Na₂CO₃-SiO₂ 系の反応過程について (第 2 報)

森谷 太郎・大河原 晋・小林 三雄

(東京工業大学硝子研究室)

On the Reaction Process of Na₂CO₃-SiO₂ System. (II)

By Tarō MORIYA, Susumu OKAWARA and Mituo KOBAYASHI.

In previous paper (Part I) we investigated the reaction between Na₂CO₃ and silica-gel by the method of thermal analysis. In this paper we have investigated the reaction by microscope and X-ray photograph. Dehydrated sodium carbonate, precipitated silicagel, and their mixture of which mol ratio is 1.0 Na₂CO₃: 2.0 SiO₂, and the change of their textures during heating of temperature range 200°~800°C have been observed. The results have been considered corresponding to the results of the thermal analysis in our previous report.

When Na₂CO₃ and SiO₂ were heated to the temperature 200°~800°C, the aggregation of the fine crystals of Na₂CO₃ and the coagulation of the silica-gel were observed, and those must be accompanied by the small quantities of successive heat evolution. In the case of heating the mixture of Na₂CO₃ and silica-gel, the reaction begins at temperature about 500°C under the existence of extreme small quantities of water vapour, and the products of glassy substances of Na₂O-SiO₂ system and small quantities of fine interstitial crystal are observed.

The chemical compositions of the glassy substance are nearly in the region of 1.0 Na₂O 1.5 SiO₂~1.0 Na₂O 6.2 SiO₂, and their structures are analogous to those of Na₂O-SiO₂ glasses which are regarded as the mixture of crypto-crystal and Na₂O-SiO₂ glass; and the heat absorption will probably occur when the glassy substance are produced. The small quantities of interstitial fine crystal produced are Na₄SiO₄ and Na₆Si₂O₇ crystals both of which have provably a mosaic crystal arrangement, and at the beginning reaction the quantities of Na₄SiO₄ crystal are much more than those of Na₆Si₂O₇ of the crystal.

At the temperature 580°~600°C these crystals grow increasingly with heat evolution. With rising the temperature Na₄SiO₄ crystals begin to react with surrounding glassy substances and change to Na₆Si₂O₇ crystals accompanied with heat evolution, and the changes are finished at the temperature about 690°C.

At the temperature 800°C the Na₆Si₂O₇ crystals dissolve in the surrounding glassy substances with rapid heat absorption, and by their fluidities these glassy substances become gradually homogenous.

The chemical compositions of the glassy substances which have been produced are in the region of 1.0 Na₂O·2.6 SiO₂~1.0 Na₂O 3.9 SiO₂.

緒 言

筆者等は第1報¹⁾において Na₂CO₃-SiO₂ 二成分系の反応過程を熱分析曲線によつて追求し、その結果 SiO₂ が無定形質の場合と石英の結晶形をとつている場合とで反応過程は可成りに相違していることを確認した。従つて次にはその二者のそれぞれの反応過程を顕微鏡及びX線粉末寫眞を以て觀察吟味して比較することが當面の問題となつてくる。本報においてはまづ SiO₂ が無定形質の場合の反応過程を取り上げること

にした。

原料及び調合物の温度處理

既に熱分析結果に明かなように Na₂CO₃-SiO₂ (沈澱物) 二成分系の温度上昇による反応過程 (200°~800°) は2種の成分の調合比如何にかゝらず、吸熱あるいは發熱を伴う類似の4段階がある。従つて熱分析實驗の場合の原料を用いて、熱分析曲線の4段階が最も明瞭に現れている Na₂CO₃+2SiO₂ (沈澱物) の調合 (第

1 報における S.2) を造り、その温度上昇による反應過程を見ることにした。即ちこの爲にまづ原料である Na_2CO_3 及び SiO_2 (沈澱物) の温度上昇による變化を觀察し、しかる後に上記の調合物が熱分析曲線において示す發熱及び吸熱反應の各段階を検討した。

