



酸化物融体の塩基度とその化学的基礎

横 川 敏 雄*

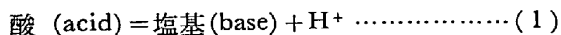
Chemical Consideration of Slag Basicity

Toshio YOKOKAWA

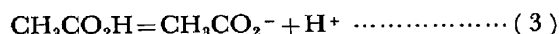
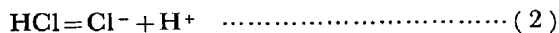
1. 緒 言

溶けたスラグの中での多くの反応を支配する因子として系の塩基度が有用であることは周知のとおりである。しかし、酸化還元によつて気体発生や沈澱生成を伴う場合を除けば、溶液内反応は多少の差はあれ酸塩基的な解離を可能にする。換言すれば概念として広すぎて実効に乏しいということもできる。水溶液あるいは室温で実現する非水溶液についての研究の長い歴史の中で、酸塩基の概念にも多くの変遷があつた。他方スラグの酸塩基の尺度については多数の提案がなされて来た。この小論において酸塩基の基礎となつている化学結合に立戻り、スラグの酸塩基の本質を明らかにすることを試みる。

水溶液においては酸は解離して水素イオンを放出するというのが BRØNSTED と LOWRY の定義 (1923) である。

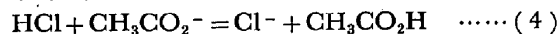


すなわち反応によつて酸が定義され、平衡定数でその強弱が表される。塩酸、酢酸を例にとると

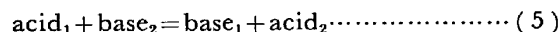


である。この時 Cl^- を酸 HCl の共役塩基という。

(2), (3) 式の差をとると次式を得る。

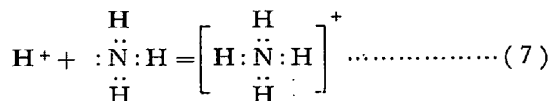
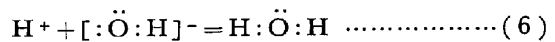


これは、 H^+ をあらわに含んでいない反応であつても化学結合の組み換えが酸塩基反応といえることを示している。(4) を一般化すれば

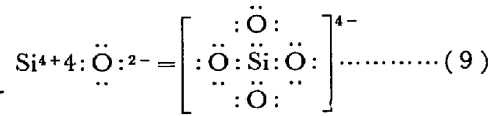
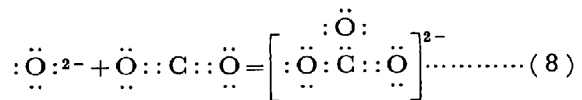


と書ける。このようにして初め水に溶けた時に示す共通の性質あるいはその物質に用いた言葉であつたが、化合物についての共通の結合様式を示すとして「酸は他の分

子の電子対を受けとり、塩基は電子対を供与して共有結合を作る傾向がある」という LEWIS (1923) の提案がより一般的であることがわかつた。先の H^+ は孤立電子対を持つ OH^- , NH_3 などと結合する強い酸ということになる。次式で : 印は共有結合に用いる電子対で、まだ結合に使われていないものを特に孤立電子対という。



スラグ中の O^{2-} は 4 個の電子対を持つていて酸の CO_2 , Si^{4+} などに供与し共有結合を作る塩基である。



このように酸塩基は LEWIS の定義では化学結合の様式という性格が強い。(5) の反応は溶媒と関係なく acid_1 が酸として強くその共役塩基 base_1 が弱い程逆に base_2 が塩基として強くその共役酸 acid_2 が弱い程右に進む。そこで溶液内の化学反応を正しく理解するためには、化学結合の性質 (イオン性と共有結合性) について知る必要がある。

従来スラグについて水溶液に範をとり SiO_2 などが酸, CaO は塩基と分類している。しかし SiO_2 が CaO と混合した際に示す構造変化を正しく理解するためにここでは今日最も有力になつた上記の LEWIS の酸塩基の考えを取り入れる。化学結合の組み換えを調べるためには、 Si^{4+} や Ca^{2+} の酸としての強さ, O^{2-} の塩基としての強さのように考える。以下化合物, なかでも酸化物

† (2) 式を $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ と書くと、酸解離も溶媒との競争反応である。

昭和 56 年 8 月 3 日受付 (Received Aug. 3, 1981) (依頼解説)

* 北海道大学理学部 理博 (Faculty of Science, Hokkaido University, Kita 10-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060)

の結合の特徴を調べ、次いでスラグの塩基度について考える。

2. 化学結合と酸塩基

原子間の結合により分子が生成するが、その結合をイオン性・共有結合性の二つに分けて考えると便利である。しかし、ある結合が100%そのどちらかからできていることはまれである。^{†2} そこである化学結合がどの程度イオン性であり共有結合性であるかを分子軌道法の立場から考えてみよう。H₂, Cl₂などの分子では、不対電子を持ったHやClが相互に近づきあつた時両者の不対電子を共有して安定化する。図1(a)に示すように、原子A, B^{†3}が近づいた時原子軌道は重なり合つて、新たに二つの軌道(分子軌道となづけ安定なものを結合性、不安定なものを反結合性という)を作る。各軌道は二ケまで電子を収容できるため下に2電子入り分子は2ΔEだけ安定化する。(b)に示したように、二つの原子軌道に差があり、安定な分子軌道はBの性格が強く、不安定な軌道は原子Aの軌道に近いことがある。この場合でも分子ABの2電子は原子A, Bの電子のどれよりも低いエネルギーになることが計算で示され安定な分子を作る。この時電荷が偏りAは正Bは負になるが、結果としてのクーロンエネルギーも安定化に寄与する。HClなどがよい例でかなりHは陽電荷を帯びH^{δ+}+Cl^{δ-}となる。(c)のごとく分子軌道とは名ばかりで電子はBの原子軌道に移っている場合にはA⁺B⁻のイオンに相当する。この時クーロンエネルギーだけが安定化に働く。すなわ

