

状態の如何に關せず實際上には鋼の導磁性を左右するほど強大とは認め得ぬ程度に過ぎぬものと考へらる。

終はりに臨み本文内容につき誠に御懇切なる校正を賜はりたる京都帝國大學教授齋藤大吉先生に謹んで感謝の意を表す、又本實驗結果の公開を許可されたる株式會社日立製作所並に馬場博士に深謝す。

文 献

- | | |
|-----------------------------|---|
| (1)····Yensen. | American Institute of Electrical Engineers. June, 1927. |
| (2)····Parshall and Hobart. | Standard Handbook for Electrical Engineers. |
| (3)····Yensen. | American Institute of Mining Engineers. Feb.1916. |
| (4)····Yensen. | American Institute of Electrical Engineers. June. 1924. |
| (5)····Hadfield. | Metallurgy and Its Influence on Modern Progress. |
| (6)····Nevile and Cain. | Scientific Papers of the Bureau of Standards. No. 453. Oct. 1922. |
| (7)····Mc Cance. | Iron and Steel Institute. Vol. 1. 1918. |
| (8)····Herty | American Society for Steel Treating. April. 1929. |
| (9)····Yensen and Gatward. | University Illinois Bullten. 1917. |
| (10)····Wohrman. | American Society for Steel Treating. July-Oct., 1928 |

熔融金屬と熔融鹽との間の化學反應

飯 高 一 郎

内 容

- | | |
|-----------------------|----------------------|
| 1. 新質量作用の法則 | の化學反應 |
| 2. 電氣化學的理論 | |
| 3. アルミニウム及び其合金と熔融鹽化物間 | |
| | 4. 製鐵製鋼爐内の化學反應及び地球内部 |

1. 新質量作用の法則

熔融金屬と熔融鹽間の化學平衡に關しては、通常の質量作用の法則を適用する事は出来ない。何となれば、此法則は元來理想氣體に關する $PV=nRT$ なる關係を前提として導かれたもので、表題の如き場合にはこの關係は成立しないからである。かかる場合を論ずるには、是非共凝縮系 (Condensed System) に關し Van der Waals の式 $(P + \frac{A}{V^2})(V-B) = \Sigma(n) \cdot RT$ を用ひて Richard Lorenz の導きたる新質量作用の法則に依らねばならぬ。熔融鉛に熔融鹽化カドミウムを加へて化學平衡を得たる場合、乃ち $Pb + CdCl_2 \rightleftharpoons Cd + PbCl_2$ なる化學平衡に於て、金屬相は Pb と Cd との合金である。その組成をモールにて表はし、Pb を x , Cd を $1-x$ とする。又鹽相に就ても $PbCl_2$ を y , $CdCl_2$ を $1-y$ とする。普通の質量作用の法則は一定の溫度にて $\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = \text{恒數} \dots\dots\dots (1)$ なる關係を要求するが、實驗の結果は全然恒數を與へない。

Lorenz の式は次の如くである $\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = Ke^{\mu}$ (2)

茲に $\mu = \frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{x^2 - \frac{(1-x)^2}{1+r}}{(1+rx)^2} - \frac{\alpha'}{RT} \cdot \frac{y^2 - \frac{(1-y)^2}{1+r'}}{(1+r'y)^2}$ にて、 $K, \alpha, \alpha', r, r'$ は皆一定の温度に於ては恒數である。 r, r' は原子容又は分子容から計算出来る。 α, α' は實驗結果を用ひて計算する。之等の恒數を用ふれば第2式は良く實驗の結果を満足させる。

實驗の困難等の爲に、此種化學平衡の研究は未だ $K, Mg, Zn, Cd, Pb, Tl, Sn, Sb, Bi$ 等の低温熔融金屬に限られて居り、而も定量的研究は僅に $Pb-Cd, Sn-Pb, Tl-Cd$ 等數箇の系に關するものあるに過ぎない。