原料及び調合物の加熱には、熱分析實驗に用いた試料入れのアルミナ容器上に高さ 1 mm 内外の縁のついた $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の白金板を載せ、これに試料約 0.2 gr を採取してそのまま横型のニクロム線電氣爐 (100 V, 14 A, 最高温度 1000°) 中に挿入する。この場合温度は、耐火管を通りアルミナ容器内に入つてその熱接點が白金板の直下にくるように位置せしめた白金—白金ロヂウム熱電對によつて測られる。しかし温度上昇速度は熱分析實驗の際の加熱條件と全く同様に $4^\circ/\text{min}$ とし、調合物の場合にはその熱分析曲線が示す吸熱あるいは發熱反應の各温度段階の附近で一定時間保つたものをそのまま空氣中に引出して急冷する。これに對し各原料は一定時間を保つことなく上記の温度段階で爐から引出して急冷する (調合物を各の反應温度段階の附近で一定時間保持するのは相當量の反應生成物を得ようとする爲であり、これに對し原料はある温度段階で一定時間保持しても鏡檢にかゝる程の變化が認められなかつたので温度上昇中に次々と採つてゆくことにした)。

原料及び調合物の加熱變化

A) 原料の加熱變化

a. 炭酸曹達 Na_2CO_3 (脱水物) 130° で 1 時間乾燥し、デシケーター中で常溫まで冷却したものを鏡檢すると、浸液中において複屈折の高い細かい針狀結晶の集團 (クロット) が見られる。この結晶集團の大きさは $50 \sim 100\text{ }\mu$ 前後のものが多く、その周縁で比較的に明瞭な針狀に發達した結晶は直消光で伸長方向が正である。なお結晶集團の一部分は結晶相互の境界が不明瞭になつていてやゝ平滑な感じを與え複屈折もかなり低い (第 1 圖参照)。 300° 近邊に加熱されたものは細かい針狀結晶がやゝ聚合して大きくなり、そのある部分にはラメラ双晶が認められる。單結晶についての屈折率は $\alpha = 1.416 \pm$, $\gamma = 1.546 \pm$ で、文献に記載された測定値²⁾ に一致している。更に温度を上昇させて 500° 附近に至ると、結晶集團の若干にはその周圍に複屈折のほとんどない部分 (屈折率 $n \approx 1.535 \pm$) が現れてくるものがあり、 $600^\circ \sim 700^\circ$ 近邊になると、今までの微細な針狀結晶の集團は平行な縞狀の集合に生長

第 1 圖

Na_2CO_3 (Room Temp.) ($\times 900$)

第 2 圖

Na_2CO_3 (600°) ($\times 900$)

し、複屈折がこれよりも低く全體に平滑感のある上述の聚合體と共に、内部に極めて少量の微小氣泡が認められる (第 2 圖参照)。 750° から 800° に加熱してゆくと、この縞狀の聚合はますます大きく發達し、又今一つの聚合體もますます平滑感を増していって、兩者共に内部の氣泡が大きくなり ($5 \sim 10\text{ }\mu$) 且つその數も多くなる (第 3 圖参照)。

第 3 圖

Na_2CO_3 (780°) ($\times 900$)