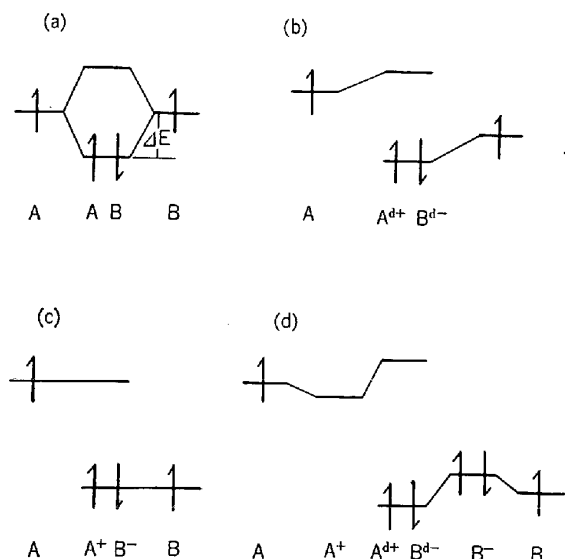


図1 原子軌道および結合してできる分子軌道のエネルギーレベルの模式図

^{†2} 等核二原子分子たとえばH₂でもH:HのほかH⁺H⁻, H⁻H⁺のイオン構造を含むという意味でイオン性でもあるが、通常このような分子は共有結合性と分類される。

^{†3} 簡単のためA, Bともに原子価(不対電子の数)を1とする。後ではn価と一般化してある。

ちイオン性の程度は次のエネルギー

$$A(g) = A^+(g) + e \quad (\text{イオン化エネルギー}) \quad \dots (10)$$

$$B(g) + e = B^-(g) \quad (\text{電子親和力})$$

およびA⁺とB⁻の間のクーロンエネルギー(共有結合により電荷のもどりがあから補正が必要)の代数和と共有結合のエネルギーを加えた全エネルギーが最低になる点に納まる。(したがって、通常電荷はA⁺B⁻のような形式荷電と等極結合の時に期待されるA^oB^oとの中間の値になる)。この時のA, Bの最終的な電荷(見積る方法は一つではない)が真の電荷である。これに対し酸素を-2として数える電荷は形式電荷である。酸化物中で酸素は-2を負の最大値として、真の電荷は結合相手により変化する。

上に述べたように、分子中原子の実電荷は一般に整数ではない。しかし便宜上(10)(11)に示すように気体中の中性原子から出発し、整数値に帯電したイオンを考え、分子になつてA⁺がB⁻に結合するとき、A⁺はB⁻の電子雲を分極し共有結合すると共にAの帯電量が減少すると考えよう。これを分子軌道法で整理すると図1(d)の場合に相当する^{†4}。すなわち、電子対をもつたB⁻の軌道はA⁺の軌道と重なつた際さらに安定化される。この時Aの軌道が参加した程度によりA⁺に電子が移る。HClの例ではH⁺とCl⁻が近づいた際、H⁺はCl⁻の電子雲を分極し、その電子雲の端にもぐり込むと考えてよい。このためHの正味の電荷は+1よりかなり小さい。(一つの見積りでは+0.165)MgCl₂でもMg²⁺の空軌道はCl⁻の満ちた軌道と重なり、電荷が小さくなる。このときCl⁻は電子対を供与(donate)し、Mg²⁺は受容(accept)するという。

このように化学結合のなり立ちを、系の外との電子の授受を含む過程と、系の中での電子対の授受を伴う過程の総和とみなすことができる。この時前者を酸化還元反応、後者の過程を酸塩基と呼ぶことができる。^{†5,1)}この時共有結合の大きい程酸塩基的寄与が大きいという。

KClなどはイオン性であり、MgCl₂, BeSなどは共有結合が比較的高い。すなわちMg²⁺は高い酸性を示し、S²⁻は塩基性が高いという。

この分類に従えば

酸: H⁺, Na⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Si⁴⁺, B³⁺, P⁵⁺

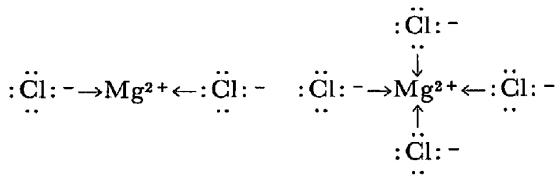
塩基: Cl⁻, I⁻, OH⁻, OH₂, NH₃, CO, CN⁻などがその例である。H⁺は特に核外電子をもたない小さい粒子でまわりの陰イオンを分極する強い酸である。

Mg²⁺は前述のように気相で中性のMgCl₂(左)になる

^{†4} 化学結合を解釈するのにまずイオン化する方法が最善とは限らない。共有結合性が強い場合はそれを主にイオン性の分を補正するのがむしろ正しい。以下では定量的計算法には注意せず、イオンを出発点とするこの考え方で一貫する。

^{†5} 詳しくは岩波講座「現代化学9」(1979)参照。ただし気相あるいは電極など系の外との物質移動がある時を除けば酸化還元は観察しにくいと現著者は考えておりこの点で参考文献の取り扱いはややあいまいである。

ほか溶融体では



四ケの Cl^- イオンの電子対を受容して 8 電子を外側に持つ (右) 傾向があり酸として強い。BF₃ の B も外側になお 2 ケの電子を受容できるから酸性を示し、逆に (8) 式に示すように NH₃ の N には H との結合に参加していない孤立電子対があつてこれを他に共有できるので塩基である。このように溶液中では電気的中性の条件を越えて電子対の授受をし錯イオンを作ることが可能で、酸塩基反応が重要になる。

