) HCl, B) KOH, NaOH, LiOH, C) H₂SO₄

図 6. 0.1 M HCl+MCl 溶液中の HCl の平均活量係数と溶液のイオン強度との関係

図 7. HCl (0.1 M) + MCl 溶液中の HCl の平均活量係数と溶液のイオン強度との関係

について、それらを 10^{-2} M に保ったまま他の電解質を加えた場合の活量係数の変化である。A) では、 H^+ によく似た Li^+ と Cl^- で変化させれば、純 HCl でイオン強度を変化させた図 1 の特性に似ており、 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} の順にずれていく。B) は OH^- アニオンを Cl^- や SO_4^{2-} にかえ、C) では H^+ カチオンを Li^+ , Na^+ , K^+ でおきかえている。A) の酸では $\gamma_{HCl}(LiCl) > \gamma_{HCl}(NaCl) > \gamma_{HCl}(KCl) > \gamma_{HCl}(CsCl)$ の順で、等しいイオン強度における HCl の活量係数は大きくなっており、図 4 に示したそれらの塩の活量係数 γ_{MCl} の序列に一致する。B) の塩基では、この反対の $\gamma_{MOH}(CsCl) > \gamma_{MOH}(KCl) > \gamma_{MOH}(NaCl) > \gamma_{MOH}(LiCl)$ となっている。

図 6, 図 7 は $HCl(aq)$ の容量モル濃度を 0.1 M の一定値に保ったまま、これに MCl ($M=Li, Na, K$), MCl_2 ($M=Mg, Ca$) を添加して溶液のイオン強度を変化させた溶液中の HCl の活量を

で示される Harned 電池の起電力 E

$$E = E^0 - (RT/F) \ln a_{HCl} \quad (13)$$

の実測と E^0 の実測値とから求め、その溶液の $m_{H^+} \cdot m_{Cl^-}$ を算出 (H^+ , Cl^- の分析による容量モル濃度と溶液の密度の値から重量モル濃度へ換算) し、 $\gamma_{HCl} = a_{HCl}/(m_{H^+} \cdot m_{Cl^-})$ を求め、 $\gamma_{\pm HCl}$ として示したものである⁹⁾。点線は図 2, 図 3 に示した $HCl(aq)$ だけの $\gamma_{\pm}$ と I_m の関係を示している⁴⁾。これらの結果から、HCl の濃厚溶液でなくても、HCl は 0.1 M と比較的うすい溶液のままでこれに H^+ と異なるカチオン M からなる塩化物を濃厚に溶存させてイオン強度を増大させても、HCl だけの濃厚溶液の場合と同様に HCl の活量係数は 1 よりずっと大きい値を示している。また、MCl のカチオン M が H^+ に似ているものほど、 $\gamma_{\pm HCl}$ と I_m の関係は HCl だけの溶液でのそれに似ており、LiCl が HCl だけの特

性に最も近く、 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} の順にずれている。

これらの実測は容量モル濃度 (モル/l 溶液) ベースで行われ、結果を重量モル濃度 (モル/1000 g 溶媒) に換算して、 $\gamma_{\pm}$ と I_m の関係が示されている。HCl (0.100 M) + LiCl (5.050 M) の溶液を例にとって説明すれば、この溶液で式 (12) に示した Harned 電池を構成して起電力を実測する。その標準起電力をあらかじめ実測し、 $E_m^0 = 0.2221$ V (重量モル濃度ベース) の値を用い (13) 式から、この混合溶液中の HCl の活量、 $a_{HCl} = 6.76$ が求められる。溶液中の H^+ と Cl^- の濃度の値から容量モル濃度スケールでは、 $m_{H^+} = 0.100$ M, $m_{Cl^-} = (0.100 + 5.050) = 5.150$ M であるから容量濃度スケールの HCl の活量係数、 $Y_{HCl} = a_{HCl}/(m_{H^+} \cdot m_{Cl^-}) = 6.76/(0.100 \times 5.150) = 13.1$ となり平均活量係数、 $Y_{\pm HCl} = 3.62$ 、この溶液のイオン強度は容量モル濃度スケールで $I_m = 5.15$ モル/l となる。