b. 無水珪酸 SiO_2 (沈澱物) 130° に 1 時間乾燥しデシケーター中で冷却したもの (10% 前後の水分を含む) を鏡検すると、無定形質の無水珪酸は浸液中で一般に $15\sim 50\ \mu$ 位のほぼ圓形をした等方性の集團に凝集しており³⁾ ($30\sim 40\ \mu$ のものが最も多い)、各集團が呈する屈折率は $1.44\sim 1.47$ の範囲内にあつて 1.45 附近のものが大部分を占めている。このものの X 線粉末寫眞 ($\text{CuK}\alpha$, $40\sim 45\ \text{kV}$, $9\ \text{mA}$, $12\ \text{hrs}$) には試料を塗抹する絹糸の薄い數本の廻折線以外に何等の結晶性の廻折線が認められない。常温から温度を上昇させてゆくに従つて、始めの間この無定形質の集團は更に大きく凝集してゆく傾向がある。即ち 300° では $60\sim 70\ \mu$ のものが多く、 500° では $100\sim 110\ \mu$, 600° では $100\sim 150\ \mu$ のものが多い。しかるに $700\sim 780^\circ$ 近邊になると凝集度は却つて減少して $70\sim 100\ \mu$ のものが多く目立ち $100\ \mu$ 以上のものが比較的少くなる (これはあるいは凝集度の低下ではなくして温度が高くなると試料を急冷する場合に大きく凝集した無定形質が龜裂によつて小さく崩れるのかも知れない)。なお、この間集團の屈折率は依然として $1.44\sim 1.47$ の範囲内にあり、たゞ加熱温度が上昇するに従つて集團の多くがこの範囲中の低い値から高い値の方へ移つてゆく傾向がある。

B) 調合物の加熱變化

Na_2CO_3 と SiO_2 (沈澱物) との分子比が 1:2 の調合物を 300° で 1 時間加熱してもこれ等の原料の間にはまだ認知出来る程の反應が起つていないで、たゞ僅かに Na_2CO_3 がこれに接觸する無定形質の SiO_2 集團

第 4 圖

a. Na_2CO_3 b. Reaction Product
c. SiO_2 (ppt) ($\times 1000$)

中に若干の擴散を起しているのが見受けられるのみである。しかるに温度が 500° 附近まで上昇してくると既に微量の反應が起つているらしく、この温度で 1 時間加熱を續けたものにはごく少量ではあるが $0.5\sim 1.0\ \mu$ 程度の氣泡が認められ、 Na_2CO_3 あるいは SiO_2 の粒子集團の周圍に反應生成物が出來ている (第 4 圖参照)。この反應生成物は硝子狀に見える等方性の部分と、これより屈折率の高い白色不透明な部分とが不均一に混り合つた固狀のもので、後者の白色不透明な部分には全體として弱い複屈折はあるが單一結晶らしいものが認知出来ないから、この部分が非常に細かい (おそらくは膠質粒子程度の大きさの) 微結晶の集合している部分であることが判る。又硝子狀の部分の屈折率はその大部分が $1.48\sim 1.51$ の範囲内にあり 1.52 附近のものもごく少量は見受けられる。温度が更に上昇して 570° 近邊になつても硝子狀部分の屈折率はほぼこの範囲にあつて變化していないが、この温度で 1 時間加熱したものには多量のやゝ大きな氣泡 ($1\sim 5\ \mu$) が認められ微結晶の集合も増加している。しかるに 600° 附近になると氣泡の大部分が既に系外に逸出し去り、微結晶の集合部分には局部的に非常に僅かではあるが聚合の傾向が見られ、 $5\sim 10\ \mu$ 程度の單結晶に近く延びたものは直消光で伸長方向が正である。今 600° に 1 時間保つた試料を爐から取出して少しく粉碎し、 $2\text{N}\cdot\text{HCl}$ 中に投入すれば試料中にある未反應の Na_2CO_3 はほとんど瞬時の間に CO_2 ガスを發生して分解するから、その溶液を手早く吸引濾斗で濾過し去ると濾紙上には反應生成物と未反應の無定形 SiO_2 との混合物だけが残る。これをエチルアルコール (98%, 出来るだけ純度の高いものの方がよい) で 3 回洗滌しアルコールが全く揮發後これをデシケーター中に貯えて X 線粉末寫眞の試料とした (この場合 Na_2CO_3 を $2\text{N}\cdot\text{HCl}$ で處理した後の試料が處理前の試料と較べて $2\text{N}\cdot\text{HCl}$ によつて變化を受けているかどうか一應の問題になるが、兩方の試料を鏡検下で觀察比較したところでは硝子狀部分の屈折率範囲や、晶出している微結晶の集合状態について兩者の間に何等の變化も認知出来なかつた。おそらく HCl 處理の時間を出來るだけ短くしたのと、微結晶の集合が結晶よりも HCl に比較的安定な硝子狀の部分中に多く包み込まれている爲に變化を受けることが極めて少なかつたのであろう。なお、爐から取り出した試料を少しく粉碎した影響は一應考慮外に置いた)。この試料の X 線粉末寫眞の結果は第 1 表のようになる。廻折線の映像が

