

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、第一報)

(昭和5年4月9日受理)

飯高一郎

CHEMICAL REACTION BETWEEN METALLIC MAGNESIUM AND AQUEOUS SALT SOLUTIONS.

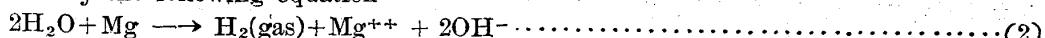
(QUANTITATIVE PART, 1.)

By *ITYRO IYAKA*,

Content.

1. Introduction.
 2. Chemical reaction between metals of the alkali and alkaline earth groups and dilute acids; water and caustic alkaline solutions involves two fundamental reactions of different types.
 3. The reaction of commercial magnesium is also composed of these two different fundamental reactions.
 4. The reaction of pure magnesium with water.
 5. A discussion from the standpoint of the theory of electrochemistry.
 6. Conclusions.

Metallic magnesium reacts with aqueous solutions of various chlorides so vigorously as zinc dissolves in hydrochloric acid of moderate concentration. In his previous paper, the author investigated this phenomenon in a qualitative manner, and concluded that the number of chemical species entering in the mechanism of this reaction are limited to three, namely, Mg atom, water molecule and Cl^- ion. It was also almost certain that H^+ ion does not take part in the reaction mechanism. If so, the hydrogen gas evolved must come directly out from the water molecule decomposed by the following equation.



Is such a direct reaction between Mg atom and water molecule possible? The present paper deals with this important question.

There exists, on the other hand, another fundamental chemical reaction of the electrochemical nature between Mg atom and H⁺ ion, such as



Magnesium dissolves, like other metals, in dilute acid of ordinary concentration according to this (1) equation. The author tried to show the existence of these two kinds of fundamental reactions. As to the alkali and alkaline earth metals, he was able to show definitely the existence of the two types of the reaction.

Direct chemical reaction between metal atom and water molecule was proved for these elements

Commercial magnesium showed also two kinds of reaction. But, whether the direct reaction of atom with molecule (equation 2) takes place between water molecule and Mg atom itself or atoms of the alkali or alkaline earth metals contained in magnesium as impurities, he was unable to decide.

A discussion was made from the standpoint of the theory of electrochemistry. The idea of overpotential was proved to be insufficient to understand the action of dilute acid and water on metals.

內

- 緒言
 - アルカリ及びアルカリ土族金属と水、稀薄酸、アルカリ水溶液との反応は2種の基礎的化学變化を含む
 - 通常の金属マグネシウムの反応にも2種あり

容

4. 金屬マクネシウムと水との反応
 5. 電氣化學的批判
 6. 結論

1. 緒 言

前報告に於ては金屬マグネシウムと種々の鹽類水溶液との化學反応に關して定性的に雜多の研究をなしたる結果、化學反応に關與する因子として Mg 原子と水の分子と Cl^- イオンとの 3 者を選出し、 H^+ イオンはこの化學反応に關係なきものと略斷定する事を得た。若し果して H^+ イオンが反応に關係無しとすれば、盛に發生する水素瓦斯は Mg 原子が直接に水の分子と反応して



なる化學變化を起すものと斷定せざるを得ない。

かかる直接反応は可能なりや否や。これ本報告に於て攻究せんと欲する點である。マグネシウムに限らず一般に金属が稀薄酸に溶解する現象は金属の原子が H^+ イオンを置換する變化、乃ち



なる電気化學的反応なるは疑ふべくもない。蒸溜水或は鹽類水溶液に於て H^+ イオンの濃度 $[H^+]$ が 10^{-7} 又はそれ以下の場合にもその僅少の H^+ イオンを置換して(1)式の反應を起し、消失したるイオニンは更に水の解離に依つて補はれ、この事を繰り返して間接に水の分子を分解する事も考へ得られる。

上記の二つの基礎的化學變化は共に實在するや否や。又如何なる條件の下に於て(1)が行はれ、如何なる場合に(2)が進行するか等も併せて攻究せんとするのである。本報告の内純粹に學問的なる部分は已に日本化學會常會に於て本年3月8日講演し、更に同會誌第51帙第6號(本年6月28日發行)に於て發表する運びとなつて居る。

先づアルカリ及びアルカリ土族金属に就て直接反応の實在を證明し、次いでマグネシウムに及ばんとするものである。

2. アルカリ及びアルカリ土族金属と水、稀薄酸、アルカリ水溶液との反応は2種の基礎的化学變化を含む

實驗。アルカリ金屬の反応は劇烈にして反応速度の測定が困難である。今は極めて簡単に定性的に次の如くした。金屬としては Li を選んだ。その小片を小刀にて切り取り略々同一の大きさのものを多數に用意し、その一片を蒸溜水に投じて反応し終るまでの時間を測つた。

他的一片を實験せんとする溶液に投じて同様に時間を測つた。各5回づゝ投じて反應時間の平均値を求めた。

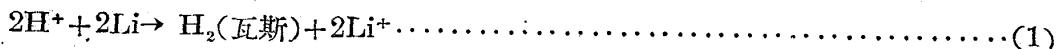
この時間は反応速度に逆比例するものと假定した。かくして求めた反応速度を水の場合を 100 として表はせば第一表の如くである。濃度(n)は 1 l 中の gr 當量を示す。(硼酸の場合はモール數) 稀薄強酸の場合は $[H^+]$ と等しいが弱酸及び濃溶液の場合は然らず。アルカリ溶液の場合に n から $[H^+]$ を計算するには $[OH^-][H^+] = 1 \times 10^{-14}$ と置いた。

議論。今酸の場合には $\log n$, 水及びアルカリの場合には $\log[H^+]$ を横軸にとり縦軸として反応速度 (v) をとつて同一圖上に表はせば第 1 圖を得る。何れの酸に於ても曲線は判然 4 つの部分に分れる。濃厚なる、液では反應は極めて遅いが稍々薄くなるに従つて急激に速くなり、1 ノルマル邊で極大に達し、それより薄くなるに従つて急激に遅くなり、 10^{-3} から $10^{-13.5}$ ノルマルまでは不變で、それより薄くなるに従つて再び急激に遅くなる。次にその各部分の意義を明かにしよう。

IV の部分。アルカリ溶液の粘度 (viscosity) 大なる爲めに液の擴散 (diffusion) 自由ならず、且つ水素瓦斯の脱出を困難ならしめ從つて反応速度が遅くなる。速度指數 10 附近 (B點) になりても未だ Ca と水との反応速度に匹敵する。

