Fe²⁺ の溶存酸素による酸化反応*

日 根 文 男** 保 田 昌 樹***

Oxidation of Fe²⁺ by Dissolved Oxygen in Electrolytic Solutions

by

Fumio HINE and Masaki YASUDA

(Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

It is well-known that the corrosion rate of iron and steel is affected by the Fe³⁺ concentration in acidified solutions. Experimental works on oxidation from Fe²⁺ to Fe³⁺ by the dissolved oxygen in various electrolytes have been carried out. Generally, the process is first order with respect to Fe²⁺, and it depends much on the pH. The reaction rate increased with decreasing pH in HCl, while the rate decreased with decreasing pH in other solutions such as phosphate, sulfate and citrate buffer solutions. The reaction rate was less than 10⁻³min⁻¹ in solutions of pH<4, or the increment of Fe³⁺ was only 10⁻⁵M/min in solutions containing Fe²⁺ of 10⁻²M. The limiting current density for the cathodic process of those Fe³⁺ to Fe²⁺ would be 1.6×10⁻⁵ma/cm², which is very small in comparison with the corrosion rate of Fe in aerated solutions. Therefore, it is concluded that the effect of oxidation of Fe²⁺ by the dissolved oxygen is negligible on corrosion of iron and steel.

(Received Jan. 24, 1974)

1 緒 言

鉄鋼の水溶液腐食において溶存酸素や Fe³⁺ など強い酸化剤の、液本体から金属表面への物質移動が腐食^{1)~4)}反応全体の律速段階であることはすでに明らかである。ここで特に Fe³⁺ については、これが腐食反応によって還元された後に生成する Fe²⁺、および鉄鋼が腐食溶解して生成する Fe²⁺ の含量が、もしも溶存酸素によって液相酸化されて再び Fe³⁺ に戻るような事実が起るならば、腐食反応は経時的に加速されることになる。

Fe²⁺ の溶存酸素による液相酸化反応は、すでにわれわれが古来天然水中の鉄分除去の方法として日常生活の中に応用してきた知恵であり、したがって生活および工業用水の分野において国内外で数多い研究結果がすでに発表されている^{5)~9)}。ただこれらの研究目的が用水処理にあるため、中性領域での成果が多い。

鉄鋼の水溶液腐食速度は、中性ないし弱酸性 (pH>5) 領域において金属表面が、一部 Fe(II) を含む Fe(III) の水和酸化物層に蔽われるためにきわめて減速^{10,12)}される。もちろん、pH>5 においても溶存酸素/水

系の酸化還元電位は Fe/Fe²⁺ 系はいうまでもなく、Fe²⁺/Fe³⁺ 系の電位よりも貴であり、また Fe²⁺/Fe³⁺ の酸化還元電位もまた Fe/Fe²⁺ 系に比べて貴であるため、熱力学的には十分に腐食が起りうる。

ただ上記のように Fe²⁺ の酸素酸化反応が水処理技術として用いられるのは Fe(OH)₃ を主とする Fe(III) 水和酸化物の溶解度がきわめて小さく、したがって中性領域における Fe(III) はほとんどイオンとして溶存しないことになる (Fe(OH)₃ の溶解度積、新しい沈澱の場合 20℃で 10^{-35.5})¹⁰⁾。

酸性溶液中での Fe³⁺ の鉄腐食反応に対する効果は著しい⁴⁾。したがって Fe²⁺→Fe³⁺ の酸素酸化反応の成否が重要な意義をもつ。硫酸、磷酸、過塩素酸、塩酸などの酸性溶液中での Fe²⁺ の酸素酸化反応を扱った報文も多い^{11)~15)}。中性溶液中での結果を含め、これらの研究によれば、総括反応

または

の反応速度は

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k[\text{Fe(II)}] \cdot p_{\text{O}_2} \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad (3)$$

