Na₂CO₃-SiO₂ 系固相反応に関する研究(第3報)

残留珪酸の測定より求めた見かけの反応速度

森谷 太郎・境野 照雄

(東京工業大学ガラス研究室)

On the Solid-Phase Reaction in Na₂CO₃-SiO₂ System, (III)

Apparent Reaction Rate determined from "Residual Silica".

By Tarō MORIYA and Teruo SAKAINO

(Glass Laboratory, Tokyo Institute of Technology)

緒 言

Na₂CO₃-SiO₂ 系固相反応の反応過程を研究するために、前報¹⁾で Na₂CO₃ と SiO₂ の混合試料を 800°C 附近に加熱して、熱天秤により Na₂CO₃ の分解速度を測定したが、これと対応させて SiO₂ の見かけの反応速度を知り、これと Na₂CO₃ の見かけの反応速度を比較対照することができれば、この反応の生成物の推定、あるいは固相反応の反応過程の解釈などに、さらに有力な実験的な基礎を与えることができるであろう。Na₂CO₃-SiO₂ 系の固相反応を SiO₂ の反応率から研究したものには、古く J.W. Cobb²⁾ と P. Niggli³⁾ の報告があるのみで、その他 W.E.S. Turner 一派⁴⁾ と G. Gibson & R. Ward⁵⁾ 等も一部 SiO₂ の反応率の測定を行つているが、いずれも、これによつて見かけの反応速度を決定するに到っていない。

よつて本研究では、一方で Na₂CO₃ の分解率から見かけの反応速度を知り、他方において、それと同一の温度で SiO₂ の見かけの反応速度を測定した。Na₂CO₃ と SiO₂ の混合の比が Na/Si=2 の場合、両者の見かけの反応速度はほとんど等しく、これによつて反応生成物たる Na-silicates の平均組成が大体 Meta-silicate (Na₂SiO₃) に近いのではないかということが考えられた。

SiO₂ の見かけの反応速度を測定するには、同一条件で作られた数多くの試料について、それは一つ一つできるだけ同一の温度で、他の条件を変化させないように注意し、反応する反応時間のみをいろいろに変えて、それぞれの時間に対応する反応生成物を化学的に処理することによつて SiO₂ の反応率を求めるのであるが、熱天秤のような連続的測定と異なつて同一操作を反復しなければならないので、注意して行つたにもかかわらず、測定値のバラつきを、予期したほど小さくすることができなかった。

I. 実 験

この実験に用いた珪砂は光学ガラス製造用のものを

適当な2種の篩の間で粒度をそろえたもので粒度は III, その粒度分布は第2報¹⁾に記した通りである。Na₂CO₃ も同様に第1報¹⁾のものと同じく、大阪工業試験所の分析用のもの。これをメノウ乳鉢でよくすりつぶして 300°C で数時間乾燥したものをを用いた。

この実験では Na₂CO₃ と SiO₂ の混合比はすべてグラム原子比で Na/Si=2 に選んだ。Na₂CO₃ 200.0 mg に対して SiO₂ 113.3 mg。両者を内容 30 cc の白金坩堝の底に平にならして入れ、これを予め所定の温度に保つた電気炉中にす早く入れて、試料の中へ直接に Pt-Pt-Rh 熱電対の裸の先端を挿入し、電気炉の蓋をしめてからできるだけ速かに所定の温度に恢復するように電圧を調節する。これは Na₂CO₃ の分解速度を測定した場合と同様に蓋を開けてから温度の恢復に要した時間は大体 1.5 分間であつたが、積算される熱の効果や、熱電対自身の熱容量などを考慮に入れて、補正すべき時間の遅れを 0.5 分と見積つた。そして後に結果を整理する場合に大きな不都合を生じなかつたことから、この数値に大きな誤りがなかつたものと考えてよいであろう。実際 W. Jander⁶⁾ 以来、このような固相反応の反応率を測定する場合、この時間の遅れを如何に見積るかという問題が、どの研究にも少なからぬ障碍となつて現われているが、決定的な方法はないようである。

このようにして一定時間、所定の温度に保つて反応をすすめた後、白金坩堝を取り出して、デシケータの中で5分間放冷し、手早く秤量して、その重量減少から、脱出した CO₂ ガスの重量を算出する。しかし、白金坩堝中の反応生成物はきわめて吸湿性に富んでいるため、秤量に手間どると、刻々にも重量が変化するので、この数値には大きな精度を望み得ない。大体、経験的にみて、Na₂CO₃ の反応率にして ±3% 位の誤差は考えておかねばなるまい。