前記の化學平衡に於て、 Pb と $CdCl_2$ との熔融せるものを加ふれば、反應は右 (\rightarrow) に進みて Cd と $PbCl_2$ とを生じ、 Cd と $PbCl_2$ との熔融せるものを加ふれば、左 (\leftarrow) と進みて Pb と $CdCl_2$ とを生ずる。いづれの方より反應を進行させるも、結局同じ状態、同じ成分の割合に於て平衡に達する。乃ちこの平衡状態に於ける熔融金屬相及び熔融鹽相の組成は、いづれの方より出發しても同一なるのみならず、兩相の分量にも關係せず、又温度に依つて平衡の移動する事も殆どない。余は此問題を冶金學の範圍に入りて考察したい。先づアルミニウム及びその合金の熔融せるものと熔融鹽間の化學反應に就て研究せん。 $AlCl_3$ が揮發性なる爲に、定量的の實驗は出来ない。現今行はれるアルミニウム及びその合金たる $Al-Cu, \text{デュラルミン} \cdot \text{アルパックス}$ 等の熔融作業を見るに、フラックスとして $ZnCl_2$ を用ふる事は我國に限らず諸外國でも一般に行はるゝ所で、優秀の成績をあげてゐる。我國に輸入されてゐる $Sudal, Olygon$ 等のフラックスも多量の $ZnCl_2$ を含有する。この $ZnCl_2$ の熔融せるものと Al の熔融せるものとの間の化學變化如何と云ふ事は實用上の一問題である。

2. 電氣化學的理論

次に電氣化學的に考察しよう。先づ水溶液に就て論ぜんに、或鹽(例へば $CuSO_4$) の溶液に Cu よりも一層電氣的陽性なる金屬(例へば Zn) を投入すれば、 Zn は溶解してイオン Zn^{++} となり。同時に之と相當量の金屬 Cu を析出する。かゝる陽性陰性の順序を定めたる電位列は表に示してある。

電極標準電位 (Volt)	電位列	生成熱列	鹽化物	鹽化物の生成熱 (kg. Cal. / gr. Eq. at 18°C)	電極標準電位 (Volt)	電位列	生成熱列	鹽化物	鹽化物の生成熱 (Kg. Cal. / gr. Eq. at 18°C)
-2.92	K	K	KCl	104.0	-0.76	Zn	Zn	$ZnCl_2$	48.7
—	—	Ba	$BaCl_2$	98.4	—	—	Tl	TlCl	48.6
—	—	Sr	$SrCl_2$	97.8	-0.5	Cr	—	—	—
-2.71	Na	Na	NaCl	97.7	-0.43	Fe^{++}	Cd	$CdCl_2$	46.6
—	—	Li	LiCl	97.0	-0.40	Cd	Pb	$PbCl_2$	42.9
-2.5	Ca	Ca	$CaCl_2$	95.2	-0.29	Co	Fe^{++}	$FeCl_2$	41.1
-1.53	Mg	Mg	$MgCl_2$	75.5	-0.22	Ni	Sn	$SnCl_2$	40.4
-1.34	Al	Mn	$MnCl_2$	56.0	-0.14	Sn	Co	$CoCl_2$	38.0
-1.0	Mn	Al	$AlCl_3$	53.8	-0.13	Pb	Ni	$NiCl_2$	37.2

- .04	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	FeCl ₃	32.0	+ .80	Ag	Hg	HgCl ₂	26.6
0	H ₂	—	—	—	+ .82	Pd	Cu	CuCl ₂	25.7
+ .1	Sb	Ag	AgCl	30.6	+ .86	Hg	Pd	PdCl ₂	20.3
+ .2	Bi	Sb	SbCl ₃	30.5	+1.30	Au	Au	AuCl ₃	7.6
+ .31	Cu	Bi	BiCl ₃	30.2					

