

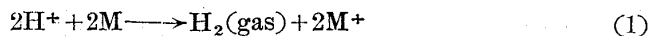
- (11) G. R. Bashforth. Elimination of the impurities from the basic openhearth bath. foundry trade journal. p. 559. Dec. 31. 1,925.
- (12) J. L. Keots. and C. H. Herty. Elimination of the metalloid from the basic open hearth process. T. A. I. M. M. Eng. Feb. meeting. 1,926.
- (13) E. De Loisy. Rev. de metallurgie. Vol. 23 p. 567. 1,926.
- (14) Von. P. Oberhoffer. Theoretische und experimentelle Untersuchung über die Deoxidations des Eisen mit Mangan. Stahl u. Eisen. B. 47. s. 1,526 I, 927.
- (15) J. Puppe. Walzwerkswesen. s. 371.
- (16) O. Dorrenberg und N. Broglis. Die Erzeugung der Edelstahl in kernlosen Induktionsofen Stahl. u. Eisen. s. 617 mai. 1,930.
- (17) Editor. Control of quality and composition in making steel. Iron Age p. 1,669. 1,930.
- (18) A. Mathesius. Physikalische chemische Grundlagen der Eisenhuttenwesen. s. 323
- (19) 小平、前田、鹽基性平爐製鋼業に於ける滿俺の諸性質 製鐵研究 昭和3年 110頁
- (20) 小平、平爐に於ける脱炭反應速度 製鐵研究 昭和4年 180頁
- (21) A. Stansfield. The electric furnaces for iron and steel. p. 422.
- (22) C. Hering. Revision of some electro magnetic laws. J. Franklin Inst. vol. CXCII p. 599. 1,921.
- (23) C. Hering. The working limit in the electric furnace due to the pinch effect. T. A. E. C. Soc. Vol. XV p. 25 1,909.
- (24) C. H. Herty and J.M. Gains. A new method for determining iron oxide in liquid steel. T. A. I. M. M. Eng. Buln. No. 311. class-C No. 52. 1,930.
- (25) N. A. Ziegler. Gas extracted from iron carbon alloys by vacuum melting. T. A. I. M. M. Eng. tech buln. No. 168 class-C 1,929.
- (26) S. Schleicher. Untersuchung über die Badzusammensetzung von Siemens-mart in-Schmelzungen in verschiedenen Badhohen. Stahl. u.Eisen. B. 50. s. 1,049. 1,930.

## 金屬マグネシウムと鹽類水溶液との 化學反應に就て (定量的研究の部、第2報)

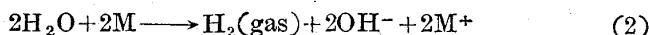
飯 高 一 郎

### CHEMICAL REACTION BETWEEN METALLIC MAGNESIUM AND AQUEOUS SALT SOLUTIONS. (QUANTITATIVE PART, 11) BY ICHIRO IITAKA, KOGAKUHAKUSHI

Metals of the alkali and alkaline earth groups react with dilute acids according to the following equation



Below  $10^{-3}$  normal, this reaction does not proceed and the reaction of the second kind alone takes place as follows:



This means that metal atom reacts directly with water molecule (Molecular reaction). In the case of magnesium, this molecular reaction was not decisively proved, but it seems very probable that equation (2) does also exist, because magnesium behaves, in many properties, quite similarly to alkaline earth elements. These were the conclusions of the previous paper.

Thus, the view that chemical reaction between magnesium and aqueous salt solutions is due to the interaction between Mg atom,  $\text{H}_2\text{O}$  molecule and  $\text{Cl}^-$  ion was proved not unreasonable, yet, it was not quite clear whether  $\text{H}^+$  ion does participate in the reaction mechanism or not. The present paper deals with this important question. The reaction mechanism itself is moreover discussed in some details. The experiments were carried out on solutions with various  $[\text{H}^+]$ , keeping  $[\text{Cl}^-]$  always constant and equal to  $10^{-2}$  normal. The reaction velocity diminishes with diminution of  $[\text{H}^+]$ , but does not vanish when  $[\text{H}^+]$  becomes zero, leaving very large velocity. The velocity remains constant between  $[\text{H}^+] = 10^{-4}$  and  $10^{-11}$ , being perfectly independent of  $\text{H}^+$  ion. Therefore, we can conclude that some reaction other than (1) is taking place. While the (1) reaction accelerates considerably when the solution is stirred, as may be expected, the reaction

below  $[H^+] = 10^{-4}$  retards very much. This fact also confirms the existence of some reaction different from (1). Taking these experimental facts into consideration we must conclude the existence of the fundamental reaction (2). For magnesium stirring effect was explained by assuming the auto-catalytic action of some intermediate compound. The minimum point in the velocity-log  $[H^+]$  curve can also be explained by this theory.