更に著しく重要な化合物群がある。Na⁺ と Cu⁺ を比較してみよう。共に形式電荷は +1 であるが後者では最外殻が遮閉効果の悪い d 電子のため、配位した陰イオンの最外殻の電子が見る Cu⁺ の実電荷は Na⁺ のそれより大きく、したがって陰イオンの電子雲は強く Cu⁺ に引きつけられて共有結合性を増す。このような結合を配位結合と呼んでいる。遷移金属イオンに共通で、イオン電荷に関係なく 4 個ないし 6 個の陰イオンまたは電子対をもつた中性分子と結合する。Fe(CN)₆⁴⁻ Fe(CO)₅ CO(NH₃)₆²⁻ Ni(CN)₄²⁻ などがその例である。この時取り囲むイオンまたは中性分子 (配位子という) は電子対を供与し (求核的に結合するともいう) 中心のイオンまたは原子は電子対を受容 (親電子的に反応するともいう) する。上の例に見るように錯イオンにおける結合は電子対の授受 (酸塩基反応) で配位子の電荷は直接関係がない。

このように一般にイオン性が高い場合が多い無機化合物全体を概観する時、化学結合の酸塩基性を、成分 A, B の原子価から期待される Aⁿ⁺, B^{m-} のイオンを想定し、Aⁿ⁺ が B^{m-} の電子対を受容して共有結合をする程度から、Aⁿ⁺ の酸性度 B^{m-} の塩基性の強さとして論ずるのが一つの方法である。この時厳密には Aⁿ⁺ の酸性度であつて A の酸性度ではない。後者は中性の A 原子がさらに電子対を受容する程度で Aⁿ⁺ の酸性より弱いのが普通である。

ある酸 HA₁ HA₂…がある時 A₁⁻ A₂⁻… の塩基度を H⁺-A₁⁻ H⁺-A₂⁻… 間の共有結合の程度で比較できる。他方この H⁺ を別な陽イオン M⁺ で置換した組についても同様の序列が得られる。しかし H⁺ が非常に小さいイオンであるため、HA₁, HA₂…の結合の序列は MA₁, MA₂…のそれと異なることが一般的である。化学では H⁺ などを硬い酸 (hard acid), 遷移金属以降の d 電子を含むものを軟らかい酸 (soft acid) とよび、それらと強い共有結合を作る陰イオンあるいは中性の原子団など

をそれぞれ硬い塩基 (hard base) 軟らかい塩基 (soft base) と分けている。代表的例をあげると次のようである。

硬い酸 H⁺ Na⁺ Al³⁺ Si⁴⁺ Ti⁴⁺ CO₂ SO₃

中間 Cu⁺ Ag⁺ Tl⁺ Cd²⁺ Tl³⁺ I₂

軟らかい酸 Fe²⁺ Ni²⁺ Zn²⁺ Pb²⁺ Sb³⁺ SO₂

硬い塩基 F⁻ ON⁻ H₂O Cl⁻ NH₃

軟らかい塩基 I⁻ CN⁻ CO H⁻

われわれが問題としている -O⁻ や O²⁻ は硬い塩基に分類される。硬い酸は硬い塩基と、軟らかい酸は軟らかい塩基と安定な化合物を作ることが知られている。前者は古典的に z/r^2 (z : 電荷, r : イオン半径) などで評価されるものと事実上等しいが、共有結合だから配位する塩基の数や、電子数が結合の強さに関係する。後者の軟らかい酸塩基結合には π 結合が加味されていて、しかも配位子の p 軌道が空いていてかつ中心金属イオンの d 軌道のうち π 結合に参加するものが電子で充ちている時に見られるという。詳細は創案者による解説を参照されたい²⁾。S²⁻ は O²⁻ より軟らかい。

3. 酸化物の酸塩基

前章の一般的議論を酸化物に適用するのは容易である。陰イオンは共通に酸素だけであるから相対的な比較にもあいまいさが少ない。前述のごとく B₂O₃, SiO₂ などを酸, CaO などを塩基とよぶ用語法は LEWIS の定義と異なる。しかし陰イオンの O²⁻ が共通となつているスラグでは両者の混用で誤解の生ずる危険は少ない。以下の文でも両方の意味で使うことがある。アルカリ金属の酸化物が高いイオン性であることはよく知られていて、結晶型はもつばらクーロン力に基づく凝集エネルギーを増大させるに都合のよいイオン配置をとる。逆に酸性酸化物といわれる SiO₂ などは共有結合の特徴である結合の方向性のため元素ごとに独特な配置をとる。以下元素の周期率に従つて酸性酸化物についてこの特徴を調べよう。

3.1 第二属

CaO, SrO, BaO などアルカリ土類金属酸化物はイオン性が比較的高いが同じ第二属でも BeO, MgO では Be²⁺, Mg²⁺ が同じ電荷でも半径が小さいので O²⁻ の電子対を引きつける傾向が大きい。すなわち Be²⁺, Mg²⁺ はアルカリ土類金属イオンに比して酸性が高い。図 2 は溶融 V₂O₅ に各種 MO 型 2 価酸化物を溶かした時の混合熱である³⁾。V⁵⁺ が酸性の強いイオンと考えて溶解過程を MO から :O²⁻ を V⁵⁺ に与える過程と考えると、各種 2 価イオンの塩基度が勾配から比較できる。Be²⁺ や Cu²⁺ の塩基性は小さい。CaO は LEWIS 流には Ca²⁺ の酸性は弱く、O²⁻ の塩基性が高い値に保たれているというべきである。