溶液の熱力学的取扱いで最も合理的な濃度はモル分率であるが、水溶液ではモル比に相当する溶媒の単位重量 (1000 g) 当りの溶質のモル数を示す重量モル濃度 m が実用上の便利さのために用いられて、これは希薄溶液では溶液 l 当りの溶質のモル数で示す容量モル濃度 M と実質的に相等しく、水溶液系ではこれらはまったく等価なものとして用いられている。たとえば 0.1000 M の HCl は $0.1005 m$ でほとんど等しい。しかし、ここで扱っているような濃厚溶液系では容量濃度と重量濃度は大きくずれてしまうので、HCl の容量濃度を一定に保って塩を添加して、濃厚溶液になったためにおこる自由な水の極端な減少による HCl の熱力学的挙動の大きな変化という本質的な中性塩効果のほかに、HCl の重量濃度を变化させたという本質的でない効果が加わっている。上例の 0.1 M HCl に 5.05 M LiCl を加えた場合では、0.1 M HCl 溶液での HCl の平均活量係数 $Y_{\pm HCl} = 0.796$ 、活量係数 $Y_{HCl} = 0.634$ が、5.05 M LiCl の添加で、 $Y_{\pm HCl} = 3.62$, $Y_{HCl} = 13.1$ へと大きく増大した中性塩効果の内容には、重量濃度を变化させた本質的でない効果がはいっている。したがって、以上の実測結果を重量濃度ベースで処理すれば、溶液中の溶質で i 種の分子量を (mol wt) _{i} で示せば、容量モル濃度 M_i と重量モル濃度 m_i の関係は $m_i = M_i / \{1000 d - \sum M_i (\text{mol wt})_i\}$ であり、この溶液の 25°C での密度は $d = 1.112$ であるから 0.100 M HCl の濃度 $0.1005 m$ は 5.05 M の LiCl の添加で、 $0.1118 m$ と重量濃度では濃くなる。LiCl の重量濃度は $5.646 m$ であり、 $m_{H^+} = 0.1118 m$, $m_{Cl^-} = (0.1118 + 5.646) m = 5.7578 m$ で、重量モル濃度表示のイオン強度、 $I_m = 5.76$ となり I_m より 1 割も大きくなる。重量モル濃度スケールでの HCl の活量係数、 $\gamma_{HCl} = a_{HCl}/(m_{H^+} \cdot$

$m_{\text{Cl}^-}) = 6.76 / (0.1118) (5.7578) = 10.50$ となり $Y_{\text{HCl}} = 13.1$ より小さく, $\gamma_{\pm \text{HCl}} = 3.24$ となり, γ_{HCl} が本質的な中性塩効果を示している。

0.100 mHCl + 3.97 m MgCl₂ の例では, $I_M = 12.01$ で, 起電力測定から $a_{\text{HCl}} = 141.8$ となる。容量濃度での取扱いは, $Y_{\text{HCl}} = 141.8 / (0.1000) (0.1000 + 2 \times 3.97) = 176.4$, $Y_{\pm \text{HCl}} = 13.28$ であるが, 重量濃度で取り扱えば, 混合溶液の 25°C での密度 $d = 1.271$ であるから $(0.100 \times 1.123) \text{mHCl} + (3.97 \times 1.123) \text{m MgCl}_2$ となるので, $I_m = 12.01 \times 1.123 = 13.49$ となり, $\gamma_{\text{HCl}} = 141.8 / (0.1000) (1.123) \times (0.1000 + 2 \times 3.98) (1.123) = 139.9$ で $\gamma_{\pm \text{HCl}} = 11.83$ となる。

図 6, 図 7 はこのような中性塩効果の本質的な部分を示すために $\gamma_{\pm}$ と I_m の関係を示している。 $Y_{\pm}$ と I_M の関係は, これらよりずっと上向きの特性となる。

4. 濃厚溶液中での H⁺ の活量係数

電解質の水溶液では, 溶質としての電解質が濃くなるとそれに配位する水の割合が急激に増大するために, 溶媒としての水が, ほとんど自由な水の状態をとっている希薄溶液中での電解質の状態にくらべ, その延長としては予想できないような異常な挙動を濃厚溶液ではとることを知った。これは異常に大きい活量係数として定量的に示されるが, 注目している電解質の濃厚溶液でなくとも, これに他の無関係電解質を濃厚に溶存させることで, 比較的うすい濃度で存在している注目している電解質の状態を活量係数が異常に大きい状態にさせることがあることも知った。腐食反応系での腐食環境としての電解質水溶液がこのような濃厚溶液であるような特殊な場合には, これらの考慮は直接に必要なとなる。しかし, 関係がないと思われる一般の希薄溶液中での腐食反応でも, すきま腐食や孔食などの「閉塞電池腐食 (occluded cell corrosion)」では, 腐食反応が進行している局部については, 沖合溶液との間に流れ移行が妨げられ閉塞系となり, 腐食生成物により沖合溶液とはまったくちがった濃厚溶液となる場合が多いので濃厚溶液の知識が必要となる。

これまでの論議は, HCl + MCl_n 混合溶液を例にとれば, MCl_n 添加による溶液中の HCl の挙動をその活量係数によって扱うものであった。しかし HCl (aq) は溶液中では H⁺ (aq) と Cl⁻ (aq) として実在するし, 腐食反応を構成するアノードおよびカソード反応に対し, HCl ではなく, Cl⁻ あるいは H⁺ として関連をもつ。とくに H⁺ は水溶液系の共通アニオンとして腐食反応に重要な役割をもつ OH⁻ アニオンと直接の関連をもつものである。したがって, $\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}$ として一括されて測定された相互作用によるエネルギー状態の変化を H⁺ が

分担する γ_{H^+} と Cl⁻ が分担する γ_{Cl^-} の部分にわけて知ることができれば腐食反応への考察に対してはより直接的である。しかし, これは厳密な意味では不可能なことであるから次のような近似的な方法での考察が展開されている。

