

の分極率が基準振動により変化をとまなう時、その振動する能率が、ラマン・スペクトルを生じる。

赤外吸収スペクトルの項で論じたように、分子の基準振動と分子構造の関係は複雑になるが、幸い特定の原子間の振動が、他の部分にあまり影響されず生じる便利がある。したがて、混合物のスペクトルから各成分に固有のスペクトルを拾い出すことができる。この原理から炭化水素、石油の成分等の分析研究に用いられる。光源は水銀燈の水銀線、特に 5461, 4358, 4047, 3537Å が用いられる。5461 は、4358 を吸収する着色物質で有効であるこれに適当なフィルターが用いられる。フィルターとしては、Na NO₂, Pd Cl₂, K₃ Fe(CN)₆, Cu(NO₃)₂, NdCl₂ 等の溶液が一般に用いられる。容器は、Wood の考案したものを改良したものが多く、ラマン管と稱されている最近は、容量を小にして、少しの試料で利用できるように考案されてきた。プリズムは、ガラスのプリズムで、明るい、分散度のよいものが用いられる。

混合物中の一つの物質によるラマン線の強さが、濃度の函数ならば定量できるわけである。構造的に同類の無

極性化合物の混合物では、強度-濃度の関係は大體直線的であると見出された。二〜四成分系でそれぞれの適当な線の強度比と濃度の関係から定量分析が行われる。醋酸、クロール醋酸や水のような混合物、ベンゼン-チオキサン、水中の電解質等では直線関係になく困難である強度の決定は、従来寫眞法でなされて来たが、時間がかかるのと、誤差の多いため、ここ二・三年の間に二次電子増倍管および直流増幅を用いて、自記光電ラマン分光器が、米國で用い出された。

9. あとがき

以上各種スペクトルの應用、特に有機分析に關連してその原理・設備・技術について簡単に説明し、數種の應用について述べた。特に有機化學工業において、反應物の分析、殊に混合系の分析は、他の化學的方法では相當困難な場合が多く、その反應進行狀況・收量等相當迅速に知りたい場合、何等の試料の損傷なくこれを行い得る得點がある。しかも、plant に適當に整備することにより刻々の濃度變化を自記させて、またそれにより反應條件等を自動制御しうるまで發展が可能のものである。

速報 1

スラッグの鹽基度の新しい考え方

松下 幸雄

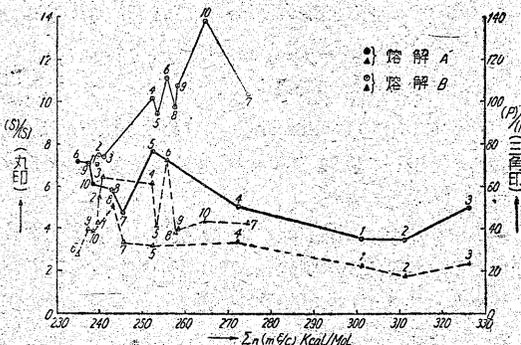
この欄で3回にわたつて標題の研究を逐次推し進めてきたが、それにしたがうと現場の作業をどのように説明できるかを述べる。まずこの考え方の裏付となる基礎をやや詳しく話し、實驗事實とくらべてみる。いま扱つたスラッグの構成成分には CaO, FeO, MnO, MgO 等の鹽基と、SiO₂, P₂O₅, Fe₂O₃, Cr₂O₃ 等の酸、ならびに濃度の高くなるにつれて酸から鹽基に移る Al₂O₃ がある。

鹽基は O⁻ を酸に與えるものであるから、Ca⁺⁺, Fe⁺⁺ 等が O⁻ を捕えている力を e_j kcal/Mol で表わすと、例えば CaO の 839, FeO の 919 をくらべて e_j の小さな CaO の方が比較的 O⁻ を放ちやすく、したがつて強鹽基といえるのである。酸ならば、O⁻ を捕捉する力 e_j kcal/Mol の大きいほど強い酸ということになる。そこで一般にスラッグの鹽基度を表わすのに Σn(me/c) kcal/Mol を用いた。この e は e_j あるいは e_j を意味し、n は構成成分のモル分率、m は酸化物 M_mO_x の M 原子数であり、c は配位數である。この

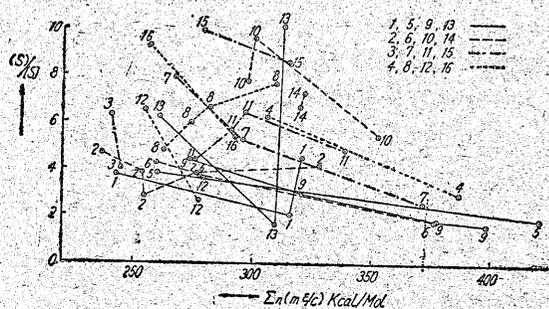
c が Al₂O₃ の兩性を説明する鍵であるのは前に述べた。

この Σ 値を計算するには、まず前記鹽基の放つ O⁻ のモル濃度を集計し、それを酸の n(me_j/c) にしたがつて SiO₂, P₂O₅ 等に按分した後、O/Si, O/P 等を求める。たとえば O/Si=R の比率が 4, 3.5, 3, 2.5 になるにしたがつて SiO₂ は SiO₄⁴⁻, Si₂O₆⁶⁻, SiO₃⁻, Si₂O₅²⁻ の形になつてゐるから、一般に R が 3.5~3 の範囲にあれば Si₂O₆⁶⁻ と SiO₃⁻ が共存するとし、その存在の割合から Σ に對する SiO₂ の寄與を求めた。P₂O₅ 等についても同様の扱いであり、これら酸の外に鹽基の e_j を集めれば Σ が得られる。

このようにしてきめた鹽基度とスラッグの反應性を比較するため、本邦の或る工場の鹽基性平爐のデータから第1圖のように Σ と脱硫能(スラッグ中の S と鋼浴中の S の比)および脱磷能を見くらべた。番號は時間の経過順になつてゐる。同様にアメリカの 16 組の溶解記録によると第2圖のとほりである。復硫とか復磷といつているスラッグから P や S が鋼にもどつてしまう現象もよくその圖によつて説明される。したがつて Σ の小さい程、俗にいう鹽基度は高いと考えれば、スラッグそのものの物性がよくその反應性を示すものとして興味深く、何等かこの考え方が作業に貢獻できると思う。



第 1 圖



第 2 圖