

# 金屬マグネシウムと種々の鹽類水溶液との化學反應に就て (定性的研究の部)

工學博士 飯 高 一 郎

Chemical Reaction between Metallic Magnesium and Various Aqueous Salt Solutions. (Qualitative Part) By Ityro Iytaka, Kogakuhakushi.

Metallic Magnesium reacts with chloride solution with such a speed as that of the dissolution of zinc in acids. An equivalent quantity of hydrogen is evolved and  $\text{Cl}^-$  ion remains constant. The author investigated the chemical reaction between metallic magnesium and aqueous solutions containing various salts. Impurities of the metal, gases dissolved in the solution such as  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{OH}^-$  ion caused no reaction. Among the anions, only  $\text{Cl}^-$  ion showed an intense reaction, the others acted scarcely upon magnesium.  $\text{Cl}^-$  ion participates directly and intimately in the reaction mechanism, but  $\text{H}^+$  ion seems to be indifferent. Factors involved in the reaction mechanism are, therefore, limited to Mg atom, water molecule and  $\text{Cl}^-$  ion. Various theories and opinions ever proposed were discussed and all were found to be incorrect. The author's view at present is as follows:

Chemical reaction takes place between Mg atom,  $\text{H}_2\text{O}$  or  $(\text{H}_2\text{O})_3$  molecule and  $\text{Cl}^-$  ion, expelling gaseous hydrogen and some intermediate compound is formed. In the next moment, decomposes this compound again precipitating Mg  $(\text{OH})_2$  and recovering  $\text{Cl}^-$  ion. This ion causes again the same reaction, thus, acting as a kind of catalyser.

## 内 容

第一章 緒 言

第二章 化學反應に關係せざる諸因子

第三章  $\text{H}^+$  イオンは反應に關係するか

第四章  $\text{Cl}^-$  イオンは反應に直接且つ深く關與する

第五章 種々の理論の批評

第六章 反應の機構

## 第 1 章 緒 言

金屬マグネシウムを食鹽水に浸せば、反應盛に起り、瓦斯を發生し、暫くにして白色沈澱を生じ、一兩日後には沈澱推積して試験片は全く影を止めざるに至る。余はマグネシウムの腐蝕に就て研究中この現象を發見して頗る奇異の感を起した。何となれば、マグネシウムはナトリウムよりも電氣的陰性なれば、Mg が Na を析出置換する筈なく、又、マグネシウムは水を分解せざる故である。且つこの反應は通常腐蝕と稱する現象とは全然程度を異にし、數十分或は數時間内に反應速度を測定し得る程劇しいのである。文献を調査したるに、後記の如く三氏の論文を發見した。通讀するに、この現象は已に相當古くより知られ、定量的研究の結果、發生する瓦斯は完全に  $\text{H}_2$  のみにして  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  等を少しも含まず、且其量は溶解消失せる Mg と正確に化學當量に當ることが確められてゐる。又溶液中の NaCl の量は反應の前後に於て増減しないことも確められてゐる。然るにも拘らず、化學反應の本性に關しては全く知られて居ない事が明かになつた。勿論、種々の理論或は意見は呈出されあれども、全く信を置くに足らない。依つて先づ定性的に數種の實驗を行ひ、前人の結果と併せ考へて、

この反應の機構を明かにしやうと企てた。金屬マグネシウムが將來工業用材料としてその用途を開く上に於て、この金屬が腐蝕に對して抵抗力弱き事は重大なる缺點であるが、特に、食鹽水の如き日常遭遇する藥品に對してかく強烈に反應する事は、殆ど致命的弱點とも云ふ可く、此の金屬の將來に對して深い暗影を投ずるものである。故にこの化學反應を研究する事は、單に學問的興味からのみではない。

## 第 2 章 化學反應に關係せざる諸因子

此の化學系に含まるゝ因子は、金屬 Mg,  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $H^+$ , 鹽類 MX,  $M^+$ ,  $X^-$ , の外 Mg 中の不純物、溶液中の瓦斯 ( $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ) 等である。この内、本題の化學反應に關係せざる諸因子を先づ檢出して、考察範圍から除去しやう。

1、Mg 中の不純物。實驗に用ひた試料の分析は次の如くで非常に純粹のものである。

Fe 0.08 %    Al 痕跡    Si 痕跡    Cu, Zn, Ca 存在せず    Mg 殘部

反應の非常に劇しい事と、瓦斯發生の狀況とから判斷すれば、不純物がこの反應の原因ならざる事は確信出来る。從來の研究者が使用した試料は、皆異りたる方面より入手せる最純のものなるに拘らず常に劇しい反應を觀察して居る。