1) γ_{H^+} と γ_{Cl^-} とが等しく, $\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} = (\gamma_{\pm \text{HCl}})^2$ を分担していると仮定すれば, $\gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm \text{HCl}}$ となるので, 図 6, 図 7 に示される $\gamma_{\pm \text{HCl}}$ の値が γ_{H^+} に等しいとすることができる。したがって, 0.1 m HCl (aq) の $Y_{\pm \text{HCl}} = 0.796$ で $Y_{\text{H}^+} = 0.796$, $\text{pH} = -\log (Y_{\text{H}^+}) (M_{\text{H}^+}) = 1.10$ であるものが, 5.05 m LiCl の添加で, $Y_{\pm \text{HCl}} = Y_{\text{H}^+} = 3.62$ となるので, LiCl の添加で酸の分析濃度には変化がないのに $\text{pH} = -\log (3.62) (0.1) = 0.44$ となり, 中性の LiCl の添加で, pH は 0.66 低下する。3.97 m MgCl₂ を添加すれば, $Y_{\pm \text{HCl}} = Y_{\text{H}^+} = 13.28$ であるから, $\text{pH} = -\log (13.28) (0.1) = -0.12$ となり, 酸を添加したわけでもないのに, pH は 1.23 も低下し, H⁺ の活量は 16.7 倍となることになっている。

2) $(\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-})$ は, a_{H^+} に応答する水素電極, a_{Cl^-} に応答する塩化銀電極とを HCl-MX (aq) に対し液間界面をふくまずに構成し, HCl (aq) の生成反応に対応するこの Harned 電池の起電力から測定されている。いま, a_{H^+} および a_{Cl^-} で電位の変化しない飽和 KCl 甘汞電極のような照合電極を挿入して, HCl-MX (aq) 中での水素電極あるいは塩化銀電極の電位を測定すれば Harned 電池の起電力に相当する $(\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-})$ を γ_{H^+} と γ_{Cl^-} とにわけて測定することができる。しかし, この場合には当然のことながら, 照合電極の飽和 KCl 溶液と HCl-

図 8. HCl (0.1 M) + LiCl (M) 溶液中の HCl の平均活量係数, H⁺ と Cl⁻ の活量係数と M_{LiCl} との関係

図 9. HCl (0.1 M) + NaCl (M) 溶液中の HCl の平均
 活量係数, H^+ と Cl^- の活量係数と M_{NaCl}
 との関係

図 10. HCl (0.1 M) + $MgCl_2$ (M) 溶液中の HCl の平
 均活量係数, H^+ と Cl^- の活量係数と
 M_{MgCl_2} との関係

MX(aq) 界面の液間起電力の変化を無視し、これを測り
 込んだ値が得られるだけである。

このような近似で 0.1 M HCl + LiCl, NaCl, $MgCl_2$ 混
 合溶液中の H^+ と Cl^- の活量係数を扱えば、図 8, 図
 9, 図 10 に示す結果となる⁶⁾。1) の近似の $Y_{H+} = Y_{Cl-}$
 ではなく、 Y_{Cl-} は濃厚溶液中でも 0.5~0.7 の 1 より小
 さいほぼ一定値を示し、 $Y_{H+} > (Y_{\pm HCl})^2$ の大きい値を
 示している。5.05 M LiCl では 1) の近似で、 $Y_{H+} = 3.62$,
 $pH = 0.44$ であったものが、2) の実験的方法からは、
 $Y_{H+} = 20.2$, $pH = -0.31$ と大きくちがいが、3.97 M $MgCl_2$
 の添加では 1) の近似の $Y_{H+} = 13.28$, $pH = -0.12$ が 2)
 の実験的方法からは、 $Y_{H+} = 223$, $pH = -1.35$ となり、
 酸の濃度は変化させていないのに中性塩の添加で pH は
 1.45 も低下し、 Y_{H+} は 0.1 M HCl の 280 倍にもなって

図 11. HCl (0.1 M) + MCl_n (M) 溶液の pH と H^+ の
 見かけの活量係数, Y_H と M_{HCl_n} との関係

図 12. HCl (0.1 M) + MCl_n 溶液の pH と H^+ の活
 量係数, γ_{H+} と溶液のイオン強度との関係

いる。

一般に腐食反応に關係する水溶液はうすい溶液である
 が、腐食反応が進行している金属表面の溶液は、溶出
 した金属カチオンとアノード電流で泳動してきたアニオン
 で局部的に濃厚溶液となり、さらにピットなどを形成す
 る場合には完全に濃厚溶液中の腐食現象となる。ここで
 明らかにしたように、 Cl^- が高濃度に存在する溶液では
 H^+ の活量係数が異常に大きくなり、 H^+ の分析濃度か
 らは予想もできないような a_{H+} , pH 値を示す。これを
 裏返していえば、予想もできない小さい OH^- の活量と
 なるのでアノード溶解や不動態化反応にいちじるしい影
 響を与える。

