高温水溶液化学の進歩

奥 脇 昭 嗣*

1. はじめに

筆者らは、高温水溶液の化学に関する研究が少なく体系化が遅れていること、やがて高温水を利用する工業が発展するとの観点からこの分野の基礎・応用両面の研究をまとめた⁽¹⁾。当時と比べると高温水溶液中の反応の平衡の解析に必要な基礎データもやや増え、その不足を補う“イオンエントロピーの対応原理”が広く利用されている。複雑ではあるが新しい計算法も提案され、応用され始めた⁽²⁾⁽³⁾。応用面では鉱物のオートクレーブ処理、水熱合成では水晶の合成が定着し、ケイ酸カルシウム系材料も大量に製造されている。最近では有機塩基を使って合成される ZSM-5 ゼオライトがメタノールからガソリンを合成できる触媒として開発され、これらの高シリカゼオライトの利用面の研究が脚光を浴びている。火力や原子力発電、海水の淡水化では大量の高温水が利用される。さらに地熱発電も進展している。引き続き、様々な分野での高温水溶液の利用が着実に進むものと考えられる。一方、高温水溶液の物理化学についての新しい総説は見当たらないが、シンポジウムの論文集⁽⁴⁾はこの分野が目覚しく進歩していることを示す。本稿では、1971 年以降の比較的簡単な反応を平衡論的に取り扱った研究を中心にまとめた。

2. 熱力学的諸量

(1) 定圧測定による濃厚溶液中の電解質の活量係数

高温での定圧測定で電解質の活量係数を求めるには信頼できるデータのある NaCl 溶液が標準として用いられる。試料溶液中の電解質の浸透係数 ϕ は式(1)で計算される。

$$\phi_X = (\nu_S m_S / \nu_X m_X) \phi_S = R \phi_S \quad (1)$$

* 東北大学助教授；工学部応用化学科
Progress on the Solution Chemistry at Elevated Temperatures; Akitsugu Okuwaki (Dept. of Applied Chem., Faculty of Eng., Tohoku Univ., Sendai)
Keywords: solubility, extended Debye-Hückel equation, solubility product, dissociation constant, electromotive force measurement, pH, hydrogen ion concentration cell at elevated temperature, aqueous solutions
1985 年 9 月 10 日受理

ここで ν, m, R はそれぞれ電解質 1 分子あたり生成する粒子数、質量モル濃度、定圧比である。添字の S と X はそれぞれ標準溶液と試料溶液の値であることを示す。Pitzer の式では ϕ は式(2)で表わされる。

$$\phi = 1 - |Z_M Z_X| A I^{1/2} / (1 + b I^{1/2}) - m (2\nu_m \nu_X / \nu) \times \{B_0 + B_1 \exp(-\alpha I^{1/2})\} + m^2 2 (\nu_m \nu_X)^{3/2} C / \nu \quad (2)$$

ここで A は Debye-Hückel (以下 D.-H. と略す) の極限勾配、 I はイオン強度、 Z_M と Z_X は陽、陰イオンの電価、 b と α は定数で温度によらず 1.2 と $2.0 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ に固定された。 B_0, B_1 および C はパラメーターで最小 2 乗法で決定された。電解質の活量係数は式(2)の Gibbs-Duhem 積分により求めることができる。

$$\ln \gamma = - |Z_M Z_X| A \{I^{1/2} / (1 + b I^{1/2}) - (2/b) \times \ln(1 + b I^{1/2})\} - m (2\nu_m \nu_X / \nu) [2B_0 + (2B_1 / \alpha^2 I) \times \{1 - \exp(-\alpha I^{1/2}) (1 + \alpha I^{1/2} - \alpha^2 I^2 / 2)\}] + m^2 2 (\nu_m \nu_X)^{3/2} C / 2\nu \quad (3)$$

決定されたパラメーターを用いて ϕ から計算した KCl の活量係数を図 1 に示す⁽⁵⁾。実験データのない希薄溶液にこの方法を用いる場合、式(1)が ϕ をどの程度正確に表わしているかに注意する必要がある。NaCl + KCl⁽⁶⁾、 $(1-y) \text{NaCl} + y \text{CaCl}_2$ ⁽⁷⁾、 NiCl_2 と CoCl_2 ⁽⁸⁾、 SrCl_2 と BaCl_2 ⁽⁹⁾ および LiCl と CsCl ⁽¹⁰⁾ 水溶液の測定が行われた。

