

金屬マグネシウムと鹽化物水溶液との 化學反應に就て (諸學説の批評)

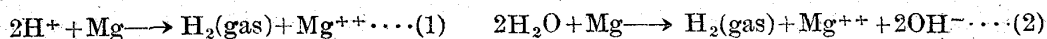
(昭和5年11月1日受理)

飯 高 一 郎

ON THE CHEMICAL REACTION BETWEEN METALLIC MAGNESIUM AND
AQUEOUS CHLORIDE SOLUTIONS. (A REVIEW OF THE VARIOUS THEORIES)

BY ICHIRÔ IITAKA, KOGAKUHAKUSHI.

Summarizing the previous researches the author concluded the eight experimental facts as established, two of them are the results of the other investigators and six are due to himself. Various theories ever proposed were criticized by these eight facts and all found to be unable to explain them. These theories included (1) Hydrolysis theory (2) Affinity and cohesion theory (3) Solute catalysis theory (4) Solubility of $Mg(OH)_2$ theory (5) Breaking of the surface protecting film theory. Local current theory was also considered but found to be incorrect. A dual theory finally put forward by the author contains the following two fundamental chemical reactions



The existence of the surface film and its breakdown by Cl^- ion are also believed. Besides, he assumed an intermediate compound with its catalytic action. By this theory he could explain the above facts satisfactorily.

著者は前後3回に亘つて上記題目の下に定性並に定量的實驗結果を報告し、新學説を呈出した。本報告に於ては從來唱へられた諸家の學説を批評し、そのいづれも問題の根本を明かにせざる所以を述べよう。之等の諸説は曾て『定性的研究報告』に於て批評を加へ、いづれも當を得ざるものと信じたるを以て進んで實驗を行ひ、新學説を呈出したのであつた。今度は從來集め得たる實驗結果を基礎として諸學説と余の説とを併せて検討しよう。學説の當否を判斷するには確實なる實驗的事實に立脚せねばならぬ。その事實として次の8ツを採用する。

從來の文獻に依つて確められた事實

1、マグネシウムと鹽化物水溶液との反應に際して發生する水素は溶解消失するマグネシウムと正確に化學當量に當り、 O_2 Cl_2 N_2 等を少しも含まない。

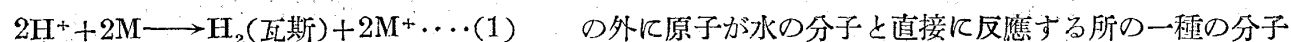
2、鹽化物(例へば $NaCl$)の量は反應の前後に於て少しも増減がない。

著者の實驗に依つて確められた事實

3、陽イオンはこの著しい反應に少しも影響を及ぼさない。陰イオンの中でも Cl^- (他のハロゲンも Cl^- と同様であらう) 以外のものは殆ど作用しない。

4、通常の水の中に含まれて居る N_2 O_2 CO_2 等の瓦斯はこの著しい反應を惹起因子ではない。

5、アルカリ及びアルカリ土族元素は金屬原子が H^+ イオンを置換する反應



反應をなす $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{M} \longrightarrow \text{H}_2(\text{瓦斯}) + 2\text{M}^+ + 2\text{OH}^- \dots (2)$ 。

マグネシウムはアルカリ土族に屬するとも考へられる位であるから矢張りイオン反應の外に分子反應をもなすと認めねばならない。

6、マグネシウムと NaCl 水溶液との反應に對する $[\text{H}^+]$ の影響を検するに、反應量— $\log [\text{H}^+]$ 曲線を見れば(附圖)、 $[\text{H}^+]$ の減少するに従つて 10^{-3} までは反應は急激に遅くなるけれ共其後は遅くならない。 $\log [\text{H}^+]$ の代りに $[\text{H}^+]$ を横軸に採り、 $[\text{H}^+] = 0$ の極限附近を考へるに、反應量は零に歸着する傾向だに示さずして非常に大きい残留反應量を持つて居る。 $10^{-11} < [\text{H}^+] < 10^{-3.5}$ の間で反應量は恒一である。 $[\text{H}^+]$ が千萬倍も變化しても反應量は少しも増減なく全く $[\text{H}^+]$ に無關係である。

