



入門講座

専門用語—鉄鋼プロセス編-2

スラグの塩基度

—酸・塩基の考え方—

須佐匡裕

東京工業大学 工学部金属工学科 助教授

Masahiro Susa

Basicity of Slags

—Acid-Base Concepts—

1

はじめに

塩酸(HCl)は代表的な酸性物質である。塩酸に塩基性物質である水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液を加えるとつぎのような反応が起こり、酸の性質と塩基の性質が互いに打ち消される。これを中和反応という。



ここで、(aq)は水に溶解している状態にあることを、また、(liq)は液体の状態にあることを示す。NaOH(aq)をさらに加えていくと、ある時点でHCl(aq)がすべて消費され、式(1)の中和反応が完結する。この点を中和点という。中和点を理論的に予測するためには、あらかじめHCl(aq)の酸としての強さ(酸性度)およびNaOH(aq)の塩基としての強さ(塩基度)を定量的に知っておく必要がある。このために、「酸・塩基とは何か」、「酸・塩基の強さをどのように表すか」ということが、化学研究の重要なテーマであった¹⁻⁴⁾。

鉄鋼精錬の分野においても、酸・塩基の考え方がいろいろな局面で役立っている。たとえば、溶鉄中に溶けている酸性物質であるイオウ(S)は、つぎの式のように、スラグに含まれる塩基性の成分である酸化カルシウム(CaO)と反応し、溶鉄中から取り除かれる。



ここで、SおよびQは、それぞれ溶鉄中に溶けているイオウと酸素を、また、(CaO)および(CaS)は、それぞれスラグ中に溶けている酸化カルシウムと硫化カルシウムを示す。式(2)より、溶鉄からイオウを除去する能力(脱硫能)は、CaO濃度の高いスラグ、すなわち塩基度の高いスラグのほうが大きいことが予測できる。このように、酸・塩基の考え方はスラグの組成を設計するときの指針となる。また、塩基と酸が反応することから、塩基度の高いスラグは酸性酸化物からなる耐火物と反応し、耐火物を浸食することが予想できる。すなわち、耐火物を選定する場合にもスラグ

の酸・塩基の考え方は役に立つ。

以上のように、スラグにおいても酸・塩基の考え方は重要であるために、従来から「スラグにおいて酸・塩基とは何か」、「スラグの塩基度をどのように表すか」について多くの研究がなされてきた。本稿においては、それらの研究を紹介しながら、「酸・塩基の概念はどのようにして構築されてきたか」、「スラグにおいて酸・塩基をどのように考えればよいのか」、「スラグの塩基度はどのように定義されているのか」について解説する。

2

酸・塩基の考え方の変遷

2.1 アレニウス以前

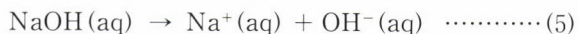
酸・塩基の概念が構築されるはるか以前から、酸性および塩基性の物質を人類は使っていた。すなわち、現在では酸として分類されている「酢」や「果汁」などは食材として用いられていたし、錬金術師は「王水」を秘薬として使っていた。また、塩基として分類されているソーダ(炭酸ナトリウム)や石灰(CaO)などはガラスの製造に用いられていた。このような時代においては、「すっぱい味がし、金属と反応する」物質と「刺激的な苦い味がし、ぬるぬるした感じがする」物質があり、これらの物質は互いにその性質を打ち消し合うという程度に、酸・塩基を経験的に認識していたであろう。

酸・塩基の分類を初めて化学的に行ったのは、ボイルの法則で知られているボイル(R. Boyle)であるといわれている。17世紀のことである。彼は、地中海産のリトマス苔の色素を赤色に変える物質を酸、また酸の性質を打ち消す物質をアルカリと分類した。なお、「アルカリ」という言葉は18世紀に「塩基」という言葉で置き換えられ、この言葉にはアルカリ類(ナトリウムとカリウムの水酸化物・炭酸塩)以外の物質も含められた。その後、「酸素が酸の必須成分で

ある」とするラボアジェ (A. L. Lavoisier) の説、ついで、「水素が酸の必須成分である」とするデイヴィー (H. Davy) の説などが唱えられたが、近代的な酸・塩基の考え方に至るには、アレニウス (S. A. Arrhenius) の電離説を待たねばならなかった。