2、溶液中の瓦斯。空氣中から水中に溶解せる瓦斯が腐蝕に關係深い事は屢々見る所であるから、次に瓦斯の影響を檢する事にした。試験片は Mg の Cast した儘の棒を削つて、直徑 5 mm 長さ 20 mm に仕上げ、アルコールとエーテルで洗つて用ひた (後の實驗にても常に同様にした)。水道の水に入れると瓦斯を微量に發生するが、之は空氣である。暫く經過してからは少しも發生しない。一週間おいても、沈澱は少しも生ぜず、液は透明で、試験片は少し變色するのみで、腐蝕された形跡すら認めない。乃ち、 $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  等が溶解して居ても本題の化學反應は起らない。

次に、蒸溜水を更に注意して再溜し水を試験管に採り、十分沸騰させて含まれた瓦斯を悉く追ひ出し、その中にマグネシウムの試験片を入れ、凡そ 1 % の NaCl を加へて密封すれば、反應は直ちに起つて、盛に  $H_2$  を出し、 $Mg(OH)_2$  の沈澱を生じ、數時間後には爆發する。乃ち、本題の反應は水中に含まれて居る瓦斯に由るものに非ずして、加へたる NaCl に由るものなる事が確實である。NaCl の濃度の影響を檢した。0.2 % 液では、試片を入れて密封すれば、反應は直ちに起り、相當劇しく進み、 $H_2$  を生じ、沈澱を生じ、翌日は爆發する。0.05 % 液も明に  $H_2$  を出す、沈澱は最初は見えざれど、翌日は白色及び黑色の沈澱を少しく生じ、 $H_2$  は引續いて發生する。其後沈澱も  $H_2$  も次第に増加し、4 日後には爆發する。0.01 % 液は最初  $H_2$  を生ぜざれど、翌日は少しく沈澱を生じ、 $H_2$  を出す事も明かに見える。其後  $H_2$  と沈澱とは次第に増加し、7 日後には爆發する。

3、 $OH^-$  イオンは反應に關係しない。苛性曹達液中ではマグネシウムは絶対に安定で、何日浸して置いても犯される事はない。此の場合を食鹽液と比較すれば、 $Cl^-$  イオンと  $OH^-$  イオンとが入れ代つただけの差である。食鹽液では  $OH^-$  イオンの濃度  $[OH^-]$  が  $10^{-7}$  であるにも拘らず、反應は

劇しく進む。苛性曹達液では  $10^{-1}$  以上にしても反應は少しも起らないのであるから、 $\text{OH}^-$  イオンは Mg と反應しない事が確かである。又後にも記す如く、 $[\text{OH}^-]$  がかく大なる液でも、 $\text{Cl}^-$  イオンを加ふれば直ちに反應を起すのである。

4、陽イオンは反應に關係しない。(3)に述べた實驗でも  $\text{Na}^+$  イオンが反應に關係しない事は明かである。第1表は種々の鹽化物の 1% 液中に於ける反應の様態を示す。電位差の順序に列べてある。

第 1 表

鹽化物	試験片を入れた瞬間	2時間後の状況	18時間後	2日後
KCl	盛に $\text{H}_2$ を発生す	白色沈澱をも生じて液は濁る	$\text{H}_2$ の發生止まず沈澱堆積す	いづれも沈澱多量に堆積して反應程度の區別がつかない
$\text{BaCl}_2$	同上	同上	同上	
$\text{SrCl}_2$	同上	同上	同上	
$\text{LiCl}$	同上	同上	同上	
$\text{CaCl}_2$	同上	同上	同上	
$\text{MgCl}_2$	同上	同上、液は割合に透明	同上	
$\text{AlCl}_3$	同上 $\text{Al(OH)}_3$ の沈澱を生ず	同上、液は不透明	同上	
$\text{MnCl}_2$	盛に $\text{H}_2$ を発生す	金屬 Mn を褐色に析出す液は透明	同上	
$\text{ZnCl}_2$	同上	Zn を黒く析出す液は透明	同上	

Mg 及び Mg よりも陽性なる金屬の鹽化物は、いづれも劇しく反應し、其の作用は NaCl と全く同じである。Mg より陰性なるものは、先づ電氣化學的變化によりて金屬を析出して  $\text{MgCl}_2$  溶液となり、其後は劇しく反應する事陽性金屬の場合と同じである。乃ち、鹽化物は其の陽イオンの種類に關係する事なく、皆同じ程度に、劇しく Mg と反應する。これに依つても陽イオンは本題の化學反應に關係しないと斷定出来る。この結果