* 原稿受理 昭和49年 1月24日

** 正 会 員 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所町

*** 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所町

となる。ここに

[Fe(II)] : Fe²⁺ 濃度

t : 時間

k : 反応速度係数

p_{O_2} : 溶存酸素と平衡する気相酸素分圧

[OH⁻] : OH⁻ 濃度

この速度式によれば、Fe²⁺ 酸素酸化反応はアルカリ性溶液中において速く、酸性溶液中において遅いことがわかる。これは上述の鉄腐食反応とは逆であり、したがって腐食を心配する立場からは好ましい事柄である。

これらの報文の幾つかは、Fe²⁺ 酸化反応 に対する陽イオンまたは陰イオンの影響について実験している。これはおそらく中間生成物および最終生成物が錯イオンまたは水和イオン生成に際し、これらが特定の役割を果たすための相違とみられる。このことはまた溶液種の差異による Fe²⁺ 酸素酸化反応速度の差、したがって鉄腐食反応への直接の影響が予期される。ただこれらの報文はそれぞれ異なった実験条件下で考察されているため、相互の比較対照やデータをわれわれの腐食系に利用することは様々の点で不便である。したがって、ここでは種々の溶液系につき、同一条件下で実験し、比較検討を容易にすることに努めた。

2 実験方法

実験装置 外径 10 cm, 高さ 20 cm の円筒形ガラス容器を反応槽とした。上部はゴム栓で封した。酸素、空気、または酸素窒素混合ガスは KOH 溶液を通して CO₂ を除いた後、充分水洗し、流量計を経て反応槽に送った。排気ガスはゴム栓上部から一度蒸溜水槽に導いた後、大気に排出させ、排気口からの空気の逆混入を防いだ。反応は、温度、pH、および液かく拌程度（溶存酸素拡散速度）に大きな影響を受けるため次の方法を採用した。反応槽をマグネティックスターラ上に乗せ、同一のガラスまたはテフロン被覆回転子を液中に沈めて実験時間中一定速度で回転させた。ガラス製の投込ヒータ（300~500 W ニクロム線）を自作し、スライダックで電圧を制御した。実験はすべて 25℃ で進めたが、上記の方法によって実験期間中ほとんど温度変化はなかった（ $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ）。また 1 管 2 極式 pH 電極を挿入し、実験期間中連続的に pH を測定した。反応(1)および(2)から明らかなように、反応は pH の影響を直接受けるとともに、反応の進行につれて pH の変化が予想される。しかしながら、ここでは全反応量に比べて溶液量を充分多くし、また後述するように、各種の緩衝溶液を用いたため、実験中の pH 変化は無視しうほど小さかった。ガス流量も一つの因子と考えられるが、ここでは反応速度に比べて充分大きな値としたので、多少の流量変化は影響なかった。ただし

実験中は念のため一定（1.4 l/min）に保った。

溶液 モール塩 Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O（特級）の 1 g/l 溶液を作り、これを適宜希釈して試料とした。通常は $1.79 \times 10^{-4}\text{M}$ または $1 \times 10^{-2}\text{M}$ を供試した。原液はロダン酸カリによる比色または KMnO₄ による滴定で定量したが、反応操作中のサンプリングおよび分析は下記のとおり行なった。

サンプリングは毎回 5 cc ずつ行なった。これによる反応速度への影響は無視しうほど小さいものと考えられる。

Fe²⁺ 初濃度 $1.79 \times 10^{-4}\text{M}$ （モール塩として 10 ppm）の希薄溶液については Fe³⁺ をロダン酸カリで比色定量した。すなわち、5.0 cc サンプリングし、1:5 H₂SO₄ 5.0 cc を加えて事後の酸化を止める。これに、1:2 HCl 5.0 cc, 25 w/o KCNS 2.0 cc, 蒸溜水 25.0 cc を加えて 480 mμ の波長で分光光度計で比色する。KCNS 添加後の操作は、退色が速いために、数分以内に終える必要がある。