In conclusion, the author put forward the theory that Mg atom,  $H_2O$  molecule and  $Cl^-$  ion react each other forming some unknown intermediate compound, which decomposes on accumulating, giving off  $H_2$  gas and regenerating  $Cl^-$  ion. The reaction accelerates when the compound accumulates around the specimen but retards when it is scattered away by stirring.  $H^+$  ion does not take part in the reaction mechanism.

## 緒 論

アルカリ及びアルカリ土族金属は稀薄酸と作用して、通常の電氣化學的反應をなす事次式の如くである。  $2H^+ + 2M \rightarrow H_2(\text{瓦斯}) + 2M^+ \dots \dots (1)$   $[H^+] = 10^{-3}$  以下ではこの反應は殆ど認められずして、次式の如き第2種の基礎反應のみが獨り進行する。



に作用して、所謂分子反應 (Molecular reaction) をなす事が確實である。マグネシウムに就てはこの直接反應は確實に證明されないけれ共、アルカリ土族元素とマグネシウムとは極めて類似するものであるから、矢張り直接の分子反應は肯定出来るであらう。以上は前報告の結論であつた。かく考ふる時は、鹽化物水溶液中のマグネシウムの反應をば、Mg 原子と  $H_2O$  分子と  $Cl^-$  イオン間の反應に歸する事は餘り無理でない事になる。然れ共、 $H^+$  イオンのこの反應に對する關係の有無は、只定性的に關係が無いらしいと云ふだけで、未だ確實に分つて居ない。本報告の目的はこの點を明かにし、更に進んで反應の機構を或程度迄知らうとするに在る。

## 本 論

實驗の方法は前論文と同じである。只此度は瓦斯を集める硝子管を廻轉し、試片と溶液とを動かして充分攪拌した場合をも觀測した。第1表と第1圖とは食鹽水溶液に於ける  $Cl^-$  イオンの濃度と反應量との關係を示す。 $H^+$  イオンの濃度は勿論凡そ  $10^{-7}$  ノルマルに恒一に保たれて居る譯である。之は靜止状態に於ける觀測である。反應を始める濃度  $[Cl^-]$  の値は  $10^{-3}$  で、酸の場合の  $[H^+] = 10^{-4}$  より少しく大きい、曲線の形は全く同じである。次には  $Cl^-$  イオンの濃度を一定に  $10^{-2}$  に保ち、 $H^+$  イオンの濃度を變化して反應の速さを觀測した。 $[Cl^-] = 10^{-2}$  では蒸溜水中でも可なり劇しく進行する事は第1圖で分る。その結果は第2表と第2圖とに示した。 $[H^+]$  を變化する爲めには硫酸又は苛性曹達を加へた。曲線の形を大觀すれば I. II. III の3部分に分れて居る。各點を決定するには各々數回の實驗を繰返してその平均を採用した。各回の實驗値は小さき印にて記入してある。此の曲線に依つて次の如き5つの事實を發見し得た。

(イ)  $[H^+] > 10^{-3}$  の I の部分は、 $[H^+]$  の増加するに従つて反應速度は急激に増加する。

- (ロ)  $[H^+] < 10^{-11}$  の III の部分は、 $[H^+]$  の減少と共に速度は急激に減少する。
- (ハ)  $10^{-11} < [H^+] < 10^{-3}$  の II の部分では、反應速度は  $[H^+]$  に全然無關係である。
- (ニ) II, III. の部分に於ては、靜止せるものは攪拌せるものに比して反應速度が著しく大きい。I の部分に於ては反對である。
- (ホ)  $[H^+] > 10^{-4}$  では、Mg が酸に溶解する反應が加はるから、反應速度は  $[H^+]$  の増加と共に増加すべきであるが、實際には靜止せるものも攪拌せるものも一度速度が減少して、極少値を経た後再び  $[H^+]$  と共に急激に増加する。

次に之等の實驗的事實を公平に考察説明して見よう。

I の部分。Mg が酸に溶解する (1) 式に相當する化學變化が主として現はれて居るので、鹽化物の反應は全反應量の内少部分を占めて居るに過ぎない。(イの事實)