7、マグネシウムの稀薄酸 ($10^{-2.5}$ 程度) との反應 (乃ち(1)式の反應) は溶液を攪拌すれば數倍も促進するに反して、NaCl 水溶液との反應は $10^{-12} < [\text{H}^+] < 10^{-3.5}$ の廣い範圍に亘つて攪拌すれば數倍遅くなる。

8、反應量— $\log [\text{H}^+]$ 曲線に於て $[\text{H}^+]$ の増加するに従つて反應量は $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ 邊から増加し始めるけれ共、 10^{-3} 附近では減少して極小値に達し、其後再び急激に増加する。攪拌した曲線も全く同じ形であるが、増加し始める點が 10^{-5} であり、極小値が $10^{-3.5}$ にある。

1、加水分解説

學説。鹽類水溶液では加水分解の結果酸を生じ、その酸がマグネシウムと反應する。

批評。NaCl 等の水溶液は加水分解をしない事は明かである。

(3) の事實を説明出来ない。又この説は H^+ イオンの反應 (1) 式を基礎反應とするのであるから後に詳述する如く (5)、(6)、(7)、(8) の事實を説明する事が出来ない。

2、親和力凝集力説

學説。水溶液は溶媒(水)と溶質 (NaCl) との化合物である。Mg と、この化合物との親和力が固體マグネシウムの凝集力よりも大ならば反應進み、小ならば進まない。

批評。溶液に關するかゝる見解は承認されたものではない。又 8 つの事實を如何に説明するか、全然不明である。

3、溶質の觸媒作用説

學説。溶質 (NaCl) の觸媒作用に依つて反應が進む。

批評。極めて漠然たるもので眞意を窺ふ事が出来ない。(3)の事實に従へば陽イオンは少しも影響が無く、 Cl^- 以外の陰イオンも影響が殆ど無いから Cl^- イオンの觸媒作用と云ひ換へねばならない。それでも未だ基礎反應が (1) 式だか (2) 式だか分らない。假に (1) 式と考ふれば (前後の記述から見てかく推察するが適當である) 後に詳述する如く (5)、(6)、(7)、(8) の事實を説明する事が出来ない。若し (2) 式とすれば (5)(6) は説明し得るも (7)(8) は説明出来ない。且つ明かに (1) 式の反應が進行

して居る $[H^+] > 10^{-4}$ の部分の説明に窮する。

4、 $Mg(OH)_2$ 溶解度説

マグネシウムが水及び 10^{-4} ノルマル以下の酸に殆ど犯されず、又多くの鹽類水溶液では最初少しく犯されるが、間もなく反應中止するのは表面に $Mg(OH)_2$ 等の保護皮膜を生ずるからであるとの考は多くの人々と共に著者の信ずる所である。

學説。この學説の主張する所は、鹽化物水溶液では $Mg(OH)_2$ の溶解度が大きくなるから保護皮膜を生じ得ない爲に反應が進行すると云ふのである。

批評。基礎反應は(1)式と考へて居るのであるから (1)、(2)、(3)、(4) の事實は容易に説明出来る。

(5) の事實を説明出来ない。(6)、保護皮膜が形成されないとすれば金屬の裸の表面が溶液に接して H^+ イオンに犯され、附近に OH^- イオンが増加すれば周圍から H^+ イオンが擴散して來て中和しかくして次第でマグネシウムが溶解して行くと考へるのであるから $[H^+]$ の大小に依つて反應速度は著しい影響を蒙るべきである。(6) の事實は如何にしても説明出来ない。(7)、攪拌すれば表面附近が反應生成物で飽和される傾向を妨げ、絶えず新たな H^+ イオンを供給するから稀薄酸に於ける場合と同様に反應は促進されるべきであつて (7) の事實に反する。(8) の實事も説明出来ない。