(2) 熱容量 $\bar{C}_p^0$

NaCl 以外の水溶液の性質についてのデータはきわめて少ない。

図 1 KCl の活量係数の計算値⁽⁵⁾。

Na_2SO_4 水溶液の熱容量が Pitzer の式により解析された⁽¹¹⁾. 453 K の低濃度部分以外は以前の値と良く一致した. また任意の温度での $\bar{C}_p^0$ を得るため, 測定値による式 (4) のフィッティングを行い,

$$\phi C_p = \bar{C}_{p2}^0 + \nu |Z_M Z_X| A_J \ln(1 + 1.2 I^{1/2}) / 2.4 - 2\nu_M \nu_X RT^2 [m B_{MX}^J + m^2 (\nu_M Z_M) C_{MX}^J] \quad (4)$$

$$B_{MX}^J = (\partial \beta_{MX}^L / \partial T)_{P,I} + (2/T) B_{MX}^L \quad (5)$$

$$C_{MX}^J = (\partial C_{MX}^L / \partial T)_{P,I} + (2/T) C_{MX}^L \quad (6)$$

低温から中温までの既存のデータと組合わせ, $\bar{C}_{pt}^0$ が式 (7) で示す平滑曲線となるよう各係数 U_i を決定した. その結果を図 2 に示す.

$$\bar{C}_{p2}^0 = U_1 + U_2 T + U_3 T^2 + U_4 / (T - 263) \quad (7)$$

図 2 無限希釈における Na_2SO_4 のモル熱容量の比較. 実線はパラメーター U_1 を使った計算値⁽¹¹⁾.

3. 紫外-可視吸収スペクトル

293~473 K で中性の硫化物水溶液への硫黄の溶解度が測定され⁽¹²⁾, おもに 4 と 5 硫化物が生成することを明かにし, 4 種類之多硫化物イオン, S_nS^{2-} ($n=1\sim 4$) の生成平衡定数を決定した⁽¹²⁾. 中性付近では多硫化物イオンは 513 K までは不均化しにくい, pH 8 以上では室温でも準安定である. 式 (8) に示す多硫化物イオンの硫化水素とチオ硫酸イオンへの不均化反応速度が 400 nm, 513 K まで測定されている⁽¹³⁾.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の加水分解と Fe^{3+} - SO_4^{2-} 錯体の生成が研究され⁽¹⁴⁾, その溶液中のイオン種の分布を図 3 に示す. pH 0.7~2.2 では FeSO_4^+ の割合が高く, その割合は温度の上昇とともに増え, 353 K では 95% 以上が FeSO_4^+ である.

図 3 298, 328 および 353 K におけるヒドロキシおよびスルファート鉄(III)錯体の化学種分布図⁽¹⁴⁾.

$[\text{Fe}^{3+}]_T = 0.18 \text{ kmol/m}^3$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.53 \text{ kmol/m}^3$, $\mu = 2.67 \text{ kmol/m}^3$

4. 溶解度

(1) 溶解度積の決定への Debye-Hückel 拡張式の利用

NaNO_3 や LiNO_3 ⁽¹⁵⁾ あるいは NaClO_4 ⁽¹⁶⁾ 溶液への CaSO_4 の溶解度が測定された. 398~623 K, イオン強度 $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ までの NaNO_3 と LiNO_3 溶液への CaSO_4 の溶解度は D.-H. の拡張式で良く表わせたが, それ以上のイオン強度では少しずれが生じた. 523 K までの NaClO_4 溶液に対する CaSO_4 の溶解度を式 (9) で表わす.

$$\log s = \log s^0 + 4SI^{1/2} / (1 + AI^{1/2}) + BI + CI^2 \quad (9)$$

s : 溶解度, s^0 : 無限希釈での溶解度

S : D.-H. の極限勾配, A, B, C : パラメーター

図 4 298 K における $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および 423 と 523 K における CaSO_4 の NaClO_4 溶液への溶解度における $\log \gamma_{\pm}$ 対 $I^{1/2}/(1+AI^{1/2})$ の変化. パラメーター A ($\text{mol}^{-1/2}\cdot\text{kg}^{1/2}$). 298 K で 1.49, 423 K で 1.71, 523 K で 1.76理論勾配: $4S(298 \text{ K}) = 2.302$ ⁽¹⁶⁾.

表 1 塩の種類と温度による A の変化.