III の部分。アルカリ液の粘度の爲めに速度が遅くなつたのである。(ロの事實)

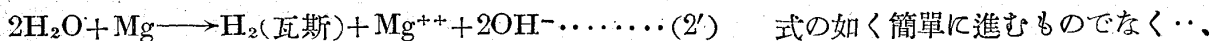
II の部分。第 3 圖を見れば、 $H^+$  イオンを置換する (1) 式の變化は  $[H^+]$  の減少と共に急激に遅くなるが、 $[H^+] = 0$  となつても反應量は零とならずして、靜止の場合に凡そ 80、攪拌せる場合に凡そ 25 と云ふ頗る大きな値を示す。この極限に達したる後の様子は第 1 圖で明かにされてゐる。(1) 式の變化は靜止の場合には  $10^{-4}$ 、攪拌せる場合には  $10^{-5}$  で已に認められない程遅くなつてしまふ。其後は  $[H^+]$  が  $10^{-4}$  から  $10^{-11}$  の間に一千万倍も減少しても、反應速度は少しも變らずして、同じ値を持つ。 $H^+$  イオンの濃度が零となつた後に残る反應であつて、その速度は  $[H^+]$  に全く無關係であるから、II の部分には  $H^+$  イオンに全然關係を持たない化學反應が行はれて居ると斷定せざるを得ない。乃ち鹽化物水溶液中では、Mg 原子は  $H_2O$  分子と直接反應をして水素瓦斯を發生するのであつて、水の解離に依つて生ずる  $H^+$  イオンは反應に全然無關係であると斷ずる事が出来る。(ハの事實)

(ニ) の事實は、攪拌すれば反應は靜止の場合より著しく遅くなると云ふ事であるが、之は通常の化學變化と反對の現象である。通常は反應溶液を攪拌して、常に新鮮なる溶液が試片に接觸する様に保てば、反應速度が遅くならないから、溶液を靜止状態に保つよりも反應量が著しく大きい筈である。(1) 式の基礎反應に就て之を實驗的に證明して見よう。第 3 表は Mg を硫酸に溶解する反應に就ての實驗結果である。

$3.2 \times 10^{-3}$  ノルマルの硫酸では溶解速度は著しく大きくて、余の實驗範圍中では反應量の多い方の極限に近い。 $H^+$  イオンを置換する (1) 式の反應である事は勿論である。靜止で 104 の反應量が攪拌すれば 4 倍の 414 となつてゐる。 $10^{-3}$  ノルマル硫酸では攪拌しても靜止でも同じ反應量を示す。此の結果は簡単に説明出来る。乃ち靜止では反應に依つて  $H^+$  イオンが消費されるから、更に反應を續ける爲めには遠方の  $H^+$  イオンが擴散して來た試片に接觸せねばならぬが、この擴散は遅いものであるから、反應速度が遅れるのである。攪拌すれば常に新鮮の溶液が試片に接觸するので、 $H^+$  イオンの濃度が減少しないから反應速度が終始初めと同じ大さを保ち、従つて反應量が多いのである。これが

通常の化學變化の場合である。今 II の部分の化學變化はこれと反對に攪拌すれば反應速度が著しく少さくなるのであるから、(1) 式の反應とは異りたる化學反應が追行してゐると考へざるを得ない。乃ち  $H^+$  イオンの反應とは考へられないのである。而して水素瓦斯を發生しつゝあるのだから、 $H_2O$  分子との直接反應が起つてゐると斷するのである。 $H^+$  イオンに依る (1) 式の反應と  $H_2O$  分子に依る (2) 式の反應とは攪拌に際して全反對の效果を示した。以上述べた所に依つて、鹽化物水溶液とマグネシウムとの反應は、Mg 原子と  $H_2O$  分子と  $Cl^-$  イオンとの 3 者の間に起る化學現象であると結論する事が出来る。 $H^+$  イオンは全然關係がないのである。(  $Cl^-$  イオンは反應の前後に於て少しも増減なく、大局から見れば觸媒的作用する事は前報告に述べた。)