2.2 アレニウスの酸・塩基説

1884年、アレニウスは「物質は水溶液中ではイオンに解離している」という電離説を発表した。たとえば、 HCl や NaOH は水溶液中ではつぎのように解離する。



この考えに基づいて、1887年にアレニウスは、水に溶けて水素イオン (H^+) と陰イオンに解離するような物質を酸、水酸化物イオン (OH^-) と陽イオンに解離する物質を塩基と定義した。この定義によると、酸と塩基の中和反応は、式 (6) に示すように、 H^+ と OH^- が結合して水を生成する反応ということになる。



また、 H^+ 濃度が OH^- 濃度より高い水溶液は酸性であり、逆の場合は塩基性であり、両イオン濃度が等しい水溶液は中性となる。

アレニウスの考え方は、後に述べる水溶液の酸性度を表す pH の概念の基礎となるものであり、酸・塩基の概念を飛躍的に前進させた。その一方で、この考えは、適用範囲が物質の水溶液に限られており、物質そのものや物質の水以外の溶媒中における性質を議論する場合には利用できないという問題点を含んでいた。

2.3 ブレンステッド・ローリーの酸・塩基説

1923年に、ブレンステッド (J. N. Brønsted)⁵⁾ とローリー (T. M. Lowry)⁶⁾ は独立に、酸とは H^+ を放出しうる物質であると定義した。また、 OH^- を放出できる物質のみを塩基と定義するのは一般性に欠けるとし、 H^+ を受け取る物質を塩基と定義した。たとえば、 HCl を水に溶解すると式 (7) のような平衡が成立する。



酸 塩基 酸 塩基

HCl は H^+ を与えるので酸であり、 H_2O は H^+ を受け取るので塩基である。また、式 (7) を逆に考えた場合、 H_3O^+ (オキソニウムイオン) は H^+ を与えるので酸であり、 Cl^- は H^+ を受け取るので塩基となる。

ブレンステッド・ローリーの考え方は、水溶液だけに限らず、アルコールなどの非水溶液系溶媒中の物質に関しても適用でき、酸・塩基の概念はさらに拡張されたといえる。

しかし、この考え方では、 H^+ を含まない CO_2 、 SO_3 やシリカ (SiO_2) は酸とはみなされず、 H^+ を含まない溶液中における物質の酸・塩基についても論じることができなかった。

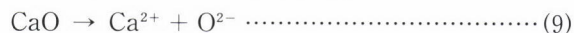
2.4 溶融塩中の酸・塩基

1939年、ルックス (H. Lux) は、溶融塩が溶媒としてはたらくことに注目して、酸化物の溶融塩に関してブレンステッド・ローリーの説によく似た酸・塩基説を提唱した⁷⁾。すなわち、溶融塩中では酸素イオン (O^{2-}) が水溶液中での水素イオンと似た振る舞いをすると考え、式 (8) に示すように、 O^{2-} を放出する物質を塩基、 O^{2-} を受け取る物質を酸と定義した。

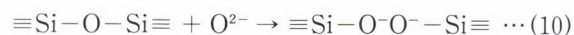


この定義においては O^{2-} の存在が必須条件であり、その意味においては一般化された酸・塩基の概念ではないが、溶融スラグには適用できる概念である。

例として、溶融 SiO_2 と CaO の反応を考える。 CaO は SiO_2 中においては、 Ca^{2+} と O^{2-} に解離する。



式 (8) にならうと、 CaO が塩基で Ca^{2+} が酸となる。一方、溶融 SiO_2 はもともと図 1 (a) に示すような 3 次元的な網目構造をとっているが、 CaO が加えられると、 CaO が放出した O^{2-} をその構造の中に取り込む (図 1 (b))。



したがって、 SiO_2 は酸と考えることができる。このように考えると、溶融スラグ中において、どの成分が塩基としてはたらく、どの成分が酸としてはたらくかがわかる。たとえば、 CaO 以外に、 MgO 、 FeO 、 MnO などは塩基であり、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 などは酸であると考えることができる。