この表中前にある金屬は後にある金屬を析出するのである。この事を化學式に示せば、



U は 1 gr 分子の硫酸亜鉛を生じて、相當量の硫酸銅を消失する際の化學反應熱である。

之はダニエル電池の化學反應である。該電池の $E.M.F.$ を E ボルトとすれば、次の關係がある。

$$U = \frac{\nu FE}{4.19} + q = \frac{\nu F}{4.19} (e_1 - e_2) + q \dots\dots\dots (4)$$

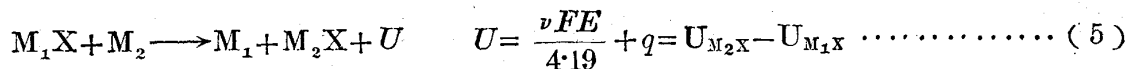
ν は原子價、 F は 96,500 クーロン、4.19 は熱量 1 カロリーの機械當量 (Mechanical equivalent)、 q は恒温 (isothermal) 可逆的 (reversible) に反應させた場合に入出する熱量で、ダニエル電池では無視出来る程小なり。 $\frac{\nu FE}{4.19}$ は外に向つて爲し得る最大仕事 (Maximum work done, A) をカロリーを單位として表はしたものである。

$e_1 \cdot e_2$ は銅及び亜鉛の單獨電極電位で、溶液間の電位を無視すれば、 $E = e_1 - e_2$ である。0°C に於て $\text{ZnSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を生じ、 $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を消失する場合の實測値を代入すれば、

$$50,110 = \frac{2 \times 96,500 \times 1,096}{4.19} + (-374) = 50,484 + (-374) \quad \text{となる。}$$

此際熱力學的に考へても、Cu が溶解して Zn が析出する事はない。

何となれば、若しかゝる現象ありとすれば、反應熱は吸収となり、 $U - q$ 或は A は負數となる。自然に可逆的 (Reversible) に起る變化に於て、 $A < 0$ なる關係があり得ざる事は熱力學第 2 法則の教ふる所である。而して反應熱 U は、反應に依つて生ずる $\text{ZnSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ と反應物質 $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ との生成熱の差に等しき事は熱化學の教ふる所である。一般的に表はせば、



となる。

$U_{\text{M}_2\text{X}} \cdot U_{\text{M}_1\text{X}}$ は M_2X 及び M_1X の生成熱、 $E = e_1 - e_2$ である。

熱力學の第 2 法則を代入して Gibbs-Helmholtz の式に改むれば、

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad \text{或は} \quad \frac{\nu FE}{4.19} - U = \frac{\nu F}{4.19} T \frac{dE}{dT} \quad \text{となる。}$$

乃ち $U = \frac{\nu F}{4.19} (E - T \frac{dE}{dT}) = U_{\text{M}_2\text{X}} - U_{\text{M}_1\text{X}} \dots\dots\dots (6) \quad \text{となる。}$

(5) 式の q は (6) 式では $-\frac{\nu F}{4.19} T \frac{dE}{dT}$ となつてゐる。熔融せる金屬及び鹽の場合に就ては、 U , E , $\frac{dE}{dT}$ 等は全く不明で、電位列は知る事が出来ない。然れ共生成熱大小の順位を示す列は、後に述べる如く大體知る事が出来る。 $\frac{dE}{dT}$ 項は無視出来ない場合もあるから、 $e_1 - e_2 (=E)$ を示す電位列と生成熱列とは一致しない場合もあるが、大多數の場合に於ては電位列の代りに成生熱列に依つ

て論議して差支無い。純金屬と瓦斯體鹽素とから固體鹽化物を作る生成熱を大小の順に示せば、表の如くである。之は 18°C に於て 1 gr 當量の鹽化物を作る生成熱を cal/kg を單位として表はしてある。大體に於て電位列と同じ順序である。t° に於ける熔融鹽の生成熱 U_{t}^l は 18° の固體鹽の生成熱 U_{18}^s から次の如くにして求められる。

$$U_{t}^l = U_{18}^s - \mu^s \frac{tm-18}{v \cdot 1000} - \frac{L}{v} - \mu^l \frac{t-tm}{v \cdot 1000} \dots\dots\dots (7)$$