IIIの部分。この部分を明かにする爲めに第2圖を作つた。第1圖の $\log n$ の代りに濃度 n を横軸にとつた。1ノルマル邊より濃くなるに従つて反應速度は急激に減少する。 $[H^+]$ の大小と必ずしも関連せざるを以てこの部分も全く溶液の粘度の影響と見るべきである。酸が濃くなれば粘度が大きくなつて反應速度を後らすのである。この部分の化學變化は複雜であるが今は詳論しない。

Iの部分。この部分を明確ならしめる爲めに第3圖を作つた。1ノルマル邊から薄くなるに従つて反応速度は減少するが濃度零に達しても速度は零とならずして可なり大きな値を持つ。この極限値たる殘留反應は水と Li との反應速度 100 に等しい。本圖並に前表に依つて見るに濃度 10^{-2} から 10^{-3} 附近に於てこの極限値に達する。 10^{-3} と 1 ノルマルとの間に起る化學反應の中には所謂金屬が酸に溶解する反應乃至金屬原子が H^+ イオンを置換する(1)式



の基礎反応が含まれてゐる。この反応は $[H^+]$ の減少と共に遅くなり、 10^{-2} から 10^{-3} の邊で速度は零となる。(硼酸の場合には 10^{-1} 液で $[H^+]$ は 0.8×10^{-5} に過ぎないから上に得た反応速度は強酸に比較して大き過ぎる感みはある。)

IIの部分。第3圖では横軸として n を採つたが強酸では n の代りに $[H^+]$ を採るも同じ事である。 $[H^+]$ が次第に小さくなつて遂に零に達しても反応速度は零になる傾向だけ示さずして非常に大きい極限値 100 を示して居る。乃ち H^+ イオンに全然関係を持たない他の化學變化の實在する事が明かである。第1圖を見るに 100 なる極限値は $\log n = -2$ 附近で達せられそれから $\log n = -13.5$ 迄の間は速度一定で Li と水との反応速度 100 を示してゐる。この間の化學變化は(2)式の基礎反應と考へるより外ない。乃ち $2H_2O + 2Li \rightarrow H_2$ (瓦斯) + $2OH^- + 2Li^+$ である。イオンの反應に非ずして Li 原子と水分子との直接反應である。

但しこの實驗に於て酸の濃度 10^{-2} 以下の場合には反應しつゝある際にその附近はリトマス紙を青變し、反應終つてからも暫くは青變するから試片の表面は常にアルカリ溶液に接觸して居るのである。従つて事實は Li とアルカリ液との反應と續いて周圍の酸に依る中和反應との重なつたものである。第 1 圖に於ける A 點附近を觀察してゐる譯であるが前記の議論には一向差支ない。

結局、化學變化の立場から云へば I, III の部分は (1) 式と(2)式との基礎反應が同時に行はれて居る。

II, IV の部分は (2) 式の基礎反應だけが行はれて居る。

3. 通常の金屬マグネシウムの反應にも 2 種あり

實驗。第4圖に示す如く 100~1,000 cc の溶液中に下部を太く作つた硝子管にその溶液を充満して倒立し、その中に試片を入れ、發生する瓦斯を細くなれる管の上部に集め、その長さを時間と共に讀んだ。管の細き部分の内徑は凡そ 4.0 mm で出来るだけ一様の太さに作つた。全長は凡そ 20 cm で約 1cc の瓦斯を採集し得られる。試片は直徑 5.0 mm 長さ 20 mm に仕上げ、アルコールとエーテルとで洗つて使用する場合と酸で僅かに犯して新鮮なる表面を露はし水で數時間洗つて酸の痕跡もなきに至つたものを使用する場合とがある。溶液が非常に稀薄の爲め實驗中にその濃度が減少する恐れある場合には時々酸を加へて濃度を一定に保つた。實驗より得る曲線の數例を擧ぐれば第5圖及び第6圖の如くである。反應量は水柱の上に集まつた瓦斯の長さを mm 単位で表はしてあるが瓦斯の容積に比例する事は勿論である。

かくの如き多數の圖を求め、2 時間後及び 50 時間後の反應量と溶液の濃度との關係を示せば第3表の如くである。試片をアルコールとエーテルとで處理した場合と酸と水とで處理した場合とは、全反應量の少ない時は非常に異りたる結果を與へる。蒸溜水に就て示せば第6圖の例及び第2表の如くである。

議論。第3表の結果を濃度 $\log n$ 又は $\log[H^+]$ を横軸に採り、縦軸として2時間及び 50 時間後の反應量を探りて圖示すれば第7圖と第8圖とを得る。この兩圖は全く同型である。只時間に長短ある爲めに極限値に差異を認めるだけである。曲線の形は Li の場合の第1圖と同一で、I, II, IV の3 部分に判然區別される。III の部分も勿論實在する筈であるが實驗しなかつた。點線は試片をアルコールとエーテルとで處理した場合を示す。

次に各部分の意義を明かにしよう。

IV の部分。この部分がアルカリ液の粘度の影響なる事は Li の場合と同じである。

I の部分。この部分は所謂金屬が酸に溶解する反應で Mg 原子が H^+ イオンを置換する (1) 式の基礎反應なる事は明かである。即ち $2H^+ + Mg \rightarrow H_2(\text{瓦斯}) + Mg^{++}$ である。

II の部分。この部分の現象を明かにする爲に第9圖、第10圖、第11圖を作つた。横軸には $\log n$ の代りに濃度 n をとつた。これ等の圖に依つて見れば酸の濃度が小さくなる程反應量は減少して $n = 10^{-4}$ 程度になれば蒸溜水の反應量に略々等しくなり、それより稀薄になつても反應量が減らない。此所に重要な事實はいづれの酸でも濃度零乃至 $[H^+] = 0$ (蒸溜水の事を云ふに非ず、蒸溜水は $[H^+] = 10^{-7}$ にて = 0 ならず、アルカリの濃度を無限に大きくして $[OH^-] = \infty$ ならしめたる理想の場合

を指すなり。)となつても反應量は零とならずして或る一定の値をとる事である。この殘留反應の極限値は 50 時間の實驗に就ては 10 と 20 との間である。この極限値に達した時の $[H^+]$ は酸の種類に依つて異なる事第 4 表の如くである。