2.5 ルイスの酸・塩基説

ルイス (G. N. Lewis) は、外殻電子の配置に基づいた電子

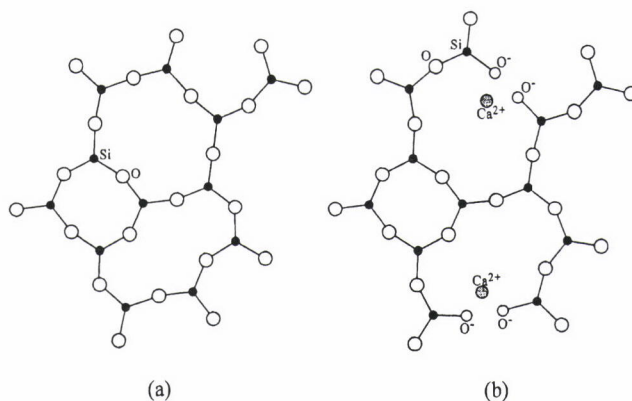
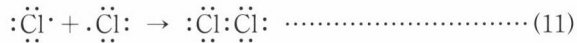


図1 SiO_2 (a) と $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (b) の構造モデル

対結合論で有名である。彼は1916年に「原子は互いに外殻電子の対を共有し、そのまわりに最大8個の電子をもつ安定な希ガスの電子構造を完成し、共有結合の分子を形成する」という八隅説を発表した。この説により、たとえば7個の外殻電子をもつCl原子がCl₂分子を形成することが、つぎの式のように理解できる。



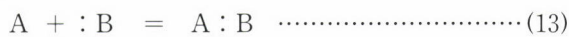
式(6)を式(11)と同じ形式で書いてみると式(12)のようになる。



式(12)から、塩基であるOH⁻はまだ結合に使われていない電子(孤立電子対)を放出して、また酸であるH⁺はその電子を受け取って、安定なH₂O分子を形成することがわかる。この八隅説に基づいて、1923年にルイスはつぎのように酸・塩基を定義した⁸⁾。

塩基は孤立電子対をもち、その電子対が他の原子の安定な電子配置を完成させる。また、酸は他の分子から孤立電子対を受け取り、自身の原子の安定な電子配置を完成させる。

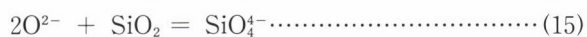
すなわち、塩基は電子対供与体であり、酸は電子対受容体である。また、酸・塩基反応とは、塩基がその電子対を酸と共有することである。この定義を式で表すとつぎのようになる。



酸 塩基

ルイスの酸・塩基説では、アレニウス説やブレンステッド・ローリー説において酸がもつべきであったH⁺が、必須条件とはなっていない。電子対結合の形成に着目しているために、イオン性結合の物質のみならず、共有結合性の物質や有機化合物の反応にも適用可能であり、酸・塩基の概念は飛躍的に一般化されたといえる。

ルイスの考え方で、溶融スラグ中において塩基としてはたらくものは何であるか？ すなわち、溶融スラグ中において電子対を供与できるものは何か？ 溶融スラグが酸化物のみからなる場合には、それはO²⁻に他ならない。すなわち、O²⁻は4つの孤立電子対をもち、それをCO₂やSiO₂に供与して結合を作る。



したがって、スラグの塩基度を考える場合には、O²⁻に着目すればよいことになる。ところで、式(9)をルイスの考え方で見直してみると、塩基はO²⁻であって、CaOではない。しかし、CaOがスラグ中においてO²⁻の供給源になっていると考えれば、ルイスとルックスの考え方は表面的には矛盾しなくなる。

3 酸・塩基の強さ

3.1 水溶液中における酸・塩基の強さ

アレニウスの酸・塩基説は、水溶液中において酸の本質をなすものはH⁺であり、塩基のそれはOH⁻であることを意味する。また、H⁺濃度がOH⁻濃度より高い場合には溶液全体として酸性を示し、逆の場合には塩基性を示すとされていた。水溶液の酸性度および塩基度は、厳密にはそれぞれH⁺の活量(a(H⁺))、OH⁻の活量(a(OH⁻))で定義される。

式(6)に示した中和反応は水溶液の酸性、塩基性を問わず平衡する。



この反応の平衡定数(K)は式(17)のように書ける。

$$K = a(\text{H}^+)a(\text{OH}^-)/a(\text{H}_2\text{O}) \cdots (17)$$

ここで、a(H₂O)は水の活量である。水は溶媒であるので、その活量を1とおくことができるが、イオンの活量は測定できないという問題に直面する。

しかしながら、H⁺やOH⁻の濃度は溶媒である水と比較して低く、水溶液は希薄溶液であると仮定することができる。この溶液において、ヘンリーの法則が成り立つ場合には、イオンの活量をイオンの濃度書きなおすことができるので、水溶液の酸性度はH⁺のモル濃度[H⁺] (mol/l)を用いて表すことができる。通常、酸性度の指標は式(18)のように[H⁺]の逆数の常用対数として定義され、これを水素イオン指数(pH)とよんでいる。