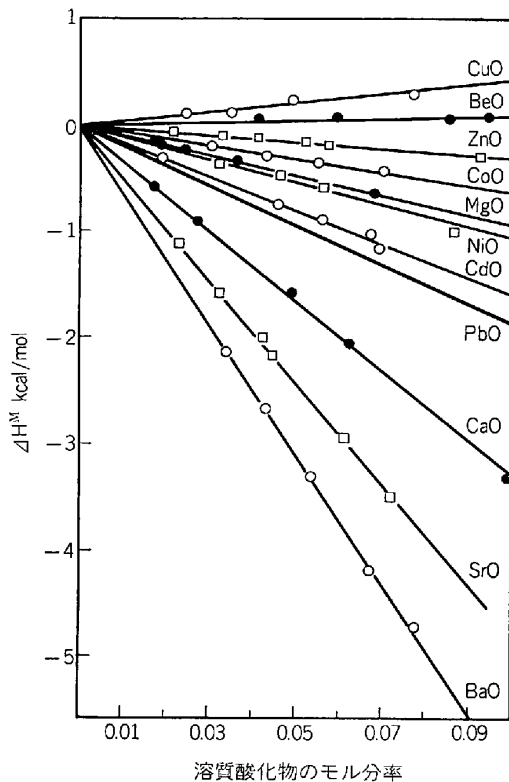


図 2 融けた V_2O_5 に各種 2 価酸化物を溶解した際の溶解熱³⁾

3.2 第三属

B_2O_3 の酸性はつとに知られているところで、共有結合性の高い網目構造の結晶である。結晶では B 原子は 4 個の O 原子を配位し、そのうち 3 個の O 原子を強く、第 4 の O を弱く配位している。B の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^1$ で B^{3+} は sp^2 混成軌道で三つの O^{2-} と共有結合することができるが、さらに 1 ケの電子対をも受容して B 原子の最外殻に 8 ケの電子を収容 sp^3 混成による四面体構造をとる傾向がある。このため B の周りの三つの B-O が共有結合性であることに加えて第 4 の O 原子の孤立電子対を受け入れることの二重の意味で B^{3+} は酸性である。実際、ガラス状 B_2O_3 は三配位であり、これに K_2O などを溶かすとはじめ BO_4^- グループができることがわかっている。

Al の安定な結晶はコランダム型 $\alpha-Al_2O_3$ である。O の面心立方最密充填の格子の正八面体の格子間位置の 2/3 に Al がつまっている。Al は 6 ケの O を配位している。この結晶では Al^{3+} はかなりイオン性と考えられるが、Al の最外殻のあいた 3d 軌道を含めた sp^3d^2 混成軌道を使った共有結合の寄与もある。他の塩基性イオンを含む混合酸化物では O^{2-} が豊富で Al^{3+} に都合のよい配置をとり得るので 4 個の O^{2-} を配位し安定な Ar 型の電子配位をとるため $Na^+[AlO_4]^-$ 型のイオンを作ることが知られている。また $MgAl_2O_4$ では六配位の位置を占める。このように結合は共存する酸化物の種

類・組成に依存する。配位数の少ない時は、共有結合の程度が大きく、それだけ Al^{3+} は酸として作用している。

3.3 第四属

スラグの重要な成分である SiO_2 がこれに属する。Si-O の結合が高い共有結合性を示すことはすでに知られている。前章の解釈を適用すれば Si^{4+} は酸性が強く、 O^{2-} を強く引きつけて O^{2-} の孤立電子対を自分の軌道に引き込む。そのことによつて 3s3p の軌道が満ちて Ar 型の電子配置になると共に sp^3 混成による 4 つの等価な軌道となつて正四面体型の配位をする。この共有結合の方向性ときまつた結合距離のため石英は硬く、熱膨張率が小さい。赤外吸収スペクトルやラマン散乱スペクトルで特有なスペクトルが得られるのもこの共有結合のためである。

アルカリ酸化物を加えると O^{2-} はそれだけ高濃度になるので、各 Si^{4+} イオンは独立した 4 個の O^{2-} の電子対を収容し SiO_4^{4-} イオンとなる。これに伴つて Si の陽電荷が減少することはすでに蛍光 X 線分析⁴⁾⁵⁾ あるいは ESCA⁶⁾ で観察されているところである。なお SiO_2 に六配位の構造をもつ stishovite も高压で安定である。 TiO_2 も同様に四属であるが、ルチル型、アナターゼ型に結晶する。ともに六配位で共有結合の寄与を考えるとすれば空の d 軌道を含めた sp^3d^2 である。ただし詳しく見ると 6 個の配位した酸素のうち 4 個は他の 2 個より近い。

3.4 第五属

P_2O_5 の強い酸性は P^{5+} が O^{2-} の電子対を受容する傾向に符合する。4 対の電子対を受容して P_2O_5 では PO_4 四面体を作るが電気的中性条件のため 3 個の O とは P-O-P 結合を、残りの 1 個とは P=O 結合を作ることがわかっている。 Na_2O などを加えると 3 個の P-O は P-O⁻ に置換され最終的には PO_4^{3-} までになる。このように P^{5+} が強い共有結合を示すのは P の空の 3d 軌道も O^{2-} の電子を受容するのに役立つためと考えられている。

3.5 遷移金属および後続金属

先に述べたように d 電子を持つ系は d 電子の貧弱な遮閉効果のため、典型元素に比してイオンの実効核荷電は大きい。加えるに d 軌道の存在は配位子との共有結合を強める。このため遷移金属イオンと配位子との結合は強くしかも共有結合の性格が強い。遷移金属イオンは酸として O^{2-} は塩基として作用する。図 2 で溶解熱が小さいのもこのためである。この共有結合のため 3d 電子は広がり (配位子の nephelozetic effect という)、4s-4p 間のエネルギー差も小さくなる。後で述べる光学塩基度はこれに基づいている。これらの酸は軟らかい (soft) と分類され、 O^{2-} が硬い (hard) 塩基なのでこの結合はそれ程強くない。 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} など二種以上の原子価で存