0.1 M HCl ($pH = 1.10$) に MCl_n を添加した溶液の pH
 値と MCl_n の容量濃度の関係および中性塩の添加によ

る pH のずれ, ΔpH_m と H^+ の活量係数が図 11 に示されている⁶⁾。しかし, 図 11 の結果を本質的に検討するためには, 濃厚溶液となったための重量モル濃度としての増加分を除き, H^+ の重量モル濃度を 0.1 m に保ったままでの中性塩効果をみる必要がある。図 12 は, $m_{H^+} = 0.1$ の場合の MCl_n の添加により示す pH_m と, ΔpH_m および γ_{H^+} を溶液の重量モル濃度スケールのイオン強度, I_m に対して示している⁶⁾。pH を低下させる効果は, LiCl, NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, KCl の順になっている。

以上のような, 中性塩を高濃度に添加して, しかも酸の分析濃度は一定に保たれている——厳密に言えば容量濃度を一定に保ち重量モル濃度は増大する——場合 pH 値が一般に小さくなるという現象は古くから種々の分野, とくに生産現場ではよく知られていたようである。しかし, これが定量的に指摘されたのは近年になってのことであるのに驚かされる。F. E. Critchfield, J. B. Johnson⁷⁾ は指示薬を用いて強酸の pH を測定する場合の, 指示薬の $BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$ の平衡における Hammett の酸度関数

$$H_0 \equiv pK_{BH^+} - \log (C_{BH^+}/C_B) \\ = \log (f_{BH^+}/f_B) - \log C_{H^+} - \log f_{H^+}$$

(C は容量モル濃度, f はその場合の活量係数)

が中性塩の添加で変化する実験的事実の内容を (f_{BH^+}/f_B) の変化とともにむしろ, f_{H^+} が増大し, C_{H^+} が一定でも中性塩の添加により pH の値が低下したと考えた。つづいて, K. Schwabe は “Azidität Konzentrierter Elektrolytlösungen” と題する 26 頁の総合報告⁸⁾で自分の研究室での豊富な実測値を引用してこの問題を詳細に検討し, この pH 低下が濃厚水溶液系での平衡現象と速度現象へどのような影響を与えるかにも言及している。しかし速度現象として鉄の活性態でのアノード溶解に触れただけで, 重要な関連をもつと予想される孔食現象などには触れていないためか, 第 16 回 CITCE で広く発表されたはずのこの論文は, 腐食研究者の間で, わが国はもちろんのこと海外でもあまり熟知されることもなく, 研究上この業績を引用した例もほとんどないのは意外である。Schwabe は添加した塩の重量モル濃度, Δm_{salz} に対する pH の変化である ($\Delta pH_m/\Delta m_{salz}$) の値で現象を簡略に記述しようとし, さらにこれを塩を構成するカチオンとアニオンのイオン半径 r_+ と r_- , およびそれらの水和数 h_+ と h_- , 原子価 Z による加減律 ($\Delta pH/\Delta m_{salz}$) $= -0.0555 \cdot Z \{ (h_+/r_+) - (h_-/r_-) \}$ で整理しようとした。図 12 の結果を pH_m と m_{salz} の関係で示せば図 13 となり, $\Delta pH_m/\Delta m_{salz}$ の () 内の値は Schwabe の値である。

腐食反応生成物である Fe, Cr, Cu などの重金属塩類の溶液についての測定には実験上, 水素電極は構成でき

図 13. HCl (0.1 m) + MCl_n (m) 溶液の pH と H^+ の活量係数, γ_{H^+} と m_{MCl_n} との関係

図 14. MCl_n 溶液に HCl を添加した場合の pH 応答と H^+ の見かけの活量係数, γ_{H^+}

ないので Harned 電池による測定はできないが, ガラス電極でこれらの pH 変化を測定し, H^+ の分析濃度から

図 15. HCl (0.1 m)+HCl (m) 溶液中の H^+ の活量係数, γ_{H^+} と ΔpH_m と m_{HCl} との関係

γ_{H^+} を推定することができる。しかし, $FeCl_3$ や $CrCl_3$ などの水溶液は加水分解により H^+ を生成し, $(M_{H^+})_0$ の濃度での pH を示している。図 14 に示すように⁶⁾, 5 M LiCl の pH は 3.37 であるのに, 2 M $FeCl_2$ では 1.95, 2 M $FeCl_3$ では 0.22, 2 M $CrCl_3$ では -0.98 という低い pH を HCl を添加しないのにすでに示している。この溶液中の H^+ の活量係数を Y_{H^+} とすれば

$$pH_0 = -\log (Y_{H^+})(M_{H^+})_0 \quad (14)$$

である。この溶液に既知濃度 $(M_{H^+})_x$ の H^+ を添加した場合の pH を pH_x とすれば, H^+ の添加でイオン強度が変化せず Y_{H^+} が一定であれば