第1表 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SiO}_2$ (ppt.)

600°, 1hr.

d(Å)	I	d(Å)	I
4.98	s_{br}	2.875	w
4.225	m	2.28	w_{br}
3.76	vs	2.05	vw
3.50	s	2.01	vw
3.17	s	1.92	vw
2.79	vw	1.812	vw
2.56	w_{br}	1.688	vw_{br}

(CuK α , 40kV, 9mA, 12hrs)第2表 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SiO}_2$ (ppt.)

690°, 1hr

d(Å)	I	d(Å)	I
4.78	m_{br}	1.873	w
4.45	vw	1.74	vw_{diff}
4.10	vs	1.617	vw_{diff}
3.76	s	1.534	vw
3.46	vw	1.482	vw
3.195	sv_{br}	1.437	w
2.89	w_{br}	1.35	w
2.63	w_{br}	1.29	vw
2.45	s_{br}	1.248	vw
2.12	w_{diff}	1.192	vw
2.01	vw	1.15	vw
1.94	w	1.105	vw

(CuK α , 40kV, 9mA, 12hrs)第3表 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SiO}_2$ (ppt.)

800°, 1hr

d(Å)	I	d(Å)	I
5.13	m	3.14	w
4.75	s	2.96	w
4.17	s	2.75	vw
3.82	vs_{br}	2.60	w
3.31	vw	2.417	vw

(CuK α , 40kV, 9mA, 12hrs)

全體として極めて薄い爲に 2L の計測に相當の困難を感じたがその結果について見ると、 Na_4SiO_4 及び $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶の兩者に共通な數本の廻折線が認められる(第5圖參照)。又廻折線像の強度は 2L の大きくなるに従つて急激に減少しており、且つ中心部に近く直徑約 30 mm にわたる可成り顯著な暈輪がある。加熱温度を更に 600° から 690° 附近に上昇させると、未反應の Na_2CO_3 及び SiO_2 の量が減少してそれ等の反應生成物である硝子狀の部分と微結晶群との全量は徐々に増大する(二者の量比には外見上餘り大差がないようである)。しかして微結晶群が全體として呈する複屈折

は 600° 近邊のものと較べてやゝ高くなつたような傾向があり、殊に微結晶群の周縁にこの傾向が著しい。690° で 1 時間加熱した試料に前と全く同様な化學的處理を施して X 線粉末寫眞を撮つた結果は第 2 表のようになる。この廻折線の映像は明瞭で 2L 計測の結果は多少廻折線のズレ及び違いはあるがほとんど $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶と判斷して誤りがあるまい。この他になお僅かに Na_4SiO_4 結晶らしい線も見られる(第5圖參照)。しかして中心部に近い直徑約 30 mm の暈輪は 600°, 1 hr のものとほぼ同様である。この他に注目すべき一つはこの温度附近で硝子狀の部分に往々極めて細かい氣泡の凝集が認められることである。温度が 800° 附近まで上昇してゆくと、試料中に未反應の Na_2CO_3 はほとんど認められないで、反應生成物中の硝子狀の部分が非常に多くなり、その屈折率の範圍もやゝ高い方にズレて大部分が 1.49~1.50 の間におさまる。又微結晶群全體が呈する複屈折は極めて低くなつたように見える。800°, 1 時間に加熱した試料を上記のように 2N-HCl で處理したものは第 3 表のような X 線粉末寫眞の結果を示した。この場合の廻折線の映像は前二者のそれ等に比較して最も薄く不鮮明ではあるがまだ依然として $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶が残存していることを示している(第5圖參照)。たゞ中心部に近い直徑約 30 mm の暈輪が前二者(600° 及び 690°)のものよりも著しく濃くなつている。