$T(K)$	NaCl	LiNO ₃	NaNO ₃	NaClO ₄
298	1.49	—	1.49	1.49
423	1.60	1.60	1.60	1.71
523	1.60	1.60	1.60	1.76

と、図 4 に示すように、 $B=C=0$ においても中程度のイオン強度までは計算値と実験値は良く一致した。各溶液に対する A の値を比較して表 1 に示す。

$H_2SO_4-H_2O$ 中における $MgSO_4 \cdot H_2O$, $NiSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$, $CaSO_4$, Li_2SO_4 と Na_2SO_4 および $D_2SO_4-D_2O$ への $MgSO_4 \cdot D_2O$, $NiSO_4$ と Li_2SO_4 の溶解挙動に対してもその適用性は良かった⁽¹⁷⁾。 $CdSO_4$, $ZnSO_4 \cdot H_2O$, $NiSO_4 \cdot H_2O$ および $CoSO_4 \cdot H_2O$ の溶解度が測定され、高温部での溶解度積 (K^0) は D.-H. の極限式で計算された⁽¹⁸⁾。

$$\log K^0 = -8S\sqrt{s} + \log s \quad (10)$$

硫酸鉄(III)水溶液の熱加水分解に関する一連の研究で熱力学的考察が行なわれている⁽¹⁹⁾。

298~473 K で $Co(OH)_2$ の溶解度積が求められた⁽²⁰⁾。

この系では式(12)~(14)に示す $Co^{2+}-OH^-$ 錯体の生成平衡も考慮されている。

$\log a_{Co^{2+}}$ vs pH_t のプロットはほぼ直線となったが、その勾配は温度の上昇とともに -2 より小さくなった。 pH_t は pH_{298} から式(15)で近似的に計算された。

$$pH_t = [pK_w(t)/pK_w(298)]pH_{298} \quad (15)$$

K_w : t K における水のイオン積

423~573 K で希塩酸 ($5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) から希 NaOH ($4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 溶液への NiO の溶解度が測定され

図 5 飽和溶液中の全 Fe モル濃度に対する Fe(II) または Fe(III) 化学種の相対濃度の供給液 pH (298 K) と高温平衡 pH ($pH(T)$) による変化⁽²²⁾。

た⁽²¹⁾。ここでは単核加水分解化学種、 $Ni(OH)_b^{(2-b)}$ ($b=0\sim3$)、のみが生成するとして解析されている。高温では $Ni(OH)^+$ と $Ni(OH)_2$ の安定な pH 領域と割合が増える。373~573 K で同様に Fe_3O_4 の溶解度も測定された⁽²²⁾。pH, 還元電位, Fe^{2+} , $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3^-$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_4^-$ を考慮して解析している。図 5 は 573 K における供給液 pH と化学種の分布を示す図である。573 K では水酸化物錯体の生成領域が低 pH 側にずれ、それらの安定な pH 領域が広がる。

(2) 解離定数決定への利用

解離定数の逆数が会合定数である。室温ではきわめて多くの金属イオンと配位子との反応が研究され、まとめられている⁽²³⁾。IUPAC の最近の出版物⁽²⁴⁾には高温水溶液中のデータも一部集められている。

$H_2SO_4-CaSO_4-H_2O$ 系における $CaSO_4$ の溶解度からその溶解度積 (K_{SP}) を用いて HSO_4^- の解離定数 (K_2) が決定された⁽²⁵⁾。

s , m および y をそれぞれ $CaSO_4$ の質量モル濃度、 H_2SO_4 の質量モル濃度および HSO_4^- の解離で生成する H^+ または SO_4^{2-} の質量モル濃度の増加分と定義すると $[Ca^{2+}] = s$, $[SO_4^{2-}] = s + y$, $[HSO_4^-] = m - y$, $[H^+] = m + y$ である。水の活量を無視する†と $y = K_{SP}/s - s$ 。さらに K_2 として式(18)が得られる。

$$K_2 = K_{SP}(m - s + K_{SP}/s) / (s(m - s - K_{SP}/s)) \quad (18)$$

イオン強度 $I (=1/2 \sum mZ^2)$ は式(19)で表わされる。

$$I = 2s + m + 2K_{SP}/s \quad (19)$$

一方、 K_{SP}^0 は式(20)で表わされる。

$$K_{SP}^0 = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] \gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{SO_4^{2-}} a_{H_2O}^x \quad (20)$$

ここで $\gamma_{Ca^{2+}}$ と $\gamma_{SO_4^{2-}}$ はそれぞれのイオンの活量係数であり、 a_{H_2O} は水の活量である。 $\gamma_{Ca^{2+}}$ および $\gamma_{SO_4^{2-}}$ は D.-H. の拡張式を用いて式(21)から計算される。

$$\log \gamma_{Ca^{2+}} = \log \gamma_{SO_4^{2-}} \\ = -4S\sqrt{I} / (1 + A\sqrt{I}) - (B/2)I + (C/2)I^2 \quad (21)$$