$$pH_x = -\log (Y_{H^+})\{(M_{H^+})_0 + (M_{H^+})_x\} \quad (15)$$

となるので pH_0 , pH_x , $(M_{H^+})_x$ を知れば, $(M_{H^+})_x$ に対する pH_x の応答としてその溶液中での Y_{H^+} を推定することができる。図 14 は $(M_{H^+})_x$ を 10^{-1} M まで増加させた場合の pH 応答 (滴定曲線) で, $pH_0=7$, $Y_{H^+}=1$ の純水に対する理想曲線および 5 M LiCl, 2 M $FeCl_2$, 2 M $FeCl_3$, 2 M $CrCl_3$ での各曲線が示され, $(M_{H^+})_x$ の各値で算出した Y_{H^+} が点線で示され, それぞれの溶液で特有なほぼ一定の値を示している。5 M LiCl については, 水素電極による方法で, さきに示したように $Y_{H^+}=20.2$ が得られており, この方法で得られた 20~24 という値からその信頼性を検討することができる。この方法で, $CuCl_2$, $NiCl_2$ をふくめて濃度を変化させ, Y_{H^+} の値を γ_{H^+} に換算し, これから $\Delta pH_m = -\log \gamma_{H^+}$ として, m_{salt} に対して目盛れば図 15 となり, $\Delta pH_m/\Delta m$ の値が得られ, () の値は Schwabe の値である。

pH 2.05	$\frac{\Delta C_{Base}}{\Delta pH}$
0.01 N HCl	2.1×10^{-2}
5 M NaCl (pH 2)	0.22×10^{-2}
5 M LiCl (pH 2)	0.20×10^{-2}
4 M $MgCl_2$ (pH 2)	0.02×10^{-2}

図 16. 塩化物濃厚溶液の緩衝能

5. 孔食現象と濃厚塩化物溶液の性質

このような $H^+(aq)$ の実在濃度は小さいが, ただ共存する塩と水との相互作用で, γ_{H^+} が異常に大きくなっている a_{H^+} の大きい溶液は, a_{H^+} の値で表される H^+ の化学ポテンシャルは大きい—— OH^- の化学ポテンシャルは小さい——のでその溶液の中での酸素電極とか水素電極の電位や加水分解平衡などに対する H^+ のポテンシャル因子は, 塩を含まない溶液での10倍も100倍も酸の濃い溶液におけるのとまったくおなじである。このようにポテンシャル因子はおなじであるが, しかし, 実在する H^+ の濃度は小さいので, H^+ に関する中和反応や緩衝力あるいは拡散や泳動などの「濃度」が因子となる現象に対しては, この異常に大きい活量係数は無関係で, 酸の濃い溶液とはちがった挙動を示す。図 16 は, pH 2 の溶液を純 $HCl(aq)$, 5 M NaCl, 5 M LiCl, 4 M $MgCl_2$ の各溶液に HCl を添加して調製し, これに H^+ および OH^- を加えて pH 変化を測定しそれぞれの溶液の緩衝能を示したものである。 H^+ の添加では, Y_{H^+} の大きい $MgCl_2$, LiCl, NaCl では急激に pH が低下し, OH^- の添加では実在する H^+ 濃度の小さい $MgCl_2$ では急激な pH の上昇を示し, HCl だけの pH 2 の溶液の 1/100 の緩衝能しか示さない。このように塩化物の濃厚溶液は, 腐食反応において局部アノードで OH^- の消費があればその部分の pH を急激に低下させ, 反対に局部カソードで OH^- を生成すれば pH を急激に増大させるので局部アノードとカソードに接する溶液の OH^- の状態を両極端に追い

図 17. 塩化物溶液中の H^+ の拡散と H^+ 濃度、活量との関係

A: 0.1 M NaCl $I_l = 35 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

B: 5 M NaCl $I_l = 2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

C: 4 M MgCl_2 $I_l = 0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

やってしまう。また、pH 2 すなわち、 $a_{\text{H}^+} = Y_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+} = 10^{-2} \text{ mol/l}$ の溶液を、A) 0.1 M NaCl (aq), B) 5 M NaCl (aq), C) 4 M MgCl_2 (aq) の各溶液で調製すれば、それらの各溶液中の C_{H^+} は A) で 10^{-2} M , B) は 10^{-3} , C) は 10^{-4} となり、これらが等しい pH 2 を示す各溶液中に実在する H^+ の濃度である。図 17 は水素を溶存させたこれらの溶液中の水素電極反応を示すアノード、カソード方向のボルタングラムである。アノード反応としては $1/2 \text{ H}_2(\text{aq}) - e \rightarrow \text{H}^+(\text{aq})$, カソード反応は $\text{H}^+(\text{aq}) + e \rightarrow 1/2 \text{ H}_2(\text{aq})$ であり、 $\text{H}^+(\text{aq})$ は除去すべき反応生成物および補給すべき反応種で、この生成と消滅に応ずる H^+ の溶液中の物質移行がみられる。各溶液ともに、 $a_{\text{H}^+} = 10^{-2} \text{ M}$ に等しいので、 $i_a = i_c$ の平衡電位（水素電極電位）は相等しい。しかし、カソード方向に分極すれば、C) では $0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, B) では $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の小さい限外電流を示し、A) では $35 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で大きい。これらのちがいは H^+ の活量は等しくても濃度がちがうためであり、図 16 に示した各溶液の緩衝能と対比されるべきおなじ内容をもつ現象である。

このように、 H^+ の拡散は H^+ の活量の勾配ではなく、濃度勾配で支配されている。「拡散の駆動力は化学ポテンシャルの勾配である、化学ポテンシャルは濃度ではなく厳密には活量に対応する。したがって、Fick の経験式における濃度勾配は活量と濃度とが等しい、活量係

