濃厚塩水溶液の化学—主として硫酸および塩酸の活量測定

真 嶋 宏* 栗 倉 泰 弘**

1. 緒 言

電解質水溶液の平均活量係数の測定は1930年代に Harned らを中心に活発に行なわれ、その後も多くの研究者による測定結果の報告あるいは計算による推定法についての提案がなされており、各種のデータ book が出版されている外⁽¹⁾⁻⁽³⁾、1979年に CRC Press 社から出版された Pytkowicz 編の“Activity Coefficient in Electrolyte Solutions, vol. I, II”, には電解質水溶液の活量に関する現時点での研究の紹介がなされている⁽⁴⁾。しかし、従来の報告の多くは単一電解質水溶液に関するものであり、混合電解質水溶液の活量データの利用できるものは比較的少ないうえ、濃度領域についても低濃度のものが多い。従って、混合電解質水溶液のしかも濃厚水溶液の活量データの蓄積が要求されている。

一方、強電解質水溶液における反応を活量概念を用いて理解しようとする場合、電解質の平均活量係数よりはむしろ単独イオンの活量値が重要な意味をもつことは十分考えられる。これに関しては、従来からもその重要性は認識されながら厳密な意味からは測定が不可能とされた。単独イオンの活量測定的重要性を Bates⁽⁵⁾が指摘しており、時を同じくして高橋らの希薄塩酸-塩化物水溶液中の H^+ イオンおよび Cl^- イオンの活量値の測定結果の報告もある⁽⁶⁾が、濃厚溶液をとり扱う場合には当然仮定因子も多くならざるを得ず、測定結果の信頼性にも疑問がない訳ではない。

しかし、そのような点に躊躇して研究が行なわれなければ発展があり得ないとの観点から、また我々が日常の研究において極めて簡易に水溶液の pH を測定している

事実を踏えて、著者らの研究室ではここ数年来、第1近似的な意味で単独イオンの活量値の測定も含め、塩酸-塩化物系ならびに硫酸-硫酸塩系混合水溶液の水の活量ならびに電解質の活量測定を行なっている。このようにして測定した活量値が我々の専門分野である種々の湿式製錬反応を理解するうえで極めて有用であることを経験している⁽⁷⁾。本報文は著者らの研究室で行なってきた活量測定の研究を中心に濃厚混合電解質水溶液の活量について論じたものである。

2. 混合電解質水溶液の水の活量

混合電解質水溶液の水の活量測定には含まれる溶質が揮発性であるか否かで異なった種々の方法が用いられる。著者らの研究室では不揮発性の溶質を含む硫酸-硫酸塩水溶液の水の活量測定には等圧法を用い⁽⁸⁾、また揮発性のそれを含む塩酸-塩化物水溶液の水の活量測定には輸送法を適用した⁽⁹⁾。

塩酸-塩化物水溶液の水の活量に関しては、いわゆる Zdanovskii 則⁽¹⁰⁾ならびに修正 Zdanovskii 則⁽¹¹⁾が提唱されている。前者は混合水溶液の塩酸および塩化物の質量モル濃度をそれぞれ $m(1)$ および $m(2)$ 、また混合水溶液と同じ水の活量をもつ塩酸単味ならびに塩化物単味水溶液の質量モル濃度をそれぞれ $M(1)$ および $M(2)$ で表わせば、それらの間に式(1)の関係が成り立つというものである。

$$\frac{m(1)}{M(1)} + \frac{m(2)}{m(2)} = 1 \quad (1)$$

すなわちこの関係は、図式的には縦軸に $M(1)$ 、横軸に $M(2)$ をとり、それらを結ぶ直線が水の等活量線を示すことを意味するものである。実際、測定によって得られた $a(w)$ 値を水の等活量線として示すと Zdanovskii 則でよく説明される場合があるが、上に凸あるいは下に凸の変化を示す場合もあり、特にこの傾向は希薄水溶液すなわち $a(w)$ 値の大きい領域で顕著である。

* 京都大学教授；工学部冶金学科

** 京都大学助手；工学部冶金学科

Chemistry of Concentrated Electrolyte Solutions—Determination of Activities of Sulfuric and Hydrochloric Acids in Mixed Solutions; Hiroshi Majima, Yasuhiro Awakura (Faculty of Eng., Kyoto Univ., Kyoto)

Keywords: activity, hydrochloric acid, sulfuric acid, concentrated electrolyte solution, single ion activity, solution thermodynamics, estimation of activity

1984年5月30日受理

このような Zdanovskii 則からのずれを定量化するため Chen ら⁽¹¹⁾は式(2)で与えられる修正 Zdanovskii 則を提唱した。

$$\frac{m(1)}{M(1)} + \frac{m(2)}{M(2)} + b \frac{m(1)m(2)}{m} = 1 \quad (2)$$

ただし、 $m = m(1) + m(2)$ であり b は Zdanovskii 則からのずれを表わすパラメーターである。Chen らは b 値の正負および大小により塩化物混合水溶液を3つのグループに分類しうることを示している。Zdanovskii 則および修正 Zdanovskii 則は元来塩化物混合水溶液に対して経験的に認められた関係であるが、著者らは硫酸-硫酸塩混合水溶液でも同様な関係が成立することを示した⁽¹²⁾。

図1は数種の硫酸-硫酸塩水溶液の水の等活量線を示したものである。図中の点線は、それぞれの系における Zdanovskii 則による等活量線を示す。このように硫酸-硫酸塩水溶液では水の等活量線が Zdanovskii 則を示す直線から上方へずれる場合(Na_2SO_4 , MgSO_4 など)と逆に下方への背違を示すもの(ZnSO_4 , CuSO_4 など)があることが分かる。また、アルカリ金属の硫酸塩では等活量線の勾配は約1であるのに対して、2価金属のそれでは勾配が約2であることも留意すべきである。補正係数 b 値は図2に示すように水の活量値の大きい領域、言換えると希薄水溶液中で大きく濃厚水溶液では Zdanovskii 則とよい一致を示すことが分かる。