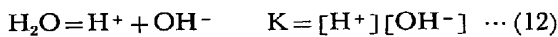
在する遷移金属イオンの場合、両種の相対的安定度はスラグの塩基度に依存する。これは Fe^{3+} , Fe^{2+} が O^{2-} と結合する程度^{†6}の相違によるわけで多くの場合高原子価のイオンが塩基度の増大と共に安定になる。(KMnO₄の酸化剤としての作用が酸性で著しいのは MnO₄⁻は塩基性の時は安定で、液の酸性度が高い程、MnO₄⁻の O²⁻ が H⁺ の攻撃で不安定になるためと説明できる。)

以上酸性度の強い酸化物での化学結合について述べたが、それらに通じていえることは、CaO など酸性度の弱い陽イオンとの組になつている O²⁻ は酸性の強い陽イオンと出会うと共有結合に参加するので、酸性酸化物と Na₂O や CaO との複合酸化物では結合がその種類・組成によつて変化することである。この反応を酸塩基度反応として次に述べよう。

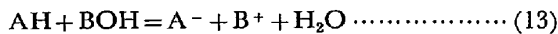
4. 溶液内酸塩基反応

4.1 水溶液

先に述べたように水溶液では H⁺ イオンを放出する物質を酸、OH⁻ イオンを放出する物質を塩基と定義してよかつた。溶媒の水との反応で、H⁺ や OH⁻ を出すという酸あるいは塩基に共通な挙動をする。これは水自身が解離する反応



に支配される。その平衡定数が室温で 10⁻¹⁴ と小さいので、H⁺ と OH⁻ は同時には存在し得ず、酸と塩基の中和反応

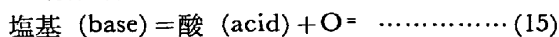


は平衡点近傍を除けば定量的に進行する。

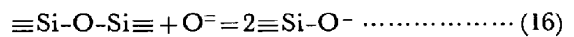
水溶液のもう一つの特徴は希薄溶液であることで、分子やイオンは水分子を配位して(溶媒和という)、その水分子の解離を介して酸塩基反応が進行する^{†7}。この溶媒の緩衝作用のため、たとえば塩酸も過塩素酸も共に強酸で区別ができない。(溶媒の水平化効果という。溶媒をかえて酢酸にすると両者は区別できる。)このように酸塩基が微細に区別できる範囲は溶媒の種類に依存する。上の水の解離の式で塩基である OH⁻ が存在するため水はある程度以上に強い酸にはなり得ない^{†8}。

4.2 CaO と SiO₂ との反応

さて水のような溶媒のないスラグを考えよう。Lux (1939) は酸化物について

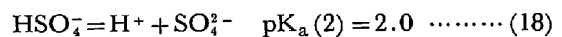
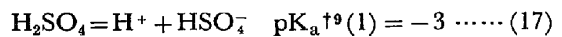


と定義した^{†9}。BRØNSTED による水溶液の酸に類似しているが、後者は自由な H⁺ があるのに対し、酸化物は趣を異にしている。すなわち酸化物の種類にかかわらず近距離内で電気的中性を保つ条件のため、イオン性、共有結合性にかかわらず、O²⁻ は陽イオンに囲まれている。イオン性溶液では O²⁻ は底は深いゆるやかなポテンシャルの中を動きまわることができる。他方、共有結合性の強い溶液では方向・距離ともに狭い範囲で陽イオンに拘束されている。いずれにしても陽イオン、陰イオンはそれぞれが疑似格子を作つて相手のイオンに囲まれて相互作用をしている。溶媒を欠いているのでスラグは LEWIS の定義の酸塩基の考え方がよくあてはまる。すなわち、Na⁺ K⁺ Ca²⁺ などは O²⁻ の電子対を分極して引きつける傾向が小さく、換言すれば酸として弱く、O²⁻ の高い塩基性を温存させているので CaO などが塩基であるという表現と一致する。他方 SiO₂ では Si⁴⁺ が O²⁻ の電子対を引きつけ共有結合を形成する。これが石英の構造であるが CaO を加えた場合、さらにその O²⁻ を取り込んで

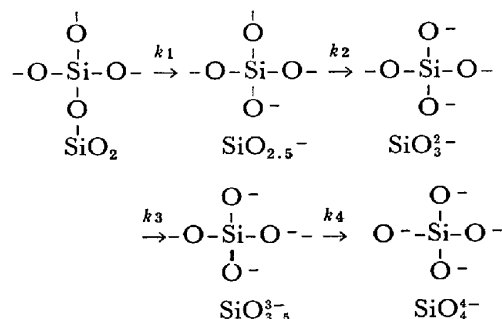


の反応をおこし、各 Si は O²⁻ を独占しようとする。このようにして、O²⁻ を消費するため酸性が強いと見える。

H₂SO₄ や H₃PO₄ は多塩基酸で、それぞれ 2 段、3 段に解離する。

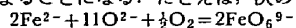


pK_a は解離定数で、多塩基酸では pK_a にして 4~5 の差で順次大きくなる (K にして 10⁻⁴~10⁻⁵ 程小さくなる)。SiO₂ は三次元に発達した網目構造で水溶液のように簡単ではない。SiO₂ を巨大分子と考えると無限個の酸解離定数をもつた多塩基酸とも考えられるが、O²⁻ による Si-O-Si 結合の修飾が遠くには影響せず、同一 Si に限られるとすると



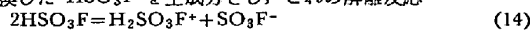
の 4 段階に解離する。SiO₂-CaO 系の混合自由エネルギーの変化によれば SiO₂~CaO/SiO=2 の範囲で ΔG