Fe²⁺ 初濃度 $1 \times 10^{-2}\text{M}$ のように比較的濃厚な溶液や、磷酸塩緩衝溶液のように比色定量の困難な場合は KMnO₄ で Fe²⁺ を滴定した。すなわち、エルレンマイヤーフラスコに 1:4 H₂SO₄ 5.0 cc, 蒸溜水 20.0 cc をとり、試料 5.0 cc を加えて、N/50 または N/100 KMnO₄ で滴定する。終点付近では時間とともに退色することがあるので着色の 2 分以上続いた点を終点とした。また Cl⁻ を含む溶液ではこの方法が使えないため、Ce⁴⁺ による滴定を行なった。

供試溶液 支持電解質として適宜 Na₂SO₄, KCl, NH₄Cl, CH₃COONa などを用いた（いずれも特級）。また緩衝溶液系としてはアンモニア、硼酸、フタル酸、酢酸、クエン酸など、強酸としては硫酸、磷酸および塩酸を用いた。

3 結果・考察

反応(1)または(2)において、反応速度は [Fe(II)] の関数となるであろう。いま Fe(II) に関する反応次数を α とすれば、

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k[\text{Fe(II)}]^\alpha \cdot (p_{O_2})^\beta \cdot [\text{OH}^-]^r \quad (4)$$

ここに β および r はそれぞれ酸素および OH⁻ に関する反応次数、ここで p_{O_2} および [OH⁻] を一定とし、かつ $\alpha=1$ と仮定すれば

$$\log_{10} \frac{[\text{Fe(II)}]}{[\text{Fe(II)}]_{t=0}} = -\left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (5)$$

ここに [Fe(II)] _{$t=0$} Fe(II) 初濃度

$$k_1 = k(p_{O_2})^\beta [\text{OH}^-]^r \quad (6)$$

0.5M Na₂SO₄ を支持電解質とし、Fe²⁺ 初濃度 $1.79 \times 10^{-4}\text{M}$ を含む溶液に、適宜、クエン酸ナトリウム、HCl および NaOH を加えて pH を調整し（以下、

Fig. 1. Concentration vs. time curves in sodium citrate buffer solutions at 25°C. $p_{O_2}=0.2$ atm.

クエン酸塩系緩衝液という), 経時的に $[Fe(II)]$ を定量して得た結果を Fig. 1 に示す. $\log_{10}[Fe(II)]/[Fe(II)]_{t=0}$ は t に対して完全に直線的であり, したがって, $\alpha=1$ および(5)式を満足する. 直線のこう配, したがって, (5)式の係数 k_1 は pH に依存する. (6)式の両辺の対数を採れば

$$\log_{10} k_1 = \text{const.} + \gamma(\text{pH}) \quad (7)$$

Fig. 1 のデータをもとに $\log_{10} k_1$ vs. pH をとれば Fig. 2 のように直線となるが, そのこう配は $\gamma \approx 1.5$ す

Fig. 2. k_1 vs. pH curve calculated from the data in Fig. 1. (also see Fig. 6)

なわち, 総括反応の OH^- に関する反応次数は 1.5 である. このことは複雑な素反応が含まれていることを示唆する.

発表された多くの論文によれば, 溶存酸素に関する反応次数, したがって, (4)または(6)式の β は 1 である. したがってわれわれはこれについては従来の考えで一応満足なものと考えて詳細な実験は行なわなかった. 空気, 酸素, および酸素・窒素混合ガスによる補足的な実験結果も $\beta \approx 1$ を与えた.

以上の結果から, クエン酸塩系緩衝液においては, pH=2~5 において, 反応速度式は次のように与えられる. (k については Table I 参照)

$$-\frac{d[Fe(II)]}{dt} = k[Fe(II)] \cdot p_{O_2} \cdot [OH^-]^{1.5} \quad (8)$$

$$k = 5.6 \times 10^{13} \text{ l}^{1.5}/\text{mole}^{1.5} \cdot \text{atm} \cdot \text{min} \quad (9)$$

at 25°C

Table I. Oxidation of Fe^{2+} in 0.5M Na_2SO_4 with sodium citrate buffer at 25°C. Initial concentration of $Fe^{2+}=1.79 \times 10^{-4}M$, except Exp. No. 12 ($2.7 \times 10^{-5}M$).