實驗結果の考察

原料の Na_2CO_3 (無水物) と SiO_2 (沈澱物) とは常溫から温度が上昇してゆくに従つて聚合あるいは凝集の傾向がある。この事實と、兩者の熱分析曲線が何れも 300°~400° 邊より温度が上昇してゆくにつれて緩慢な發熱の傾向を辿る事實とが直接に關聯しているかどうかは早急に斷定出来ないが、鏡檢下においては發熱の原因と思われるような現象を他に認め得なかつた。又 Na_2CO_3 が 800° 近邊において相當量の氣泡を發生するのはこの邊の温度においてその吸藏ガス(例えばごく少量の水分子あるいは空氣)を放出するか、さもなければ極めて少量の不純物の爲に Na_2CO_3 の一部が、その融點よりごく僅かばかり低いこの温度で CO_2 ガスを發生して解離を起すのであろう。

これに對し $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SiO}_2$ (沈澱物) の調査試料が 500°~570° の間で多量の氣泡を發生するのは、その反應生成物の存在によつて明かなように Na_2CO_3 と SiO_2 とが既にこの温度の附近で反應を開始する際に

CO₂ ガスを遊離するからである。(但しこの反応にはシリカゲル中の若干の水分(おそらく数%)が反応条件として加わっていることに注意せねばならぬ)この場合の反応生成物が 500° に加熱した試料に少なく 570° 附近のものに多量に認められる事實は、この調合物の熱分析曲線における吸熱の山が 500° 近邊から開始されて 560° 附近で最大となる事實とよく相應しているものとも言えようか。しかしてこの反応生成物全体の X 線粉末寫眞が CuK α , 45 kV, 9 mA で 12 hr の後に始めて不鮮明な結晶の廻折線像を生じ、且つその中心部に近い部分に相等顯著な暈輪が認められる事實から考えても、反應生成物中における硝子狀の部分、Na₂O-SiO₂ 系の硝子構造を持つかあるいは少なくともこれに極めて近い状態(例えば少量の潜晶質の結晶を含む Na₂O-SiO₂ 系硝子)にあるものと考えられ、従つてこの硝子質の部分の屈折率の範圍 1.48~1.51 よりその Na₂O と SiO₂ との量比の大略の範圍を推定するに困難でない。即ち Bureau of Standards, Washington, D.C. において發表された結果⁹⁾によれば、Na₂O-SiO₂ 2 成分系硝子の屈折率と組成との關係は第 4 表(必要なる部分だけを抄録)に示す如くであるから、この硝子質部分の化學組成はほぼ 13.59% Na₂O 86.41% SiO₂~40.03% Na₂O 59.97% SiO₂, 分子比にしては 1.0 Na₂O 1.5 SiO₂~1.0 Na₂O 6.2 SiO₂ の範圍にあるものと言えよう。し

第 4 表

Na ₂ O%	SiO ₂ %	nd	Na ₂ O%	SiO ₂ %	nd
42.55	57.45	1.5112	22.15	77.85	1.4925
40.03	59.97	1.5099	20.27	79.73	1.4898
35.70	65.30	1.5055	17.14	82.86	1.4851
27.85	72.15	1.4993	13.59	86.41	1.4790

かして X 線粉末寫眞の結果で明かなように、これと共存する結晶が Na₄SiO₄ 及び Na₆Si₂O₇ であることを考慮すれば、500° 近邊から開始される Na₂CO₃ と SiO₂ (沈澱物)との反應において局部的にアルカリが過剰に存在している部分の中、その調合比が 1.0 Na₂CO₃+0.5~0.7 SiO₂ (分子比)に相當している部分は 500~600° の温度領域において早くも、