しかし Zdanovskii 則はあくまで混合水溶液の水の活量とそれと同じ水の活量をもつ溶質単味の2元系溶液のそれとの関係を示す法則であり、直接混合水溶液の組成とその水の活量との関係を示すものではない。

図1 各種硫酸-硫酸塩混合水溶液の水の等活量線。

図2 各種硫酸-硫酸塩混合水溶液における補正係数 b 値の水の活量依存性。

一方、Robinson と Bower は塩化物系混合水溶液の水の活量と混合水溶液と同じイオン強度を持つ溶質単味の水溶液の濃度および水の活量値との間に溶液のイオン強度が4~5以下では式(3)で示される関係が成り立つことを経験的に明らかにした⁽¹³⁾。

$$1 - a(w) = \{1 - a(w, 1)\} \frac{m(1)}{m(1, I)} + \{1 - a(w, 2)\} \frac{m(2)}{m(2, I)} \quad (3)$$

ここで $a(w)$ および m はそれぞれ混合水溶液の水の活量および溶質成分の質量モル濃度を、添字 1, 2 はそれぞれ溶質成分 1 と 2 を、また添字 I は混合水溶液とイオン強度が等しい溶質単味の水溶液を意味する。Robinson らはアルカリおよびアルカリ土類金属の塩化物の混合水溶液の水の活量を蒸気圧降下の測定から決定し混合水溶液の組成と塩化物単味の水溶液の濃度ならびに水の活量との相関を検討し、式(3)の関係を見いだした。

著者らの研究室では硫酸-硫酸塩混合水溶液についても Robinson-Bower 則が成り立つことを明らかにした⁽¹²⁾。すなわち単にアルカリおよびアルカリ土類金属のみならず、さらには亜鉛、銅およびニッケルなどの硫酸塩を含む硫酸水溶液の水の活量と単味水溶液のそれらとの間に Robinson-Bower 則の成立が認められた。著者らはさらにアルカリおよびアルカリ土類金属以外の金属塩化物である塩化第二鉄(FeCl_3)を含む塩酸水溶液へのこの法則の適用性についても検討した⁽¹⁴⁾。たとえばアルカリ金属イオンは塩素イオンとクロロ錯体を形成しないため混合水溶液のイオン強度の計算には分析濃度をそのまま用いることが出来、それらの水溶液系については $a(w)$ の計算値と測定値との一致は満足すべきものである。塩酸-塩化第二鉄水溶液について同様な取り扱いをすると図3の(a)に示すように実測値と Robinson-Bower 則による計算値は FeCl_3 の低濃度領域では比較的良好な一致を示すのに対し、高濃度領域では大きくこと

図3 塩酸-塩化第二鉄混合水溶液の水の活量の実測値とRobinson-Bower則による計算値の比較。

なる。 FeCl_3 は塩酸水溶液中でクロロ錯体を形成するだけでなく、単味水溶液中でも若干クロロ錯体として存在する。そこで錯形成を考慮して計算した各イオン種濃度を用いて混合水溶液のイオン強度を求め、それと同じイオン強度を示す濃度の溶質単味水溶液の水の活量値を用いて、 $a(w)$ 値を計算し、 FeCl_3 濃度に対して描いたのが図3の(b)の破線である。図より明らかなように $a(w)$ の実測値は FeCl_3 添加の全濃度域でRobinson-Bower則による計算値とよい一致を示す。 HCl-FeCl_3 系水溶液の場合について言えば実測値と計算値の差は3%以下であった。

このことは一般にアルカリ金属やアルカリ土類金属のように錯形成能の低い金属の場合は組成濃度から単純に混合水溶液のイオン強度を計算し、それと同じイオン強度をもつ溶質単味水溶液の濃度と水の活量の文献値から、混合水溶液の信頼性のある $a(w)$ 値が計算できるのに対し、錯形成反応の無視し得ない金属塩では、錯形成を考慮した上でイオン強度を計算し、それにもとづいてRobinson-Bower則を適用する必要がある。従って、金属塩類の種類に応じて錯形成反応を考慮し水の活量の報告値が比較よく揃っている溶質単味水溶液のデータを利用すれば、Robinson-Bower則は混合電解質水溶液の $a(w)$ を計算によって求めるのに極めて有用な経験則である。

3. 塩酸-塩化物混合水溶液の溶質の活量

塩酸-塩化物系水溶液の塩酸活量は、一般に式(4)の電池式で表わされるHarned電池を用いて測定できる。

この電池の起電力 E_{MF} は次の様になる。

$$E_{\text{MF}}(\text{HCl}) = E^\circ(\text{AgCl/Ag}) - 0.05916 \log a(\text{HCl}) \quad (5)$$