Exp. No.	pH	k_1 (1/min)	$-\log_{10} k_1$	k ($l^{1.5}/\text{mole}^{1.5} \cdot \text{atm} \cdot \text{min}$)
9	4.63	9.26×10^{-2}	1.033	5.29×10^{13}
10	4.54	8.87	1.052	6.77
11	4.38	4.90	1.310	6.59
12	4.36	4.43	1.354	6.40
14	3.88	1.05	1.979	8.02
16	3.61	2.97×10^{-3}	2.527	5.80
17	3.35	1.63	2.788	7.79
18	3.15	5.87×10^{-4}	3.231	5.60
19	2.96	3.36	3.474	5.88
20	2.82	1.57	3.804	3.77
21	2.37	3.96×10^{-5}	4.402	1.76
22	2.60	8.65	4.062	4.14
23	2.27	3.26	4.487	1.96
24	2.21	3.00	4.523	6.71
25	1.98	1.54	4.813	8.23
(Average)				$5.6_8 \times 10^{13}$

Table II. Oxidation of Fe^{2+} in 0.5M Na_2SO_4 with buffers at 25°C. Initial concentration of Fe^{2+} $1.79 \times 10^{-4}M$ (Mark A) $2.7 \times 10^{-5}M$ (Mark B)

pH	k_1 (1/min)	$-\log_{10} k_1$
Potassium phthalate/NaOH (A)		
5.3	2.9×10^{-5}	4.537
5.9	3.5	4.456
Sodium acetate/acetic acid (A)		
5.2	1.7×10^{-5}	4.777
5.9	2.3	4.638
NH_4Cl/NH_4OH (B)		
8.7	4.35×10^{-1}	0.362
$H_3BO_3/KCl/NaOH$ (B)		
8.0	7.6×10^{-2}	1.119
8.3	4.6×10^{-1}	0.337

同様な実験を

フタル酸カリ/NaOH (pH=5.3, 5.9)

酢酸ナトリウム/酢酸 (pH=5.2, 5.9)

NH₄Cl/NH₄OH (pH=8.7)

H₃BO₃/KCl/NaOH (pH=8.0, 8.3)

について実施した (Table II). この中、上二件は pH が比較的高いにもかかわらず、 k_1 はきわめて小さく、遅い反応であることがわかる。また下二件は pH が非常に高いにもかかわらず、後述するようにおそらく Cl⁻ を含む錯イオン生成によって目立った Fe(III) 沈殿生成を認めず、 k_1 は充分大きい値となった。

Fig. 3 は Na₂SO₄ を支持電解質とし、H₂SO₄ によって pH を調整した溶液のデータを示す。pH も低いが、クエン酸塩系に比べてきわめて遅い反応であることがわかるが、さらに図 A から明らかなように、

Fig. 3. Concentration vs. time curves in 0.5M Na₂SO₄ at 25°C. $p_{O_2}=0.2$ atm.

$\log_{10}[\text{Fe(II)}]$ vs. t が直線とならず、したがって Fe(II) に関して 1 次ではない。試みに 2 次反応、 $\alpha=2$ と考えて (4) 式を積分すれば、

$$\frac{1}{[\text{Fe(II)}]} - \frac{1}{[\text{Fe(II)}]_{t=0}} = k_2 t \quad (10)$$

ここに k_2 は 2 次反応速度係数、図 B は硫酸酸性硫酸塩溶液中での Fe(II) 酸化反応がほぼ Fe²⁺ に関して 2 次であることを示す。これは George の結論と一致する。¹²⁾

ここで重要なことは、Na₂SO₄/H₂SO₄ 混合溶液に KCl を添加すれば、pH=0.3 とかなり低いにもかかわらず、反応速度が増大する (図参照)。上述の Table II においても下位二件の NH₄Cl または KCl の入った溶液中の反応速度は充分大きかった。このことは Cl⁻ が Fe²⁺ の酸素酸化反応に大きな役割を果たしていることを示唆するものである。

Fig. 4 は HCl/KCl 混合溶液中での Fe²⁺ 酸化反応の経時変化を示す。図より明らかなように、HCl 濃度

Fig. 4. Concentration vs. time curves in HCl at 25°C. $\text{Fe(II)}_{t=0}=10$ ppm, $p_{O_2}=0.2$ atm.