は、他方から見れば、反應に關係するものは  $\text{Cl}^-$  イオンである事の證據になる。又次項に述ぶる實驗も本項の一證據である。

5、陰イオンの影響は著しい。陽イオンは  $\text{Na}^+$  とし、陰イオンを種々に變化して反應の遲速を検した。溶液は皆 1% のものを用ひた。第 2 表中 a, b は次の意味を示す。

a = 瓦斯の發生する速さを目分量で定めた數字      b =  $\text{Mg(OH)}_2$  の沈澱量を目分量で定めた數字

第 2 表

鹽	試験片を入れた瞬間	30分後の状況	2時間後	19時間後	7日後
NaCl	劇しく $\text{H}_2$ を発生す a=10	a=10 白色沈澱を生ず	a=10 沈澱多量 b=10	a=3 試験片は著しく犯さ量 沈澱多れ b=10	試験片は崩れ終りて原形を止めず液はリトマス紙を青變す
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	a=10	a=5 沈澱を生ぜず b=0	a=2 沈澱微量 a=0.5	a=0 b=0.5	試片は光澤さへ殘す沈澱あれども液は透明でリトマス紙を青變す
$\text{NaNO}_3$	a=0.5	a=0 b=0	a=0 b=0	a=0 b=痕跡	試片は光澤あり沈澱の痕跡あり液は透明でリトマス紙を青變す
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	a=2	a=1 b=0	a=1 b=0.5	a=0 b=1	硫酸鹽と同じ
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	a=2	a=1 b=0	a=1 b=0	a=0 b=0 試験片は黒くなる	沈澱の痕跡ありその他硫酸鹽と同じ

この結果を見るに、 $\text{Cl}^-$  イオンと他の陰イオンとは反應の程度を全然異にし、 $\text{Cl}^-$  イオンは劇しく作用して  $\text{H}_2$  を盛に出し、間もなく  $\text{Mg(OH)}_2$  の沈澱を生ず。その後反應は益々進み、沈澱増加し、數日後には試験片は影を止めざるに至る。 $\text{SO}_4^{--}$  と  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  とは同じ程度に作用し、

HPO<sub>4</sub><sup>-</sup> と NO<sub>3</sub><sup>-</sup> とは瓦斯を發生する事も極めて少く、沈澱を生ずる事も殆ど無い。SO<sub>4</sub><sup>-</sup> の場合でさへ一ヶ月以上経過しても沈澱は増加せず、試験片も原形を保つ。

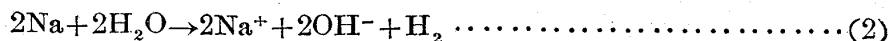
### 第 3 章 H<sup>+</sup> イオンは反應に關係するか？

第 2 章に述べた所に依つて、本題の化學反應に關係する因子は、Mg, H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup> の四者以外には何も無い事が確實となつた。(電離せざる鹽の分子 MX は、稀薄溶液に於ては極めて微量にして、考慮の外に置き得る事は明かである。)

文献に擧げた定量的實驗に依れば、如何なる鹽類の場合にも、發生する瓦斯は常に H<sub>2</sub> のみで、O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> 等を少しも含まず、且つ生ずる H<sub>2</sub> の量は消失する Mg と正確に化學當量に相當する。この事實に依つて考ふれば、本題の反應の根本を、



なる變化であるとする事が、一應は正しい様に思はれる。又實際に、HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> に金屬マグネシウムを加ふれば、この反應が盛に起る。K, Na, Ba, Sr 等の如き極めて陽性の金屬は、水を分解して、その中に溶解し、當量の H<sub>2</sub> を生ずる事次式の如くである。

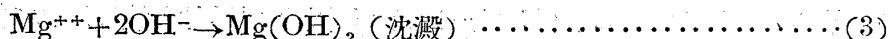


反應の結果、[OH<sup>-</sup>] は増加し、従つて[H<sup>+</sup>] は非常に小さくなるが (10<sup>-13</sup> 以下)、かゝる微量の H<sup>+</sup> イオンの下に於ても反應は少しも衰へない。稍々陰性の Ca は水を分解する事が遙かに遅い。Mg に至つては殆ど分解しない。故に、本題の金屬マグネシウムと鹽類水溶液との化學反應は (1) 式の變化をその基礎反應とし、それに對して Cl<sup>-</sup> イオンが決定的影響を及ぼすなりとの理論は眞實に近い様にも思はれる。この理論では、次の假定のいづれかを必要とする。