第 4 表 極限値に達した時の酸の濃度

| | HCl | H_2SO_4 | HNO_3 | Acetic Acid | Boric Acid |
|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| 50 時間の時の $\lim n$ | 1×10^{-4} | 1×10^{-4} | 1×10^{-4} | 1×10^{-4} | 1×10^{-4} |
| " $\lim [H^+]$ | 1×10^{-4} | 1×10^{-4} | 1×10^{-4} | 3.5×10^{-5} | 2.6×10^{-7} |

硼酸は殆ど水の $[H^+]$ 邊まで反應する。50 時間以上如何に長時間作用させた曲線を求めても $[H^+] = 0$ の場合になほ一定の反應量が残る事 Li の場合と等しい事は明かである。乃ち(1)式の H^+ イオンを置換する反應以外になほ他の化學變化が實在する事が明かである。それが第 7 圖及び第 8 圖の II の部分である。この殘留反應量が蒸溜水の反應量と略等しいと云ふ事實は一種の偶然と見做すべきである。今(1)式の反應が $[H^+] > 10^{-7}$ に於て早くも測定不可能程遅くなつたからこの殘留反應量が蒸溜水の反應量と等しくなつたのであるが、若しこの反應が $< 10^{-7}$ まで續くならば前記殘留反應量は蒸溜水の反應量よりも著しく小さくなり得るのである。

要するに II の部分は H^+ イオンを置換する(1)式の基礎反應に非ざる事と金属マグネシウムと蒸溜水との反應を示す事が明かである。

IV の部分は II の部分の反應がアルカリ液の粘度の爲めに遅くなつたのである。

4. 金属マグネシウムと水との反應

第 8 圖並に第 7 圖の水平部分乃ち II なる部分は H^+ イオンを置換する。(1)式の基礎反應に非ざる事とマグネシウム金属と水との反應を示す事を前章に於て結論した。水との反應と云つても本當の化學變化の外に試片に附著せる空氣の放出も考へねばならぬ。第 2 表に示した如く試片を酸で處理したものは反應量が著しく少ない事實は雄辯に之を證して居る。それで此所に生じた瓦斯に酸素又は水素を加へ電氣火花を通じて分析したるに次の結果を得る。

酸と水とで試片を處理して得られる瓦斯

| | H_2 | O_2 |
|-------|-------|-------|
| 第 1 回 | 67% | — |
| 第 2 回 | 22% | — |

アルコールとエーテルとで試片を處理して得られる瓦斯

| | H_2 | O_2 |
|-------|-------|-------|
| 第 1 回 | 25% | — |
| 第 2 回 | 45% | — |

物が(2)式の基礎反應を起す。

左に依つて明かなる如く II なる水平部分(殘留反應量) 乃ち金属マグネシウムを蒸溜水に入れた時に生ずる瓦斯は多量の水素を含む。この水素は如何にして生じたるかと云ふに二つの原因があり得る。

1. マグネシウムは原子が水の分子に反應して Li の場合の如く(2)式の基礎反應が行はれる。

2. マグネシウム中に含まれて居るアルカリ金屬の不純

このいづれが正しいかは決定出来ないが、 H^+ イオンを置換する(1)式の基礎反応でない事だけは確かである。絶対にアルカリ金属を含有しないマグネシウム金属が純粹の水と(2)式の基礎反応を起すや否やは明かでないが、恐らくは反応が一時進行するが試片の表面が酸化物層で被はれ以て反応が全く中止するのであらう。

5. 電氣化學的批判

電氣化學的に取り扱ひ得るは(1)式の基礎反応だけである。(2)式の基礎反応は通常の電氣化學では説明出来ない。金属原子が H^+ イオンを置換して水素瓦斯を發生する場合には所謂過電壓 (Over Voltage) なる現象があつて、水素電極の平衡電壓だけの電壓を加へても瓦斯は發生しない。電極金属に固有の或る電壓だけ餘分に加へなければならない。

乃ち $E_M > E_H + \pi_M$ E_M =金属の平衡電壓 E_H =水素の平衡電壓 π_M =金属の水素過電壓 の時に始めて水素瓦斯を發生するのである。今水素過電壓の數例を擧ぐれば第5表の如くである。

之等の E_M , E_H 等は溶液の性質濃度に依つて變化するものである。 π_M も勿論多少は變化するけれども理論的に計算は出來ないしその變化も小さくて只今の議論には一定と見て差支ない。 E_M , E_H の變化は Nernst 氏の式で計算出来る。乃ち

$$E_H = 0 + 0.058 \log [H^+] \quad E_M = E_0 + \frac{0.058}{\nu} \log [M] \quad \nu = \text{原子價}$$

この式に依つて E_M , E_H が濃度と共に變化する有様を計算すれば第6表の如くである。 π_M としては議論に都合の悪い値を採用して見た。之を圖示すれば第12圖の如くである。Zn に就て見れば濃度 10^{-2} までは $E_{Zn} > E_H + \pi_{Zn}$ であるから Zn が酸に溶解するが、 10^{-2} 以下は $E_{Zn} < E_H + \pi_{Zn}$ だから水素瓦斯を發生しない筈である。

Cd の場合は π_{Cd} として小さい方の 0.39 ボルトを採用しても常に $E_{Cd} < E_H + \pi_{Cd}$ であるから Cd は酸に溶解しない筈である。(實際には溶解する) Al の場合は π_{Al} として 0.30 ボルトを探らずに盛に水素瓦斯を發生すべき電壓 0.83 ボルトを採用しても常に $E_{Al} > E_H + \pi_{Al}$ であるから $[H^+]$ が 10^{-7} 以下如何に小さくなつても Al は H^+ イオンを置換して盛に水素瓦斯を發生すべきであるが、實際は然らず。從來の多數の研究結果を綜合するに純粹の Al は純粹の水と作用しない。水素を發生しない。不純であるか酸素でも存在する時にのみ作用する痕跡を認める位であるから、電氣化學的反応たる(1)式の基礎反応は $[H^+]$ の未だ比較的大なる間に已に反應速度殆んど零となる事は明かである。Mg の過電壓は測定されたものがない。0.8 ボルトとすれば小さ過ぎる事はないと思ふ。然るにも拘らず $E_{Mg} > E_H + \pi_{Mg}$ なる事は第6表と第11圖に就て明らかである。乃ち $[H^+]$ が如何に小さくなつても Mg は H^+ イオンを置換して盛に水素瓦斯を發生すべきである。然