とともに反応速度は著しく増大する。これは上述の他の系と H⁺ 濃度依存性が全く逆である。また HCl 濃度減少に伴い、 $\log_{10}[\text{Fe(II)}]$ vs. t 線図は直線から曲線となり、Fe(II) に関する反応次数が変わる。HCl < 1.6 N の領域では反応は短時間の中に停止する。Posner は HCl 系について実験し、次の反応速度式を得た。¹⁶⁾

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k[\text{Fe(II)}] \cdot p_{O_2} \cdot \{[\text{HCl}] - 5.5\} \quad (11)$$

ここに $[\text{HCl}]$ HCl 規定濃度

$$k = 5.4 \text{ l/mole} \cdot \text{atm} \cdot \text{min at } 18^\circ\text{C}$$

(11) 式は HCl 濃度とともに酸化反応速度が増大することを示す。これについてかれは associated HCl の影響だと述べている。この associated HCl の内容は詳かでないが、これが Cl⁻ 錯体と解釈しても差支えなからう。Fe(III) は濃塩酸中において FeCl_4^- 、やや薄い HCl 溶液中において $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ などを生成し、また Fe(II) も $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ などを生成するであろう。^{17)~20)} このような錯イオンの生成は反応経路および反応速度を変えうるものである。注目している環境での錯イオン生成および酸化反応機構の詳細については検討していないが、一つの興味ある実験事実を Fig. 5 に示す。すなわち、充分窒素で脱気した種々の塩酸溶液中で、Fe²⁺/Fe³⁺ 酸化還元系の平衡電位を測定した。 $[\text{Fe(II)}]$ 、 $[\text{Fe(III)}]$ は共に 0.02M とした。もし

Fig. 5. Redox potential of Fe²⁺/Fe³⁺ system in HCl. $[\text{Fe(II)}]=[\text{Fe(III)}]=0.02\text{M}$

で、平衡電位は HCl 濃度に無関係となるはずであるが、事実は図のように、明らかに HCl 濃度に依存する。

磷酸塩系緩衝液中での Fe^{2+} 酸化反応は Davidson らによって詳しく調べられており、われわれの追試結果も全く一致する。かれらによれば、この系での反応速度式は次のとおりである。

$$\left. \begin{aligned} -\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} &= k[\text{Fe(II)}] \cdot p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2 \\ k &= 1.08 \times 10^{-3} / \text{atm} \cdot \text{mole}^2 \cdot \text{sec} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

以上の実験において得られた Fe(II) に関する一次反応速度係数 ((5), (6) 式の k_1) を pH の関数として点描すれば Fig. 6 のようになる。縦軸は $\log_{10} k_1$ 、横軸は pH である。クエン酸塩系緩衝液を用いれば比較的広範囲の pH について実験が可能で、その結果、興味のある事実がわかった。すなわち、既述のとおり、pH 2~4.5 の範囲において、 OH^- に関する反応次数は 1.5 であるのに対し、 $\text{pH} > 4.5$ では $r \approx 0.3$ となり、反応機構の変化することがわかる。磷酸塩系緩衝液は比較的低い pH 領域においてなお k_1 は大きい値となる。逆にフタル酸塩、アンモニウム塩、および硫酸塩系ではきわめて小さな k_1 となる。ただし、硫酸塩系では既述のとおり Fe(II) に関して 2 次となるが、他の系と比較するために、仮に 1 次反応と見なして求めた k_1 を点描してある。

塩化物/塩酸系については既述のとおり、他の系と異なって pH の低下に従い k_1 が増大する。

Fig. 6. k_1 vs. pH curves in various solutions at 25°C , $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$.