(a) Mg が水を分解しない原因は、水の [H<sup>+</sup>] は 10<sup>-7</sup> にて稀簿過ぎて反應速度が小さいからである。Cl<sup>-</sup> イオンを加ふれば [H<sup>+</sup>] が大きくなつて反應が速くなる。

(b) Cl<sup>-</sup> イオンが存在すれば、Mg(OH)<sub>2</sub> の溶解度が減少し、[Mg<sup>++</sup>] が小さくなつて反應が速くなる。

(c) [H<sup>+</sup>] は如何程小さくても (1) 式の反應は最初少しく進み、更に



の反應で沈澱を生じ、金屬マグネシウムの表面に固着して皮膜を作り、以て H<sup>+</sup> イオンの浸入を妨げるので反應が止むのである。Cl<sup>-</sup> イオンはこの保護皮膜の作用を破るから反應が進行するのである。

(d) (1) 式の反應に對する Cl<sup>-</sup> イオンの觸媒作用 (Catalytic action) である (但しこの假定は極めて漠然たるもので、説明にならぬ感がある。)

次に、實驗に依つてこの理論並に假定の正否を検討しよう。

1、弱酸と弱鹽基とから成る鹽類の水溶液に於ける [H<sup>+</sup>] は次式にて計算出来る。

$$[H^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}} = 10^{-7} \sqrt{\frac{K_a}{K_b}} \dots\dots\dots (4)$$

$K_w, K_a, K_b$  は水、酸、鹽基の解離恒數である。酸が鹽基よりも強ければ  $[H^+] > 10^{-7}$  で、鹽基の方が強ければ  $< 10^{-7}$  である。硫酸は相當の強酸なけれど (4)式を通用して見る。硫酸鹽は Mg と多少反應する。而して陽イオンの種類は  $[H^+]$  に著しく影響するのである。若し本題と反應が (1) 式の如く  $H^+$  イオンを置換するものならば、その速さは  $[H^+]$  の大なる程大なる可きである。第 3 表は  $[H^+]$  と反應の遲速とを示す。皆 1/10 規定液を用ひた。

a, b. = 瓦斯發生の速さと沈澱の量とを目分量で定めた數字、NaCl 液の場合を 10 と置く。

第 3 表

鹽	$[H^+]$	試験片を入れた瞬間	30 分後の狀況	2 時間後	17 時間後	9 日後
$Na_2SO_4$	$< 10^{-7}$	a=10	a=5	a=2	a=0 白色沈澱を生ず b=0.5	a=0 b=0.5 リトマス紙を青變す
$(NH_4)_2SO_4$	$\approx 10^{-6}$	a=10	a=5	a=1	a=0.1 b=0.5	a=0 b=0.5 リトマス紙を青變す
$MgSO_4$	—	a=1	a=0.1	a=0.1	a=0.1 b=0	a=0 b=0.5 液は中性に近い
$ZnSO_4$	$\approx 10^{-4}$	a=2 Zn を黒く析出する	a=1 Zn の析出多量	a=1	a=1	a=0 液は中性
$MnSO_4$	—	a=5 Mn を黒く析出する	a=1 Mn の析出多量	a=0.5	a=0.5	同上

この表を見るに、 $[H^+]$  が  $10^{-7}$  から  $10^{-4}$  に増加しても、反應は少しも速くならないで、反つて遅くなる位である。乃ち、 $[H^+]$  は反應速度に關係しない。従つて前記の理論も假定 (a) も共に正しくない。

2、NaCl の水溶液では、 $[H^+]$  は  $10^{-7}$  で水と少しも變りないにも拘らず、水中で少しも起らない本題の反應が、この液中で盛に起るのであるから、假定 (a) は正しくない。

3、各種の酸は Mg と強く反應するが、稀薄にすれば次第に遅くなりて遂に止む。その極限に於ける  $[H^+]$  を見るに第 4 表の如くである。但し此所に云ふ極限は、試験片を液に入れて觀察して居る短時間内には、 $H_2$  を生じないと云ふ程度である(試験片を入れて長く經過しても、反應しないと云ふ極限の事ではない。)

第 4 表

酸	$[H^+]$ の極限	リトマス紙を赤變する $[H^+]$ の極限
$H_2SO_4$	$9 \sim 5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$
HCl	$1.5 \times 10^{-3}$	$< 1.5 \times 10^{-3}$
$HNO_3$	$6 \sim 3 \times 10^{-3}$	$< 3 \times 10^{-3}$