るに第3章の實驗結果に徴すれば $[H^+] = 10^{-4}$ となれば最早この反應は進まない。電氣化學の理論から云へば $[H^+]$ が如何に小さくなつても零に達するまでは Mg の原子が H^+ イオンを置換する反應が進行すべきであるが實際には第4表の濃度以下では進行しない。故にそれ以下の殘留反應は第4章の結論に述べた化學變化に依るのである。乃ち Mg 原子又は不純物として存在するアルカリ金屬の原子と水分子との直接反應である。

6. 結 論

(1) アルカリ及びアルカリ土族金屬と水、酸、アルカリ水溶液との間の化學反應は酸の濃度又は H^+ イオンの濃度を變へて檢するに4つの部分に分れる。化學變化の立場から考へれば、稀薄酸以下の濃度に於ても(1)式を以つて表はされる所の金屬原子が H^+ イオンと置換する電氣化學的變化と(2)式を以つて表はされる所の原子が水の分子と直接反應する變化との2つの基礎反應が存在するのである。4つの部分の内他の2つの部分は溶液の粘度の影響である。

(2) マグネシウムの場合にも4つの部分に分れるけれども(2)式の基礎反應乃至直接反應の存在は確實には證明されない。アルカリ金屬との比較から考へるに恐らくは存在するのであらう。反應が一時進行するが間もなく酸化物層で被はれ以て反應が全く中止するのであらう。

(昭和5年3月1日、於三義造船株式會社研究所稿)

第 1 表

| <u>Li と HCl</u> | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|------|----------------------|------|----------------------|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| 濃度(<i>n</i>) | 12 | 6 | 3 | 1.5 | 1.0 | 7.5×10^{-1} | 3.8×10^{-1} | 1.9×10^{-1} | 10^{-1} | 3.2×10^{-2} | 10^{-2} | 10^{-3} |
| log <i>n</i> | 1.08 | .78 | .48 | .18 | 0 | -12 | -42 | -72 | -10 | -1.5 | -2.0 | -3.0 |
| 反應速度(<i>v</i>) | 1250 | 1250 | 200 | 330 | 500 | 500 | 200 | 115 | 120 | 118 | 110 | 100 |
| <u>Li と H_2SO_4</u> | | | | | | | | | | | | |
| 濃度(<i>n</i>) | 24 | 18 | 15 | 13.5 | 12 | 9 | 6 | 1.0 | 3.2×10^{-1} | 10^{-1} | 3.2×10^{-2} | 10^{-2} |
| log <i>n</i> | 1.38 | 1.26 | 1.18 | 1.13 | 1.08 | .95 | .78 | 0 | -50 | -10 | -1.5 | -2.0 |
| 反應速度(<i>v</i>) | 1.1 | 2.0 | 3.3 | 26 | 140 | 330 | 330 | 400 | 580 | 240 | 115 | 108 |
| <u>Li と HNO_3</u> | | | | | | | | | | | | |
| 濃度(<i>n</i>) | 13 | | 6 | | 1.0 | 3.2×10^{-1} | | 10^{-2} | 3.2×10^{-2} | | 10^{-2} | 10^{-4} |
| log <i>n</i> | 1.11 | | .78 | | 0 | -.50 | | -1.0 | -1.5 | | -2.0 | -4.0 |
| 反應速度(<i>v</i>) | 500 | | 1250 | | 1250 | 330 | | 140 | 110 | | 100 | 100 |
| <u>Li と Acetic acid</u> | | | | | | | | | | | | |
| 濃度(<i>n</i>) | 17 | 8.5 | 5.5 | 4.2 | 3.2 | 1.0 | 5.0×10^{-1} | 3.2×10^{-1} | 10^{-1} | 3.2×10^{-2} | 10^{-2} | 10^{-3} |
| log <i>n</i> | 1.23 | .93 | .75 | .62 | .50 | 0 | -30 | -50 | -10 | -1.0 | -2.0 | -2.0 |
| 反應速度(<i>v</i>) | 1.7 | 43 | 190 | 200 | 260 | 470 | 500 | 260 | 115 | 115 | 93 | |
| <u>Li と Boric acid</u> | | | | | | | | | | | | |
| 濃度(<i>n</i>) | | 7.5×10^{-1} | | 2.5×10^{-1} | | 10^{-1} | | 3.2×10^{-2} | | 10^{-2} | | 2×10^{-3} |
| log <i>n</i> | | -.13 | | -.60 | | -.10 | | -.15 | | -.20 | | -.27 |
| 反應速度(<i>v</i>) | | 150 | | 140 | | 115 | | 112 | | 118 | | 108 |
| <u>Li と NaOH</u> | | | | | | | | | | | | |
| 濃度(<i>n</i>) | | .50 | | | .72 | | 1.0 | | 1.8 | | 3.2 | |
| [OH ⁻] | | .40 | | | .54 | | .72 | | 1.08 | | 1.5 | |
| [H ⁺] | | $10^{-13.60}$ | | $10^{-13.73}$ | | $10^{-13.86}$ | | $10^{-14.03}$ | | $10^{-14.18}$ | | |
| log [H ⁺] | | -.13.60 | | -.13.73 | | -.13.86 | | -.14.03 | | -.14.18 | | |
| 反應速度(<i>v</i>) | | 100 | | | 80 | | 40 | | 14 | | 80 | |

第 2 表

蒸溜水

| 2時間後の反応量 | | 50時間後の反応量 | | 2時間後の反応量 | | 50時間後の反応量 | |
|----------|-----|-----------|-----|----------|-------|-----------|-----|
| 12* | 3·0 | 35* | 6·0 | 14* | 4·0 | 46* | 9·0 |
| 14* | 2·0 | 34* | 9·0 | 12* | | 35* | |
| 10* | 3·0 | 45* | 8·0 | 平均 | 12·2* | 3·0 | 39* |