茲に μ^s は固體鹽の分子熱、 μ^l は熔融鹽の分子熱、 tm は熔融溫度、 L は分子熔融熱、 v は原子價である。然るに Neumann-Kopp の法則に依れば、同じ原子價の金屬の鹽は同じ分子熱(μ^s)を有するから、右邊第 2 項 $\mu^s \frac{tm-18}{v \cdot 1000}$ は熔融するまでは等しき價を持つ。且つ此項は U^s に比較して著しく小なる故に、表に示した生成熱の順位は一方が熔融する迄は顛倒しない。又 1 gr 分子に就ての熔融熱 (L)は總ての鹽に就て略 6 cal/kg にて同一の値を示し、且つ比較的小さい。熔融鹽の分子熱を示す第 3 項も小さい事は勿論である。結局熔融鹽の生成熱の順位も表と同一なりと見做し得られる。23 の例に就て、數値を擧げて示さん。

鹽	μ^s	tm	$\mu^s \frac{tm-18}{v \cdot 1000}$	L	U_{18}^s	U_{tm}^l	U_{304}^l
KCl	13.1	772°	9.9	6.41	104.0	87.7	87.3
NaCl	13.3	804°	10.4	7.22	97.7	80.1	80.1
BaCl ₂	18.7	959°	8.8	5.8	98.4	86.7	86.7
SrCl ₂	19.0	872°	8.1	4.06	97.8	87.7	86.9
CaCl ₂	18.2	774°	6.9	6.06	95.2	85.3	83.6

第 3 項の補正を加ふるに必要な熔融鹽の分子熱 μ^l は未知なるを以て、 μ^s を代入した。アルカリ族に就ては、NaCl の熔融溫度 804° にて比較し、アルカリ土族に就ては BaCl₂ の熔融溫度 959° にて比較した。乃ち熔融鹽は生成熱 U_{t}^l の順位も固體鹽 U_{18}^s の順位と同じである。電氣的により陽性なる金屬(M_2)の化合物 M_2X はより陰性なる金屬 (M_1)の化合物 M_1X よりも生成熱が大である。語を換へて云へば、化合物の生成熱の大なる程其金屬は電氣的により陽性である。従つて生成熱の小なる熔融鹽 M_1X に生成熱の大なる金屬 M_2 を加ふれば、 M_1 を析出して M_2X を生ずべきである。生成熱の差 $U_{M_2X} - U_{M_1X}$ が大なれば、勿論析出は完全に進行する。Lorenz の研究したる Pb-Cd, Sn-Pb, Tl-Cd 系の如く鹽化物の生成熱の差が小なる場合には、陰性金屬の析出は不完全にして遂に平衡状態に達して止る。例へば Pb は Cd よりも陰性なれば、PbCl₂ に Cd を加ふれば Pb を全部析出する事なく、金屬相は Pb と Cd との合金となり、鹽相は CdCl₂ と PbCl₂ との混合物となる如し。

3. アルミニウム及び其合金と熔融鹽化物間の化學反應

諸吾人の研究せんとするアルミニウムの場合に歸つて論ぜん。表より判斷すれば、熔融アルミニウムへ熔融鹽化物を加ふれば、Zn, Tl は少しく析出し合金を作りて平衡に達し、Cd, Pb は完全に析出

するであらう。Mn は或は少しく析出して平衡を得べきも、Mg, Ca は析出しないであらう。之を實驗に依つて證明しよう。

(Al-PbCl₂·NaCl) 系：— Al を凡 230 gr 熔融して之に PbCl₂ と NaCl との 50 % 混合鹽を 13 gr 加へる。反應は盛に起る。充分攪拌したる後 15 分間放置して金屬相と鹽層とを完全に分離せしめ、爐より出して凝固させる。金屬相の底部には Pb が析出してゐる。鹽相を水に溶かして定性するに Pb は痕跡を残すのみにて Al は多量に含有さる。NaCl を加へたるは生じたる AlCl₃ の揮發し去るを防ぐ爲である。