式中の $a(\text{HCl})$ は $a(\text{H}^+)$ と $a(\text{Cl}^-)$ の積として定義されるものであり、 $E^\circ(\text{AgCl/Ag})$ はAgCl-Ag電極の標準単極電位で298 Kにおいて0.2224 V⁽¹⁵⁾と報告されている。Harned電池のAgCl-Ag電極はその調製が面倒なだけでなく濃厚塩化物水溶液では電極のAgClが溶解し、電極が劣化するためにはや正常な起電力測定に適さない。もちろんこの問題は測定しようとする液に予めAgCl粉末を添加する⁽¹⁶⁾かあるいは $\text{AgCl}_n^{-(n-1)}$ 形成に必要な量に相当する Ag^+ イオンを AgNO_3 水溶液として添加することにより解決できる⁽¹⁷⁾が、いずれにしても簡単ではない。近年、塩素イオン選択性電極が市販されているが、これをAgCl-Ag電極のかわりに用いると濃厚塩酸-塩化物水溶液の塩酸活量の測定にも、十分な信頼性のある起電力値を与える⁽¹⁸⁾。劣化の程度もAgCl-Ag電極に比べて優れたものである。もちろんこの電極も繰返し使用により劣化するが、電極表面をエメリーペーパーで軽く研磨するだけで再度、信頼性のある起電力値が得られる。また、この電極は ZnCl_2 や CdCl_2 を含む塩酸水溶液のように溶液中に Zn(II) や Cd(II) のクロロ錯体が生成する場合でも、それに伴う塩素イオン濃度の補正を行なうと、よいNernst応答を示すことが確認されており⁽¹⁹⁾、極めて有用な電極である。しかし、塩酸水溶液中にたとえば FeCl_3 のように溶液中で+2および+3の電荷数を取りうるような金属塩化物が含まれる場合には Fe(III)/Fe(II) 系の酸化還元電位が電極電位に重なり、測定した電池起電力値はもはや塩酸活量の決定に適したものではない。

一方、塩化物として CuCl_2 や CoCl_2 のような一般金属の塩化物を含む塩酸水溶液の塩酸活量の測定にはHarned電池のPt-Pt黒電極を H^+ イオン感応電極として用い得ない。このような溶液にはPt-Pt黒電極のかわりにpH測定用として汎用されている市販のガラス電極を用いることが出来る⁽²⁰⁾。ガラス電極を強い酸性水溶液中で用いる場合には電極表面構造の変化に起因する不斉電位の影響を測定した起電力値から取り去らなければならない。著者らはCovingtonおよびPrue⁽²¹⁾によって提案された方法で、不斉電位の影響を取り去って HCl-ZnCl_2 , HCl-CdCl_2 および HCl-NiCl_2 系の $a(\text{HCl})$ の測定を行なった。ガラス電極は白金-白金黒電極に比べてその使用法も簡易なものであり、しかも測定精度は

十分高いものである。ただし、塩酸濃度がたとえば $5.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ † のように大き過ぎると、ガラス電極自体の溶解にともなう組成変化の影響を受け、もはや再現性のある起電力値が得られなくなる。

ガラス電極および塩素イオン選択性電極を用いる $a(\text{HCl})$ の起電力測定法の電池式は次のように表わされる。

ガラス電極 | HCl 標準液 | Cl^- ISE (1) (S)

ガラス電極 | 試験液 | Cl^- ISE (2) (T)

Covington らの方法では $a(\text{HCl})$ 既知の標準液と試験液を用いて同一のガラス電極を上記の 2 つの電池間で移しかえ、それぞれの起電力測定を行なう。この際ガラス電極の移し変えを速に行うなら、移行前後のガラス電極の表面構造の状態、したがって不斉電位は同じであると仮定するもので、このような方法に従うと両電池の起電力差は次式で示される。

$$\Delta E_{\text{MF}} = \{E^\circ(\text{Cl}^-, 1) - E^\circ(\text{Cl}^-, 2)\} + (RT/F) \ln \{a(\text{HCl}, \text{T}) / a(\text{HCl}, \text{S})\} \quad (6)$$

従って、標準溶液および試験溶液中に浸漬している 2 本の Cl^- ISE の個性差を別に測定すれば、 ΔE_{MF} を測定することにより試験液の塩酸活量が決定できる。

以上述べたように、Harned 電池あるいはガラス電極と Cl^- ISE から成る電池を用いて、著者らの研究室では塩酸単味水溶液や各種の塩酸 - 塩化物混合水溶液の塩酸活量を測定した⁽¹⁹⁾⁽²²⁾⁽²³⁾。測定結果の一例を図 4 に示

図 4 各種塩酸 - 塩化物混合水溶液の塩酸活量に及ぼす添加塩化物の影響。

† $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} = 1 \text{ mol/L}$

す。図より明らかなようにアルカリ金属の塩化物を含む塩酸水溶液の $a(\text{HCl})$ 値はアルカリ土類金属の塩化物を含む場合に比べて小さいが、それぞれのグループでは金属のイオン半径の順序に $a(\text{HCl})$ が変化している。また、一般金属でも塩素イオンとクロロ錯体を形成しない NiCl_2 は Ni^{2+} とイオン半径の類似する MgCl_2 と同様の变化をする。しかしながら、クロロ錯体を形成する ZnCl_2 や CdCl_2 を含む塩酸水溶液の $a(\text{HCl})$ 値は大きく低下し、その程度は金属イオンと塩素イオンのクロロ錯体生成定数の大きさに依存する。また塩酸濃度 $50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ の場合についてみると、 $\text{HCl}-\text{NiCl}_2$ および $\text{HCl}-\text{CdCl}_2$ 混合水溶液では $a(\text{HCl})$ は塩酸濃度 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の場合と同様な傾向を示すのに対し、 $\text{HCl}-\text{ZnCl}_2$ 系では極めて特異な変化を示す。 $\text{Zn}(\text{II})$ はクロロ錯体の外にヒドロクソ・クロロ錯体を形成することが知られており、 H^+ イオン濃度の低い $50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ では後者の錯体形成が支配的となるため、図に示したような $a(\text{HCl})$ 値をとったと考えられる。これと同様な結果は高橋⁽⁶⁾によっても報告されている。また、この ZnCl_2 の場合に生ずる $a(\text{HCl})$ の特異な変化は主として $a(\text{H}^+)$ の変化によるものであることも分かっている。