攪拌しても靜止でも試片に接觸する  $H_2O$  の濃度は同一である。 $Cl^-$  イオンの濃度も觸媒であるから、これ又同一であると思ふを得ない。従つて反應速度は兩状態に於て同一であるべきだ。然るに攪拌して  $Cl^-$  イオンや  $H_2O$  分子の濃度を恒一に保つても、靜止より反應は著しく遅くなるのであるから、この外に猶ほ重大の原因が伏在して居て、これが反應速度に著しく影響するものと考へられる。靜止すれば速くなると云ふ事實は、反應生成物が試片の附近に蓄積すれば反應を促進し、攪拌して蓄積を妨ぐれば反應は遅くなると云ふ事である。故に反應生成物の觸媒作用(自觸作用)と云ふ如き原因で促進されるものと考へざるを得ない。この反應に於て、 $Cl^-$  イオンは觸媒的に働くものとするれば、結局基礎反應は (2) 式で表はし得る事となり、反應生成物は水素の泡、 $Mg^{++}$  イオン、 $OH^-$  イオンの 3 つである。水素の泡が蓄積しても反應を促進しない事は、(1) 式の基礎反應に對する攪拌の影響實驗で明かである。 $Mg^{++}$  や  $OH^-$  のイオンが反應速度に關係のない事は、第 2 圖並に已に發表した定性的研究から明かである。乃ち觸媒となり得る反應生成物は存在しない事になる。依つて余は次の如き假定を用ひてこの現象を説明した。反應は



$$2H_2O + Mg + Cl^- \longrightarrow \boxed{\begin{matrix} H_2O, Mg \\ Cl \end{matrix}} \longrightarrow Cl^- + H_2(\text{瓦斯}) + Mg^{++} + 2OH^- (3) \quad \text{式の如く先づ } H_2O, Mg, Cl \text{ 等を含む一種の中間化合物を生じ、次にこれが分解して } Cl^- \text{ イオンを再生し、水素瓦斯を發生するものである。攪拌してこの中間化合物を撒き散らせば反應は遅くなるが、靜止して蓄積するに任せば、この化合物の觸媒作用の爲めに反應は大に促進するのである。攪拌を續けた爲めに、數時間經過しても反應が殆ど進行しないか、或は極めて僅かだけ進行したに過ぎないものを、攪拌を中止すれば、直ちに反應は促進され、それ以後は最初から靜止した場合と同じ速度を示す。}$$

以上の結果を總括して圖示すれば第 4 圖となる。

靜止の場合は  $abcdmf$ 、攪拌せる場合は  $ab'c'd'm'f'$  曲線で示す。 $ab, ab'$  は粘度の影響の部分、 $abc, ab'c'$  は (3) 式の基礎反應が行はれる部分、 $edm, c'd'm'$  は (1), (3) 兩式の 2 つの基礎反應が同時に行はれる部分、 $mf, m''f'$  は (1) 式の反應のみが行はれる部分である。(3) 式の部分は攪拌せる曲線が下にあるが、(1) 式の加はるに及んで上に出る。實驗より得た曲線第 2 圖も本圖と全く同じ

である。猶ほ説明を要するは前掲の實驗的事實(ホ)に相當する  $m, m'$  極小値に就てある。(1)式の反應は本實驗の條件下では遅れる事はない。何となれば、 $mf, m'f'$  の部分は  $Cl^-$  イオンの爲めに遅れる事はなく、 $ed, e'd'$  部分は  $H^+$  イオンの爲めに反應速度が少しく増して居る事實があるからである。故に極小値を生ずるのは、(3)式の反應が或る濃度以上の  $H^+$  イオンの爲めに妨害されて遅れるのだと考へられる。 $[H^+] < 10^{-3.5}$  では( $ed$  の部分)  $H^+$  イオンを生ずる (1)式の反應と中間化合物を作る(3)式の反應とが同時に行はれ得るけれど、 $[H^+] > 10^{-3.5}$  となれば(3)式の反應を起り得ないと考へる。(この化合物は  $[H^+]$  が少しく大きくなれば不安定になると考へる。)  $[H^+]$  の増した場合に、(3)式の反應は  $egh$  と恒一に止る代りに、 $egj$  と急激に減少して了ふのである。 $egh$  ならば之に(1)式の反應  $of$  が加はつて  $cde$  曲線を進るのであるが、 $egj$  であるから實驗曲線は  $cdmf$  となるのであると考へる。攪拌した場合も同様に論じ得られる。