*印は試片をアルコールとエーテルとで處理した場合

第 3 表

| 濃度(<i>n</i>) | 2時間後の反応量 | | 50時間後の反応量 | | 濃度(<i>n</i>) | 2時間後の反応量 | | 50時間後の反応量 | |
|----------------------|-----------------|-------------|-----------------|-----------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------------|-------------------------------------|
| | log(<i>n</i>) | Mg と HCl | log(<i>n</i>) | Mg と HNO ₃ | | log(<i>n</i>) | Mg と Boric acid | log(<i>n</i>) | Mg と H ₂ SO ₄ |
| 3·2×10 ⁻³ | -2·5 | 187 | - | 10-5 | -5·0 | 18* | 40* | 3·2×10 ⁻³ | -2·5 |
| 10 ⁻³ | -3·0 | 20 | 250 | 10-2 | -2·0 | 170 | — | 10 ⁻⁴ | -4·0 |
| 3·2×10 ⁻⁴ | -3·5 | 15 | 150 | 10-3 | -3·0 | 115 | — | 3·2×10 ⁻⁵ | -4·5 |
| 10 ⁻⁴ | -4·0 | { 8 4·0* | 25 | 3·2×10 ⁻³ | -2·5 | 92 | — | 10 ⁻³ | -3·0 |
| 3·2×10 ⁻⁵ | -4·5 | 3·0 | 9·0 | 10-3 | -3·0 | 6·5 | { 35* | 5·6×10 ⁻³ | -2·25 |
| 10 ⁻⁵ | -5·0 | 6·0 10* | 16 28* | 3·2×10 ⁻⁴ | -3·5 | 8* | { 30* | 12 | 12 |
| | | | | | | 11 | { 70* | 9 | 83 |
| | | | | | | 13 | { 54 | 35 | 14 |
| | | | | | | | { 42* | 2·0 | 19 |
| | | | | | | | | 195 | — |
| | | | | | | | | 37 | 200 |
| | | | | | | | | 32 | 137 |
| | | | | | | | | 4·0 | 27 |
| | | | | | | | | 7·0 | 24 |
| | | | | | | | | 9·0 | 24 |

Mg と NaOH

| 濃度(<i>n</i>) | 10 ⁻¹ | 5×10 ⁻² | 10 ⁻² | 5×10 ⁻³ | 10 ⁻³ | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁵ |
|-----------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| [H ⁺] | 10 ⁻¹³ | 2×10 ⁻¹³ | 10 ⁻¹² | 2×10 ⁻¹² | 10 ⁻¹¹ | 10 ⁻¹⁰ | 10 ⁻⁹ |
| log [H ⁺] | -13·0 | -12·7 | -12·0 | -11·7 | -11·0 | -10·0 | -9·0 |
| 2時間後の反応量 | { 痕跡* | 痕跡* | 痕跡 | 2·0? | 1·5 | 1·0 | 11* |
| | | | 0·5? | | 6·5* | 15·5* | 3 |
| | | | 0·2? | | 6·0? | 1·5 | |
| | | | 0·0 | | 8·0? | | |
| 50時間後の反応量 | { 痕跡* | 0·1* | 1·0* | 7·0? | 36* | 38* | 33* |
| | | | | 20·0? | 25? | 11·0 | 9·0 |
| | | | | 3·0 | 34? | 3·0 | |

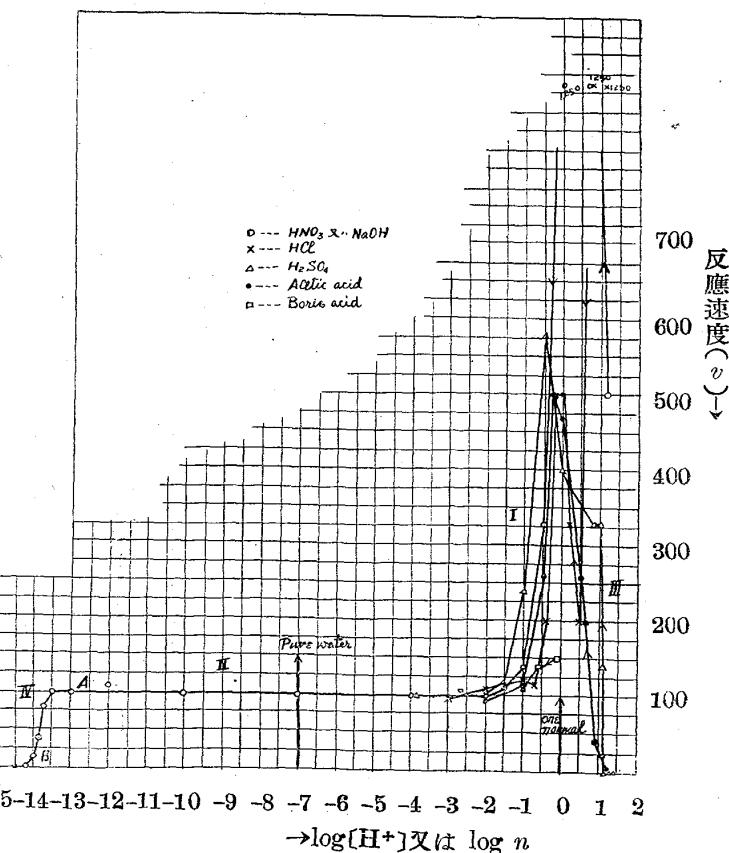
第 5 表

| | Current density | | ·01 amp/cm ² | |
|----|-----------------|-----|-------------------------|------|
| | Zero | | III | IV |
| Hg | .79 | .57 | 1.17 | 1.04 |
| Zn | .70 | .49 | — | .75 |
| Al | — | .30 | — | .83 |
| Fe | — | .18 | — | .56 |
| Cd | .48 | .39 | 1.11 | 1.13 |