次に塩酸 - 塩化物混合水溶液の H^+ イオンおよび Cl^- イオンの活量も近似値ではあるが、前述の各電池の水素イオン感応電極あるいは Cl^- イオン感応電極の電位を液絡を介して参照電極に対して測定することにより決定しうる。このように電池内部にイオンの輸送を伴う液絡部を持つため、測定した起電力にはイオンの輸送に起因する液間起電力 $V(\text{JP})$ が含まれるが、このことが起電力測定法による単独イオンの活量決定法の根底に存在する困難さであり、過去に Harned によっても指摘された点である⁽²⁴⁾。液間起電力 $V(\text{JP})$ は近似的には Plank の式⁽²⁵⁾や Henderson の式⁽²⁵⁾を用いて評価できるし、また $V(\text{JP})$ を無視しうるような基準溶液を選び、これに対して起電力測定を行い、 $V(\text{JP})$ の影響を避ける方法もある。一般には $V(\text{JP})$ の評価には Henderson 式が汎用されており、著者らもこの式と計算に必要な各イオン種の移動度としては無限希薄水溶液中の値を用いて $V(\text{JP})$ の値を近似的に求めている。これに関し、MacInnes らは $100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 塩酸が各種塩化物水溶液と接触した場合の液間起電力値と Henderson 式による $V(\text{JP})$ の計算値とを比較し両者が 1 mV 程度の差で一致することを報告しているが⁽²⁶⁾、著者らはさらに濃厚な溶液に対してこの式を適用したので、このようにして評価した $V(\text{JP})$ の値が第 1 次近似的なものであることは当然である。

著者らが塩酸単味あるいは塩酸 - 塩化物混合水溶液の水素イオン活量の決定に用いた電池は次のものである。

AgCl-Ag 電極 | 3.3 kmol·m⁻³ KCl 溶液 ||

試験液, 水素ガス (0.1 MPa (1 atm)) | Pt-Pt 黒電極 (7)

この電池の起電力は次式で与えられる.

$$E_{MF}(H^+) = E^\circ(H^+/H_2) - (RT/F) \ln a(H^+) - E(R) + V(JP) \quad (8)$$

ここで $E^\circ(H^+/H_2)$ は水素電極の標準単極電位で, これを零とする取り決めに従うと 3.3 kmol·m⁻³ KCl AgCl-Ag 参照電極の電位 $E(R)$ は 298 K で 0.206 V⁽²⁷⁾ であり, $V(JP)$ を Henderson 式から求めこれらの値とともに式 (8) に代入すれば $E_{MF}(H^+)$ を測定することにより $a(H^+)$ を算出できる. Pt-Pt 黒電極のかわりにガラス電極を用いた場合にも同様な手法により $a(H^+)$ の決定が出来る.

また式 (7) で示す電池の水素電極を塩素イオン感应電極である AgCl-Ag 電極あるいは塩素イオン選択性電極でおきかえた電池の起電力測定を行なうことにより塩素イオンの活量を決定することができる. たとえば AgCl-Ag 電極の電位を参照電極である AgCl-Ag 電極に対して測定した場合の起電力は次式で表わされる.

$$E_{MF}(Cl^-) = 0.0164 - (RT/F) \ln a(Cl^-) + V(JP) \quad (9)$$

従って $a(H^+)$ の場合と同様に $a(Cl^-)$ の近似値を決定することができる. 図 5 および図 6 は塩酸 - 塩化物混合水溶液中の $a(H^+)$ および $a(Cl^-)$ をそれぞれ塩化物濃度でプロットしたものである⁽¹⁹⁾⁽²²⁾⁽²³⁾. これらの図にみられるように $a(H^+)$ および $a(Cl^-)$ の値は塩化物濃度の増大と共に大きくなるが, $a(Cl^-)$ の増大は塩素イオン濃度の増大に基づくものであり $\gamma(Cl^-)$ はそれほど変化していない.

著者らの測定した $a(H^+)$ 値は Hammett の酸度関数⁽²⁸⁾ とよい一致を示し, また Critchfield ら⁽²⁹⁾ の pH 値と塩の溶解熱との関係とも良好な類似を示した. 塩化物の存

図 5 各種塩酸 - 塩化物混合水溶液の水素イオン活量に及ぼす添加塩化物の影響.

図 6 各種塩酸 - 塩化物混合水溶液の塩素イオン活量に及ぼす添加塩化物の影響.

図 7 塩酸 - 塩化物系混合水溶液の水素イオンの活量係数と自由水の減少量との関係.

在による塩酸水溶液の $a(H^+)$ の変化には溶媒和水が重要な役割を果たすことが考えられるが, 著者らの測定した HCl 濃度 0.1, 0.5, 1 および 2 kmol·m⁻³, KCl, NaCl, LiCl, SrCl₂, CaCl₂ および MgCl₂ の濃度 0~3 kmol·m⁻³ の各混合水溶液に対して測定した $\gamma(H^+)$ と塩化物の存在による自由水の減少量との関係をしるべ図 7 に示した. 水和数の値としては Robinson ら⁽³⁰⁾ が電解質の活量測定から決定した値を用いた. 図に見られるように, 塩酸濃度ならびに塩化物の種類および濃度によらず, $\log \gamma(H^+)$ と総水和水量との間に直線関係が認められる.