$$\text{pH} = \log(1/[\text{H}^+]) = -\log[\text{H}^+] \cdots (18)$$

したがって、水溶液中のH⁺濃度を測定することにより、その水溶液の酸としての強さを定量化することができる。

ところで、式(17)をイオンのモル濃度を用いて書き直した場合、平衡定数は式(19)のようになる。

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdots (19)$$

ここで、K_wは水のイオン積とよばれ、25°CにおけるK_wの値は1.0 × 10⁻¹⁴ (mol/l)²である。また、[OH⁻]はOH⁻のモル濃度(mol/l)を示す。式(19)は水溶液の酸性、塩基性にかかわらず成立するので、[H⁺]がわかれば[OH⁻]が求められる。したがって、塩基度の指標としてpOHという値を式(20)のように定義することもできる。

$$\text{pOH} = \log(1/[\text{OH}^-]) = -\log[\text{OH}^-] \cdots (20)$$

しかし、OH⁻濃度の低い領域においては、その濃度を正確に測定することが困難であるので、一般にはpHの値が使われている。なお、式(19)の関係から、pH + pOH = 14という関係があり、水溶液はpH < 7で酸性、pH = 7で中性、pH > 7で塩基性となる。

3.2 スラグの塩基度

レイスの酸・塩基説によれば、塩基とは電子対供与体と定義されていた。酸化物のみからなるスラグにおいて、電子対供与体としてはたらくものは O^{2-} であり、 O^{2-} がスラグの塩基の本質であり、スラグ全体の酸・塩基の性質を支配する。水溶液の酸性度・塩基度の考え方にならば、スラグの塩基度は、厳密には O^{2-} の活量($a(O^{2-})$)として定義されなければならない。しかし、ここでもイオンの活量が測定できないという問題に直面する。しかも、スラグの場合は O^{2-} の濃度が高く、希薄溶液と考えることはできない。このような理由により、現在提案されているスラグの塩基度はすべて、 $a(O^{2-})$ あるいは O^{2-} の電子供与能力に関する量を指標として定義されている。以下の3.2.1~3.2.3においては、計算によって決定される塩基度の指標を、3.2.4~3.2.6においては実験に基づいて決定される塩基度の指標を紹介する。

3.2.1 V ratio

ルックスの「 O^{2-} を放出する物質を塩基、 O^{2-} を受け取る物質を酸」とする定義によれば、CaOを塩基、 SiO_2 を酸と考えることができた。V ratioとは、これらの質量パーセント濃度の比をスラグの塩基度の指標としたものである。

$$V \text{ ratio} = (\%CaO) / (\%SiO_2) \dots\dots\dots (21)$$

この指標は、多くの場合スラグの化学的性質や物理的性質とよく対応し、実用的には有効である。しかし、スラグにしばしば含まれているMgO、 Al_2O_3 などの成分の寄与を無視しているという問題点がある。これらを考慮して、つぎのような表し方も提案されている⁹⁾。

$$V \text{ ratio} = \{(\%CaO) + (\%MgO)\} / \{(\%SiO_2) + (\%Al_2O_3)\} \dots\dots\dots (22)$$

この指標においても、式(22)に現れていない成分が含まれているスラグについては、式(21)と同様の問題がある。また、CaOとMgOの塩基としての強さ、 SiO_2 と Al_2O_3 の酸としての強さを同等に評価しているという点においても問題が残る。

これら以外にも、数多くのV ratioが提案されている¹⁰⁾。質量パーセント濃度かわりにモル分率が用いられる場合もあるし、また、各酸化物の塩基および酸としての強さの違いを考慮して各濃度に適当な係数をかけることもある。しかし、いずれにしても理論的な根拠に欠け、実用的パラメータの域を出ない。

3.2.2 過剰塩基¹¹⁾

スラグの塩基度をスラグの構造に基づいて表示しようとする提案がある。図1(b)に示したように、塩基であるCaO

が SiO_2 と反応し、 SiO_4^{4-} をつくる過程を考えると、 SiO_2 1molに対してCaO2molが消費されることがわかる。同様のことを Al_2O_3 、 P_2O_5 についても考えると、それぞれ5mol、3molのCaOが必要となる。