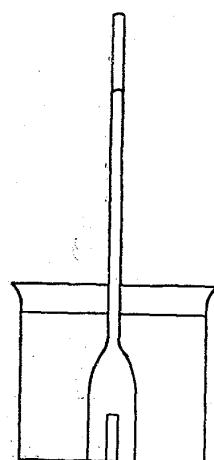
第 6 表

| 濃度(<i>n</i>) | 1 | 10 ⁻¹ | 10 ⁻² | 10 ⁻³ | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁵ | 10 ⁻⁶ | 10 ⁻⁷ | 10 ⁻¹⁰ |
|-------------------------------|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| $\log n$ | 0 | -1 | -2 | -3 | -4 | -5 | -6 | -7 | -10 |
| $-\frac{0.58}{2} \log n(E_H)$ | 0 | -0.058 | -0.116 | -0.174 | -0.232 | -0.290 | -0.348 | -0.406 | -0.58 |
| $-\frac{0.58}{3} \log n$ | 0 | -0.029 | -0.058 | -0.087 | -0.116 | -0.145 | -0.174 | -0.203 | -0.29 |
| E_Zn | -0.76 | -0.789 | -0.818 | -0.847 | -0.876 | -0.905 | -0.934 | -0.963 | -1.05 |
| E_{Cd} | -0.40 | -0.429 | -0.458 | -0.486 | -0.516 | -0.545 | -0.574 | -0.603 | -0.69 |
| E_{Al} | -1.34 | -1.359 | -1.379 | -1.398 | -1.417 | -1.437 | -1.456 | -1.475 | -1.53 |
| E_{Mg} | -1.55 | -1.579 | -1.608 | -1.637 | -1.666 | -1.695 | -1.724 | -1.753 | -1.84 |
| $E_H + \pi_{Zn}$ | -0.70 | -0.758 | -0.816 | -0.874 | -0.932 | -0.990 | -1.048 | -1.106 | -1.28 |
| $E_H + \pi_{Cd}$ | -0.39 | -0.448 | -0.506 | -0.564 | -0.622 | -0.680 | -0.738 | -0.796 | -0.97 |
| $E_H + \pi_{Al}$ | -0.83 | -0.888 | -0.946 | -1.004 | -1.062 | -1.120 | -1.178 | -1.236 | -1.41 |
| $E_H + \pi_{Mg}$ | -0.80 | -0.858 | -0.916 | -0.974 | -1.032 | -1.090 | -1.148 | -1.206 | -1.38 |