数が 1 に近い理想希薄溶液での近似式であり、厳密には活量の勾配である」という論議は直観的には正しいように思われる。しかし、活量係数 Y_1 が 1 よりへだたったいかなる値をとろうとも、拡散方向である、 x 方向に対し一定、 $(\partial Y_1 / \partial x) = 0$ でありさえすれば

$$\begin{aligned} (J_1)_{\text{diff}} &= -\{B_1 \cdot C_1' RT / (Y_1 \cdot C_1')\} \{(Y_1 (\partial C_1' / \partial x))\} \\ &= -B_1 \cdot RT (\partial C_1' / \partial x) \\ &= -D_1 (\partial C_1' / \partial x) \end{aligned}$$

に示すように濃度勾配を駆動力とする Fick の式が厳密に成立する。この場合に、活量の勾配、 $(\partial a_1' / \partial x) = (\partial Y_1 \cdot C_1' / \partial x)$ を強いてつかえば

$$\begin{aligned} (J_1)_{\text{diff}} &= -\{B_1 \cdot C_1' RT / (Y_1 \cdot C_1')\} (\partial a_1' / \partial x) \\ &= -(B_1 RT / Y_1) (\partial a_1' / \partial x) \\ &= -(D_1 / Y_1) (\partial a_1' / \partial x) \end{aligned}$$

となるので、拡散定数、 $(D_1)_{C'}$ を活量係数、 Y_1 で割った値をこの場合の拡散定数として使うことになり、上式とまったくおなじ内容となるので、上述の直観的な論議は誤りであるが、テキストなどによく見られる点である。

具体的にいえば活量係数が 10 となり、濃度勾配の 10 倍の活量勾配となっても、活量勾配をつかえば、拡散定数が $1/10$ となるのでまったく同じになる。

一般に「水溶液中の塩類が金属の腐食に影響する原因としては、i) 水溶液の pH を変化させる、ii) 酸化還元性を付与する、iii) 電導度を増大させる、iv) アニオンやカチオンとして腐食に特別の作用を及ぼす」とされている⁹⁾。これらの塩に特有な効果のほかに、塩の濃厚溶液では、 H^+ の活量係数が異常に大きくなることと、それに伴う緩衝力が極端に低下する（特別な緩衝力をもつアニオンをふくむ塩を除く）ことが腐食反応に大きく影響する場合がある。また、「腐食生成物による deposit（付着物、沈澱物）などに基づく“すきま部”をもつ腐食系で、すきまの内部と外部とで電氣的絶縁がないときは、酸化剤の濃淡電池が形成される。いま、すきま内部・外部ともに活性態で腐食していたとすると、外部部分は酸化剤濃淡電池の形成によってより陰に分極されることになる。こうして外部部分のアノード反応速度はより小さくなり、外部部分の表面近傍の pH はしだいに上昇する。Flade 電位は pH 上昇とともに低下するから、時間の経過によって条件が折り合えば、外部部分は不働態化しうる。こうして、外部 (passive)-すきま内部 (active) の active-passive cell が形成されれば、腐食はもっぱら内部で進行する」とされている¹⁰⁾。一般に金属のアノード溶解反応は水酸化物を生成するなどして OH^- を消費し、カソード反応は酸素の還元や水素発生のように OH^- を生成するが局部でのアノードとカソードの両

反応の速度がつりあっていれば pH の変化は起こらない。しかし、これらがずれて、アノード反応の速度がその部分でのカソード反応の速度より小さくなれば、 OH^- の経時的な蓄積、pH の上昇、この反対では pH の低下へとつながる。この場合に、溶液側に流れがあれば、このような局所的な pH のずれは均一化されて消滅する。すきま部をもつような腐食系で、pH のずれが均一化されて消滅しないという「条件が折り合えば」このようにして内部と外部での pH のずれが起こるが、塩化物の濃厚溶液のように極端に緩衝力の小さい溶液では、量論的にわずかの OH^- の過不足でも pH のずれを非常に大きくし、外部での Flade 電位の大幅な低下による急速な passive-active cell への移行へとつながる。また、「もしはじめに、すきま内部・外部ともに不動態であって、酸化剤濃淡電池形成後に、すきま内部の酸化剤濃度がこの部分の金属表面を不動態に維持するのに不足したとすれば、この場合も外部 (passive)-すきま内部 (active) の active-passive cell が形成される」¹⁰⁾ ステンレス鋼やチタンなどの不動態金属の装置材料としてのすきま腐食や孔食が注目されるが、流れに対する閉塞の状況と溶液の緩衝力が腐食環境側のこの問題に対する共通的な支配因子である。