NaCl 液に於ける反應の、 $[Cl^-]$  の極限值は  $2 \times 10^{-3}$  で、NaOH 液のリトマス紙を青變する極限は  $[OH^-] \approx 2 \times 10^{-4}$  である。勿論、之等の値は定性的に定めた實用値である。

この極限以下の濃度の酸液中に試験片を一晝夜浸しても少しも犯されない。Mg が酸の  $H^+$  イオンを

置換する反應は  $[H^+] = 10^{-2}$  位では猛烈であるが、 $10^{-4}$  となれば全く止む。然るに、本題の化學反應は  $Cl^-$  イオンさへ十分にあれば  $10^{-4} \sim 10^{-7}$  に亘つて同じ様に劇しく進み、 $[H^+]$  の極限は未だ分らない。故に  $H^+$  イオンを  $Mg$  が置換する反應ではない。従つて前記の理論も假定 (a) と共に正しくない。

4.  $NaCl$  液中の反應進みて  $Mg(OH)_2$  の沈澱を生ずるに至れば、液はアルカリ性となり、リトマス紙を強く青變する。 $[OH^-] = 10^{-3}$  とすれば、 $[H^+] = 10^{-11}$  である。かくても反應は少しも遅くならずして前と同じ様に進行し、遂に金屬を消失して終る。かく  $[H^+]$  が  $10^{-4}$  から  $10^{-11}$  以下に亘つて反應が同じ様であるから、 $[H^+]$  は反應に關係しないと考へられる。依つて (1) 式の基礎反應及び假定 (a) は正しくない。又、(1) 式の反應に對して  $Cl^-$  イオンが Catalytic に影響するのだと考へても、 $[H^+]$  のかく廣い範圍に亘つて反應速度が變らないと云ふ事は頗る不思議の事である。乃ち、假定 (d) は正しくない。

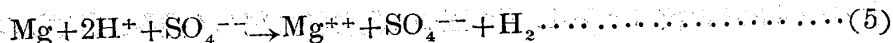
5.  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  等の  $10^{-2}$  モール位の液に  $Mg$  試験片を入れると、 $H^+$  を置換して盛に水素を出す。若し本題の化學反應が本質上之と同じものならば、反應が進みて  $[H^+]$  が小さくなれば、いづれの酸の場合にも (3) に述べた所の略々同一の  $[H^+]$  の邊で反應は止む可きである。若し反應が  $H^+$  イオンに關係するものに非ずして、 $Cl^-$  イオンに關係するものならば、 $HCl$  の場合だけは反應が限りなく進む筈である。第 5 表に於て、 $a$  は瓦斯發生の速さを示す事前表と同じ。

第 5 表

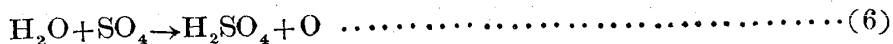
酸	試験片を入れた瞬間	15分後の状況	45分後	1 ½ 時間後	18時間後	42時間後	90時間後
$HCl$	$H_2$ を劇しく出す リトマス紙を赤變す	反應は遅くなる * 赤變す	$H_2$ を出す事 前よりも劇しい $a=10$ 赤變せず	$a=10$ 沈澱を相當に生じた 青變す	試験片消失し沈澱堆積す 青變す	—	—
$H_2SO_4$	同上	反應の速さ同上 赤變す	$a=2$ * 赤變す	$a=2$ 赤變せず	$a=1$ 沈澱を少しく生ず 中性	$a=0.1$ 青變す	$a=0$ 沈澱を少しく 附着す 青變す
$HNO_3$	$H_2$ を出す事緩かなり リトマス紙を赤變す	同上	$a=0$ 赤變す	$a=0$ * 赤變す	$a=0$ 中性	$a=0$ 青變す	$a=0$ 沈澱殆ど無し 青變す

