Manganese have been recalculated by use of new thermodynamical data. The values obtained were 2.44 and 1.05 volts, respectively.

(Received June 5, 1948)

I. 緒 言

一般にアルカリ金属, アルカリ土金属等イオン化傾向の著しい金属の水溶液に於ける標準電圧は測定が非常に難しいため, 従来正確な値が得られてゐない。マグネシウム, マンガンに關しても同様であつて, 従来文献その他の書物に掲載されてゐる値は關接的に計算により求められた値である。これ等の計算に使用されてゐる數値は最近の新しい熱力學的數値と多少異つてゐるので此處に新しく計算したのである。

II. マグネシウムの標準電壓

マグネシウムの標準電壓を求めるため次の各反應を考へる。即ち

(1), (2) 及び (3) 式の標準生成遊離エネルギーをそれぞれ ΔF_1^0 , ΔF_2^0 , ΔF_3^0 , とすると, 各式の代數和は次の様な反應の ΔF^0 となる。

この ΔF^0 は標準電壓 E との間に次の關係を有する。

$$\Delta F^0 = -n \cdot f \cdot E$$

こゝに, n は當量數, f はファラデー, E は標準電壓。

(i) $\text{Mg} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{Mg}(\text{OH})_2$ の ΔF_1^0 の計算

各反應物質のエントロピー S を文献より求めると

$$\text{Mg} S_{298} = 8.3 \text{ E.U.}^{(1)}, \quad \frac{1}{2}\text{O}_2 S_{298} = 24.51 \text{ E.U.}^{(2)}$$

$$\text{H}_2\text{O} S_{298} = 16.75 \text{ E.U.}^{(3)}, \quad \text{Mg}(\text{OH})_2 S_{298} = 15.09 \text{ E.U.}^{(4)}$$

従つて $\Delta S = -34.47 \text{ E.U.}$

反應熱 ΔH は次の二式より求める。即ち

従つて

(1) Miething, Tabellen.

(2) Johnston u. Walker, Amer. Chem. Soc., 55, (1933), 172.

(3) Gordon, J. Chem. Phys., 2 (1934), 65; 549.

(4) W.F. Gianque and R.C. Archibald, J. Amer. Chem. Soc., 59 (1937), 561.

(5) J.E. Mose u. E.W. Parr, Amer. Soc., 46, (1924), 2656.

以上の數値を Gibbs-Helmholtz の式に代入すると

$$\Delta F_1^0 = \Delta H - T\Delta S = -145263 \text{ cal.}$$

(ii) $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{Mg}^{++} + 2\text{OH}^-$ の ΔF_2^0 の計算

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解積は極めて小さく, 稀薄溶液は完全解離をなし, 理想溶液と考へて差支へないと思はれる。従つて次の關係が成立つ。

$$\Delta F_2^0 = -RT \ln K = -RT \ln [\text{Mg}^{++}][\text{OH}^-]^2$$

溶解積として, $[\text{Mg}^{++}][\text{OH}^-]^2 = 2.3 \times 10^{-11(6)}$ を用ひると

$$\Delta F_2^0 = 14510 \text{ cal.}$$

(iii) $2\text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2$ の ΔF_3^0

$$\Delta F_3^0 = 183500^{(7)} \text{ cal.}$$

以上の ΔF_1^0 , ΔF_2^0 , ΔF_3^0 を組合はせて

$$\text{Mg} = \text{Mg}^{++} + 2e \quad \Delta F^0 = -112763 \text{ cal.}$$

従つて

$$E = +2.44 \text{ volts.}$$

従來の文献としては Landolt の表より 1.55 volts が求められる。こゝに計算した値はこれとかなりの開きがあり何れが正しいかは後日の検討を待たねばならぬ。