また、「成長性食孔の内部の液は、沖あいの液とはちがって Cl^- 濃度が高く、したがって、低 pH となることがおきやすい」¹⁰⁾ といわれ、食孔内部溶液の低い pH 値が実測され¹¹⁾、さらに、pH は低い値を示すのに H^+ の分析濃度は pH 値から予想されるほど大きくないことも明らかにされている¹¹⁾。この、 H^+ の分析濃度から予想される常識的な pH より著しく小さい値を示すことは、Schwabe ら^{7,8)} の明らかにした濃厚塩化物溶液の性質から当然のこととして理解できるようになっている。しかし、食孔内部溶液が低 pH を示すことの溶液論的背景としては、 H^+ の分析濃度と pH をつなげる異常に大きい H^+ の活量係数だけでは十分ではない。

食孔内溶液の pH は、食孔内部でのアノード溶解反応で生成する Fe や Ni, Cr などのカチオンが OH^- を配位する平衡関係で定まる。水酸化物を考えれば

$$K' = \frac{a_{\text{M}^{n+}(\text{aq})} \cdot a_{\text{OH}^-(\text{aq})}^n}{a_{\text{M}(\text{OH})_n(\text{s})}}$$

であるが、pH が変数となるように OH^- を H^+ で置きかえれば、

$$K = \frac{a_{\text{M}^{n+}(\text{aq})} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}}{a_{\text{M}(\text{OH})_n(\text{s})} \cdot a_{\text{H}^+(\text{aq})}^n}$$

となり、

$$\text{pH} = (1/n) \log K - (1/n) \log a_{\text{M}^{n+}(\text{aq})}$$

図 18. $\text{M}(\text{OH})_n(\text{s})$ と平衡する溶液の pH と $\text{M}^{n+}_{(\text{aq})}(\text{mol/l})$ との関係

図 19. ZnCl_2 溶液の pH と ZnCl_2 の濃度との関係

によって食孔内部溶液の pH は K と $a_{\text{M}^{n+}(\text{aq})}$ だけで定まるものとなり、 H^+ の異常に大きい活量係数は関係がない。図 18 は FeO , NiO , Cr_2O_3 および Fe_2O_3 の各固相と平衡する溶液の pH と $\log a_{\text{M}^{n+}(\text{aq})}$ の関係を示している¹²⁾。固相の状態 (熟成度) により Fe_2O_3 , Cr_2O_3 の特性には大きな幅がある。食孔内部では Fe_2O_3 の生成が考えられないとすれば、低い pH を決定するのは Cr_2O_3 であり、 $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ が 100 M というような極端な場合を考えても pH は 1 以下にはならないはずである。したがって、現実に認められる低い pH を示す背景として、ある濃度の $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ が $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ をもはや生成しないような低い pH の溶液でも、もし、 Cl^- が濃厚に存在する場合には、 $\text{Cr}^{3+}-\text{Cl}^--\text{OH}^-$ のヒドロオキソ塩化物を生成し、この平衡により、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 生成の平衡だけでは考えられないような低 pH になるものとも考えることもできよう。しかし、 Cr^{3+} についてのこのような領域での実験的検討は明らかでないようであり推論だけである¹³⁾。しかし、 $\text{ZnCl}_2(\text{aq})$ を代用例として類推することができる。図 19 は $\text{ZnCl}_2(\text{aq})$ の pH と濃度の関係を示している。図の実線は図 18 に示した ZnO の加水分解平衡を示している。実測結果は、 ZnCl_2 濃度の低い領域は、試薬中の不純物としてのわずかな遊離酸の存在のためか、実線よりわずかに左側へずれたおなじ勾配の (A) を示す。しかし、濃厚溶液では、実線の勾配からずれる (C) である。 $\text{ZnCl}_2(\text{aq})$ は濃厚溶液では「自己錯

図 20. HCl (0.1 M) + ZnCl₂ (M) 溶液中の HCl の平均活量係数, H⁺ と Cl⁻ の活量係数と M_{ZnCl₂} との関係

図 21. HCl (0.1 M) + CdCl₂ (M) 溶液中の HCl の平均活量係数, H⁺ と Cl⁻ の活量係数と M_{CdCl₂} との関係

化」により Zn²⁺ と ZnCl₄²⁻ になるというので (B) に示すように右へずれることは理解できるが低 pH 側へずれるのは考えられない。この理由として、たとえば、(ZnCl₃)₂OH⁻Cl⁻ のようなヒドロキシン塩化物¹³⁾の生成が ZnO の加水分解平衡より低 pH 側でも起こるものとすることもできる。さらに、ZnCl₂(aq) の挙動は図 20 に示す HCl (0.1 M) + ZnCl₂ 溶液の HCl, H⁺ および Cl⁻ の活量係数によって明らかとなる⁶⁾。Y_{±HCl} は ZnCl₂ の濃厚溶液では 10⁻² という非常に小さい値をとるが、これは、Y_{±HCl} を構成する Y_{Cl-} が ZnCl₄²⁻ の生成で非常に小さい値となっているだけでなく、Y_{H+} が、一般の濃厚溶液では異常に大きい値を示すのに、ZnCl₂(aq) 中

図 22. HCl (0.1 m) + MCl₂ (m) 溶液中の H⁺ の活量係数, γ_{H^+} と pH_m, Δ pH_m と m_{MCl₂} との関係