†6 Fe³⁺, Fe²⁺ がそれぞれ何個の O²⁻ と結合しているかは今なおはっきりしていない。たとえ数が同じでも結合の強さが異なる塩基性によることになる。たとえば、次のようにかける。



†7 一例を示すと (H₂O)₆²⁺=Fe(OH)(H₂O)₅⁺+H⁺

†8 今日超強酸として知られている溶液は H₂SO₄ の半分の OH を F で置換した HSO₃F を主成分とし、これの解離反応

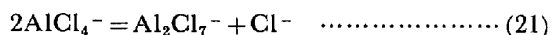
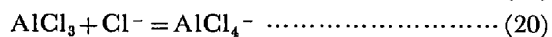
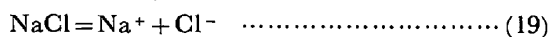


で生じた塩基 SO₃F⁻ を別の強酸 SbF₅ で別の形にかえてしまい、結果として(14)式を右に進めて H₂SO₃F⁺ による強い酸性を実現させたものである。

†9 AH=A⁻+H⁺ で pK_a≡-log $\frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$ により定義される [AH] = [A⁻] すなわち溶かした AH のうち半分が解離している時 pK_a = -log[H⁺] となり、pK_a は半分が解離する pH であり、pK_a は酸としての強さの目安となる。

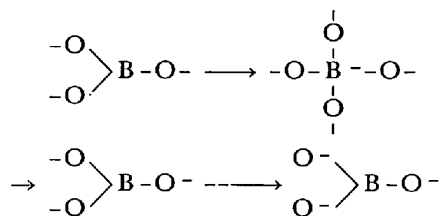
(CaO) は大きくは変わらず上記の4段が確然とは区別できないようである。多塩基酸の水溶液では酸解離が進むと共に陰電荷を帯びその後のH⁺の解離を妨げるため解離定数が小さくなると解釈されている。MASSON らの理論計算をこの多段解離と比較することは興味がある。chain 以降なので上記の k_3 と k_4 の比しか求められないがほぼ0.5と小さい。この理論計算では確率的な場合の数から割り出されていてエネルギー的には同一であると仮定していることになる。

アルミ精錬に関連して興味ある NaCl-AlCl₃ 系についても成分の活量が詳しく調べられている。



などの反応は NaCl を塩基 AlCl₃ を酸として扱うことにより整理され、各種のイオンの消長が説明されている⁹⁾。図3は一例で NaCl のモル分率すなわち [Cl⁻] は 0.5NaCl-0.5AlCl₃ の前後で急激な変化をしていることがわかる。

周期率表中金属イオンを作る元素は多数あり、陰イオンを作る元素、あるいは原子団も多数あるため、性急な一般化は無用の混乱を招くかも知れない。しかし一種、たとえば B³⁺ と O²⁻ の組に限るならば三価の酸化物は中性条件のため B₂O₃ だけだが、他の酸化物 MO を溶融した時には MO の種類と濃度によって



の順に B³⁺ の共有結合により電子対を引きつける傾向は高まる。この例では電子対の数は3から4、4から3に変わっているがBの陽電荷は一樣に下がっている。

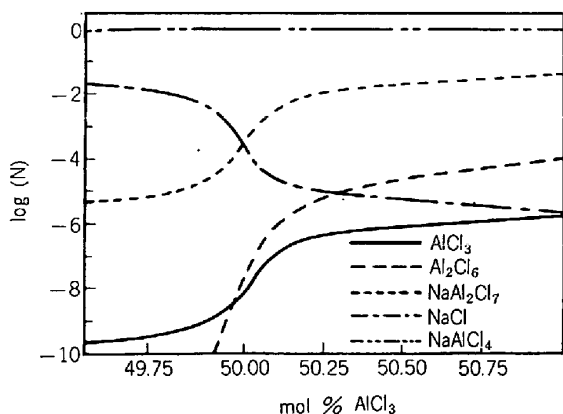


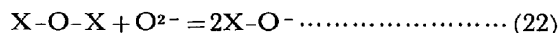
図3 402Kにおいて AlCl₃-NaCl 系に存在する各種分子のモル分率⁹⁾

5. スラグの塩基度

これまで、スラグ中に見られるような各分子間の反応を化学結合の酸塩基的組み換えとして見てきた。次に問題になるのは、あるスラグにさらに酸化物を添加した時スラグはどう応答するか、換言すればそのスラグの酸塩基に関するポテンシャル性を示す尺度—スラグの塩基度—である。水溶液の例を見るまでもなく、酸性成分と塩基性成分の中和のあとと剰余の成分の活量のような量があつて決まるであろう。CaO が残つていれば更に加える SiO₂ を修飾する能力を有し、CaO が不足であれば Si-O-Si の一部が残つていて、その中で最も酸性な部分の種類と数で酸性度がきまる。われわれはこれまでにたくさんのスラグ塩基度についての提案を見て来た。上に述べた酸塩基の解釈の立場からこれらの提案を見直そう。