以上のことに基づいて、過剰塩基($n(O^{2-})$)という塩基度の指標がつぎのように定義されている。

$$n(O^{2-}) = n(CaO) + n(MgO) + n(FeO) + n(MnO) + \dots - \{2n(SiO_2) + 5n(Al_2O_3) + 3n(P_2O_5) + \dots\} \dots (23)$$

ここで、 $n(\quad)$ はスラグ100g当たりの各成分酸化物のモル数である。未反応の塩基成分が過剰塩基として計算される。この指標は、スラグ中に含まれるすべての成分を考慮することができ、硫化物やフッ化物などにも拡張できるが、各成分の酸あるいは塩基としての相対的な強さの違いを評価しきれないという問題がある。

3.2.3 Bパラメータ¹²⁾

ルックス説では、式(8)のように、 O^{2-} を放出する物質を塩基、 O^{2-} を受け取る物質を酸と定義した。ここで、金属(M)と酸素(O)からなる金属酸化物(MO)を考える。MOの塩基としての強さは、どれほど O^{2-} を放出しやすいかに依存する。さらに、その放出のしやすさ(塩基度)は、Mイオンと O^{2-} の間にはたらくクーロン力に逆比例すると考える。このような考えに基づいて定義された塩基度をBパラメータという。

クーロン力によるM-O間の結合の強さ(A)はつぎのように表せる。

$$A = Z(M) \times 2 / (r(M) + 1.40)^2 \dots\dots\dots (24)$$

ここで、 $Z(M)$ と $r(M)$ は、それぞれMイオンの価数および半径(Å)、2と1.40は O^{2-} の価数および半径(Å)である。したがって、酸化物MOの塩基度(B')は式(25)のようになる。

$$B' = 1 / A \dots\dots\dots (25)$$

ここで、酸化物(i)に関する値 $B'(i)$ を次式により規格化し B_i とおく。

$$B_i = \{ (B'(i) - B'(SiO_2)) / \{ (B'(CaO) - B'(SiO_2)) \} \} \dots\dots\dots (26)$$

この規格化により、 SiO_2 とCaOの B_i の値は、それぞれ0と1になる。また、いろいろな酸化物の B_i の値を用いると、スラグのような多成分系の酸化物の塩基度(B)は式(27)のように表せる。

$$B = \sum n_i B_i \dots\dots\dots (27)$$

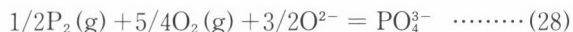
ここで、 n_i はスラグに含まれる全陽イオンに対する成分酸化物iの陽イオンの割合である。

3.2.4 キャパシティー^{13,14)}

スラグのキャパシティーは、ガス-スラグ間反応におけ

るガスの溶解平衡に基づいた概念であり、その値が $a(\text{O}^{2-})$ に依存することからスラグの塩基度の指標になると考えられる。この考え方はワグナー(C. Wagner)によって提案された¹³⁾。

一定温度において、スラグ中に気体のリン(P_2)が溶解する反応を考える。リンの溶解度は、リン分圧以外に、酸素分圧やスラグの組成にも依存し、その溶解反応はつぎの式で表せることがわかっているとする。



この反応の平衡定数は、各成分の分圧と活量を用いてつぎのように書ける。

$$K = h(\text{PO}_4^{3-}) / P(\text{P}_2)^{1/2} P(\text{O}_2)^{5/4} a(\text{O}^{2-})^{3/2} \quad \dots\dots (29)$$

ここで、 $h(\text{PO}_4^{3-})$ は PO_4^{3-} の質量%単位のヘンリー基準の活量、 $a(\text{O}^{2-})$ は O^{2-} のラウール基準の活量、 $P(\quad)$ はそれぞれの気体の分圧を示す。また、 $h(\text{PO}_4^{3-})$ は PO_4^{3-} の活量係数 $f(\text{PO}_4^{3-})$ と質量パーセント濃度($\%\text{PO}_4^{3-}$)の積で与えられる。

式(29)はイオンの活量や活量係数という実測不可能な量と実測可能な量を含んでいるので、それらを分離して、式(30)に示すようにフォスフェイト・キャパシティー $C(\text{PO}_4^{3-})$ を定義する。

$$\begin{aligned} C(\text{PO}_4^{3-}) &= (\%\text{PO}_4^{3-}) / P(\text{P}_2)^{1/2} P(\text{O}_2)^{5/4} \\ &= K a(\text{O}^{2-})^{3/2} / f(\text{PO}_4^{3-}) \quad \dots\dots (30) \end{aligned}$$