の化學式で表される反應を起していることが判る。この場合生成した Na₄SiO₄ 及び Na₆Si₂O₇ 結晶が正常な結晶配列で大きく生長しておらず、やゝモザイク配列をとる傾向があるらしいことは、兩者の廻折線像に br (broad) 又は diff (diffuse) のものが多く又その強度が 2L の大きくなるに従つて急激に減少している¹⁰⁾のでも判る(これは鏡檢の際、生成した結晶の大きさをおそらくは膠質粒子程度のものであろうと考察した推定をも裏書きすることになる。これ等の結晶の廻折線像が標準のものに較べて多少ズレや違いがある

のも、このような結晶のモザイク配列に起因するものではあるまいか。¹¹⁾ 第 5 圖参照)。又これ等の結晶形が形成される場合、Na₂CO₃ に SiO₂ が作用して CO₂ ガスを遊離せしめ不安定ながらも一應 Na₂O-SiO₂ 系の硝子構造の状態をとつて後に、上記の結晶形に移行するものかあるいは反應の最初から局部的に結晶を生成しているものかは速断の限りではないが、500° 近邊で既に硝子質部分の内部にこのような微結晶群が認められ、且つこの硝子質部分の化學組成がほとんど 1.0 Na₂O 1.5~6.2 SiO₂ の範圍内にあつて 1.0 Na₂O 0.5~0.7 SiO₂ の如き組成の部分を持つていない事實を考えると、たとえ生成結晶の部分が始め Na₂O-SiO₂ 系硝子構造を過程的にとるにしてもその期間は意外に短く、反應の様式は著しく溶液反應に類似している。熱分析曲線が示す 580° 近邊の發熱は後述するような結晶移行の方向を考えても、主に Na₄SiO₄ 結晶の

第 5 圖

生成に起因するものであろう。これより温度が上昇するにつれて Na_4SiO_4 結晶は徐々に消失し、 $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶は増加してくる。この場合硝子質の部分と微結晶群との量比は見掛け上餘り變らず、又新しい CO_2 ガスの發生も特に多量には認められないから、新たに反應によつて生成した少量の $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶は別として、 Na_4SiO_4 結晶が周圍の硝子質部分と反應して、

で表されるような變化が同時に進行しているものと考へざるを得ぬ(即ち Na_4SiO_4 結晶の骨格構造をなす SiO_4 獨立群が温度上昇に従つて複獨立群 Si_2O_7 の骨格構造を持つた $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶に變化してゆく過程のように入る)。690° 附近における微結晶群の呈する複屈折が全體として 600° 近邊のそれよりもやゝ高い傾向があり、特に微結晶群の周縁においてこの傾向が著しい事實は上述の變化を裏書きするものとも言えよう。従つてこの温度附近で熱分析曲線が示す發熱は主として $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶の生成によるものと判斷しなければならぬ。勿論この結晶の生成は X 線粉末寫眞の結果に明かなように、既に 500° 近邊より少しづつ開始されており、それ故 Na_4SiO_4 結晶の生成に始まつてこの段階に至る過程の一部あるいは大部分は一種の連續的な反應と考えることが至當であるかも知れない。又 690° 前後から硝子質の部分が少しづつ流動性をもつてくることは、この中の細かい氣泡が處々に凝集している事實によつて判る。温度が 700° から 800° に近づくに従い、 $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶の量は急激に減少してゆき硝子質の部分は増加する。後者の屈折率の範圍が 600° 近邊よりも高温となるに従つてやゝ高い方にズレてその大部分が 1.49~1.50 の間におさまる事實、換言すれば硝子質部分の化學組成がほぼ $1.0\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.6\sim3.9\text{SiO}_2$ の範圍にくる事實は、 $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶が周圍の硝子質の中に徐々に溶解してゆき、又これと平行して不均一な硝子質の部分が高温の爲に若干の流動性を與えられて少しづつ擴散し合う過程を示すものであろう。従つて 800° 附近に現れる熱分析曲線の急激な吸熱は、鏡檢並びに X 線粉末寫眞結果の示す範圍内においては今の處、この溶解現象に起因するものと推定しておく。なおこの場合硝子質の部分に往々幾らかの新しい大きな氣泡を發生しているのは、800° 附近まで殘存しながらもその反應生成物によつて接觸をさまたげられていた Na_2CO_3 と SiO_2 (沈澱物) とが、硝子質部分の少しづつ流動するに従つて再び相接觸して