5.1 O²⁻+O⁰=2O⁻ モデル

Lux の提案である(15)式もその一つであり、H. FL-OOD ら⁹⁾ RICHARDSON ら¹⁰⁾が提案しているが、酸化物の混合を



の型の反応で整理する。酸性の強い X⁺ と O²⁻ との共有結合で繋がっていたものが、式には示されていないが酸性の弱い Y²⁺ の酸化物 YO の O²⁻ と反応し、X⁺ は別々な O²⁻ を独占するので鎖は切れることになる。(22)式で三種のO原子を O⁰, O²⁻, O⁻ と表している。ここに O²⁻ は Ca²⁺, Na⁺ などと隣り合つていて比較的自由に動くことのできるイオンを意味し前節までの文字通りの O²⁻ ではない。実際には O²⁻ を取囲む陽イオンの分布によつて上の三種だけでなくいろいろのエネルギー状のものがあるはずであるから一種の近似ではある。後に TOOP と SAMIS が(22)式に平衡定数を導入して [O²⁻] を計算すると塩基性酸化物の活量が定量的に説明できることを示し驚かせた。例えば CaO と FeO の作用の違いも平衡定数に組み込むことができた。FeO では Fe²⁺ が Ca²⁺ ほど弱くないため O²⁻ をある程度拘束して O²⁻ と Si⁴⁺ との共有結合を妨げる。結果として [O²⁻] は同一 SiO₂ 組成の FeO-SiO₂ と CaO-SiO₂ では前者が大きい。そのため CaO-FeO-SiO₂ 三元系で SiO₂ の組成を一定にし CaO/FeO を1から減少させたとき [O²⁻] は増大するが塩基度は減少するという困難に出合う。このように三元系では O²⁻ といつてもどんな陽イオンと組みになつていたかで異なることに注意しなければならない。

5.2 Masson モデル

MASSON および彼の一派¹²⁾¹³⁾ は SiO₂ と塩基性酸化物の混合で起こる前節の平衡を詳しく調べ、測定にかけることのできるイオン種の種類と濃度を組成の関数として数えあげ、残つた O²⁻ の濃度で塩基性酸化物の活量を計算し、熱力学的測定値と一致させることに成功した。

この場合も酸性の強い Si^{4+} は共有結合で酸素イオンを配位し正四面体のしつかりしたグループを作ることを利用して、酸塩基性の概念にかなっている。ただし高分子錯イオンと“自由”な O^{2-} に確然と分離することには多少不安がある。あとで述べるように実は Si-O^- などのエネルギーも組成によつて変化する。FROBERG¹⁴⁾ や GASKELL¹⁵⁾ は高分子イオンの生成分布について統計力学的計算を行い、MASSON のモデルを支持している。

5.3 統計力学的モデル

あらわにはイオン種の生成を考えないモデルも提案されている。丹羽と横川¹⁶⁾ LIN と PELTON¹⁷⁾ はスラグ中 O 原子がつくる格子の正四面体の格子間位置に Si^{4+} を挿入し他の陽イオンは別の六面体位置などに入るものとしてエネルギー・エントロピを仮定し、系の自由エネルギー最低を系のとる平衡条件として構造を決め、自由エネルギーの成分に関する偏微分から計算した活量が熱力学的測定とよく一致することを示した。O の存在状態を O^0 , O^- , O^{2-} の三種だけに限っているのは同様であるが、塩基性酸化物が一種でなく、混合物になつても取り扱いは困らない。 SiO_2 の濃度の高い範囲にも利用できる利点がある。さらに丹羽らは塩基度として O^{2-} の濃度に各塩基性酸化物ごとに決まる因子を乗じた量を提案している。

5.4 光学的塩基度

先にふれたように遷移金属イオンが配位子と結合した時、その結合の共有結合の程度（電子対の取り込まれる程度）に比例して、d 電子が拡がり、d 軌道間のエネルギー差が小さくなり吸収スペクトルが長波長に偏倚することがわかつていた。DUFFY と INGRAM¹⁸⁾ は周期率表で遷移金属に続く Tl^+ Pb^{2+} Bi^{3+} などの最外殻の s 軌道と p 軌道間のエネルギー差も同様に小さくなることを見出し、これを応用して配位子の濃度あるいは共有結合のための電子対の手に入りやすさすなわちその溶液の塩基度をこれら Bi^{3+} , Tl^+ など指示薬¹⁹⁾ の吸収スペクトル（紫外部）の位置から決定する方法を提案した。この光学的塩基度は LEWIS の定義による塩基度そのものといつてよく、O 原子について三種だけの結合状態を仮定する必要もない。陰イオンの種類も問わず溶媒の有無を問わない万能指示薬である。（指示薬としての Pb^{2+} Bi^{3+} などは溶液内のどの酸性陽イオンよりも弱い酸でなければならず、陰イオンに対して選択性があつてもいけない。また紫外部で妨害する吸収であつては困るのである程度制限がある。）著者ら¹⁹⁾ はさらに進んで陽イオンごとにその酸性度を電気陰性度から見積り、ガラスなどの成分からその塩基度を予言すること（理論的塩基度）を試みてある程度成功している。しかしこの方法では当

表 1 熱力学的塩基度と光学的塩基度の比較

	熱力学的塩基度	光学的塩基度
原 理	成分の活量、またはこれと平衡にあるイオン種の濃度で表示する。	Tl^+ Pb^{2+} Bi^{3+} など検体イオンで検出される O^{2-} のうち最も塩基度の高いものを吸光波数のシフトで表示する。
特徴と欠点	中性の分子種についてのみ熱力学的測定が可能である。平衡定数を仮定し、連続的な塩基度の変化をイオン種の変化に置きかえている。	構造を仮定せず、溶液の種類、陰イオン種の区別なく測定できる。種々の酸性度の検体があることが望まれる。検体イオンよりも弱い酸を含む系の塩基度は測定できない。
測定上の問題	多成分系での測定法にはなお問題がある。	紫外部に妨害的吸収があると困難である。高温では測定困難である。

然のことながら当量点付近で塩基度が急変するなどには予言できていない。熱力学的塩基度と光学的塩基度を比較すると表 1 のようになる。

5.5 多成分系の熱力学的塩基度

LEWIS の酸塩基は H^+ に無関係であるだけに一般性に富むが無機化合物に共通な定量的尺度がまだない。ましてその混合物からなる系については尺度をくふうするのは困難である。ただスラグでは塩基としては O^{2-} だけを考えるとよいので、これが依りどころであろう。