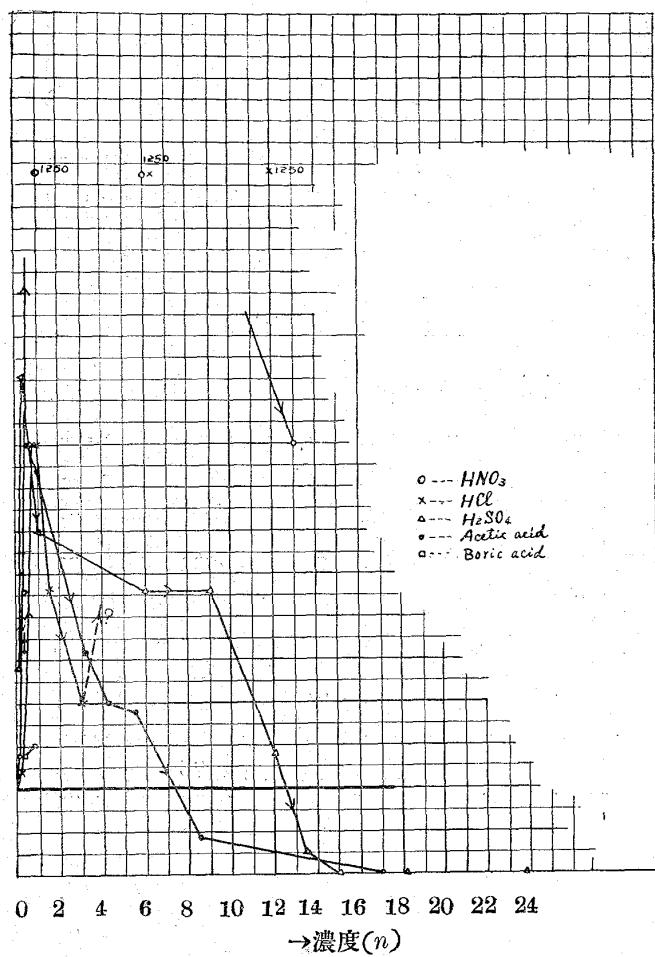
第 1 圖 Li と水、酸、アルカリ



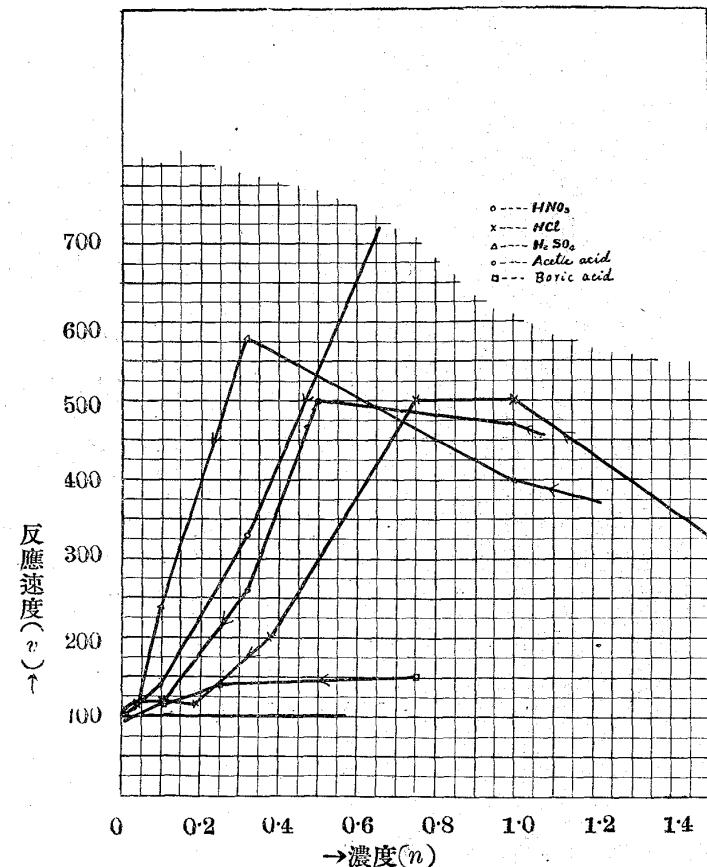
第 4 圖



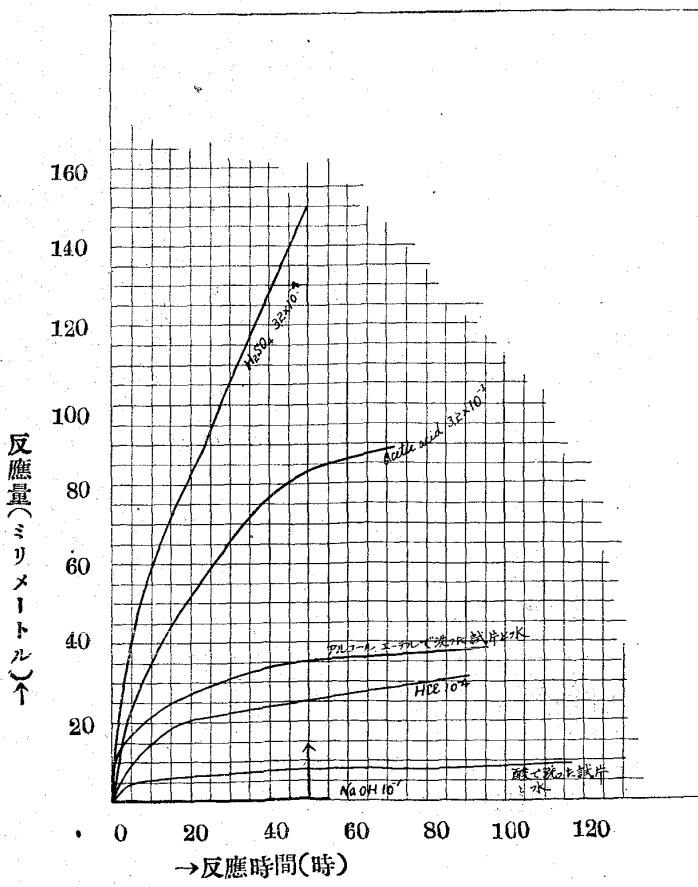
第2圖 Liと水、酸、アルカリ



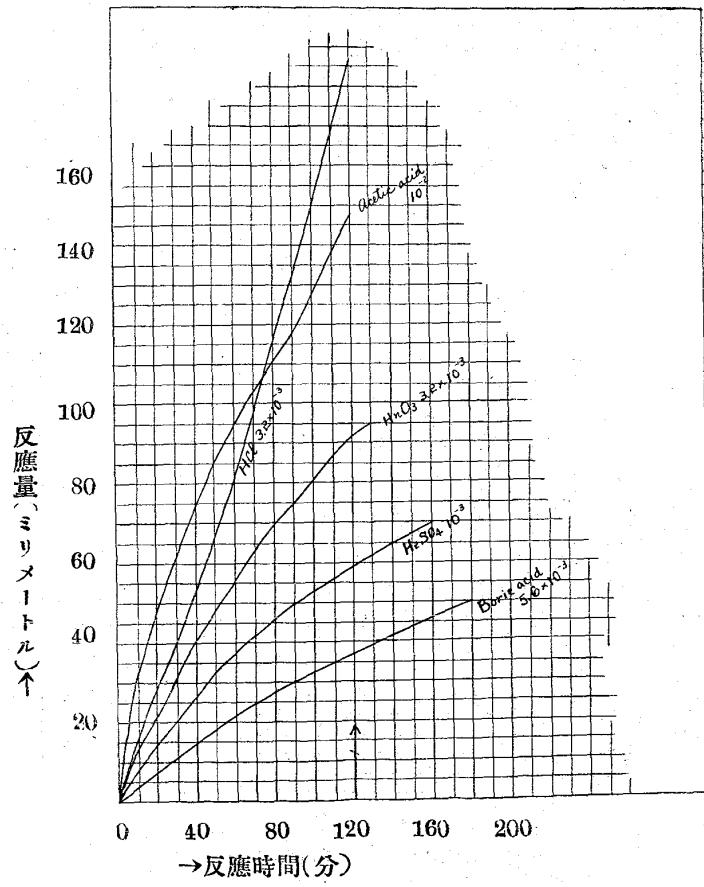
第3圖 Liと水、酸、アルカリ



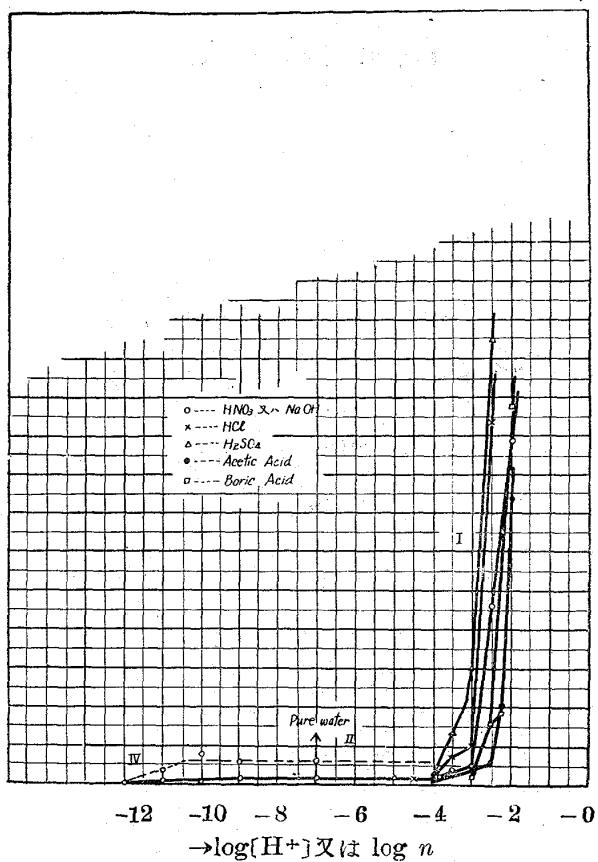
第5圖 Mgと水、酸、アルカリ