以上の関係式から $\log K_{SP}$ は式(22)により示された。

$$\log K_{SP} \\ = \log K_{SP}^0 + 8S\sqrt{I} / (1 + A_{SP}\sqrt{I}) + B'I - C'I^2 \quad (22)$$

473 K までの K_{SP}^0 , パラメーター A_{SP} , B' および C' は NaCl 溶液への $CaSO_4$ の溶解度から決定した。473 K 以上では K_{SP}^0 と A_{SP} ($B'=C'=0$) の値は 623 K までの NaCl, $NaNO_3$ および $LiNO_3$ 溶液への $CaSO_4$ の溶解度

† $CaSO_4$ の場合 $x=0$ であるから a_{H_2O} の項はない。 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ や $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ の場合には、濃度が低いと a_{H_2O} はほぼ 1 である。

の解析結果と 298~473 K 領域の値の外挿値から決定された。H₂SO₄ への CaSO₄ の溶解度を使用し、K_{SP}、I および K₂ を反復法により数値計算し、式 (23) の K₂⁰ と A_K の最適値が決定された。573 K まで S の値は D.-H. 式

$$\log K_2 = \log K_2^0 + 4S\sqrt{I}/(1 + A_K\sqrt{I}) \quad (23)$$

の極限勾配と一致したが 598 K と 623 K における値は理論値より約 10% 大きかった。373~623 K で HNO₃ に対する CaSO₄ の溶解度が測定され⁽²⁶⁾、上記の K_{SP} と K₂ を使用して HNO₃ の見かけの解離定数を計算し、イオン強度 0 に外挿して熱力学的解離定数が決定された。その値は 45 (273 K) から 0.003 (623 K) まで低下したが、623 K では、HNO₃ の不可逆な分解か Ca²⁺ の加水分解が起きたため、573~643 K では MgSO₄·H₂O の溶解度から HNO₃ の解離定数が決定された⁽²⁷⁾。

273~623 K での CaSO₄-Na₂SO₄-NaNO₃-H₂O 系における CaSO₄ の溶解度から式 (24)~(26) の平衡定数が決定され⁽²⁸⁾、さらに CaSO₄·xH₂O-Na₂SO₄-NaClO₄-H₂O 系

についてはイオン強度 6 mol·kg⁻¹ まで測定された⁽²⁹⁾。

(3) 反応機構の解明への利用

水、H₂SO₄ への Sm₂(SO₄)₃·nH₂O の溶解度を D.-H. の拡張式を適用して解析した結果、423~523 K でこの塩は式 (21) のように 2-2 型硫酸塩として挙動することが

わかった⁽³⁰⁾。408~433 K では La₂(SO₄)₃·nH₂O も同様である。

また、ジチオン酸イオンの加水分解機構の解明にこの方法が応用されている⁽³¹⁾。2 種のイオン A と B との反応速度定数 k とイオン強度との関係は Brönsted の式で表わされる。

$$\log k = \log k^0 + 2Z_A Z_B S\sqrt{I}/(1 + A_K\sqrt{I}) \quad (30)$$

k⁰: 無限希釈での速度定数, X: 活性錯体,

A_K には Marshall と Jones の報告した値を用い酸加水分解定数 k_a、アルカリ加水分解定数 k_b の対数を 2S√I/(1 + A_K√I) に対してプロットしたのが図 6 である。k_b ではその勾配は 1 である。これから Z_AZ_B=1 が得られるので、この場合は NaS₂O₆⁻ と OH⁻ との反応が律速である。

図 6 ジチオン酸の加水分解速度に及ぼすイオン強度の影響⁽³¹⁾。

温度 (K) —
●: 373 K, ○ 393 K, △: 423 K

S = 0.591 (373 K), 0.641 (393 K), 0.690 (423 K)

A_K = 1.32 (373 K), 1.40 (393 K), 1.50 (423 K)

一方、酸加水分解では以前は log k vs √I のプロットが傾き -1 の直線に一致したので、つぎの機構が提案された。しかし、イオン強度の高い溶液に D.-H. の極限式

を適用するのは無理で、図 6 のプロットでは傾きが -2 であった。したがって酸加水分解は式 (34) の反応が律速と考えた方が合理的である。

5. 起 電 力

導電率はすでに 1273 K, 400 MPa の領域まで測定されたが、その後基礎分野での報告はきわめて少ない。起電力測定は Lietzke と共同研究者により積極的に進められた後、最近では水素イオン濃淡電池による研究が行なわれている。