この結果を見るに、いづれの酸の場合にも、最初は  $[H^+]$  の減少するに従つて反應は遅くなる事が明かである。 $[H^+]$  が或程度に小さくなれば (恐くは  $10^{-4}$ )、 $H^+$  イオンを置換する反應は止む。(第 5 表中 \* 印の附近)。其後は已に生じた  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $Mg(NO_3)_2$  の影響が出て來るのである。 $NO_3^-$  は瓦斯の發生が目に見えない程度で、反應は極めて遅い。 $SO_4^{--}$  は瓦斯を僅かに生ずるが、試験片は殆ど犯されず、沈澱も痕跡に過ぎない、 $Cl^-$  の場合には、 $H^+$  を置換する變化が終つた後に再び速くなり、盛に  $H_2$  を出し、 $Mg(OH)_2$  を沈積し、 $[H^+] = 10^{-11}$  に至つても少しも衰へず、 $Mg$  試験片を消失して始めて止む。反應に對して  $Mg^{++}$ ,  $NO_3^-$  の影響は殆ど無く、 $SO_4^{--}$  は少しく影響し、 $Cl^-$  の關係する事は著しい。故に本題の化學反應は (1) 式の變化を基礎反應とするものではない。

この實驗に於て、酸に溶解する反應は、例へば



なりとする。此の際、



の反應は起らないから、試験片に酸化物層を生ずる筈は無い。絶えず  $\text{H}_2$  を發生しつゝあるから、酸化皮膜を生じ得ない。酸性であるから  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の沈澱を少しも生じない。然るにも拘らず、酸が次第に減少して  $[\text{H}^+] = 10^{-4}$  となれば反應は止むのであるから、本理論の假定(c)は誤である。

(1) 式の變化は  $[\text{H}^+] = 10^{-4}$  以下では始めから少しも進まないのである。假定(c)の如き保護皮膜を生じて反應が止るのではない。Mg が水中特にアルカリ液中で安全なる理由は全く  $[\text{H}^+]$  の小なる事である。故に、本題の化學反應の如く  $[\text{H}^+] = 10^{-12}$  以下までも劇しく作用する場合は、前記理論の主張する如き基礎反應 [(1) 式の變化] とは全く別種のもものと考へざるを得ない。前述の實驗に於て、 $\text{HNO}_3$  に浸して 10 日許り經過し、アルカリ性となれるものに  $\text{HNO}_3$  の一滴を加へて  $[\text{H}^+] = 10^{-2}$  ならしむれば、直ちに、迅速に、盛に  $\text{H}_2$  を發生する。故に、假定(c)に述べた、 $\text{H}^+$  イオンが試験片に接觸するを妨ぐる如き保護皮膜は全く生じて居ない事が明かである。皮膜があれば、少くとも暫くは抵抗すべきである。 $\text{HNO}_3$  中で  $[\text{H}^+] = 10^{-4}$  位で反應の止むのは、皮膜を生ずる爲ではなくて  $[\text{H}^+]$  の小さ過ぎる爲である。

6.  $\text{NaOH}$  液 ( $[\text{H}^+] = 10^{-12}$ ) に Mg を入れて、何晝夜置いても少しも瓦斯を發生しない。之に  $\text{NaCl}$  を  $1.5 \times 10^{-2}$  加ふれば、直ちに  $\text{H}_2$  を出し始め、翌日は  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の沈澱を可なり堆積する、其後も反應は止まない。これに依つても反應が  $\text{H}^+$  イオンに關係せずして、 $\text{Cl}^-$  イオンに關係する事が明かである。この結果は假定(a)にも背く。

7.  $\text{Cl}^-$  イオンは保護皮膜を破つて  $\text{H}^+$  イオンを浸入せしめるが、 $\text{SO}_4^{--}$  イオンや  $\text{NO}_3^-$  イオンはかかる作用がないと假定したのである [假定(c)]。若しこの假定が正しいならば、 $\text{HCl}$  は  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  よりも稀薄液まで反應してよいのである。語を更へて云へば、 $[\text{H}^+]$  の極限值が  $\text{HCl}$  は他の酸より小さくてよいのである。然るに、實驗の結果は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  が最小で、 $\text{HCl}$  は  $\text{HNO}_3$  と殆ど同じである。

8. 稀薄  $\text{HNO}_3$  に Mg を入れて盛に  $\text{H}_2$  を生じつゝある所へ、 $\text{NaOH}$  を少しづつ加へて行けば、反應は次第に遅くなり、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の沈澱を生じ、リトマス紙を青變するに至れば止む。之に再び  $\text{HNO}_3$  を加ふれば、直ちに、迅速に反應が起る。此の事は何回でも繰り返し得る。この際の反應は全く  $[\text{H}^+]$  の大小にのみ關係するものであり、(1) 式の變化である。保護皮膜を生ぜざる事も明かである。乃ち前掲の假定(c)に戻る。この時、アルカリ性にして反應の止みたるものに、 $\text{NaCl}$  を加ふれば直ちに  $\text{H}_2$  を生ず。故に、此度の反應は別種のもので、 $\text{H}^+$  イオンに關係せず、 $\text{Cl}^-$  イオンに關係するものである。乃ち前記理論の主張する(1)式の基礎反應は正しくない。 $\text{HNO}_3$  の代りに  $\text{HCl}$  を