III. マンガンの標準電壓

マンガンの標準電壓を求めるため, 次の各反應を利用する。

$\text{Mn}^{++} + \text{S}^{--} = \text{MnS}$ の ΔF_3^0 をマグネシウムの場合と同様

溶解積より求めると, $[\text{Mn}^{++}][\text{S}^{--}] = 1.4 \times 10^{-15(10)}$

$$\Delta F_3^0 = -20256 \text{ cal.}$$

以上の ΔF_1^0 , ΔF_2^0 , ΔF_3^0 を組合はせて

$$\Delta F^0 = -48354 \text{ cal.}$$

$$E = +1.05 \text{ volts.}$$

従來の値は Landolt の表より 1.00 volts にて略々一致してゐる。

石灰の吸濕速度について (第1報)

佐野幸吉* 坂尾弘*

Kōkichi Sano and Hiroshi Sakao : On the Hydration Velocity of Lime (Part I).
The effects of the ignition temperature and the hydration temperature upon the hydration

velocity of the chemical pure lime were investigated by the dynamic method. From the results obtained, it was recognized expectedly that the hydration velocity increases as the ignition temperature decreases. However, the hydration velocity decreases as the hydration temperature increases in spite of the opposite direction of relation anticipated from the general theory of the reaction velocity.

(Received June 5, 1948)

I. 緒 言

化学成分を同じくする石灰でもその反応性に差異があることはよく知られてゐる。この原因を根本的に究明するには、勿論石灰石の成因について研究が必要であるが、先づ石灰の吸湿速度について実験を行った。石灰の吸湿速度も冶金學上極めて重要な意義をもつものである。石灰と水蒸気との間の平衡については Le Chatelier⁽¹⁾, Johnston⁽²⁾, Dräger⁽³⁾, 田丸⁽⁴⁾ 諸氏の研究がある。本報告では石灰焼成温度が生成した石灰の吸湿速度に及ぼす影響並びに、吸湿速度に及ぼす反応温度の影響について実験を行った。

Fig. 1 The Effect of Ignition Temperature on the Hydration Velocity of the Chemical Pure Lime.

II. 実験及び測定結果

実験に使用した石灰試料は和製炭酸カルシウムを950°に4時間加熱して生成したCaOをCO₂の吸収を防止して、Ca(OH)₂となし、この豫備試料Ca(OH)₂を実験の度毎に所定の温度で焼成して作製した。

(1) 吸湿速度に及ぼす焼成温度の影響

試料は前述の豫備試料を600°, 800°, 1000°の温度にてそれぞれ3時間加熱したものを用いた。測定方法は試料約1.5gをボートにとり一定蒸気圧の水蒸気と接觸反應しう様に保ち、一定時間毎にこれを秤量して増加量を求めた。Fig. 1はその結果を示す。反応温度は24.5°, 水蒸気圧は23mm(Hg)であつた。Fig. 1より明らかなように焼成温度の高い程吸湿速度は小となる。温度が600°, 800°のものは吸湿曲線は殆ど直線を示し、飽和点附近より反應が緩慢となり、水酸化カルシウムのみ吸湿曲線を示してゐる。1000°に焼成したものは時間と共に反應速度が大となり、上方に凹なる曲線と興へる。これは反應の進行と共に反應面が急増することによるものと考へられる。

(2) 吸湿速度に及ぼす反応温度の影響

試料は前述の豫備試料を950°に3時間実験の度毎に焼成して作製した。測定方法は試料約1.5gをボートに入れ、これを所定の反應温度に保つた磁製管中に置く。又精製し

Fig. 2 The Effect of Hydration Temperature on the Hydration Velocity of the Chemical Pure Lime.

- (1) Le Chatelier. Compt. Rend., 102 (1886), 1243.
- (2) Johnston, Z. Phys. Chem., 62 (1908), 330.
- (3) Dräger, Landolt-Börnstein Tabellen, 5, Aufl., II, (1928).
- (4) 田丸, 日本化学會誌, 53 (1932), 1169.

たC₂を恒温に保つた洗滌瓶の純水中を通過させて、一定の水蒸気を含んだO₂氣流を試料の上に一定速度(50cc/min)で通して反應せしめ、所定の時間毎に取出して重量の増加を測定した。水蒸気圧は17mm及び9mm(Hg)の2種を

とり、反應温度は50°, 100°, 150°, 200°, 300°の5種をとつた。Fig. 2及びFig. 3はその測定結果を圖示したものであ

Fig. 3 The Effect of Hydration Temperature on the Hydration Velocity of the Chemical Pure Lime.