4. 硫酸 - 硫酸塩混合水溶液の溶質の活量

前節 3. の塩酸 - 塩化物混合水溶液の活量測定で述べたように、硫酸 - 硫酸塩混合水溶液の溶質の活量も起電力測定法により決定できる。使用する電池およびその起電力はそれぞれ次のように表わされる。

$$E_{\text{MF}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) + 0.02958 \log a(\text{H}_2\text{SO}_4) - 0.05916 \log a(\text{H}_2\text{O}) \quad (11)$$

$$\text{ただし, } a(\text{H}_2\text{SO}_4) = a^2(\text{H}^+) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})$$

温度 298 K における $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4)$ は 1.6849⁽³¹⁾ V と報告されているのでこの値を用い、式 (10) の電池の起電力 $E_{\text{MF}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ を測定し、これとは別に測定した同じ組成の水溶液の水の活量 $a(\text{H}_2\text{O})$ と組合せることにより $a(\text{H}_2\text{SO}_4)$ を決定することが出来る。この場合も Pt-Pt 黒電極の代りにガラス電極を用いることもできるが、ガラス電極を使用する際には塩化物系の活量測定の項でも述べたと同じ手順によって不斉電位の影響を除去する必要がある。また硫酸 - 硫酸塩混合水溶液の $a(\text{H}^+)$ 値も塩酸 - 塩化物系の場合と同様、用いた水素イオン感應電極の電位を液絡を介して参照電極に対して測定して求めることが出来る。さらに HSO_4^- および SO_4^{2-} イオンの活量はそれぞれ式 (11) および式 (8) から計算される $a(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 値および $a(\text{H}^+)$ 値を用いて式 (13) で示す HSO_4^- イオンの熱力学的解離平衡定数 K を用いて計算できる。

$$a(\text{H}_2\text{SO}_4) = \{a(\text{H}^+)\}^2 \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) \quad (12)$$

$$K = \{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})\} / a(\text{HSO}_4^-) \quad (13)$$

HSO_4^- イオンの K 値としては 298 K において 0.0102⁽³²⁾ が与えられている。また、 $V(\text{JP})$ の計算の際必要となる各解離イオン種の濃度計算は式 (14) で与えられる HSO_4^- の濃度表示の解離平衡定数 K_e ⁽³³⁾ と物質収支式ならびに電気的中性の式を組合せて行なった。

$$\log K_e = \log 0.0102 + 2.036\sqrt{I} / (1 + 0.4\sqrt{I}) \quad (14)$$

ここで I は溶液のイオン強度である。

硫酸 - 硫酸塩混合水溶液の活量の測定結果の一例として $a(\text{H}_2\text{SO}_4)$, $a(\text{H}^+)$ あるいは $a(\text{SO}_4^{2-})$ と $m(\text{MSO}_4)$ の関係を図 8, 9 および 10 に示した⁽³⁴⁾。塩酸 - 塩化物混合水溶液の場合と異なり、硫酸塩濃度が增大しても $a(\text{H}_2\text{SO}_4)$ には大きな増大は認められず、硫酸濃度の低い場合にはむしろ若干減少する傾向が認められる。また、同じ硫酸塩濃度における $a(\text{H}_2\text{SO}_4)$ の大小の序列は $\text{ZnSO}_4 \approx \text{MgSO}_4 > \text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4$ であり、この序列は ZnSO_4 をのぞいて塩酸 - 塩化物系のそれと同じカチオン序列である点は興味深い。図 9 に示した $a(\text{H}^+)$ の挙動は $a(\text{H}_2\text{SO}_4)$ とほぼ同じである。一方、図 10 に示した $a(\text{SO}_4^{2-})$ は混合水溶液の $m(\text{MSO}_4)$ の増大に伴い増加するが、硫酸濃度の大きいほど $m(\text{MSO}_4)$ の増大に伴う $a(\text{SO}_4^{2-})$ の変化が少ないことは塩化物系での $a(\text{Cl})$ の挙動と異なる点

図 8 各種硫酸 - 硫酸塩混合水溶液の硫酸活量に及ぼす添加硫酸塩の影響。

図 9 各種硫酸 - 硫酸塩混合水溶液の水素イオン活量に及ぼす添加硫酸塩の影響。

である。硫酸 - 硫酸塩系の解離イオン種の活量のこのような挙動は硫酸がジプロトン酸であることから予期されるものである。

5. 計算による混合電解質水溶液の溶質活量の推定
混合電解質水溶液の溶質の活量は直接測定できればそ

図 10 各種硫酸 - 硫酸塩混合水溶液の硫酸イオン活量に及ぼす添加硫酸塩の影響。

れが最も好ましいことであるが、直接測定が困難である場合もあり、あるいはそれほど高い精度を必要としない場合もある。このような場合には混合水溶液の水の活量あるいは水の活量と目的とする溶質以外の溶質の活量値を用いて適当な熱力学関係式から計算することが出来る。

著者らの研究室では硫酸 - 硫酸塩混合水溶液について水の活量ならびに酸の活量データから Gibbs-Dühem 式を用いて硫酸塩の活量を計算した⁽³⁵⁾。硫酸 - 硫酸リチウム混合水溶液を例にとって計算法を示す。今、水、硫酸および硫酸リチウムをそれぞれ w, 1 および 2 で示し質量モル濃度を m で表わすことにすると、この溶液系の Gibbs-Dühem 式は次のようになる。

$$55.51 d \ln a(w) + m(1) d \ln a(1) + m(2) d \ln a(2) = 0 \quad (15)$$

式 (15) の活量の項を次式で示す浸透圧係数ならびに平均活量係数でおきかえる。

$$\phi = -55.51 \ln a(w) / 3 \{m(1) + m(2)\} \quad (16)$$

$$a(1) = 4\gamma_{\pm}^3(1) \cdot m^3(1) \{m(1) + m(2)\} \quad (17)$$

$$a(2) = 4\gamma_{\pm}^3(2) \cdot m^3(2) \{m(1) + m(2)\} \quad (18)$$

すなわちこれらの関係式を式 (15) に代入し整理すると式 (19) を得る。

$$m(2) d \ln \gamma_{\pm}(2) = \{m(1) + m(2)\} d\phi + (\phi - 1) dm(1) + (\phi - 1) dm(2) - m(1) d \ln \gamma_{\pm}(1) \quad (19)$$