用ひ、 $H_2$  を盛に出しつつある所へ、 $NaOH$  を加へて行く、 $Mg(OH)_2$  の沈澱を澤山生じてリトマス紙を強く青變するに至つても  $H_2$  の發生は衰へる事はない。只瓦斯發生の様様が變る許りである。アルカリ性の儘放置すれば、2 日後には試験片は崩壊し盡す。之に依つても、(1) 式の反應の止んだ後に、本題の反應が相變らず盛に進行して居る事が分る。

以上八項の實驗に依つて、本題の化學反應は  $H^+$  イオンに全く關係しない事が明かになつた。従つて、本章の初めに掲げた理論と假定とは悉く誤である。假定(b)の正しからざる事は第 5 章 (1) に述べる。

#### 第 4 章 $Cl^-$ イオンは反應に直接且つ深く關與する

已に詳述した所の次記の諸實驗に依れば  $Cl^-$  イオンが本題の化學反應に直接關與する事如何に深いかは明かである。

- 1、第 2 章 (3)    2、同 (4)    3、同 (5)    4、第 3 章 (3)    5、同 (5)  
6、同 (6)    7、同 (8)

#### 第 5 章 種々の理論の批評

従來呈出された理論は次の如く 5 つある。そのいづれも當を得ざる事を述べよう。

1. 鹽類を加ふれば、 $Mg(OH)_2$  の溶解度が大きくなるから  $Mg$  と反應すると云ふ説。

この説の證據として、苛性曹達液では  $[OH^-]$  が大きくて  $Mg(OH)_2$  の溶解度が小さくなるから  $Mg$  は絶対に反應せず、極めて安定なのだと主張するけれども、この際  $OH^-$  イオンが反應を止めるのは、酸と  $Mg$  との間の反應だけであつて、本題の反應は止めない。本題の反應は  $[OH^-]=10^{-1}$  従つて  $[H^+]=10^{-13}$  となつても、 $Cl^-$  イオンさへ十分に存在すれば盛に進む事は第 3 章に詳述した通りである。又  $Mg(OH)_2$  の溶解度が減少する事は  $[Mg^{++}]$  が小さくなる事で、その時は



なる反應は、理論上反つて速くなるべきであるから、この説は理論上からも成立しない。

然らば、鹽類を加ふれば、 $Mg(OH)_2$  の溶解度が小さくなるから  $Mg$  と反應すると考ふればよいかと云ふに〔第 3 章理論の假定 (b)〕この説は理論上の矛盾はないが、實驗に反する。何となれば  $MgCl_2$  の溶液に於ては、 $[Mg^{++}]$  は極めて大きいにも拘らず、反應は極めて早く進むからである。

2. 鹽類水溶液に於ては、加水分解の結果酸を生じ、その酸が  $Mg$  と反應すると云ふ説。

$H^+$  イオンは本題の反應に關係しないと云ふ第 3 章の結論に依つてこの説は維持出来ない。

3. 不溶解性  $Mg(OH)_2$  を金屬マグネシウムの表面に固着して保護皮膜を生ずるから、反應が止むと云ふ説。アルカリ液では最初から瓦斯を全く生じない。皮膜を生ずるだけでも反應が進まない。沈澱も見えない。乃ち皮膜を生じて反應が止むのではない。又  $Cl^-$  イオンの存在する場合には、 $Mg(OH)_2$

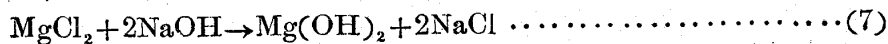


の沈澱で試験片が被はれても反應は盛に進む。その他第 3 章 (5), (7), (8) に依つても皮膜が固着しない事は確かである。

4、溶質の觸媒作用だと云ふ説。この説は甚だ漠然たるもので、反應の機構に就いて何も述べて居ないが、(1)式に従つて  $H^+$  イオンを置換するものであつて、溶質がそれに對して觸媒作用を及ぼすと云ふ意味ならば、第 3 章に於てその不可なる所以を詳論した。又陽イオンは反應に少しも關係しない事は第 2 章に述べた。