SiO₂ の反応率を測定するに当つて、粒度分布をも考慮するために J.W. Cobb²⁾ や W.E.S. Turner 一派⁴⁾ の行つたような反応生成物を粉碎するような方法

を採らなかつた。すなわち、反応生成物の入っている白金坩堝に稀塩酸を注いで未反応の Na_2CO_3 を中和し、これを傾斜法によつて大体除き、さらに濃塩酸を加えて少くとも2時間加熱すると、珪砂粒子の周囲を被覆している反応生成物たる Na-Silicates (これは単純な1種類の化合物とは考えられない) が分解して、その結果、ゲル状の遊離珪酸が浮遊して出て来るのでこれと未反応の残留珪砂とを濾取し、5% の Na_2CO_3 溶液を加えて加熱して、このゲル状珪酸を溶かし去り、残りの珪砂を秤量し、これから SiO_2 の反応率を求めるのである。

もちろん、この場合に珪砂を被覆する Na-Silicates の層が完全に除かれたか否かに疑問がある。すなわち、仮に被覆層の内側に Na_2O 含量のきめて低い、したがつて化学的に耐久性の大きなガラス部分が生じていたとすると、以上の処理によつて、そこまで完全に除去されているか否かに疑問がある。しかし、このような処理の後に、残留珪砂を焰色反応などで試験した結果、 Na_2O 成分をほとんど見出し得なかつたので、もしも残り得たとしても、それはほとんど無視し得る程度のものであらうと考えた。

以上のような方法を用い、次に示すような種々の温度について反応率を測定した結果を Table 1 にかゝげる。

これと共に 833°C , 817°C , 811°C , および 796°C で、ほとんど同一条件の下に測定した $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$ の固相反応における Na_2CO_3 の反応率と SiO_2 の反応率とを対照してグラフとしたものを Fig. 1 に示す。 Na_2CO_3 の反応率の測定値は 833°C および 817°C のものは、第1報の Table 1 に既に示したもので、 811°C , および 796°C のものは Table 2 かゝげる。

Table 1

Reaction Rate of Silica at the Solid Phase-
Reaction between Na_2CO_3 and SiO_2

1) 833°C

Time(min)	x(%)	Time(min)	x(%)
10	38.8	40	86.5
20	64.3	60	(88.5)
30	77.7	90	(88.7)

2) 817°C

Time(min)	x(%)	$x\text{CO}_2(\%)$
20	32.2	28.7
40	56.2	54.4
60	65.8	64.7
90	80.8	84.2
120	87.2	93.5
240	(86.9)	(95.4)

3) 812°C

Time(min)	x(%)	$x\text{CO}_2(\%)$
20	37.1	31.3
40	43.6	40.0
60	63.7	61.0
90	67.6	64.5

	120	79.1	82.7
4) 811°C			
Time(min)	x(%)	Time(min)	x(%)
20	24.9	90	65.4
40	40.2	120	72.6
60	48.6	180	83.0
5) 803°C			
Time(hr.)	x(%)	Time(hr.)	x(%)
0.5	21.1	2.0	58.9
1.0	37.0	3.0	74.1
6) 796°C			
Time(hr.)	x(%)	$x\text{CO}_2(\%)$	
1.0	34.5	31.3	
2.0	47.4	44.8	
4.0	55.3	56.8	
6.0	62.0	67.0	
7) 790°C			
Time(hr.)	x(%)	Time(hr.)	x(%)
0.5	11.6	2.0	32.4
44min	20.0	3.0	37.3
1.0	24.9	4.0	45.4
8) 788°C			
Time(hr.)	x(%)	Time(hr.)	x(%)
1.0	23.7	8.0	55.3
2.0	32.7	16.0	62.4
4.0	43.7		
9) 770°C			
Time(hr.)	x(%)	Time(hr.)	x(%)
1.0	9.0	8.0	25.3
2.0	13.1	16.0	32.3
4.0	18.9		
10) 743°C			
Time(hr.)	x(%)	Time(hr.)	x(%)
2.0	5.0	12.0	11.4
4.0	6.5	16.0	16.0
8.0	8.3		
11) 698°C			
Time(hr.)	x(%)	Time(hr.)	x(%)
4.0	2.1	32.0	10.1
8.0	3.9	64.0	16.2
16.0	5.0		