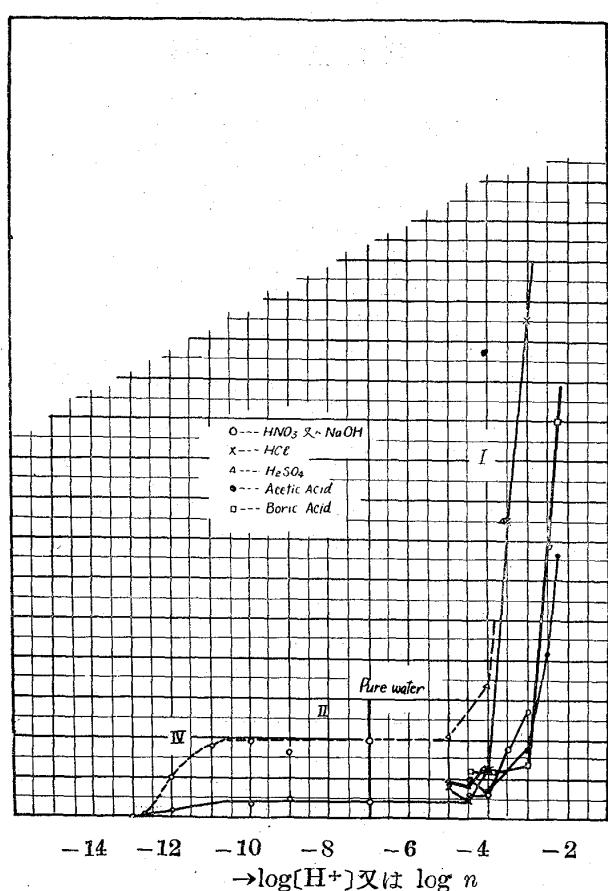
第6圖 Mgと酸



第7圖 Mgと水、酸、アルカリ

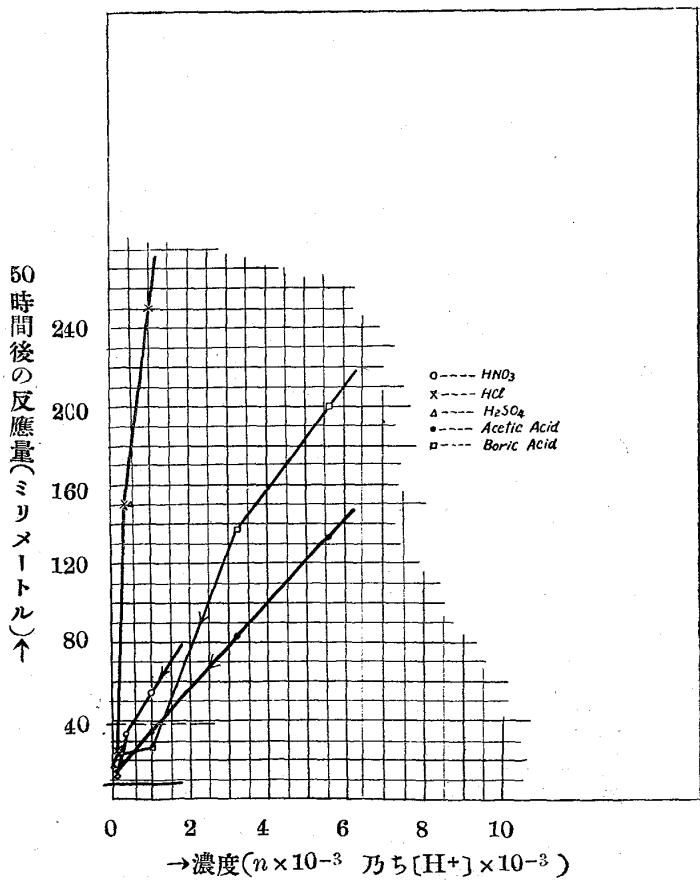


第8圖 Mgと水、アルカリ

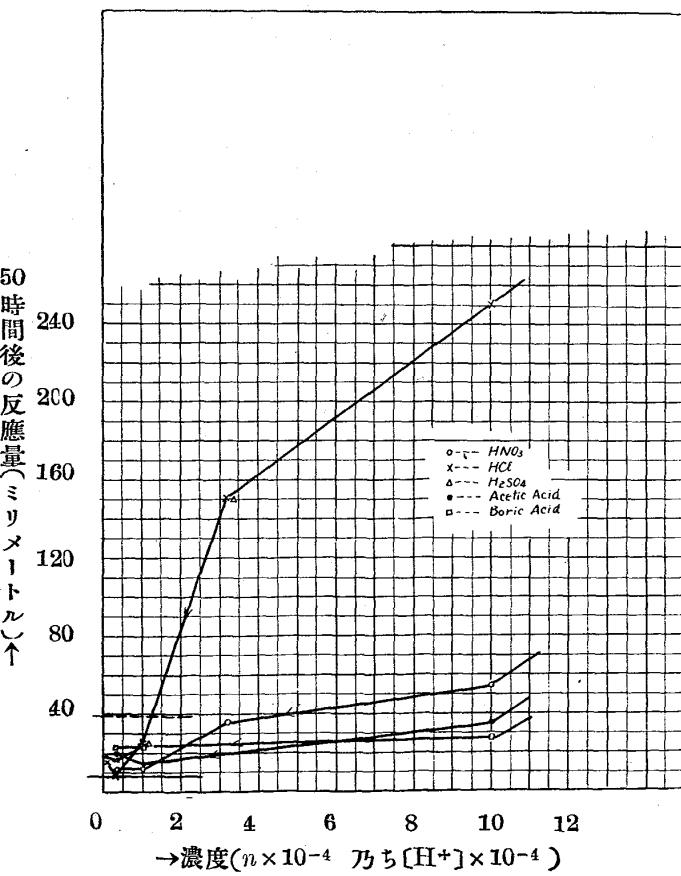


第9圖 Mgと酸

水平の點線はアルコールで處理した試片と水との反應量、實線は酸と水とて處理した試片との反應量

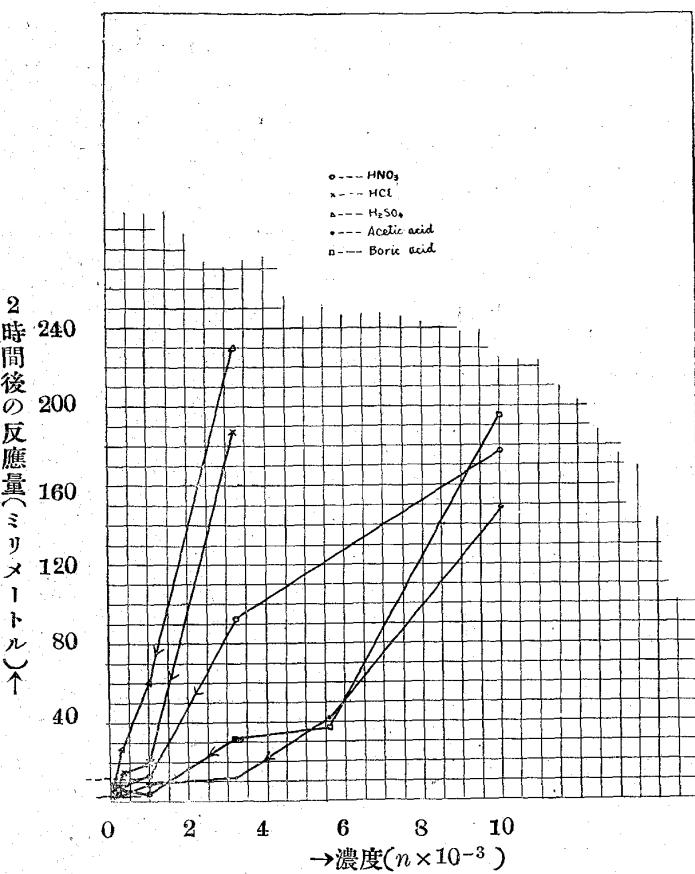


第10圖 Mgと酸



50時間後の反應量(ミリメートル)→

第 11 圖



第 12 圖