いま、硫酸リチウム単味の水溶液の質量モル濃度を $m^0(2)$ で、また、その平均活量係数を $\gamma_{\pm}^0(2)$ で表すことにして、 $m(2) = m^0(2)$ (一定) の条件下で式 (19) の両辺を $m(1) = 0$ から $m(1) = m(1)$ の範囲で積分すると次式を得る⁽³⁵⁾。

$$2.303m^0(2) \log \{\gamma_{\pm}(2) / \gamma_{\pm}^0(2)\} = \int_{\phi(m(1)=0)}^{\phi(m(1)=m(1))} \{m(1) + m^0(2)\} d\phi + \int_0^{m(1)} (\phi - 1) dm(1) - 2.303 \int_{\log \gamma_{\pm}(1)\{m(1)=0\}}^{\log \gamma_{\pm}(1)\{m(1)=m(1)\}} m(1) d \log \gamma_{\pm}(1) \quad (20)$$

したがって適当な方法で測定または推定した硫酸 - 硫酸リチウム混合水溶液の水と酸の活量値を用いて式 (20) の右辺各項の積分値を図式積分で求めることにより濃度 $m(1)$ の硫酸ならびに濃度 $m(2) = m^0(2)$ (一定) の硫酸リチウムから成る混合水溶液の平均活量係数 $\gamma_{\pm}(2)$ を計算することが出来る。以上の方法で計算した硫酸 - 硫酸リチウム混合水溶液の硫酸リチウムの平均活量係数を図 11 に示す。図より $\gamma_{\pm}(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ は硫酸濃度の増大とともに減少することがわかる。

図 11 硫酸 - 硫酸リチウム混合水溶液の硫酸リチウムの平均活量係数(起電力法による硫酸活量と等圧法による水の活量を用いて Gibbs-Dühem の関係から計算)

一方、McKay と Perring⁽³⁶⁾は三成分系混合水溶液の等圧法による水の活量データを用いて、他の溶質二成分の平均活量係数を計算する方法を提案している。いま、水 $n(w)$ モルと溶質 $n(1)$ および $n(2)$ モルの三成分系混合水溶液を考えると自由エネルギーが状態量であることから次の cross-differential 関係を得る。

$$\left\{ \frac{\partial \ln a(1)}{\partial n(w)} \right\}_{n(1), n(2)} = \left\{ \frac{\partial \ln a(w)}{\partial n(1)} \right\}_{n(1), n(2)} \quad (21)$$

水溶液の溶質濃度を質量モル濃度で表わし、それぞれ $m(1)$ および $m(2)$ とし Euler の連鎖式を用いて式 (21) を変形すると式 (22) を得る。

$$0.018 \left\{ \frac{\partial \ln a(1)}{\partial \ln a(w)} \right\}_{m(1)/m(2)} = - \left\{ \frac{\partial (1/m(2))}{\partial (m_1/m_2)} \right\}_{a(w)} \quad (22)$$

式 (22) は $a(w)$ 一定の条件下での平衡関係を与えるもので等圧法による実験結果に特に重要な意味を持つものである。

いま一例として式 (22) を硫酸 - 硫酸塩混合水溶液に適用する。硫酸および硫酸塩をそれぞれ (1) および (2) で示し溶質の活量を平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ で置き換え、式 (22) を $m(1)/m(2) = \text{一定}$ の条件下で積分すると次式を得る。

$$0.054 \ln \frac{\gamma_{\pm}(1) \cdot m^*}{\Gamma_{\pm}(1) \cdot M(1)} = - \int_0^{\ln a(w)} \left\{ \frac{1}{m^{*2}} \left\{ \frac{\partial m^*}{\partial \ln x(2)} + \frac{1}{m^*} - \frac{1}{M(1)} \right\} \right\} d \ln a(w) \quad (23)$$

ただし、 $m^* = m(1) + (\nu(2)/\nu(1))m(2)$

$$x(2) = (\nu(2)/\nu(1))m(2)/m^*$$

であり式中の $\Gamma_{\pm}(1)$ および $M(1)$ はそれぞれ混合水溶液と等しい $a(w)$ を示す硫酸単味水溶液の硫酸の平均活量係数ならびに質量モル濃度である。また、 $\nu(1)$ および $\nu(2)$ はそれぞれ硫酸および硫酸塩の完全解離を考えた際のイオン数を示す。式 (23) は各成分単味の二成分水溶液の平均活量係数 $\Gamma_{\pm}(i)$ が既知であれば、三成分混合水溶液の水の等活量データを用いて右辺の被積分関数を求め $m(1)/m(2) = \text{一定}$ の条件下で $\ln a(w)$ で積分することにより混合水溶液の溶質の平均活量係数 $\gamma_{\pm}(i)$ を決定できることを示している。

著者らの研究室では式 (23) の適用に際して水の等活量線が Zdanovskii 則として知られる経験則を満足する場合と、それを示す場合について検討を行なった。混合水溶液の等しい水の活量を示す組成に関し式 (1) で示された Zdanovskii 則が成立する場合には式 (23) の右辺の被積分項は零となり、 $\gamma_{\pm}(1)$ は次式に従って $\Gamma_{\pm}(1)$ および液組成から計算出来る⁽³⁷⁾。

$$\gamma_{\pm}(1) = \Gamma_{\pm}(1) M(1) \nu(1) / m \{ \nu(1) y(1) + \nu(2) y(2) \} \quad (24)$$