### 結 論

水に金屬マグネシウムを入れるれば最初僅かに作用するが、間もなく保護皮膜を生じて反應は全く中止する。鹽化物水溶液にマグネシウムを入れるれば、盛に反應して金屬は溶解し、それと當量の水素瓦斯を發生し止る所を知らない。反應の前後に於て鹽化物の分量には増減が無い。この化學反應は  $Mg$  原子と  $H_2O$  分子との直接反應に對して  $Cl^-$  イオンが促進作用を及ぼすのである。この際  $Mg$  原子と  $H_2O$  分子と  $Cl^-$  イオンとが作用して一種の中間化合物を作り、次いでこの化合物が分解して  $Cl^-$  イオンを再生し、水素瓦斯を發生するものと假定すれば都合がよい。この化合物が金屬マグネシウムの附近に蓄積すれば、自觸作用を及ぼして反應が促進され、攪拌して蓄積を妨ぐれば、反應は著しく遲滯する。攪拌が完全なる場合には、反應が殆ど全く進行しない事さへある。 $H^+$  イオンは之反應に少しも關係しない。アルカリ及びアルカリ土族元素と水との反應に就て、金屬原子と  $H_2O$  分子間の直接反應の存在を證明して置いたから、上述の如きイオンに依らざる分子反應を考へる事は少しも無理でない事になる。(5月1日稿、於三菱造船會社研究所)

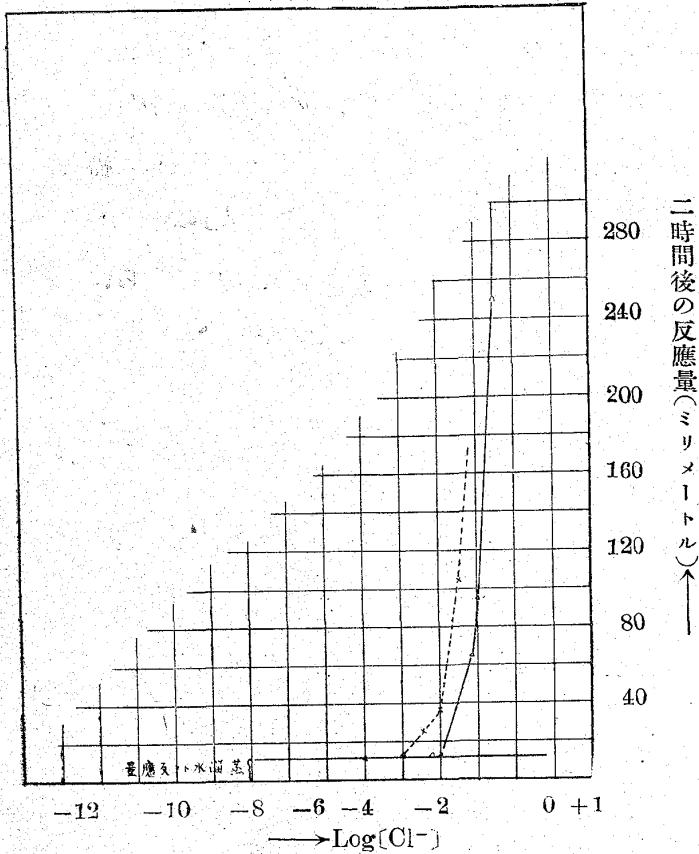
附記 本報告は4月3日仙臺に於ける日本化學會、年會、及び5月10日東京に於ける常會にて講演せるものである。發表せんとするに際して、7月3日遠藤博士の研究報告を入手した。(金屬研究6月號) 博士の説は余が定性的研究報告(鐵と鋼、4月號)中に述べてある、種々の理論の批評の項(1)及び(3)、並に第3章(c)の説と同一であるらしい。該説に關しては、近き將來に再び論ぜんとする、諸學説の批評中に一括して述べる積りで居る。

第 1 表

濃 度 $n$	$10^{-1}$	$3.2 \times 10^{-2}$	$10^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$	$10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$
$\log n$	-1.0	-1.5	-2.0	-2.3	-3.0	-3.3	-4.0	-5.0
2時間後の反應量(靜止)	>1,000	250	95	65	15	13	13	11
50時間後の反應量(靜止)	—	—	—	—	155	115	50	30