Mcdonald はこの分野の進歩をまとめ、各照合電極の特徴、問題点と対策について解説した⁽³²⁾。わが国でも腐食防食協会の「高温高圧水の電気化学測定」小委員会での検討結果が杉本⁽³³⁾により報告された。

(1) 水素イオン濃淡電池による pH 測定

鶴田⁽³⁴⁾が「高温水の pH とその測定法」として推算法を含めて簡潔にまとめている。

水素電極は (1) 応答が遅い、(2) 共存ガスや酸化剤、還元剤の存在下では使用できない、(3) 白金黒が壊れやすいなどの理由から一般的には使用しにくい。しかし、それは現在高温水溶液の水素イオン濃度を正確に求める手段として利用されている。水素イオン濃淡電池として

の先駆的研究は Lepeintre⁽³⁵⁾により 523 K まで実施された、その電池の構成はつぎのとおりである。

これは、同じ H_2 圧力で使用するため起電力が H_2 圧力に依存しない、 H_2 圧力を測定する必要がないのが特徴である。その後、飽和 KCl 溶液に代りポーラステフロン隔膜が使用された。構造が簡単になり、液間起電力が 5 mV 前後から 1 mV 以下に低下した。適切な注意と手入れにより水素イオンの関与する反応の熱力学的解明に十分使用できる。

333~573 K でつぎの電池の起電力が測定され、その $\text{H}_2\text{-Pt}|\text{HCl}(0.00917\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}), \text{KCl}(1.00\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})//\text{KOH}(0.008245\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}), \text{KCl}(1.00\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{Pt-H}_2$ 値から水のイオン積 (k_w) が計算された⁽³⁶⁾。バイポーラ型 Ag/AgCl 電極をポーラステフロン隔膜で覆い、 Ag^+ の H_2 還元による電位変化を抑制できた。また HCl と KOH の濃度が小さいため液間電位差は 323~573 K の計算値で 0.45~0.50 mV で、無視できた。1 mol $\cdot\text{kg}^{-1}$ KCl 中で Al^{3+} の加水分解が 423 K まで研究された⁽³⁷⁾。初期加水分解化学種としては $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} - \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ の組み合わせが合理的であり、 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ の値が大きい場合に生成する化学種としては 14 ± 1 の Al 原子を含むポリマーが想定された。323~563 K でホウ酸-ホウ酸塩希薄溶液における式(37)の平衡が研究されている⁽³⁸⁾。

濃厚溶液中では $\text{B}_2(\text{OH})_7^-$ と $\text{B}_3(\text{OH})_{10}^-$ などの多核錯イオンの生成も考慮された。また H_3PO_4 の解離平衡の研究⁽³⁹⁾では電位差滴定が併用された。 H_3PO_4 濃度 0.008 と 0.045 mol $\cdot\text{kg}^{-1}$ では 473 K までポリリン酸は生成しなかった。さらに KCl⁽⁴⁰⁾や NaCl⁽⁴¹⁾溶液中における水のイオン積や NH_3 の解離定数⁽⁴²⁾が決定されている。

さらにケイ酸⁽⁴³⁾の加水分解平衡やタングステン酸⁽⁴⁴⁾の解離平衡も研究された。

一方、Macdonald らも水のイオン積⁽⁴⁵⁾や Al^{3+} の熱加水分解⁽⁴⁶⁾を研究した。その解析法を以下に示す。水素イオン濃淡電池はつぎのように示される。

この電池の起電力は式(41)で与えられる。

$$E = 2.303RTF^{-1} \log(a_2/a_1) + E_J \quad (41)$$

E_J は液間電位差で、Henderson の式で計算された。

$$E_J = -\sum D_i[(m_i)_2 - (m_i)_1] \quad (42)$$

イオン i の係数 D_i は式(43)から求められた。

$$D_i = RT|Z_i|\lambda_i/(Z_i F) \sum (|Z_i|\bar{m}_i\lambda_i) \quad (43)$$

ここで $\bar{m}_i$ は両極室のイオン i の平均濃度、 Z_i は電価、 λ_i は当量導電率である。 Al^{3+} の拡散による液間電位差は Stokes の法則から見積られた $\lambda_{\text{Al}^{3+}}$ と式(42)と(43)とから計算した。

$$\lambda_{\text{Al}^{3+}} = 0.82|Z|\gamma_S \eta \quad (44)$$

γ_S : Stokes 半径(0.39 nm), η : 水の粘度

式(41)を展開し、 $\text{pH} \equiv -\log m_{\text{H}^+}$ とおくと

$$\text{pH}_2 = \text{pH}_1 - F(E - E_J)/2.303RT + \log \gamma_2/\gamma_1 \quad (45)$$