第2項の量はすべて実測可能であり、したがって、 $C(\text{PO}_4^{3-})$ の値を実験的に決定することができる。また、ヘンリーの法則が成り立ち、 $f(\text{PO}_4^{3-})$ が PO_4^{3-} 濃度に依存しない場合、 $C(\text{PO}_4^{3-})$ は $a(\text{O}^{2-})$ のみに依存することがわかる。この場合には $C(\text{PO}_4^{3-})$ は塩基度の指標になる。

キャパシティーには、 $C(\text{PO}_4^{3-})$ 以外にも、サルファイド・キャパシティー $C(\text{S}^{2-})$ 、カーボネイト・キャパシティー $C(\text{CO}_3^{2-})$ 、ナイトライド・キャパシティー $C(\text{N}^{3-})$ などがある。いずれも $a(\text{O}^{2-})$ に依存する量であり、塩基度の指標になりうる。

3.2.5 光学的塩基度^{15,16)}

ルイスの酸・塩基説によると、スラグ中では電子対供与体である O^{2-} が塩基としてはたらき、スラグの塩基度を支配する。したがって、 O^{2-} が陽イオンに電子を供与する能力(電子供与能)が塩基度の指標となる。スラグ中の O^{2-} の電子供与能を定量化するために、ドフィーとイングラム(J. A. Duffy, M. D. Ingram)は、スラグ中にプローブ・イオンとしてドーブ(添加)した鉛イオン(Pb^{2+})の紫外吸収スペクトルの変化を利用した¹⁵⁾。

スラグ中に弱い酸である Pb^{2+} をドーブすると、図2に示すように、 Pb^{2+} の5d軌道に O^{2-} から電子が流れ込み、イオン間に新しい結合を形成する。この電子の流れ込みによって

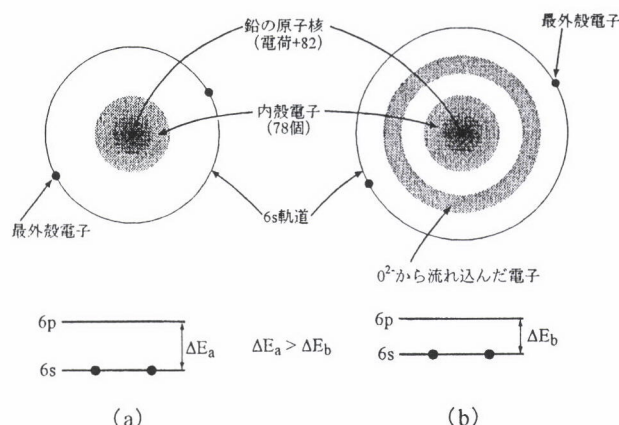


図2 真空中の Pb^{2+} (a)とスラグ中において O^{2-} からの電子が流れ込んだ Pb^{2+} (b)の電子軌道の概念図(文献15より)

Pb^{2+} の電子雲は拡大し(電子雲拡大効果)、結果として、 Pb^{2+} の6sおよび6p軌道のエネルギー差が小さくなる。このエネルギー差がスラグ中の O^{2-} の電子供与能の尺度となる。エネルギー差が小さいほど、 O^{2-} の電子供与能は大きく、スラグの塩基度は高い。なお、6sと6p軌道間のエネルギー差は紫外吸収スペクトルから測定することができる。

光学的塩基度(Λ)はつぎの式で定義されている。

$$\Lambda = (\nu_f - \nu_s) / (\nu_f - \nu_c) \quad \dots\dots (31)$$

ここで、 ν_f は真空中の Pb^{2+} の6s→6p遷移の振動数、 ν_s はスラグ中の Pb^{2+} の6s→6p遷移の振動数、 ν_c はCaO中の Pb^{2+} の6s→6p遷移の振動数である。 ν_f および ν_c の値は、それぞれ 60700cm^{-1} 、 29700cm^{-1} であり、スラグについてのみ紫外吸収スペクトルの測定を行えば、 Λ の値を決定することができる。 Λ はCaO中の O^{2-} の電子供与能を基準にして定義されているので、CaOの Λ の値は1である。また、いろいろな酸化物の Λ の値は文献10)に収録されている。