5、水溶液は溶媒(水)と溶質(例へは  $NaCl$ )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縮力よりも大ならば反應進み、小ならば進まないと云ふ説。溶液に關するかゝる見解は承認されたものでない。又説明も漠然として居る。

6、従來の説ではないが、假に、局部電流 (Local current) を生じ、陽極に於て  $Cl^-$  イオンが放電し、 $Mg$  と作用して  $MgCl_2$  を作り、陰極に於ては  $Na^+$  イオンが放電し、 $Na$  を生じ、水を分解して [(2)式の反應]  $H_2$  瓦斯を發生し、更に



の反應で  $Mg(OH)_2$  の沈澱を生じ、 $NaCl$  を再生すると云ふ理論を立て、見る。消失する  $Mg$  と化學當量の  $H_2$  を發生する事、 $NaCl$  の量が不變なる事、 $H^+$  イオンに關係せざる事等は容易に説明出来る様にも思はれる。又  $SO_4$ ,  $NO_3$  は金屬マグネシウムと作用しないが、 $Cl_2$  のみは作用すると考ふれば、硫酸鹽、硝酸鹽液では本題の反應が餘り進まずして獨り鹽化物液に於てのみ盛に進行する事も理解出来る。この説に従へば、陽イオンは水を分解する金屬なる事を必要とする。 $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $MnCl_2$ , 等が  $MnCl_2$  と全く同じ劇しさに反應する事實が説明出来ない。又一見して明かなる如く、本題の反應は局部電流と云ふ如き弱い反應ではない。又陽極に於て  $Na$  と作用出来なかつた  $Cl_2$  は瓦斯として發生すべきであるが、實驗の結果は、發生する瓦斯は  $H_2$  のみで  $Cl_2$  の痕跡すら含まない。故にこの説も維持出来ない。

## 第 6 章 反 應 の 機 構

$H^+$  イオンも本題の化學反應に全く關係無く、 $Cl^-$  イオンは直接且つ深く關與する事が明かになつた。結局、この反應に關與する因子は、 $Mg$  原子、 $H_2O$  分子、 $Cl^-$  イオン  
の三つのみとなつた。茲に注意すべき事は、 $Cl^-$  イオンの濃度  $[Cl^-]$  が反應速度に關係する事實である。乃ち、 $[Cl^-] = 10^{-4}$  以下では見かけ上反應は起らない。 $10^{-3}$  より大きくなるに従つて次第に速くなり、 $5.5 \times 10^{-1}$  では未だ極大とならず、 $1.74 \times 10^0$  に於て始めて極大に達し、それより濃くなるに従つて再び遅くなる〔文献 (3) 参照〕。故に  $Cl^-$  イオンは反應の機構に直接參加すると考へられる。而し、反應の前後に於て  $Cl^-$  イオンの量に變化無き事は Hughes 氏の研究等に依つて明かであるから大局から見れば、觸媒的に作用するのである。又反應の初期に於ては水素瓦斯は盛に發生するけれ

ど、 $Mg(OH)_2$  の沈澱は認めない。反應が相當に進んだ後に始めて沈澱を生ずる。故に  $Cl^-$  イオンが加入して何等かの間化合物を作り、次いでこれが分解すると考へる。發生する  $H_2$  瓦斯は勿論  $H_2O$  分子から出て來るので、その量は溶解せる金屬マグネシウムと正確に化學當量に當る。之等の結果を綜合して著者の結論せる反應の機構は次の如くである。

金屬マグネシウムの  $Mg$  原子と、水の  $H_2O$  分子と〔或は  $(H_2O)_3$ 〕鹽化物の  $Cl^-$  イオンとが化學反應し、水素瓦斯を放出して中間化合物を作り、次いでこの化合物が分解して  $Cl^-$  イオンを再生し、 $Mg(OH)_2$  を沈澱する。再生した  $Cl^-$  イオンは又前記の反應を繰り返す。

昭和 4 年 11 月 19 日

於三菱造船株式會社研究所

## 文 獻

1. Action of Metallic Magnesium upon Aqueous Solutions. Louis Kahlenberg. Jour. Am. Chem. Soc. Vol. 25, No. 1, p. 380, 1903.
2. The Action of Metallic Magnesium upon Aqueous Solutions. Charlotte F. Roberts & Louise Brown. Jour. Am. Chem. Soc. Vol. 25, No. 2, p. 801, 1903.
3. The Reaction between Sodium Chloride Solution and Metallic Magnesium. William Hughes. Jour. Chem. Soc. Vol. 115, No. 1, p. 272, 1919.