ここで γ_2, γ_1 はそれぞれ試料溶液、照合溶液の H^+ の活量係数である。この活量係数の比は式(46)により近似された。

$$\log \gamma_2/\gamma_1 = -Z^2 S (\sqrt{I_2} - \sqrt{I_1}) / (1 + \sqrt{I_2})(1 + \sqrt{I_1}) \quad (46)$$

D.-H. の極限勾配 S は式(47)で計算された。

$$S = 1.8146 \times 10^6 (\varepsilon T)^{3/2} \quad (47)$$

誘電率 ε は Ackerlof と Oshry の式で計算し、 $I_2 \approx I_1$ であるから pH_2 に対する活量係数項の寄与は小さい(通常 < 0.01 mV)。求められた Al^{3+} の熱加水分解における化学種の分布の例を図 7 に示す。常温の加水分解では $\text{Al}_{13}\text{O}_{40}$ のポリマーが生成することが ^{27}Al n.m.r. により確かめられており⁽⁴⁷⁾、高温水溶液でこれらの手段による化学種の確認が期待される。

図 7 Al^{3+} の熱加水分解化学種の分布⁽⁴⁶⁾。
KCl 1 mol $\cdot\text{kg}^{-1}$, $[\text{Al}^{3+}]_T = 0.038\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
初期 pH 2.59

(2) 膜電極の開発

Niedrach は安定化ジルコニアの酸素イオン導電性に着目し、イットリア安定化ジルコニア管を用いたセラミック膜電極を試作した⁽⁴⁸⁾。膜電極、Ag|AgCl 電極、比較のための酸素電極(白金線)をオートクレーブの蓋に取り付け、pH 応答を測定した。pH 3.3~8.2(558 K)程度

† 1.00 $\times 10^{-3}$ mol $\cdot\text{kg}^{-1}$ HCl と 1.000 mol $\cdot\text{kg}^{-1}$ KCl 混合溶液。

図8 酸素電極に対する膜電極の応答⁽⁴⁸⁾。

の範囲で図8に示すように膜電極の起電力と酸素電極のそれとは傾きはほぼ1の直線関係を示した。酸素電極電位のpH変化がNernstの式に従うことから、膜電極の電位もNernstの式に従うことが確かめられた。この構造ではAg|AgCl電極が高温域にあり、感度が低下した。また内部のNaCl溶液は緩衝能がないためジルコニア等が溶解すると、そのpHが変わる可能性もある。Ag|AgCl電極を外部電極として室温に保ち、内部溶液に $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KCl} + 0.01 \text{ B}(\text{OH})_3 + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液を用いたものも開発した⁽⁴⁹⁾。この場合、 pH_T 3~5で酸誤差が生じたが、498 Kでは非常に小さかった。さらに酸素センサーと同様Cu-Cu₂O(1:1)混合粉末を充填したセラミック電極も開発された⁽⁵⁰⁾。これは(1)粉末が簡単に混合できる、(2)安定で再生もできる、(3)内部がぬれないので応答が早い、(4)電極のシールが簡単などの特徴がある。この電極のpH応答は368 K常圧、575 K、8.27 MPa、さらに358 K、34.5 MPaでも良好で、酸誤差も生じなかった。NaCl 0.2質量%、 pH 3.2~9.5(558 K)、 H_2S 0~100 ppm、さらに CO_2 を加えて緩衝性を与えた溶液で耐久性が試験された⁽⁵¹⁾。あらかじめ20日間使用した電極でもその後15日間測定できたが、それ以上では応答が鈍くなった。その原因としてセラミック中の不純物が加水分解し、溶液のpHを低くしたものとされている。373 K前後で使用できるようにするにはセラミックの導電率を高くするため安定化剤としてスカンジウムを用いること、寿命を延ばすためジルコニアの高純度化などが課題である。また開端型のジルコニア管が使用された⁽⁵²⁾。この場合Cu-Cu₂O系では高温で銅が酸化されて体積が膨張し、ジルコニア管が破損する場合があるので銀コーティングか銀粉が充填された。酸化物半導体電極のフラットバンド電位が溶液のpHに反応して変化する現象を利用してpHを測定するためジルコニア単結