光学的塩基度はルイスの酸・塩基の概念を具現化した考え方であり、 Pb^{2+} の6s→6p遷移のスペクトル測定を妨害する元素を含まないスラグについては、 O^{2-} の電子供与能を実験的に決定することができる。しかしながら、現実のスラグにはFe、Mnなどの遷移金属が含まれており、これらが吸収スペクトル測定の妨害元素となる。また、 Pb^{2+} はスラグ中において自由 O^{2-} イオンのみに選択的に配位する傾向があるとの指摘もあり、この場合には Λ は必ずしもスラグ全体の塩基度を表さなくなる。

ドフィーらは、さらに、電気陰性度からいろいろな陽イオンの酸性度を見積もり、その値とスラグの組成などから塩基度を計算する方法も提案している。これを理論光学的塩基度という¹⁷⁾。また、FeOと Fe_2O_3 のように酸化数の異なる遷移金属酸化物やハロゲン化合物を含むスラグについても、陽イオンと陰イオン間の平均電子密度に基づいて理論光学的塩基度を計算する方法も提案されている¹⁸⁾。

3.2.6 屈折塩基度^{15,19,20)}

屈折塩基度もルイスの酸・塩基説に基づいており、光学的塩基度と同様、塩基度の指標として O^{2-} の電子供与能を用いる。ここでは、それを定量化するために、スラグ中の O^{2-} のイオン屈折(O^{2-} 1molあたりの電子分極率に対応する値)を利用する^{15,19)}。

O^{2-} の近傍に陽イオンが存在する状況を考える。その陽イオンが、 Si^{4+} のように、価数が高くイオン半径の小さいイオンである場合、 O^{2-} と Si^{4+} の間にできる電場は大きく、 Si^{4+} は O^{2-} から電子を強く引きつけ、共有結合性の高い結合を作る。すなわち、 O^{2-} は Si^{4+} に強く分極されており、この状態において他の陽イオンが近くに置かれたとしても、 O^{2-} にはもはやその陽イオンに対して分極する能力はない(O^{2-} の電子分極率は小さい)。注意すべきことは、電子分極率とはいま置かれている状態からさらに分極できる能力を示すものであり、すでに分極されたイオンの電子分極率は小さいということである。したがって、 Si^{4+} と結合した O^{2-} の電子供与能は小さく、塩基度としては低くなる。このことは、一般に SiO_2 が酸性酸化物であるといわれていることに対応する。

一方、 O^{2-} の近傍に存在する陽イオンが、 Ca^{2+} のような、比較的価数が低くイオン半径の大きいイオンである場合、 O^{2-} と Ca^{2+} の間にできる電場は小さい。したがって、 Ca^{2+} は O^{2-} の電子をあまり強く引きつけず、イオン結合性の高い結合を作る。すなわち、 O^{2-} は Ca^{2+} によってあまり強く分極されていないので、他の陽イオンが近くに置かれた場合、 O^{2-} はその陽イオンに対しても分極する能力をもつ(O^{2-} の電子分極率は大きい)。したがって、 Ca^{2+} と結合した O^{2-} の電子供与能は大きく、塩基度は高いといえる。このことは、一般に CaO が塩基性酸化物であるといわれていることに対応する。

以上のように、スラグ中の O^{2-} の電子分極率が電子供与能の尺度として利用できるもので、それが実験的に決定できればスラグの塩基度の指標となる。実際は、 O^{2-} 1molあたりの電子分極率に対応するイオン屈折を用いることが多い。スラグ中の O^{2-} のイオン屈折($R(O^{2-})$)は、スラグの屈折率(n)、密度(ρ)、平均モル質量(M)から以下の手順で求められる。

まず、ローレンツ・ローレンツ(Lorentz-Lorenz)の式からスラグのモル屈折(R)を計算する。

$$R = \{ (n^2 - 1) / (n^2 + 2) \} M / \rho \quad \dots\dots\dots (32)$$

R はまた、スラグ中の O^{2-} および陽イオンのイオン屈折の和としてつぎのようにかける。

$$R = N(O^{2-})R(O^{2-}) + \sum N(i)R(i) \quad \dots\dots\dots (33)$$

ここで、 $N(O^{2-})$ と $N(i)$ は、それぞれスラグ1mol中に含ま

れる O^{2-} および陽イオン(i)のモル数であり、これらはスラグの組成より求められる。また、 $R(i)$ は陽イオン(i)のイオン屈折であり、その値はいろいろな陽イオンについて報告されている。したがって、 $R(i)$ の値がスラグの組成によらず一定であり、 $R(O^{2-})$ のみが組成によって変化すると仮定すると、式(33)より $R(O^{2-})$ を求めることができる。ところで、スラグ中には、自由 O^{2-} イオン以外に、1個の Si と結合した O^{2-} イオン($\equiv Si-O^-$)および2個の Si と結合した O^{2-} イオン($\equiv Si-O-Si \equiv$)が存在するが、ここで求めた $R(O^{2-})$ の値は全 O^{2-} イオンのイオン屈折の平均値であり、スラグ全体の塩基度を代表しているといえる。