反應する機會を持つか、あるいは又殘存の Na_2CO_3 が原料の鏡檢結果で確認したように 800° 近邊において少量の解離乃至は吸藏ガスの放出を起すことによるものか、おそらくその兩者の原因が共存しているのであらう。

要 旨

Na_2CO_3 (無水物) 及び SiO_2 (沈澱物、常温における水分の含有率は 10 % 内外) の 200° から 800° に到るまでの各加熱變化及びこの兩者が分子比 1:2 の割合で混合された調合物の同様な加熱變化を鏡檢並びに X 線粉末寫眞の結果によつて検討し、これを同じ調合物の熱分析結果(第 1 報¹⁾所載)と照應して考察した。その概要を以下に記す。

1) Na_2CO_3 (無水物) 及び SiO_2 (沈澱物) の 200° ~ 800° 間の加熱變化としては、微結晶の聚合及び無定形微粒子の凝集が認められ、何れも少量の連續的な發熱を伴うようである。

2) 上記の 2 種の原料が $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SiO}_2$ (分子比) の割合で混合された調合物は、きわめて少量の水分が殘存している條件下において 500° 近邊から反應し始め、反應生成物として $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の硝子質とこの中に部分的に凝集して混り込んでいるごく少量の微結晶群とを生じる。硝子質の部分は化學組成がほぼ $1.0\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5\sim6.2\text{SiO}_2$ の範圍にある $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の硝子構造あるいはこれに極めて近い状態(例えば少量の潜晶質の結晶と $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 硝子との混合物)のものでその生成時には吸熱を伴う。又この内部にあるごく少量の微結晶群はかなりモザイク配列を持つた Na_4SiO_4 及び $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶であつて、反應初期においては前者が後者に比較してはるかに多い。温度が更に上昇して 580° ~ 600° 近邊になると、これ等の結晶(始めは主に Na_4SiO_4 結晶)の晶出も多量になり、その爲に吸熱を伴う。その後 Na_4SiO_4 結晶は温度の上昇に従い周圍の硝子質の部分と反應して次第に $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶に變化してゆき、遂に 690° 附近に至るとほとんどその變化を完了する。この過程も又發熱を伴う。温度が更に 800° 附近に至ると $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶が周圍の硝子質中に溶解する爲に急激な吸熱現象を呈するようであり、又硝子質の部分はこの温度に近づくに従つて若干の流動性の爲に不均一な部分が相互に少しづつ擴散し合い、 $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶の溶解と相俟つてその化學組成がほぼ $1.0\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.6\sim3.9\text{SiO}_2$ の範圍に狹まる。