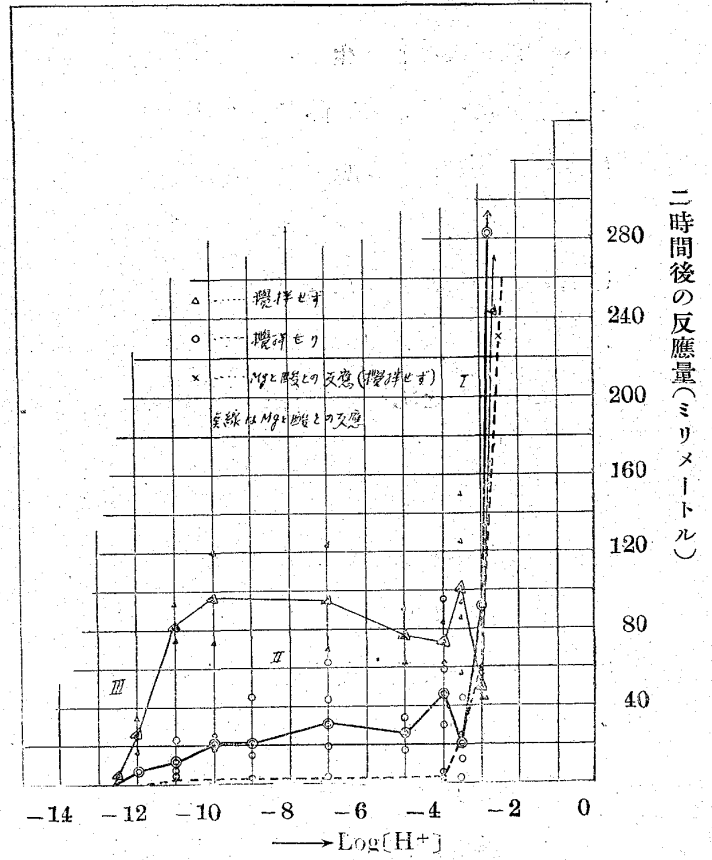
第 1 圖

Mg と食鹽水との反應(攪拌せず)  
試片はアルコールとエーテルとで處理せり  
點線は Mg と酸との反應

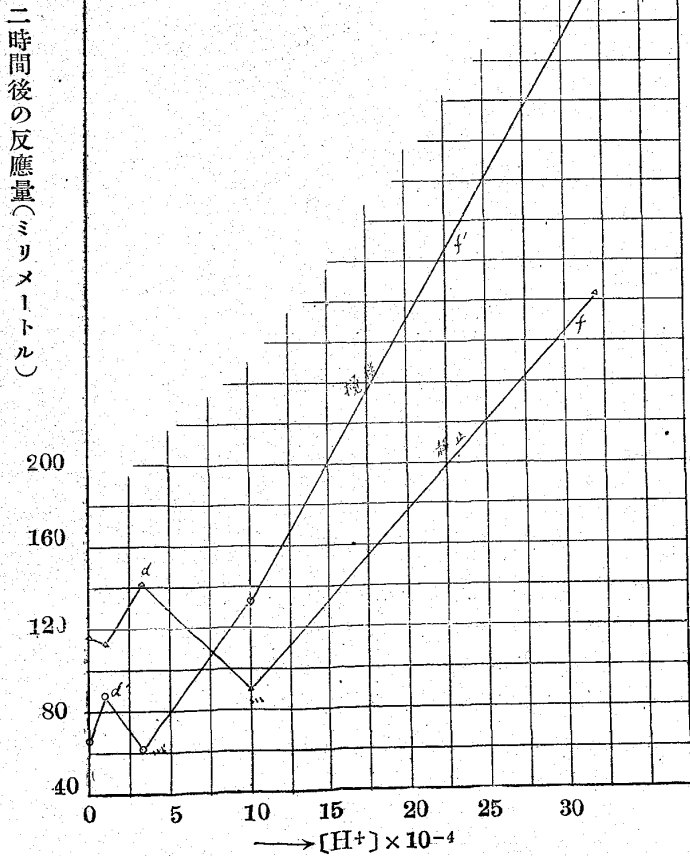


第 2 圖

Mg と食鹽水との反應に對する  $[H^+]$  の影響  
 $[NaCl]=10^{-2}$   
試片は稀薄酸と水とで處理せり

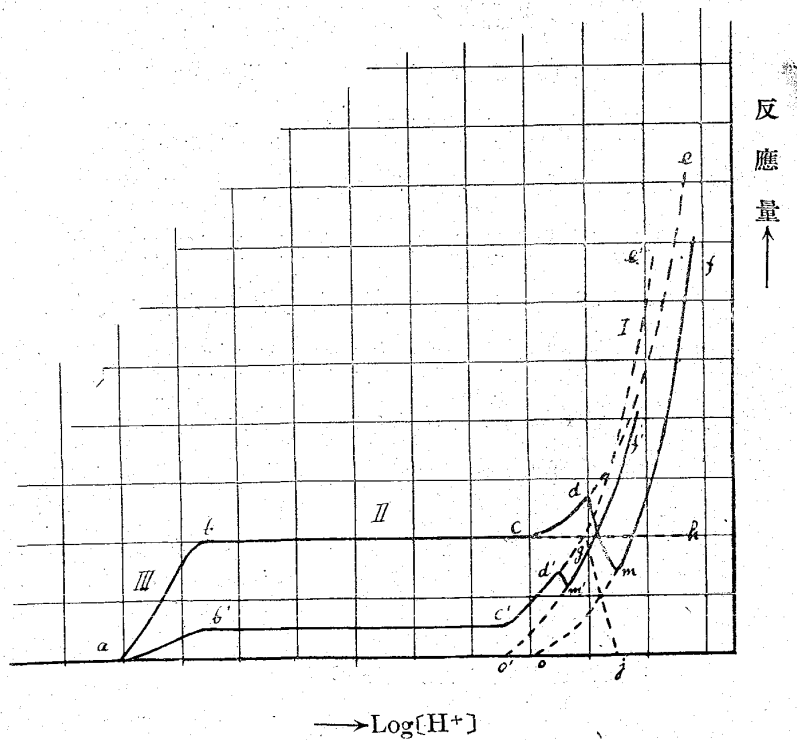


第 3 圖



第 4 圖

$[NaCl]=10^{-2}$



第 2 表 [NaCl]=10<sup>-2</sup>

濃度 [H <sup>+</sup> ]	3.2×10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	3.2×10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-12</sup>	32×10 <sup>-13</sup>
log [H <sup>+</sup> ]	-2.5	-3.0	-3.5	-4.0	-5.0	-7.0	-9.0	-10	-11	-12	-12.5
2 時間後 の反応量 (静止)	400?	44	94	63	63	70	—	74	80	18	痕跡
	250?	50	125	84	91	91	—	120	75	35	5.5
	80	57	150	—	—	124	—	—	94	—	—
	—	56	86	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	48	57	—	—	—	—	—	—	—	—
平均	243?	50	102	73	77	95	—	97	83	27	5.5
2 時間後 の反応量 (攪拌)	400?	85	24	59	35	62	45	19	23	8	—
	—	152	44	96	17	20	2.5	20	5	7	—