る。圖より明らかな様に50°, 100°のgroupは150°以上のgroupに比較して反應速度が早く、殆ど時間と直線關係をなしてゐる。

150°以上では反應温度が高くなるに従つて反應速度は小となる。この理由として吸濕反應を水蒸氣の吸著と、 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ の反應との二つにわけて考へると、吸濕反應の初期においては、水蒸氣はCaOに直接吸著され

て直ちに反應して Ca(OH)_2 となる⁽⁴⁾。表面及びその附近が一應 Ca(OH)_2 になると、それ以後は水蒸氣が Ca(OH)_2 に吸著され、それが擴散して内部のCaOと反應する。一般に反應速度並びに擴散速度は何れも温度の上昇する程大となるものであるから結局吸濕速度は Ca(OH)_2 の水蒸氣吸著量従つて擴散速度における濃度勾配によつて支配されると考へられる。即ち50°, 100°のgroupは Ca(OH)_2 層水蒸氣吸著量が150°以上のgroupに比較して大であることによるものと考へられる。これについては第2報に報告する。

III. 結 論

(1) 燒成温度が高い程吸濕速度は小さくなる。1000°の場合は自觸的反應速度を示す。

(2) 反應温度の影響は50°, 100°のgroupはかなり反應速度が早く、時間と増加率とは殆ど直線關係をなす。150°以上のgroupはそれに比して、反應速度は小さく、かつ同じgroupについては反應温度の上昇する程反應速度は小さくなる。

(3) 反應速度に及ぼす水蒸氣壓の影響はかなり大きく、壓の高い程反應速度は大となる。

(5) 青野氏の研究によればCaOに吸著されたまま残る H_2O は極めて僅かで他は速かに水加反應を行ふ。〔青野, Bull. Chem. Soc. Japan., 6(1931)〕。

石灰の吸濕速度について (第2報)

佐野幸吉* 坂尾弘*

Kōkichi Sano and Hiroshi Sakao :

On the Hydration Velocity of Lime (Part

II). On the adsorption equilibrium of water vapor by the chemical pure Ca(OH)_2 , some isothermal and isobaric lines were determined by means of the statical method, and the following relations were obtained. The adsorbed amounts of H_2O by Ca(OH)_2 at 50°C and 100°C have been found to be more than the values at 150°C and 200°C. From this observed relation between the adsorbed amounts and the adsorption temperature, it is concluded that the hydration velocity of lime must be increased as the hydration temperature decreases.

(Received June 5, 1948)

I. 緒 言

第1報において石灰の吸濕度は、50°, 100°のgroupは150°以上のものよりもかなり早い。而してその理由として Ca(OH)_2 の水蒸氣吸著量の大小によるのではないかといふことを報告した。第2報に於いては Ca(OH)_2 の各温度における水蒸氣壓と吸著量との關係について得た結果を報告する。

II. 實驗及び測定結果

實驗に使用した試料は和製の Ca(OH)_2 を900°に4時間

加熱し次にこれを CO_2 を除去した純水を入れたデシケーター中に保持して飽和水蒸氣により水加反應を行はせて Ca(OH)_2 としたものを用ひた。測定はFig. 1に示す如き装置を用ひて行つた。

電氣爐(A)を試料(B)より遠ざけて装置全體を充分真空にする。次にコック(C)を閉ぢ(D)を調節して、マンメーター(E)中に水銀を入れる。次にコック(F), (G)を閉ぢ、電氣爐を動かして試料を所定の温度に保ち、壓力が一定になつたときその壓力(Pmm. Hg.)を讀む。次にコック(I)を閉ぢ(F)を開き、更に(H)を閉ぢて、その時の壓力を讀み、豫め測定してある(J)及び(K)内の容積より、標準狀況に相

* 名古屋大學工學部