終りに臨み、本研究に種々の有益な御助言を下さつた東京工業大學助教授 山田久夫氏に厚く御禮申し上げます。

文 献 及 び 補 註

- 1) 窯協: 昭26, 59, [660].
- 2) A.N. Winchel & R.C. Emmons: The Microscopic Characters of Artificial Inorganic Solid Substances or Artificial Minerals, VII, p. 199
- 3) 凝集には浸液の影響が入っているから、この状態をそのまま空気中における無水珪酸ゲルの状態と考えることは誤りであろうが、空気中においてもその特有な凝集性があり、且つそれが温度の上昇に對して如何なる傾向を生じるかは、浸液中での凝集傾向からある程度類比的に考えられるであろう。なお浸液中における無水珪酸ゲルの凝集は時間が経過するに従つて液中へ一様に分散してしまう。
- 4) C. Kröger u. K.W. Illner: Die Reaktionsdrucke von Quartz und Disilikat mit Alkali-Doppelkarbonaten, *Z. anorg. u. allg. Chem.*, 241 (1939), 338 によれば, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$ (Quartz) の分解壓が 760 mm Hg 近邊に達するのは 550° 附近の温

度となつている (同報文中の Abb. 1 参照)。

- 5) 筆者等は G.W. Morey: The Properties of Glass (1938), Chap. X (p.237) 所載の表に據つた。
- 6) この現象は X線管球のターゲットの種類やカメラ半径によつても多少は起きるが、筆者等の場合におけるような急激な減少は示さぬであろう。
- 7) しかしこの議論は、X線写真撮影の際に試料を少しく粉碎した影響を一應考慮外に置いているから、もし粉碎によつて生成結晶が變化するようなものであるならば、これらのあるいはこれらに次いで爲される以下の議論は更新されねばならない。
- 8) Na_4SiO_4 の低温形の結晶は屈折率が $N=1.536 \pm$, 複屈折は $N_g - N_p = \text{rather weak}$ となつており、これに對し $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶では, $N_g=1.529$, $N_m=?$, $N_p=1.524$, $N_g - N_p=0.005$ となつている。(A.N. Winchel & R.C. Emmons: The Microscopic Characters & Artificial Inorganic Solid Substances or Artificial Minerals. VII, p.282 ~283)

(11/14/50 受附)

近 着 外 國 雜 誌 目 次

BERICHTE der D.K.G

(1950, 27, [9/10])

H. Knickenberg: 窯業における合理化の現況と課題

著者不詳: チューリッヒとルツツエンで 1950 年 7 月 12~17 日間に於いた國際窯業會議の報告

W. Koch: 鋼中の酸化包含物の生成とその研究

L. Vielhaben: 乾燥計畫

同 上 (1950, 27, [11/12])

Th. Schumann: 泥漿と粘度と撈變性の應急測定法
無名: D.K.G. 總會議事録

無名: チューリッヒの第 2 回國際窯業會議の報告

W. Kersten: 鋼板と下引珪瑯との反應

SPRECHSAL (1951, 84, [2])

H.J. Marwedel: 分子力によつて均一化が阻まれてゐる熔融ガラスの表面現象と類似な、互に可溶性の液体における現象 (續)

P. Alles: 衛生陶器釉の白色剤としての酸化セリウム, 酸化ジルコン, 二酸化チタンの應用實驗

Fritz Viehweger: S.K.4a~6a と S.K.8~9 用有色光澤釉

同 上 (1951, 84, [3])

E. Kempcke: Amberger カオリンについて

Karl Hahnel: ガラス特に空洞ガラスの艶消用として珪砂の代りにスチールサンドの使用

Friedrich Reinhart: 窯業原料の鐵分除去

Fritz Viehweger: S.K.4a~6a と S.K.8~9 用着色艶消釉

著者不詳: 陶器, 硝子その他窯業製品の不連續研磨

同 上 (1951, 84, [4])

F. Schwarz: オーストリアにおける耐火物工業と精密磁器に關する問題

著者不詳: 陶磁器用貴金屬裝飾

Carl Cornelius: 青色或は緑色のガラス板?

同 上 (1950, 84, [5])

J. Horowitz: 電融ガラス槽窯におけるガラスの電氣傳導度と回路の見かけの抵抗

Alphons Schoblik: 窯業における顯微鏡用薄片の製造

Fritz Kulpmann: 研磨板硬度試驗