ただし、 $m = m(1) + m(2)$ 、 $y(i) = m(i)/m$ である。

しかしこのように Zdanovskii 則が完全に成立することとはまれであり、多少この経験則からずれるのが通例である。このような系に対しては式 (2) で示した修正 Zdanovskii 式が適用されるが、その場合には式 (23) の右辺の被積分項は $b y^2(2)$ となる。前述の 2. に示したように補正係数 b と $a(w)$ の間に図 2 に示したような $b = A + B \cdot a(w)$ の関係が存在する場合には積分して次式が得られる⁽³⁷⁾。

$$\gamma_{\pm}(1) = \Gamma_{\pm}(1) M(1) \nu(1) \exp(D) / m \{ \nu(1) y(1) + \nu(2) y(2) \} \quad (25)$$

$$D = - \frac{y^2(2)}{0.054} [A \ln a(w) + B \{a(w) - 1\}]$$

すなわち、Zdanovskii 則が成立すると考えた場合の $\gamma_{\pm}(1)$ に e^D の補正を行なう必要があることを意味する。

著者らの研究室では前述の起電力法により硫酸 - 硫酸ナトリウムあるいは硫酸 - 硫酸亜鉛などの混合水溶液の平均活量係数を測定しており、また、同じ系の混合水溶液の水の活量を等圧法によって求めている。そこで等圧法で求めた混合水溶液の $a(w)$ 値を用い上記の McKay-Perring 法により $\gamma_{\pm}(1)$ を求め、起電力法で決定した $\gamma_{\pm}(1)$ との比較を行なった。その結果を図 12 に示す⁽³⁸⁾。図より硫酸濃度の大きいほど $a(w)$ からの $\gamma_{\pm}(1)$ の計算値と起電力法による $\gamma_{\pm}(1)$ の測定値との一致はよいこと、および一般的には b 値を用いた修正 Zdanovskii 則を適用することにより、より実測値に近い $\gamma_{\pm}$ 値を求めることができることがわかる。このような方法で求めた硫酸 - 硫酸塩 (Cu, Zn, Ni) の $\gamma_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ および $\gamma_{\pm}(\text{MSO}_4)$ をそれぞれ図 13 および図 14 に示す。この図にみられるように CuSO_4 、 ZnSO_4 、 NiSO_4 の違いによる差は殆んど認められず、 $\gamma_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ は硫酸濃度の高い場合 MSO_4 濃度の変化によりほとんど変化しないのに対し硫酸濃度の低い場合には MSO_4 濃度の増大に伴い大きく低下する。この傾向は $\gamma_{\pm}(\text{MSO}_4)$ についても同様である。

図 12 硫酸 - 硫酸ナトリウムおよび硫酸 - 硫酸亜鉛混合水溶液における硫酸の平均活量係数 (○: 起電力法による実測値, --- (Zdanovskii 則) および — (修正 Zdanovskii 則): 水の活量から McKay-Perring 法で求めた計算値)。

図 13 硫酸 - 硫酸亜鉛混合水溶液の硫酸亜鉛の平均活量係数 (水の活量より McKay-Perring 法により計算)。

図 14 各種硫酸 - 硫酸塩混合水溶液の硫酸塩の平均活量係数 (水の活量から Mckay-Perring 法で計算)。

6. お わ り に

以上主として著者らの研究室でこれまで行なって来た活量測定の研究について概説した。混合電解質水溶液の水や溶質とくに解離イオンの活量値は固 - 液反応や溶液反応を理解する際に極めて有用な熱力学量であるが、混合水溶液のそれらを直接測定できない場合もある。Robinson-Bower 則は溶液内の錯形成を考慮して適用すれば比較的データの揃っている電解質単味の水溶液の水の活量値を用いて混合電解質水溶液の水の活量を精度よく推定するのに用いることが出来る。一方、混合電解質

水溶液の溶質の平均活量係数したがって活量は McKay-Perring の方法を適用して計算により求めることが出来るが、この際濃厚電解質水溶液では Zdanovskii 則の成立を仮定しても十分精度よく計算できる。さらに塩酸 - 塩化物系混合水溶液の水素イオンの活量係数の近似値は水和水量を求めることが出来れば塩化物の種類によらず推定可能である。今後、さらに各種混合電解質水溶液の活量データを蓄積するとともに電解質単味水溶液の活量値を用いて混合電解質水溶液の溶質の活量を計算により求める方法について、さらに研究を進めるつもりである。