(Al-CdCl₂·NaCl) 系：— CdCl₂ と NaCl との混合熔融鹽を作り、その 20 gr を同量の Al に加へる。750°C に 20 分間保ち時々攪拌して反應を完全に進ましめる。

金屬相	鹽 相
Cd 7.0 %	CdCl ₂ 痕 跡 AlCl ₃ 41.7 %
Al 殘 部	NaCl 殘 部

金屬相は再熔融して一樣の組成となしたる後に分析する。

(Al-MgCl₂·NaCl) 系：— 凡そ 30 gr の Al を熔融し、之に脱水したる MgCl₂ と NaCl との混合物凡そ 20 gr を加へ、よく攪拌して金屬相と鹽相との接觸を充分ならしめ、30 分間放置したる後冷却して兩相を検するに金屬相は Al のみにて Mg の痕跡をも認めず。鹽相は MgCl₂·NaCl のみにて AlCl₃ の痕跡をも認めない。

(Al-CaCl₂·NaCl) 系：— 前と同じく Ca は少しも金屬相に入らない。

(Al-MnCl₂·NaCl) 系：— 30 gr の Al を熔融し、之に MnCl₂ と NaCl との混合物 20 gr を加へよく攪拌し、30 分の後凝固させる。金屬相は再熔融して組成一樣の塊となすも猶ほ甚だ脆性に富む。

金屬相	鹽 相
Mn 13.0 %	MnCl ₂ 7.6 %
Al 87.7 %	AlCl ₃ 19.5 % NaCl 殘 部

MnCl₂ 中の Mn は多量に析出して Al と合金し、Al の 1 部は AlCl₃ となりて鹽相に移つた。Mn は Al よりも陽性ならんも相當に析出して平衡に達すると考へられる。以上の例は理論的に豫想したる所と全然一致する。次に實用上の問題たる Al-Zn 系に就て述べん。



上式の化學平衡を得て止るべきなれども、AlCl₃ は揮發性劇しき爲反應は倍々→の方向に進み、Zn は愈々析出して Al と合金を作り、遂に左邊の物質減少し、鹽相中に残存する少量の AlCl₃ を以て平衡が保持出来るに至つて止むべきである。同時に ZnCl₂ も揮發する故に加へた ZnCl₂ の全部が合金する事は無い。

(Al-ZnCl₂·KCl) 系：— 難溶性硝子の試験管に Al を入れ、凡そ 700° にて熔融し置き、之に ZnCl₂ と KCl との熔融混合物を加へ、鐵棒にて攪伴すれば沸騰の氣味あり、盛に煙を出す。發煙止みたる後時々攪拌しつゝ 15 分放置して冷却する。金屬相

金屬相	鹽 相
Zn 35.3 %	ZnCl ₂ 0 %
Al 63.3 %	AlCl ₃ 63.3 % KCl 殘 部

は Al と色を異にし脆くして鋸にて破碎し得らる。Zn の多量と合金したるを知る。再熔融して一樣の組成となしたる後分析する。鹽相はその儘水に溶解して分析する。

乃ち $ZnCl_2$ の一部分が揮發したる外はその中の Zn は全部析出して Al と合金し、金屬相に移り、Al の一部は $AlCl_3$ となりて鹽相に移り、その主成分を形成するに至つたのである。

(Al- $ZnCl_2$ ·NaCl) 系 :- 32 gr の Al を 780° に熔融して $ZnCl_2$ と NaCl との熔融混合物 28 gr を加へる。(此混合物は 40.3 % の Zn と 7.0 % の Na とを含む) 攪拌すれば發煙猛烈なり。5 分後に爐より出して凝固させる、金屬相は 5 gr を増加して 37 gr となり、(13.6 % Zn に當る) 鹽相と接觸せる表面は黒灰色に變り、Zn の含有量此部分に特に著しきを知る。再熔融して分析する。