O^{2-} のイオン屈折を求めるためには、スラグの屈折率、密度および平均モル質量が必要であるが、これらの測定は室温においては困難ではなく、屈折率および密度に関しては測定精度も高い。さらに、紫外吸収スペクトルとは異なり、屈折率の測定は遷移金属を含む不透明なスラグについても可能であるので、現実のスラグ中の O^{2-} のイオン屈折も実験に基づいて決定することが可能である。ただし、スラグ中に電子分極率の大きい陽イオン(やわらかい酸^{1,2)}とよばれる、イオン半径が大きく価数の低いイオン)が含まれる場合には、その陽イオンのイオン屈折の値もスラグの組成により変化するために、式(33)からの $R(O^{2-})$ の決定が困難となる。

4 おわりに

スラグの塩基度に関しては、上に述べたように、いろいろな指標が提案されている。本稿で紹介した指標以外にも提案されているものがあると思う。しかしながら、真の意味での理論的塩基度である酸素イオンの活量が測定できないために、提案されている指標はすべて、酸素イオンの活量あるいは電子供与能に関係する量を用いて定義されている。このような理由により、現在のところ、スラグの塩基度には水溶液におけるpHのような一般的に受け入れられた表示法はなく、今後の研究に期すところが大きい。なお、スラグの塩基度についての進んだ解説は文献21,22)に報告されていることを付記する。

参考文献

- 1) 吉野諭吉：酸・塩基とは何か，共立出版，(1989)
- 2) 田中元治：酸と塩基(改訂版)，裳華房，(1987)
- 3) H. L. Fiston, A. C. Rychtmann (橋谷 博，藤永 薫 訳)：酸—塩基の理論，化学同人，(1985)
- 4) C. A. Vanderwarf (桐栄恭二，山本勇麓訳)：酸と塩基，共立出版，(1964)

- 5) J. N. Brønsted : Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 42(1923), 718.
- 6) T. M. Lowry : Chem. Ind. (London)., 42(1923), 43, 1048.
- 7) H. Lux : Z. Electrochem., 45(1939), 303.
- 8) G. N. Lewis : Valence and the Structure of Atoms and Molecules, Chemical Catalog Co., (1923)
- 9) V. Giedroyc, A. N. MacPhail, I. H. Mitchell : J. Iron Steel Inst., 202(1964), 11.
- 10) Verein Deutscher Eisenhüttenleute : SLAG ATLAS 2nd edn., Verlag Stahleisen GmbH, (1995)
- 11) J. D. Gilchrist : Extraction Metallurgy 3rd edn, Pergamon Press, (1989)
- 12) K. Morinaga, H. Yoshida, H. Takeba : J. Am. Ceram. Soc., 77(1994), 3118.
- 13) C. Wagner : Metall. Trans., 6B(1975), 405.
- 14) 伊藤公久 : 鉄と鋼, 81(1995), N95.
- 15) J. A. Duffy, M. D. Ingram : J. Non-Crystall. Solids., 21(1976), 373.
- 16) 横川敏雄, 前川 尚, 内田 希 : 日本金属学会報, 25(1986), 3.
- 17) J. A. Duffy, M. D. Ingram : J. Inorg. Nucl. Chem., 37(1975), 1203.
- 18) 中村 崇, 植田安昭, J. M. Toguri : 日本金属学会誌, 50(1986), 456.
- 19) N. Iwamoto, Y. Makino, S. Kasahara : J. Non-Crystall. Solids, 68(1984), 379, 389.
- 20) M. Susa, K. Nagata : Ironmaking & Steelmaking., 24(1997), 239.
- 21) 横川敏雄 : 鉄と鋼, 68(1985), 26.
- 22) 横川敏雄 : 高温融体の化学—溶融酸化物の酸・塩基と化学構造, アグネ技術センター, (1998)

(1998年3月3日受付)