猶ほこの説には矛盾がある。何となれば鹽類の加はつた爲に $Mg(OH)_2$ の溶解度が増加すれば $[OH^-]$ は大きくなるから $[H^+]$ は減少し、反應は従つて遅くならねばならないからである。又アルカリ溶液では $Mg(OH)_2$ の溶解度が小さくなるから反應が遅くなるとしてこの説の證據だと唱へられ共、この場合に反應が遅くなるのは粘度が大きくなるからだと見做すべきである。

5、 Cl^- イオンが保護皮膜を破壊すると云ふ説

學説。 Cl^- イオンは表面皮膜の保護作用を破壊するから反應が劇しく進行するのである。他の陰イオンには破壊力が無い。而して基礎反應は (1) 式のイオン反應である。

批評。(1)、(2)、(3)、(4) の事實は説明出来る。(5) は説明出来ない。 Cl^- イオンが皮膜を破つた際に Mg 原子と H_2O 分子との分子反應も惹起する筈である。イオン反應だけ考へて分子反應を認めないのは非常に無理の考である。(6)、 Cl^- イオンが充分に存在して反應が劇しく進行して居る際には、表面皮膜は假令存在しても保護作用を失つて居て、 H^+ イオンは皮膜の穴を通つて擴散して入り込みマグネシウムと作用するのである。この場合には反應速度は大體擴散速度に比例する筈である。擴散速度は表面の $[H^+]$ に比例するから $[H^+] \rightarrow 0$ の極限の時は反應速度は零となる可きであり、又 $[H^+]$ が千萬倍も變化しても反應量が變らない (6) の事實は到底説明出来ない。附圖に於て 1 は Cl^- イオンの存在しない場合の曲線である。左に行くに従つて $[H^+]$ の減少と保護皮膜の生成との2つの理由で反應速度が小さくなる。全く皮膜を生じない場合を想像して見れば反應速度は只 $[H^+]$ にのみ支配される結果 2 の點線になる。 $[H^+] > 10^{-2.5}$ の範圍では皮膜は存在しないと考へ得る。従つて 2 の點線はこの實線の延長となるべきであつて、大體圖の如き路を辿らねばならない。

3, 4 は $[Cl^-]=10^{-2}$ 溶液との反應を示し、3 は靜止 4 は攪拌せる場合の曲線である。 $[H^+]<10^{-4}$ の範圍の例へば a 濃度を考へる、皮膜が全然存在しない場合 (2 線) よりも不完全ながらも存在する場合 (3, 4 線) の方が反應量が著しく大きいと云ふ不合理を來す。これは H^+ イオンの反應 (1) 式だけを考へる事より當然起る困難であつて、分子反應を併せ考ふれば直ちに解決出来る。(7)、鹽化物水溶液で皮膜があつても無くても攪拌すればマグネシウムの表面に接觸する H^+ イオンの濃度が大きくなるから反應は速くならねばならない。反つて數倍遅くなる事實を説明出来ない。且つ (1) 式の反應は攪拌すれば數倍速くなる事實があるから攪拌して遅くなる本題の反應は H^+ イオンの反應ではないと考へざるを得ない。(8) の事實を説明出来ない。

6、局 部 電 流 の 説

亜鉛が酸に溶解するのは明かに (1) 式のイオン反應であるが、反應は表面全體に起らずして不純物と亜鉛との間に局部電流を生ずる結果部分的に行はれると云はれる。又實際に不純物を含まない亜鉛に犯され難い事實が認められて居る。そこで余は最初局部電流説を立て、見た (鐵と鋼、昭和 5 年 4 月號、第 446 頁)。

學説。陽極に於ては Cl^- イオンが放電して Mg と作用し、 $MgCl_2$ を作り、陰極に於ては Na^+ イオンが放電して Na を生じ、水と作用して (2) 式の反應で H_2 瓦斯を發生し、更に

$MgCl_2 + 2NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2NaCl \dots (3)$ の反應で $NaCl$ を再生する。局部電流の原因としては不純物、機械的歪みの不齋、表面狀件の不等等々が數へ得られる。