金屬相	鹽相
Zn 14.3%	$ZnCl_2$ 1.0 %
Al 85.3%	$AlCl_3$ 80.0 %
	NaCl 殘部

最初に加へたる混合鹽中の Zn は 11.2 gr である。

乃ち鹽相中の $ZnCl_2$ の凡そ半分は揮發し去り、殘部は殆ど悉く Zn を析出して Al と合金したり。

(Al- $ZnCl_2$) 系 :- 33 gr の Al を 700° に熔融して之に熔融せる $ZnCl_2$ を 22 gr 加へて攪拌する。發煙熾烈なり、7 分後に爐より出して凝固させる。鹽相は消失したり。金屬相を再熔融して分析する。

金屬相	鹽相
Zn 16.4 %	消 失
Al 84.0 %	

Zn が全部析出合金すれば 21.5 % なるべきを、16.4%に過ぎないから殘部は $ZnCl_2$ として揮發し去つたのである。

實際作業に於てはかく多量の鹽を使用するものに非ざる故、少量の鹽を用ひたる場合をも研究せり。

(Al- $ZnCl_2$ NaCl) 系 :- 29 gr の Al を 780° に熔融して前記の $ZnCl_2$ と NaCl との混合熔融鹽を 1.1 gr 加へ、良く攪拌して 5 分の後鑄型に注ぎ込み、再び熔融して一樣の組成となしたる後分析する。鹽相は全く消失し、金屬相には Zn の痕跡を認むれども、定量不可能なり。

(Al- $ZnCl_2$) 系 :- 24 gr の Al を 730° に保ち 23 gr の $ZnCl_2$ を加へたるに、白煙盛に出で、瞬時にして鹽相は消失したり。金屬相には Zn の存在を認む。

(Al·Cu- $ZnCl_2$ ·NaCl) 系 :- Al と Cu との合金 22 gr を 750° に熔融して、2 gr の混合鹽を加へる。多少の發煙あり。15 分間攪拌して鑄込む。鹽相は消失す。金屬相を再熔融して分析する。 $ZnCl_2$ 中の Zn 全部析出合金すれば 3.5 % となる筈なり。故に $ZnCl_2$ の大部分は揮發し去りたる譯なり。

金屬相	鹽相
Zn 0.4 %	消 失
Cu 8.0 %	
Al 殘部	

(Al·Si- $ZnCl_2$ ·NaCl) 系 :- 30 gr の合金に 3 gr の混合鹽を加へる。その内の Zn が全部析出す

れば 4.0 %合金を作る筈なり。

工場の實際作業に於て、更に遙かに少量の $ZnCl_2$ を用ひたる場合の製品金属相中にも Zn の痕跡を認めた。要するに、 Zn は生成熱の差大ならざれども、析出は殆ど完全に進む。以上の實驗結果を概観するに、 Zn 以外は良く理論的豫想に一致し、生成熱

金属相	鹽相
Zn 1.9 %	消 失
Si 5.7 %	
Al 殘部	

列に於て Al より相當下位にある Pb 及び Cd は殆ど完全に析出し、 Al の次位なる Zn も殆ど全部析出し、生成熱の稍大なる Mn は相當量析出して平衡に達し、著しく大なる $Mg \cdot Ca$ は絶対に析出しない事が確實となつた。

4. 製鐵製鋼爐内の化学反応及び地球の内部

次に製鐵製鋼爐内の化学變化に就て一言せん。此場合には、熔融金属相は鐵を主成分とし、熔融鹽相(Slag)はカルシウム及びマグネシウムの珪酸鹽を主成分とするものにて、理論上前と全く同一に考察し得べきである。但し酸化還元が最も重大の化学變化であり、Slag は中性鹽ならずして SiO_2 又は CaO 過剰の場合が多く、氣體相との間の化学反應も頗る盛に行はれ、又金属相に於て慎重に考慮を拂ふべき元素は炭素、酸素、硅素、燐、硫黄、窒素等非金属元素なれば、本論の如き化学變化は第一次、或は第三次の重要性を持つに過ぎまい。然れ共マンガン、ニッケル、クロミウム、アルミニウム、銅、コバルト等の金属元素の動作に關しては推論し得らるゝ所あらん。珪酸鹽の生成熱は既知のもの數例に過ぎない、乃ち次の如し。