いま $k_1 = 10^{-3} (1/\text{min})$ 、溶液中の $[\text{Fe(II)}] = 10^{-2} \text{ M}$ とすれば、(4) 式より Fe(II) の減少量、したがって Fe(III) の増加量は大略 10^{-5} M/min となる。 Fe(III) の金属表面への物質移動が拡散律速で、すでに限界拡散速度に達しており、かつ物質移動係数 (D/d , ここに D および d はそれぞれ拡散係数および拡散層厚さ) が 10^{-3} cm/sec と仮定すれば、 $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ の陰極還元反応速度 (限界拡散電流密度) は $1.6 \times 10^{-5} \text{ ma/cm}^2$ 、あるいは腐食速度は約 $10^{-5} \text{ mg/cm}^2/\text{hr}$ となる。 k_1 , $[\text{Fe(II)}]$, D/d などはいかなり大幅に変動しうるもので、その結果として仮に腐食速度が 3 桁変わったとしても $10^{-2} \text{ mg/cm}^2/\text{hr}$ で決して大きな値ではない。したがって、 Fe(II) の溶存酸素による酸化反応は場合により鉄腐食反応に影響するかも知れないが、それは充分無視しうる程度と考えられる。

Fe(II) の酸素酸化反応速度は種々の陽イオンおよび陰イオンの影響を受ける。 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , H_2PO_4^- , silica などが重要であり、すでによく調べられている。^{8)9)13)~15)} 反応槽壁も触媒となりうるかについては、表面積の多いガラスウールを使用して調べた実験により否定された。¹⁵⁾ しかしながら木炭は触媒活性がある。¹⁶⁾ 電導体の場合、その表面で電荷移動反応

の起こる可能性がある。それなら、金属表面自体がこの反応に関与し、したがって $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)} + e$ を促進する可能性がある。簡単な実験によってこれを確かめたところ、白金のように貴金属表面ではこれら両反応は充分起こりうるが、鉄試料の混成電位は充分卑であり、したがって反応(14)は当然起こるが、その相手反応は

であり、 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 酸化還元系の平衡電位より卑なため、 Fe(II) 酸化反応に関与しないことがわかった。

この実験は幸英昭が卒業論文として行なったものである。また当時の松井富士夫助手が協力した。

参 考 文 献

- 1) 日根文男, 保田昌樹, 馬場清治, 山川宏二, 中川 保, 電化, **38**, 893 (1970).
- 2) 日根文男, 防蝕技術, **19**, 513 (1970).
- 3) 日根文男, 保田昌樹, 松井富士夫, 材料, **21**, 130 (1972).
- 4) 日根文男, 保田昌樹, 松井富士夫, 材料, **22**, 956 (1973).
- 5) 大藏 武, 後藤克己, 工化, **58**, 239 (1955).
- 6) 斉藤俊英, 小篠善雄, 近藤五郎, *ibid.*, **66**, 1641 (1963).
- 7) 永山政一, 後藤克己, 四ッ柳隆夫, 武谷宏二, 工業用水,

- No.120, 62 (1968).
- 8) Stumm, W., and G.F. Lee, Ind. Eng. Chem., **53**, 143 (1961).
- 9) Schenk, J. E., and W. J. Weber, Jr., J. AWWA, 199 (Feb. 1968).
- 10) 化学便覧 (新版), p.640 (1958) 丸善
- 11) Karaoglanoff, Z., Z. Elektrochem., **13**, 5 (1906).
- 12) George, P., J. Chem. Soc., 4349 (1954).
- 13) Cher, M., and N. Davidson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 793 (1955).
- 14) Huffman, R. E., and N. Davidson, *ibid.*, **78**, 4836 (1956).
- 15) King, J., and N. Davidson, *ibid.*, **80**, 1542 (1958).
- 16) Posner, A.M., Trans. Farad. Soc., **49**, 382 (1953).
- 17) Jones, M.M., Elementary Coordination Chemistry, p.95, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1964).
- 18) Trotman-Dickenson, A. F., *et. al.*, Comprehensive Inorganic Chemistry, p.1040 (1973) Pergamon Press, Oxford
- 19) Bray, W. C., and A. V. Hershey, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1889 (1934).
- 20) Rabinowitch, E., and W.H. Stockmayer, *ibid.*, **64**, 335 (1942).