批評。(1) の前半と (2)、(4)、(5)、(6) の後半とは容易に説明出来る。放電して生ずる SO_2 、 NO_2 等は Mg と作用しないが Cl_2 のみは作用すると考ふれば (3) も説明出来る。 Mg と作用し切らずして残れる Cl_2 の一部は瓦斯として水素中に混入すべきであるが、實際は瓦斯中に Cl_2 の痕跡も認めないから (1) の後半の説明が出来ない。又 (6) の前半と (7)、(8) の説明が出来ない。且つ陽イオンは水と作用する金屬なる事を必要とし、 $MgCl_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 等の水溶液が $NaCl$ と全く同様に劇しく反應する事實の説明が出来ない。この説を次の如く改めて見よう。

學説。鐵の如き不純物があればこれが陰極となつて局部電流が流れる事は前説と同一だが、放電するものは Na^+ に非ずして H^+ である。陽極に於ては $Mg \longrightarrow Mg^{++}$ の變化が起つてマグネシウムが溶解する。 $[H^+]<10^{-4}$ では保護皮膜を生じて居るから電流が通らないけれ共 Cl^- イオンが存在すれば皮膜を破壊するから電流が流れる。乃ち局部電流説に皮膜破壊説を加味したものであるが、基礎反應は (1) 式である。

批評。(1)、(2)、(3)、(4) の事實は容易に説明されるが、(5) の説明が出来ない。(6) $Mg/Solution/Fe$ 電池の電壓 E は $-(E_{Mg} - E_{Fe})$ に等しい。 E_H を水素の平衡電壓とし、 π_{Fe} を鐵陰極に於ける水素過電壓とすれば $E = -(E_{Mg} - E_{Fe}) > -E_H + \pi_{Fe}$ 或は $-(E_{Mg} - E_{Fe}) + (E_H - \pi_{Fe}) > 0 \dots (4)$ の時に水素瓦斯を發生し、 ≤ 0 の時には發生しない。又左邊が大きい程反應は劇しかるべきである。

左邊を $[H^+]$ の函數として考へるに、 $[H^+]$ と共に連続的に變化すべきものであつて、 $[H^+]$ に無關係で、左邊 $\propto \text{Const} > 0$ なる場合はあり得ない。故に $10^{-11} < [H^+] < 10^{-3.5}$ の間で反應量が全く $[H^+]$ に無關係で恒一だと云ふ(6)の事實を説明する事が出來ない。又この説では陰極に於て $2H^+ \rightarrow H_2$ なる放電を考へて居るのであるから、 $[H^+] = 0$ の極限では左邊は $-\infty$ となり、反應速度は零となるべきであつて大きな残留反應を示す(6)の事實に反する。 $([H^+] = 0$ の極限では E_{Mg} , E_{Fe} は 0 にも $-\infty$ にもならずして通常値に近い筈である。若し $-\infty$ になる虞れあれば Mg^{++} , Fe^{++} を少しく加へて置けばよるしい。 π_{Fe} は餘り變化しない。 E_H は $-\infty$ となる)(7),(8)の事實も説明する事が出來ない。

7、其 他

$Ti(SO_4)_2$ で試験しても H_2O_2 の存在を認めないから過酸化水素説に考へ得られない。靜止すれば反應熱で溫度が昇るから反應が促進され、攪拌すれば溫度が低いから反應速度が小さいと考へて見よう(1)式の反應が劇しく起れば溶液の溫度が多少昇るを認めるにも拘らず、攪拌して冷却すれば反つて反應が促進する事實があるから、溫度は問題でなくて反應物質の濃度(この場合には $[H^+]$)のみが速度を左右する因子である事は明かである。又實際に食鹽水溶液と盛に反應しつつあるマグネシウム試片に熱電對を密着して試片の溫度の變化を測定したるに、 $0.25^\circ C$ の感度を以てしても溫度の變化は少しも認められなかつた。