Na_2SiO_3	$CaSiO_3$	$ZnSiO_3$	$MnSiO_3$	$FeSiO_3$
195	180	150	145	130

順位は鹽化物と略同一である。之等の金属元素は酸化物の形で媒熔劑又は鑛石として Slag 相に加へられ、又は鐵との合金の形で熔鐵相に加へられる。

(1) Slag 相が Ca と Mg のみの珪酸鹽より成る時は、假令熔鐵相に種々の鐵合金を加へても兩相の間に化学變化を起さず。

(2) Slag 相中に種々の金属の珪酸鹽を生じ、熔鐵相中には少しも鐵合金を加へざる場合には、兩相の間に化学變化を起し、その結果、熔鐵相に就て考ふれば、(イ) Co, Ni, Cu, Cr, Pb の全部が移り來りて合金し、(ロ) Ca, Mg, Mn, Al, Zn は熔鐵相には少しも移らず、Slag 相に就て考ふれば、(イ) Co, Ni, Cu, Cr, Pb は少しも存在せず、(ロ) Ca, Mg は勿論 Mn, Al, Zn の全部は殘留し、猶ほ残りたる Fe と熔鐵より移りたる Fe とを含む。

(3) Slag 相中に種々の金属の珪酸鹽を生じたる上に、熔鐵相中にも $Mn, Al, Ni, Co, Cr, Zn, Pb$ 等の鐵合金を加へたる場合には、兩相間に化学變化が行はれ、熔鐵相中には、(イ) Slag 相にありたる Co, Ni, Cu, Cr, Pb の全部が移り來りて合金す。(ロ) Mn, Al, Zn は少しも移り來らず。Slag

相に就て考ふれば、(イ)最初熔鐵相中にありたる Co, Ni, Cu, Cr, Pb は勿論、Mn, Al, Zn も少しも Slag 相へ移らず。(ロ) Fe は少し移る。

結局、熔鐵相は Ni, Co, Cu, Cr, Mn, Al, Zn, Pb を含み、Slag 相は Ca, Mg の外 Fe, Mn, Al, Zn を含む。兩相共に含有さるゝ元素は Fe, Mn, Al, Zn なり。

諸工業上の實際は果して前記理論と一致するや否やを檢せん。製鋼に於ける Basic Slag の分析結果を見るに、極めて大體に云へば次表の通りである。

SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO
10-25%	45-70%	3-15%	2-5%	0.5-15%	2-3%	0.5-10%

100 分率は時に依りて大に變化すれども、理論上豫想したる金屬元素のみを含む。此場合、鋼は Mn を含むけれ共 Al を少しも含まず。Slag が Al を含むにも拘らず、鋼が之を含まざるは、理論に於ける Slag 相にのみ種々の硅酸鹽を生じ、熔鐵相中に少しも鐵合金を加へざる場合の (ロ) に該當するものである。Mn は熔鐵相に加へたる Ferro-Manganese より來れるものである。又マンガン鋼の製造に當りて、熔鐵相に多量の Ferro-Manganese を加ふれば、Mn の 1 部は Slag 相に移る。鋼中の Mn 10% に對して Slag 中の Mn は 2-6% に上る。此事實は理論の豫想と異れども、これ酸化還元作用の働く結果である。乃ち Mn は酸化し易い故熔鐵相中で MnO となり、Slag 中に SiO₂ の過剰があれば、之と化合して硅酸鹽となり、Slag 相に移るなり。故に Slag に CaO の過剰を加ふるか、又は還元状態に保ちて MnO の生成を妨ぐれば、Mn の移入を防ぎ得る理なり。これ實際作業に於て行はるゝ所である。又逆に、Slag 相中の Mn は熔鐵相に移動する事は理論上無い筈である、實際作業に於て、Slag 中の Mn を熔鐵に移してその浪費を防がんと欲する場合には、Slag に炭素を加へるなり。この時 MnO は還元されて金屬 Mn となり、次で熔鐵中に入る。此事實は一見本理論に矛盾する如くなれど、實は然らず。反つて酸化還元作用の力を借らざれば、兩相の間にて Mn をいづれにも移動し得ざる事を示してゐるもので、理論と一致する。ニッケル鋼の場合には、熔鐵中の Ni を 0.3% 乃至 3.0 にしたる多數の Slag を分析するに、Ni を含む事皆無なり。又 Ni が Slag に移りて浪費さるゝ患はない由である。Ni は酸化されない爲に前述の酸化還元作用が行はれないからである。クロム鋼の場合には、Cr は容易に酸化される故、マンガン鋼と同じく熔鐵相で酸化され、次で Slag に過剰の SiO₂ があれば、之と化合して Slag 相に移る。従つて CaO を過剰にして且つ還元性にして置く必要がある由である。Al は Ni と反對に非常に酸化し易い故、硅酸鹽となつて直ちに Slag に移り、Slag 中の Al₂O₃ は還元されないから、熔鐵へは移らない。