	—	78	12	30	—	43	15	25	7.5	—	—
	—	57	2.5	4	—	3	—	—	—	—	—
平均	400?	93	20.6	47	26	32	21	21	11.8	7.5	—

第 3 表

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> の濃度	2 時後の反応	
3.2×10 <sup>-3</sup>	攪拌	282, 460, 500, 平均 414
10 <sup>-3</sup>	"	35, 42, " 39
	静止	92, 121, 99 平均 104
	"	42, 32, " 37,

## 熔銑爐操業に於ける低炭素セミスチール製造に関する研究 (第 2 報) (II)

堀 切 政 康

(8) 熔銑爐操業に於ける高温度熔解法及加炭作用制限に及ぼす爐底の深さに關する 2,3 の研究

2 段羽口に關する研究 (其 1) 實驗の部

實驗番號	羽口數	羽口直徑 (mm)	初込骸炭量 (kg)	裝入骸炭量 (%)	爐底の深さ (mm)	裝入珪素鐵 (%)	裝入マンガン鐵 (%)
(イ)	上段羽口 12 下段羽口 8	50 75	650	13	750	4.7	1.4
(ロ)	" "	" "	600	"	400	"	"

本實驗にては羽口面以上の高さを一定にし羽口面以下の深さを變化せしめた結果爐底の深きものそれ丈骸炭を餘分に爐底に有する。

第 31 圖は其實驗結果である又送風量送風壓は何れも毎分 2,700 立方呎程度で變化なし。

### 試料分析結果

試料番號	實驗番號						" ㊸					
	①	②	③	④	⑤	平均	①	②	③	④	⑤	平均
T.C	2.72	2.70	2.73	2.84	2.87	2.77	2.46	2.67	2.86	2.71	2.67	2.67
流出溫度°C	1,370	1,470	1,495	1,500	1,480	—	1,360	1,460	1,490	1,490	1,495	—

2 段羽口に關する研究 (其 2) 實驗の部