では M_{ZnCl₂} > 2 とくに 3.5 を境として、急激に減少して、見かけ上、10⁻² という非常に小さい値となる。これは、HCl (0.1 M) を中和してしまう OH⁻ を配位した錯体が存在しているのに、M_{H+} = 0.1 として Y_{H+} を算出したので、Y_{H+} は見かけ上、非常に小さい値となったと考えることができる。図 21 は、HCl (0.1 M) + CdCl₂ の結果であり、この場合の Y_{Cl-} は ZnCl₂(aq) と同様な自己錯化で、ZnCl₂ の場合よりさらに小さくなっている。しかし、Y_{H+} は、一般の濃厚溶液中での挙動である異常に大きい値を示し、ZnCl₂ にみられた異常は認められない。図 22 は HCl (0.1 m) + ZnCl₂, CdCl₂ 溶液中の γ_{H^+} , pH_m および Δ pH_m を ZnCl₂ と CdCl₂ の重量モル濃度との関係として示した。Schwabe⁹⁾ は CdCl₂ についての測定値を示しているのに、興味深い ZnCl₂ についてまったく触れていないのは不思議である。

以上のように、水酸化物としての平衡より、さらに低 pH 側の平衡がヒドロキシン塩化物の生成など、単なる濃厚溶液としての挙動以外の Cl⁻ アニオン特有の溶液論的特性として考えられる。孔食に対するハロゲンイオンの役割、とくに食孔内溶液の低 pH に対するハロゲンイオンの重要な役割をここにみることでできよう。

6. おわりに

水溶液中のイオンの状態はカチオンとアニオンの間の静電的な相互作用により、理想溶液の状態からずれるので、イオンの濃度ではなく活量で議論されるところから、一般に活量係数の重要性が強調され、Debye-Hückel の電解質溶液論などが抛りどころとして注目されている。

しかし、比較的にうすい濃度範囲での活量係数は1より小さいとはいっても大してずれてはいるわけではないので精密な論議でなければ無視してもさしつかえないことが多い。しかし、多くの製造化学のプロセスで用いられる溶液や本稿のテーマとなった食孔内部の溶液などはすべて Debye-Hückel の理論で扱う範囲を越えており、活量係数も1より大きくずれて、一般の論議でも活量係数を無視することはとてもできないことが多い。しかし、現実には無縁の D.H. 理論は教えても、現実に関係をもつ濃厚溶液の性質にはあまり関心をもたれていない。

筆者がこの方面に興味をもったのは、貴金属電極による塩素電極反応の測定を行なうために、pH の調整された飽和食塩水を調製する必要があった。この場合に、たとえば 5 M NaCl (pH 1) の溶液をつくるとして、あらかじめ pH 1 の HCl (aq) をつくり、これに NaCl を所定濃度まで添加する方法で行なったところ、HCl (aq) だけの pH 1 が中性の NaCl を添加しただけなのに、pH 0 近くまで降下したことに驚かされたのが契機である。この現象を理解しようとしてテキストを漁っても明確ではないのに、食塩電解工業の製造現場では、この現象はごくあたりまえの常識であることを知って驚きを深めた。電解質溶液論の体系を理解するために欠くことのできない D.H. 理論とともに、一般にはあまり注意が払われない濃厚溶液の現象論的性質を常識としてもつことが工学関係者にはより有用であると信じている。

本解説は濃厚溶液の現象論の紹介におわっているが、濃厚溶液での腐食現象や孔食現象などを理解するために役だつことを念じている。また、希薄溶液系にくらべ実測結果の不備なこの領域の整備に関心をもっていただけ

れば幸いである。なお、さきに「防食技術」に掲載された筆者の解説^{14,15)}は本稿と一部重複するところもあるが参考になるものと思う。

文 献

- 1) G. N. Lewis & M. Randall: *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1112 (1921).
- 2) P. Debye & E. Hückel: *Physik. Z.*, **24**, 185 (1923).
- 3) 電気化学協会編: “電気化学便覧”, 丸善 (1964).
- 4) H. S. Harned & B. B. Owen: “The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions,” Reinhold Pub. Co. (1958).
- 5) G. N. Lewis & M. Randall (Revised by K. S. Pitzer): “Thermodynamics,” p. 316, McGraw-Hill (1961).
- 6) 高橋正雄: 第20回腐食防食討論会講演要旨集, p. 89, 東京 (1973).
- 7) F. E. Critchfield & J. B. Johnson: *Anal. Chem.*, **31**, 570 (1959).
- 8) K. Schwabe: *Electrochimica Acta*, **12**, 67 (1967).
- 9) 日本学術振興会編: “金属防蝕技術便覧”, p. 201, 日刊工業 (1972).
- 10) 同上, p. 77 (1967).
- 11) A. Suzuki, M. Yamabe & Y. Kitamura: *Corrosion*, **29**, 18 (1973).
- 12) M. Pourbaix: “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions,” Pergamon Press (1966).
- 13) “Stability Constants of Metal-Ion Complexes,” The Chem. Soc. (1964).
- 14) 高橋正雄: 防蝕技術, **21**, 199 (1972).
- 15) 高橋正雄: 防蝕技術, **21**, 247 (1972).