文 献

- (1) D.Dobos : *Electrochemical Data*, Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, (1975) .
- (2) H.S.Harned and B.B.Owen : *The Physical Chemistry of Electrolytic Solution*, 3rd. Ed., Reinhold Publ. Co., New York, (1963) .
- (3) R.A.Robinson and R.H.Stokes : *Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publ., London, (1959) .
- (4) *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, vol.1 and 2, Ed. by R.M.Pytkowicz, CRC Press, (1979) .
- (5) R.G.Bates : *Denki Kagaku*, **46** (1978), 480.
- (6) 高橋正雄 : *防食技術*, **23** (1974), 625.
- (7) H.Majima and Y.Awakura : *Met. Trans.B*, **12B** (1981), 141.
- (8) A.N.Kirgintsev and A.V.Lukyanov : *Russ. J.Phys. Chem.*, **37** (1963), 121.
- (9) W.Davis, Jr. and H.J.DuBruin : *J.Inorg.Nucl. Chem.*, **26** (1964), 1069.
- (10) A.B.Zdanovskii : *Trudy Solyanoi Laboratorii Akad. Nauk USSR*, (1936) .
- (11) H.Chen, I.Sangster, T.T.Teng and F.Lenzi : *Can. J.Chem. Eng.*, **51** (1973), 234.
- (12) T.Michimoto, Y.Awakura and H.Majima : *Denki Kagaku*, **51** (1983), 373.
- (13) R.A.Robinson and V.E.Bower : *J.Res. Nat. Bur. Stand.*, **69A**, (1965), 365.
- (14) 佐藤光司, 竹島康志, 栗倉泰弘, 真嶋 宏 : *日本鉱業会春季大会講演要旨集*, (1984), 360.
- (15) H.S.Harned and T.R.J.Paxton : *Phys. Chem.*, **57** (1951), 531.
- (16) 大滝仁志 : *電気化学*, **44** (1976), 326.
- (17) 栗倉泰弘, 佐藤孝彦, 真嶋 宏 : *水曜会誌*, **19** (1982), 604.
- (18) 栗倉泰弘, 光田 秀, 真嶋 宏 : *電気化学*, **50** (1982), 979.
- (19) 伊藤 肇, 光田 秀, 栗倉泰弘 : *日本鉱業会春季大会講演要旨集*, (1983), 145.
- (20) 栗倉泰弘, 光田 秀, 真嶋 宏 : *電気化学*, **50** (1982), 979.
- (21) A.K.Covington and J.E.Prue : *J.Chem. Soc.*, (1955), 3696, 3701; (1957), 1567, 1930.
- (22) H.Majima, Y.Awakura and T.Sato : *Denki Kagaku*, **48** (1980), 597.
- (23) H.Majima, Y.Awakura, T.Sato and T.Michimoto : *Denki Kagaku*, **50** (1982), 934.

- (24) H.S.Harned: *A Treatise on Physical Chemistry*, Ed. by H.S.Taylor, D.Van Nostrand Co., New York, **2** (1924), 782.
- (25) 例えば, 花井哲也: 膜とイオン, 化学同人, (1978), 105.
- (26) D.A.MacInnes and Y.L.Yeh: J. Am. Chem. Soc., **43** (1921), 2563.
- (27) D.J.G.Ives and G.J.Janz: *Reference Electrodes*, Academic Press, New York, (1961).
- (28) L.P.Hammett and A.J.Deyrup: J. Am. Chem. Soc., **54** (1932), 4239.
- (29) F.A.Critchfield and J.B.Johnson: Anal. Chem., **30** (1958), 1247; **31** (1959), 570.
- (30) R.G.Bates, B.R.Staples and R.A.Robinson: Anal. Chem., **42** (1970), 867.
- (31) W.J.Harmer: J. Am. Chem. Soc., **57** (1935), 9.
- (32) H.E.Wirth: *Electrochimica Acta*, **16** (1971), 1345.
- (33) C.F.Baes: J. Am. Chem. Soc., **79** (1957), 5611.
- (34) Y.Awakura, T.Michimoto, Y.Takeshima and H.Majima: *Denki Kagaku*, **51** (1983), 102.
- (35) Y.Awakura, Y.Takeshima, Y.Kondo and H.Majima: *Denki Kagaku*, **52** (1984), 90.
- (36) H.A.C.McKay and J.K.Perring: *Trans. Faraday Soc.*, **49** (1953), 163.
- (37) V.A.Mikhailov: *Russ. J. Phys. Chem.*, **42** (1968), 414.
- (38) 松本 要, 栗倉泰弘, 真嶋 宏: 日本鉱業会春季大会講演要旨集, (1984), 538.

<新刊案内>

Passivity of Metals and Semiconductors (Thin Films Science and Technology, 4)

M.Froment 編

本書は, 1983 年 5 月 30 日～6 月 3 日にわたり Bommannes (フランス) で開催された第 5 回不働態国際会議の論文集である。この会議では金属の不働態のみならず非晶質合金と半導体の不働態も主題の一つとなっている点が従来と異なり注目される。会議の主題は以下のとおりである(参考のために, 掲載されている論文数を括弧内に示した)。

- I. Concepts-Composition-Transport Phenomena (20)
- II. Techniques (11)
- III. Amorphous Metals-Breakdown and Repassivation (27)
- IV. Semiconductors-Photoelectrochemistry (14)
- V. Stainless Steels-Valve Metals (33)

I では酸素雰囲気における Si 表面酸化物の成長機構, 金属の不働態化における速度論的考察, 電気化学的および光学的手法による不働態皮膜の構造解析などをおこなった論文が報告されている。II では, 不働態皮膜を *in situ* 測定する手段としてメスバウワー, EXAFS, エリプソメトリー, リフレクトメトリー, ラマン分光法, RDF, 電位変調反射分光法などの有効性

および問題となる点などが検討されている。III では, 非晶質金属の不働態の耐腐食性に関する問題が提起されているほか, 金属の局部腐食と再不働態化を速度論的に考察したもの, 不働態皮膜の破壊と再不働態化のかかわりを実際の観点から検討した結果が報告されている。IV では, 半導体の表面不働態化の機構をはじめとして, 半導体表面の窒化, GaAs の酸化など最近の薄膜作成および表面改質技術を応用した例が報告されている。最後の V では, 主としてステンレス鋼の孔食, 局部腐食, これらに及ぼす介在物の影響など現在直面している問題を扱った論文が多い。また Al, Ti, Sn の耐食性に関する報文もある。なお, このブローニングスにはポスターセッションにおける報文に対する討論内容が収録されている。

不働態に関する研究は, 金属はもとより非晶質合金, 半導体など今後広い分野にわたって重要になると考えられる。従って本書は, 現在金属の腐食に携わっている研究者のみならず半導体デバイスの方面の研究者, 技術者にも参考になる点が少なくないと思われる。

(A.H.)

[17.0×24.8 cm 765頁 1983年 Dfl.325 Elsevier Science Publishers, Amsterdam]