最後に地球内部に於ける化學變化に就て考へて見よう。地球の中心は Fe, Ni を主成分とする熔融金屬相 (III) であり、その周圍は $x\text{MeO} \cdot y\text{SiO}_2$ なる硅酸鹽の熔融せる相 (II) で、1 番外皮はこの鹽の固體となつたもの (I) であると假定する。熔融鹽と金屬との間には前記理論に従つた化學變化が行はれ、長い年月の間には略々平衡状態に達してゐるのであるから、その結果、Fe よりも陰性の金屬

は全部熔鐵相 (III) 中に析出してしひ、Al よりも陽性の金屬は悉く熔融鹽相 (II) に移つてしひ、Fe 及び Fe と Al との間にある金屬 Mn, Zn, Tl は 1 部分(II)相に存在し、1 部分は(III)相に存在するであらう勿論非常に高壓を受けてゐるから、平衡は多少移動する筈である。

又非常に高温であるが、温度の平衡に及ぼす影響は小さい事が知れてゐる。瓦斯相は化學變化に關係なく、酸化還元等の作用も僅かであるから、製鐵製鋼爐内の化學變化の場合よりも反つてよく理論に一致するであらう。

天然に地殻を形成する物質を見るに、Fe, よりも陰性なる Hg, Ag, Cu, Sn, Co, Ni, Cd, Pb, Cr 等の硅酸鹽は極めて少いか、或は全く存在せず。Fe, Mn, Al, Ca, Mg, Na, K の硅酸鹽は極めて多量に存在する事實は、理論の豫想する通りであ

る。特に中心には多量に存在すると思はれる Ni が地殻中に少きは面白い事實である。Magma は II 相が噴き出して來るものである。II 相は可なり厚いものであるから III 相が II 相を通つて Magma に混じて來る事は決してない。故に Magma は陽性金屬許りの硅酸鹽であつて陰性金屬を含まない。乃ちその成分は SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O 等である。Fe よりも陰性の所謂貴金屬は悉く III 相に含まれてゐて、出て來る機會は永久にない。之を取り出さんとするには II 相に SiO_2 を増してやり、且つ III 相に酸素を入れる工夫をせねばならぬ。

鑛床は地殻の Crack に沿つて内部の熔融相が噴き出して來たものと考へるならば、II 相の上層は陽性金屬のみの硅酸鹽であるから、貴金屬の鑛床は III 相か II 相に混つたものが噴き出したと考へられる。然りとすれば、既に II 相が厚くなつて了つた今後は鑛床は噴き出て來ない譯である。或は大古未だ I 相が II 相と共に熔融して居つた時代に、II 相と III 相との分離が完全でなかつた、故に貴金屬の痕跡が I 相並に II 相に残つたとも考へられる。