O^{2-} の数という表現は塩基性酸化物の一種のときのみ対応がよい。 O^{2-} が Ca^{2+} なり Fe^{2+} なりの対の陽イオンを暗に含んだものであるからである。同様に (22) 式で X-O-X や X-O^- の結合状態はいつも一定のエネルギーではない。YO の種類やその濃度によつて変化し、あるしきい値を越えると (22) 式の平衡により別種に変化する。 $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BO}_2^- \rightarrow \text{BO}_2^{2-} \rightarrow \text{BO}_3^{3-}$ の変化も同様であつて各イオン種ごとに組成によりエネルギーが変化し、ある点で次の結合変化に移る。たとえば B の実電荷は同一タイプのイオンでも O^{2-} の変化と共に変化し、同時に実電荷の異なるイオンへの転換もおこる。このように考えると 5.4 までにあげたいろいろな方法はいずれも近似法として理にかなっている。すなわち O^{2-} や Si^{4+} や Tl^+ (指示薬) の電子状態も塩基度と共に変わるのでスペクトル測定に適合し、これに反してイオンのエネルギーが組成に依存しないと仮定してイオン種(錯イオン)間の平衡で塩基度を表す熱力学も成功している。 O^{2-} の電子対の手に入り易さすなわち塩基度によつて敏感にイオン種の離合集散があるような酸性酸化物があればその挙動がよい尺度となるわけである。

ある与えられたスラグの中の最も塩基性に富む O^{2-} で示される塩基度も重要であるが、系の中にはどんな酸と結合した O^{2-} があるのか、その分布も興味ある問題で、いわば O^{2-} の分布スペクトル—その末端が系の塩基度になつている—も実用的には大切な知見であろう。

6. 結 語

スラグには溶媒に相当するものがなく、陰陽イオンが直接クーロン相互作用あるいは共有結合している。

¹⁹⁾ 水溶液での指示薬ではある狭い pH 範囲で変色するのに対し、今の場合には広い範囲で変化することを利用してやや異なる。

Al^{3+} , Si^{4+} , B^{3+} など酸性の強い金属イオンあるいは Fe^{2+} など遷移金属イオンは、スラグ中の他の共存成分に依存して O^{2-} と種々の結合をし、単独の酸化物に見られない挙動を示すが、これらは酸塩基の立場から整理できる。

水溶液の $[H^+]$ に相当する指標としては $[O^{2-}]$ が最も近い。光学的塩基度の考えもこれを支持している。ただしスラグを理解するために LEWIS の酸塩基を持ち込んだがその広い一般性は構造変化の理解には役立つが定量的評価をかえつて困難にしている。従来の方法の解説にとどまり、多成分系での最も効果的で熱力学的に健全な因子を定める仕事は今後に残されている。また硫化物、ハロゲン化物の挙動はかつこうの応用問題である。

化学の専門的な術語が多く、難解な部分が多いことをおそれているが、スラグの塩基度をあまり単純化して数量化することが本質的理解に結びつかないと考え、あえて化学的考察を試みた。分子軌道法による化学結合については多くの成書があるので参照されたい²⁰⁾。また Na_2O を含む二元系スラグの活量については別にまとめている²¹⁾。

この文を草するに当たり、著者の研究室での種々の測定と討論がヒントになつてゐることを記して同僚に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 酸塩基と酸化還元 (大木道則, 田中元治編), 岩波講座現代化学 9, (1979) [岩波書店]
- 2) R. G. PEASON: J. Chem. Edu., 45 (1968), p. 581, 643
- 3) T. YOKOKAWA and O. J. KLEPPA: Inorg. Chem., 4 (1965), p. 1806
- 4) T. MAEKAWA, N. KIKUCHI, S. SUMITA, and T. YOKOKAWA: Bull. Chem. Soc. Japan, 51

- (1978), p. 780
- 5) N. KIKUCHI, T. MAEKAWA, and T. YOKOKAWA: 同上, 52 (1979), p. 1260
- 6) 金子泰成, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 285
- 7) H. LUX: Z. Elektrochem., 45 (1939), p. 303
- 8) L. G. BOXALL, H. L. JONES, and R. A. OSTERYOUNG: J. Electrochem. Soc., 120(1973), p. 223
- 9) H. FLOOD, T. FØRLAND, and B. BOALD: Acta Chem. Scand., 1 (1947), p. 790
- 10) C. J. B. FINGHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc., 223 (1954), p. 40
- 11) G. W. TOOP and C. S. SAMIS: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 878
- 12) C. R. MASSON: Proc. Roy. Soc., A287 (1965), p. 201
- 13) C. R. MASSON, I. B. SMITH, and S. G. WHITEWAY: Can J. Chem., 48 (1970), p. 1456
- 14) M. L. KAPOOR, G. M. MEHROTRA, and M. G. FROHBERG: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974), p. 213, p. 663
- 15) D. R. GASKELL: Met Trans., 813 (1977) p. 131
- 16) 丹羽貴知蔵, 横川敏雄: Trans. JIM, 10(1969), p. 3, p. 83
- 17) P. L. LIN and A. D. PELTON: Met. Trans., 10B (1979), p. 667
- 18) J. A. DUFFY and M. D. INGRAM: J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971), p. 6448
- 19) J. A. DUFFY and M. D. INGRAM: J. Inorg. Nucl. Chem., 37 (1975), p. 1203
- 20) E. CARTMELL and G. W. FOWLES: 原子価と分子構造, 第3版 (久保昌二訳) (1976) [丸善] など
- 21) 横川敏雄: 学振 140 委-No. 109 (昭和56年5月)

文献 3) は American Chemical Society, 文献 8) は The Electrochemical Society, Inc. の転載許可を得たものである。