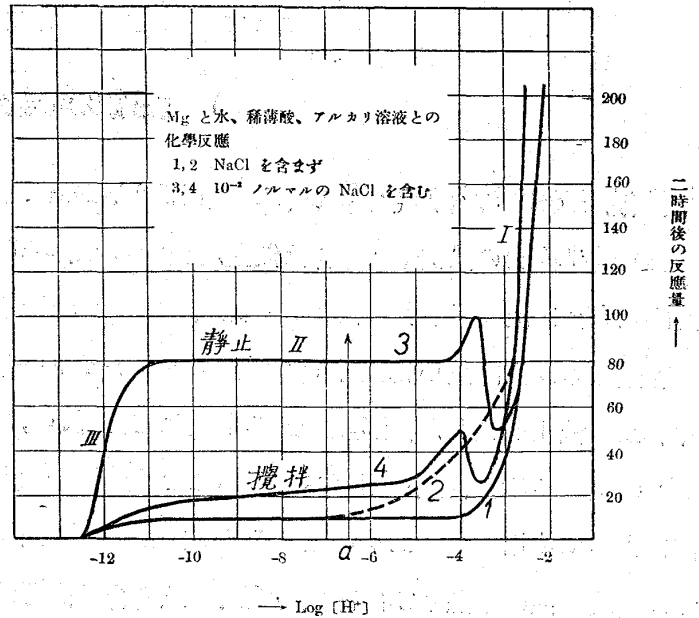
8、著 者 の 二 元 説

マグネシウムは $[H^+] > 10^{-4}$ の酸と作用して(1)式の基礎反應を爲し、 Mg は Mg^{++} イオンとなり、 H^+ イオンを置換して水素瓦斯を發生する。この反應は $[H^+]$ の小さくなるに従つて急激に遅くなり、 10^{-4} 邊では極限值に達して水との反應と同じ程度になる(曲線1)。 10^{-4} 以下反應しないのは勿論酸化物又は水酸化物等の保護皮膜を生じて反應を阻止するからである。かく僅少の $[H^+]$ ではこの皮膜を溶解破壊してまでも反應を惹起する事は出來ないのである。乃ち $[H^+]$ が小さくなつて反應が遅れるに加ふるに保護皮膜の爲に阻まれるのである。 Cl^- イオンを 10^{-3} 以上加ふれば皮膜の保護作用は破壊されるけれ共、 $[H^+]$ が、かく僅少では(1)式の反應は速く進行する事が出來ない(曲線2)。故に著者は(1)式の外に(2)式の基礎反應をも考へたのである。アルカリ及びアルカリ土族元素では(2)式の反應が存在する事を證明し得たからマグネシウムにもこの反應が存在せねばならぬと考へたのである。 Cl^- イオンが皮膜を破れば(2)式の反應が起る。この反應は理論上 H^+ イオンに關係がないから $[H^+] < 10^{-11}$ になつて粘度の爲に反應が遅れ始める迄は同じ速さで進行する筈である。又この反應は Cl^- イオンが充分に存在しなければ皮膜に妨げられて起り得ないのである。(1)式の反應は攪拌すれば促進すべきだが、(2)式の反應は促進しなくても差支ない。攪拌して反つて遅くなる事實を説明する爲に中間化合物を假定して(5)式の如く進み、この化合物

$$2H_2O + Mg + Cl^- \rightarrow \text{中間化合物} + H_2(\text{瓦斯}) + Mg^{++} + 2OH^- + Cl^- \dots (5)$$

が表面附近に蓄積すればこの觸媒作用で反應を促進し、攪拌して蓄積を妨ぐれば反應は遅れると考へた。この中間化合物は $[H^+] > 10^{-4}$ では次第に不安定になると假定して反應量 $-Log[H^+]$ 曲線の極小値を説明した。この學說に依れば8つの實驗的事實を悉く説明する事が出来る。

以上數次の論文に於て余はアルカリ及びアルカリ土族金屬並にマグネシウムは水の分子と直接に作用する所の所謂分子反應を爲す事を論じた。而もその反應は極めて劇しいものである。食鹽水中に於けるアルミニウムの作用はマグネシウムとは全然程度を異にする程緩慢で、通常の腐蝕と稱すべき現象であるが、この際にも變化の基礎反應は前記の分子反應(2)式と考ふ可きであ



らう。更に進んで鐵及びその他一般金屬の腐蝕を論ずるに當つても常に考慮に入るべき基礎反應の一つであると信ずる。(昭和5年8月1日、三菱造船株式會社研究所にて稿)