Table 2

Decomposition-Fraction of Sodium Carbonate
at the Solid-Phase Reaction between Na_2CO_3
and SiO_2 at 811°C and 796°C ($\text{Na}/\text{Si}=2.0$, R_0
= 134μ)

1) 811°C

Time(min.)	x(%)	Time(min.)	x(%)
5	6.3	100	83.4
10	12.4	110	86.0
20	22.6	120	87.9
30	32.4	130	89.1
40	40.8	140	90.0
50	49.5	150	90.2
60	57.6	160	90.6
70	65.3	170	91.0
80	72.5	180	91.1
90	78.3		

2) 796°C

Time(min.)	x(%)	Time(min.)	x(%)
10	5.7	80	35.7
20	10.9	100	41.7
40	20.1	120	45.6
60	28.2	140	49.7

Time(min.)	$x(\%)$	Time(min.)	$x(\%)$
160	50.2	280	60.1
180	53.0	300	61.1
200	53.9	320	63.6
220	55.4	340	65.0
240	57.1	360	67.0
260	57.8		

II. 実験結果の考察

グラム原子比 $\text{Na}/\text{Si}=2$ なる混合物の、各温度における固相反応の、 SiO_2 に関する反応率の時間的変化の総合的結果は Table 1 に示した通りであるが、これを次の

$$-\log(1-x)=kt \quad \dots\dots\dots(1)$$

なる式に従つてグラフに描くと Fig. 2, 3 のようになる。たゞし (1) 式で、 x は SiO_2 に関する反応率、 k は見かけの反応速度に関する恒数、 t は時間を表わす。

この式は前報¹⁾に示した

$$-\log(1-Fx)=kt \quad \dots\dots\dots(2)$$

Reaction Rate of the Mixture, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$
at 811°C

Reaction Rate of the Mixture, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$
at 796°C

の式の中の F を 1 とおいて得られるものに相当し、形の上で、W.E.S. Turner 一派²⁾が用いた実験式、および G. Gibson & R. Ward³⁾が理論的にみちびいたものと全く一致する。

Fig. 2, 3 の曲線から直ちに判かることは、これらの反応率と時間との関係が約 800°C を境として、大体二つの群に区別されることである。すなわち、 833°C から 803°C の間の反応が、かなり良く (1) 式に従つて直線となる (Fig. 2) に反して、 796°C から以下の

Reaction Rate of the Mixture, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$
at 833°C Reaction Rate of the Mixture, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$
at 817°C

Fig. 1

Data taken from Table 1.

Fig. 2

Graphs obtained from Table 1

Fig. 3

反応では、これが著しく直線から外れて (Fig. 3), 明かに (1) 式からの偏向を示している。

このように温度によつて反応過程の様相が変化するという事は次のように考えられる。すなわち、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ 二成分の反応によつて生ずる CO_2 ガス分圧の大小は Na_2CO_3 と SiO_2 の界面に生成する Na-Silicate の Na/Si の値に影響をおよぼし、これを決定するが、この Na/Si の値が時間と共に変化するか、またはほとんど不変であるかによつて反応率対時間の曲線の型が変わつて来る。そして、この現象は温度による見かけの反応速度の大小に密接に関係することなのである。これらの事情によつて $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ 系固相反応の過程は極めて複雑なものに見えるのであるが、このことに関しては後報でさらにやや定量的に取扱うであろう。

次で、グラム原子比 Na/Si=2 になるような $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$ の混合物の同一量について、ほとんど同一の条件で Na_2CO_3 の反応率を、第 1 報¹⁾ の場合と同様に熱天秤を用いて測り、他方 SiO_2 の反応率を、生成物の化学的処理によつて定量し、その結果を比較したのが Fig. 1 であるが、両者の見かけの反応の進行度は、いずれの温度においてもほとんど等しいように見える。すなわち、モル比にして Na_2O 対 SiO_2 が大体 1 対 1 で反応しているように考えられる。実際 W. E.S. Turner 一派²⁾ や G. Gibson & R. Ward³⁾ 等も Na_2CO_3 の分解のある程度進行した段階で反応生成物の分析を行つて SiO_2 の反応率を知り、これから直ちに反応生成物の化学組成について推論できると考えているようである。しかし、均一系の反応、あるいは反応が平衡に達しない限り、このような結論を下すことは性急にすぎるし、また、このように考えたのでは反応過程を見かけの反応速度から説明することが困難であろう。