晶を用いた電極が試作され⁽⁵³⁾、423 Kまで測定され良い結果が得られている。

(3) 電位-pH 図

湿式製錬、金属の腐食、岩石に対する熱水作用などの平衡論的理解には電位-pH関係に及ぼす温度の影響についての考察が不可欠である。近年、これらの分野では高温での電位-pH図が盛んに発表されている。de Bethune, Kodakovsky, Criss-Cobble, および Helgesonの方法を用いてAl-H₂O系の電位-pH-温度関係が計算された⁽⁵⁴⁾。各方法の比較ではCriss-Cobbleの方法(イオンエントロピーの対応原理)が最良であった。硫酸塩溶液中のFe(III)化合物の溶解度から $\log [\text{Fe}^{3+}] - \log [\text{SO}_4^{2-}] - \text{pH}$ 図がまとめられた⁽⁵⁵⁾。硫酸イオン錯体としては FeSO_4^+ 、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 、 FeHSO_4^+ 、 $\text{FeHSO}_4 \cdot \text{SO}_4$ などの化学種が考慮されている。298 K以上では各錯体の熱力学データはなく、298 Kのデータを用い、Criss-Cobbleの方法で計算された。Cu-H₂O系⁽⁵⁶⁾、S-H₂O系⁽⁵⁷⁾、Mo-H₂O系⁽⁵⁸⁾、Ag-H₂O系⁽⁵⁹⁾等が作成されている。

図9 高濃度カン水中におけるFeの電位-pH図(523 K)⁽⁶⁰⁾。

523 Kの高濃度カン水中におけるAISI 1000、インコネル 625、ハステロイ C-276などの腐食電位とサイクリックボルタモグラムの測定された⁽⁶⁰⁾。AISI 1000炭素鋼のサイクリックボルタモグラムのピーク電位をFe-H₂O系電位-pH図にプロットしたのが図9である。高濃度カン水中の炭素鋼の腐食挙動がよく説明されている。

6. む す び

酸やアルカリの解離定数、塩類の活量係数等のデータ

も少しずつ蓄積されてハロゲン化アルカリ溶液系での簡単な反応についての平衡論的計算は比較的容易になってきた。今後は応用面でも重要な硫酸塩系など、錯体を形成してより解析の困難な系⁽⁶¹⁾における化学種の同定、生成定数の決定へと研究が発展するものと期待される。