$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ 系固相反応の生成物の決定に関しては G.F. Hüttig & K. Dimoff⁷⁾ や、また著者の一人⁸⁾ が、それぞれ無定形珪酸 (無定形 SiO_2) を用いた場合について、粉末 X 線廻折像によつて研究しており、前者は Na/Si=2 の混合物について Na_2SiO_3 (Metasilicate) を、また後者は Na/Si=1 の混合物について $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{O}_7$ (Pyrosilicate) 等の化合物の生成を認めている。しかし、一定の粒子半径を持つ珪砂を用いた場合は、 Na_2O 成分の拡散過程が反応の律速段階になる等の点において、無定形 SiO_2 の場合とは異なる点が多いので、これらの結果を直ちに本研究の考察に取り入れて論ずることは複雑になるので、ここでは簡単に素朴的に考えて行くことにする。

珪砂粒子を用いた固相反応では、反応によつて Na_2

CO_3 が消失し、一応 Na_2CO_3 に関して反応が完了しても、この段階では、なお局所的に Na/Si の濃度勾配が残存していて、これによる Chemical potential の差によつて、さらに反応は進行する可能性を有し、平衡に達するには一層の時間を要するであろう。この点が無定形 SiO_2 と結晶粒子の SiO_2 との反応生成過程において大きな差異のあるところであると思われる。無定形 SiO_2 を使用して行つた研究については後報で述べる予定である。

。 綜 括

800°C 附近における $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ 系固相反応において、 Na_2CO_3 と SiO_2 の混合比、Na/Si=2.0 の試料を用いて、ほとんど同一の条件の下に、一方では、熱天秤によつて両成分の固相反応にもとづく Na_2CO_3 の熱分解の速度を測り、他方では、この固相反応で残された "Residual silica" を化学分析で定量することによつて、 SiO_2 の見かけの反応速度を測定した。833°C, 817°C, 811°C および 796°C における両者の反応速度を比較した結果、それらの間には著しい差異が見られず、したがつて、両成分の界面に生ずる Na-Silicate (これは Gibson & Ward³⁾ も述べているように、決して単純な 1 種類の Na-Silicate とは考えられない) の平均組成は、大体において Na/Si=2.0 に極めて近いものであると思われる。

また 833°C 乃至 698°C の間の数段階の温度において、この固相反応について測定された SiO_2 の反応率 x から、(1) 式にしたがつて算出した $-\log(1-x)$ の値を時間軸に対してグラフに目盛ると、803°C 以上の温度で得られた SiO_2 の反応率がすべて直線として表わされるのに対して、796°C 以下の温度で得られた SiO_2 の反応率は、いずれも曲線を描いて、明かに

(1) 式からの偏向を示している。これは、800°C 附近を境にして、この系の固相反応の反応過程が変化することによるものと考えられ、おそらくは見かけの反応速度の変化による試料内部における両成分の境界面附近の CO_2 ガスの分圧の変化にもとづくものと思われる。

本研究は昭和 25 年度、文部省科学研究費によつて行われたものである。

参 考 文 献

- 1) 森谷太郎・境野照雄, 窯協, **61**[682]145(1953); **61**[683]199(1953)
- 2) J.W. Cobb, *J. Soc. Chem. Ind.*, **29** 399(1910)
- 3) P. Niggli, *J. Am. Chem. Soc.*, **35**1693(1913)
- 4) J. T. Howarth, D.W. Maskill, and W.E.S. Turner, *J. Soc. Glass Tech.*, **17** 25 (1933)
- 5) G. Gibson and R. Ward, *J. Am. Ceram. Soc.*, **20** [7] 239 (1943)
- 6) W. Jander, *Z. anorg. allg. Chem.*, **163** 1 (1927)
- 7) G.F. Hüttig and K. Dimoff, *Ber.*, **75** B 1573 (1942)
- 8) 森谷太郎・大河原晋・小林三雄, 窯協, **59** [661] 294 (1951)

(3/20/53 受付)