文 献

- (1) 岡部泰二郎, 奥脇昭嗣, 謝 牧謙: 電化, **39** (1971), 258, 340.
- (2) H.C. Helgeson: *Chemistry and geochemistry of solutions at high temperatures and pressures*, Ed. by D. T. Rickard, F. E. Wickman, Pergamon Press, Oxford, (1981), p.133.
- (3) K.S. Pitzer: *ibid.*, p.249.
- (4) D. T. Rickard and F. E. Wickman: *ibid.*
- (5) H. F. Holmes, C. F. Baes Jr. and R. E. Mesmer: *J. Chem. Thermodyn.*, **10** (1978), 983.
- (6) H. F. Holmes, C. F. Baes Jr. and R. E. Mesmer: *ibid.*, **11** (1979), 1035.
- (7) H. F. Holmes, C. F. Baes Jr. and R. E. Mesmer: *ibid.*, **13** (1981), 101.
- (8) H. F. Holmes and R. E. Mesmer: *ibid.*, **13** (1981), 131.
- (9) H. F. Holmes and R. E. Mesmer: *ibid.*, **13** (1981), 1025.
- (10) H. F. Holmes and R. E. Mesmer: *ibid.*, **13** (1981), 1035.
- (11) P. S. Z. Rogers and K. S. Pitzer: *J. Phys. Chem.*, **85** (1981), 2886.
- (12) W. F. Giggenbach: *Inorg. Chem.*, **13** (1974), 1724.
- (13) W. F. Giggenbach: *ibid.*, **13** (1974), 1730.
- (14) R. S. Sapiesszko, R. C. Patel and E. Matijević: *J. Phys. Chem.*, **81** (1977), 1061.
- (15) W. L. Marshall and R. Slusher: *J. Chem. Thermodyn.*, **5** (1973), 189.
- (16) R. Kalyanaraman, L. B. Yeatts and W. L. Marshall: *ibid.*, **5** (1973), 891.
- (17) W. L. Marshall: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37** (1975), 2155.
- (18) 江口元徳, 矢沢 彬: 日本鉱業会誌, **87** (1971), 329.
- (19) 佐々木金一: 東北大学博士論文, (1984), p.185.
- (20) 江口元徳, 矢沢 彬: 日本鉱業会誌, **91** (1975), 39.
- (21) P. E. Tremaine and J. C. Leblanc: *J. Chem. Thermodyn.*, **12** (1980), 521.
- (22) P. E. Tremaine and J. C. Leblanc: *J. Soln. Chem.*, **9** (1980), 415.
- (23) たとえば, L. G. Sillén and A. E. Martell: *Stability constants of metal-ion complexes*, Special Publ. No. 17, The Chem. Soc., London, (1964). K. B. Yatsimirskii and V. P. Vasilev: *Instability constants of complex compounds*, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- (24) E. Högfildt: *Stability Constants of metal ion complexes. Part A Inorganic ligands*, Pergamon Press, Oxford, (1982).
- (25) W. L. Marshall and E. V. Jones: *J. Phys. Chem.*, **70** (1966), 4028.
- (26) W. L. Marshall and R. Slusher: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37** (1975), 1191.
- (27) W. L. Marshall and R. Slusher: *ibid.*, **37** (1975), 2165.
- (28) L. B. Yeatts and W. L. Marshall: *J. Phys. Chem.*, **73** (1969), 81.
- (29) R. Kalyanaraman, L. B. Yeatts and W. L. Marshall: *J. Chem. Thermodyn.*, **5** (1973), 899.
- (30) W. L. Marshall and R. Slusher: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37** (1975), 2171.
- (31) 佐藤次雄, 相田浩輔, 小松原 正, 岡部泰二郎: 日本化学会誌, (1978), 1221.
- (32) D. D. Macdonald: *Corrosion*, **34** (1978), 75.
- (33) 杉本克久: 防食技術, **29** (1980), 521.
- (34) 鶴田孝雄: *ibid.*, **34** (1985), 135.
- (35) M. Lepeintre, C. Mahieu and R. Fournie: *Comm. énergie at. (France)*, Rappt. No. 1951 (1961).
- (36) R. E. Mesmer, C. F. Baes, Jr. and F. H. Sweeton: *J. Phys. Chem.*, **74** (1970), 1937.
- (37) R. E. Mesmer and C. F. Baes: *Jr.: Inorg. Chem.*, **10** (1971), 2290.
- (38) R. E. Mesmer and C. F. Baes Jr. and F. H. Sweeton: *ibid.*, **11** (1972), 537.
- (39) R. E. Mesmer and C. F. Baes, Jr.: *ibid.*, **13** (1974), 307.
- (40) F. H. Sweeton, R. E. Mesmer and C. F. Baes, Jr.: *J. Soln. Chem.*, **3** (1974), 191.
- (41) B. F. Hitch and R. E. Mesmer: *ibid.*, **5** (1976), 667.
- (42) R. H. Busey and R. E. Mesmer: *ibid.*, **5** (1976), 147.
- (43) R. H. Busey and R. E. Mesmer: *Inorg. Chem.*, **16** (1977), 2444.
- (44) D. Wesolowski, S. E. Drummond, R. E. Mesmer and H. Ohmoto: *Inorg. Chem.*, **23** (1984), 1120.
- (45) D. D. Macdonald, P. Butler and D. Owen: *Can. J. Chem.*, **51** (1973), 2590.
- (46) D. D. Macdonald, P. Butler and D. Owen: *J. Phys. Chem.*, **77** (1973), 2474.
- (47) J. Y. Bottero, J. M. Cases, F. Fiesinger and J. E. Poirier: *J. Phys. Chem.*, **84** (1980), 2933.
- (48) L. W. Niedrach: *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980), 2122.
- (49) T. Tsuruta and D. D. Macdonald: *ibid.*, **129** (1982), 1221.
- (50) L. W. Niedrach and W. H. Stoddard: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22** (1983), 594.
- (51) L. W. Niedrach and W. H. Stoddard: *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984), 1017.
- (52) M. J. Danielson, O. H. Koski and J. Myers: *ibid.*, **132** (1985), 296.
- (53) 原 信義, 中島和博, 杉本克久: 防食技術, **34** (1985), 132.
- (54) R. T. Lowson: *Aust. J. Chem.*, **27** (1974), 105.
- (55) R. T. McAndrew, S. S. Wang and W. R. Brown: *CIM Bull.*, Jan., (1975), 101.
- (56) S. Chaimungkalanon and R. G. Robins: *Aust. Chem. Eng.*, Nov., (1973), 9.
- (57) R. J. Biernart and R. G. Robins: *Electrochim. Acta*, **14** (1969), 809.
- (58) R. Derry and J. Melling: *Aust. Chem. Eng.*, Nov., (1973), 17.
- (59) B. G. Pound, D. D. Macdonald and J. W. Tomilson: *Electrochim. Acta*, **24** (1979), 929.
- (60) D. D. Macdonald, B. C. Syrett and S. S. Wing: *Corrosion*, **35** (1979), 1.
- (61) A. Okuwaki, O. Kanome and T. Okabe: *Met. Trans.*, **15B** (1984), 609.