珪磷酸塩ガラスの構造と性質にたいする一考察

金 沢 孝 文

(東京都立大学工学部)

A Consideration on the Structure and Properties of Silico-Phosphate Glasses

By

Takafumi KANAZAWA

(Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University)

Many works of previous investigators on various types of inorganic glasses containing both phosphorus and silicon were collected. On these results a reasonable interpretation and a consideration from a view-point of structural chemistry were given. Then the following conclusions were obtained.

1) Silico-phosphate glasses are classified into two types, that is low oxygen type (I) and high oxygen type (II). In the intermediate composition, there is a region in which the crystallization of the melt occurs easily.

2) Examples of (I) are sodium silico-phosphate glass and calcium metaphosphate glass etc., and a sole example of (II) is fused calcium magnesium silico-phosphate.

3) The mechanism of the action of SiO_2 on vitrescence of silico-phosphates is different between (I) and (II) which means the structural difference between them.

4) (I) is formed when SiO_2 content is of low value, while a considerable amount of SiO_2 is necessary to obtain (II).

5) Various physical and chemical properties of (I) change in different ways with the increase of SiO_2 content. All these results are possible to be explained using the concepts of complexing of ions, breaking of P-O-P bond and formation of P-O-Si structure.

6) In (I), oxygen has a tendency to be given from the Si-O part to the P-O part. Thus P-O-P bond is easily broken and Si-O ion is easily condensed and devitrified as the crystal of silica. This fact is a reason that a considerable amount of SiO_2 entered into (I) with difficulty. From this principle, many results can be interpreted.

7) In (II), neither P-O-P structure nor P-O-Si structure exists and the P-O ion exists as a isolated PO_4 tetrahedron. This glass consists of the P-O part with high structural regularity and the Si-O part with low, and the P-O part is dissolved in the Si-O glassy part.

8) Although these glasses are named "silico-phosphate glasses", it is considered that (I) is a real phosphate glass and (II) belongs to a silicate glass essentially. The structure of (II) is more approached to crystalline state as compared with (I).

[Received July 12, 1963]

I. 緒 言

本研究は、磷酸と珪酸とが共存する型の各種ガラスについて、多くの既知実験事実を収集して、これに構造化学的見地より合理的解釈をあたえ、かつそれらガラスの構造モデルの考察を行なうことが目的である。

著者は従来、肥料としての熔成苦土燐肥ガラスについて多少研究した^{1)~5)}。これは、いわゆるガラス製品にはぞくしないので、一般ガラス研究者からあまり注目をうけていないようであるが、この物質は珪酸をふくむ特殊な易溶性磷酸塩ガラスであって、その性質を種々しらべてみると、従来の磷酸塩ガラス製品とはかなり構造のち

がったもの、と考える必要のあることがわかった。一方これとはぜんぜんべつに、一般磷酸塩ガラスに珪酸分が加わった形式のもの、たとえば珪磷酸ソーダガラス、メタ磷酸石灰肥料などは、以前から比較的くわしく研究されている。

しかし、これらはいずれも珪磷酸塩ガラスにぞくするという点ではおなじであっても、各性状はものによってかなり傾向がまちまちであり、目下それらのすべてに十分総合的な解釈が付されるにはいたっていない。さらに特定の性状が構造とどのようにむすびつくかの問題になると、不明の部分がきわめて多い。そこでいままでの多

くの既知資料を整理したうえ、検討の手がかりとして、磷酸分をふくむガラスまたは熔融物の諸性状への珪酸の作用の問題に焦点をおいて、構造化学的な解明をこころみた。

II. 珪磷酸塩ガラスにおける低酸素型と高酸素型

II-1 珪磷酸塩ガラスの分類

既知の各種珪磷酸塩ガラスおよび関連珪磷酸塩熔融

物を、以下行なう考察に便利するように分類した結果が表-1である。ここではおもにアルカリ、アルカリ土類だけを修飾イオンとするガラスに、問題をしぼることにする。また P_2O_5 含量がごくひくく不純物でいどと考えられるようなガラスについては省略する。

ここで用いた低酸素型、高酸素型の語の意味は、組成的には、ガラスホーマーにたいし酸素が比較的少ないか多いかをあらわす。ガラス中の P_2O_5 (%) としては、前者がたかく後者がひくい。一方、構造的な意味では、P にたいし O が 4 コ配位すると考えるとき、独立した PO_4 四面体を形成するのに必要な O が不足で、P-O-P 連結体の形になって存在するものが低酸素型であり、一般磷酸塩ガラスはこれにぞくする。また高酸素型は、O の量が十分にあり、単独 PO_4 の形成が組成上可能であるようなものに該当し、このばあい P-O-P 結合は、はじめから切れていて存在しない。このような分けかたを実施した意味については、以下の論述によりそれをあきらかにしたい。

II-2 各種珪磷酸塩ガラスの酸素量

表-1 の各種ガラスが、酸素量をことにし、低酸素型

Table 2. Oxygen ratio in various silico-phosphate glasses and melts.

Silico-phosphate melt	Vitrescent property (Glass : G Crystal : C)	Range of O/(P+Si+Al)	No. of analysis data cited	Mean value of O/(P+Si+Al)	Literature cited
Heat-absorption glass ^a	G	2.38	(1)	2.4	27)
Corex glass ^b	G	2.65~2.96	(2)	2.8	27), 28)
Calcium metaphosphate (fertilizer)	G	2.75~2.93	(8)	2.8	9), 10), 11)
Fused tricalcium phosphate	C ^c	3.05~3.17	(4)	3.1	21)
Tricalcium phosphate+soda+silica ^d	G+C ^e	3.30~3.56	(4)	3.4	20)
Fused calcium magnesium silico-phosphate ^f	G	3.10~4.00	(29)	3.6	1)
Thomas slag	C ^g	4.47~5.83	(5)	4.9	18), 19)
a $Na_2O-P_2O_5-SiO_2$ system.					
b $CaO-P_2O_5-SiO_2$ system.					
c $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$.					
d Mole ratio : Na_2O/P_2O_5 2.5~3.0, SiO_2/P_2O_5 2.5~3.0.					
e $CaNaPO_4$ (rhenanite).					
f Mole ratio : CaO/P_2O_5 3.5, MgO/P_2O_5 2~4, SiO_2/P_2O_5 3~4.					
g $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ (silico-carnotite).					

と高酸素型というようにわけられる点を、数値的にも説明できるデータとして、表-2 を示す。内容は、ガラスあるいは熔融物を、酸素/ガラスホーマー比(酸素比)の小→大の順にならべたもので、値の計算は著者による。磷酸塩ガラス(吸熱ガラス、Corex ガラス)の分析例は、これ以外にも多数あるであろうが、たくさん計算値をならべても、この表の傾向にはかわりがないから、多く採らなかった。ガラスホーマー中の Al は、原料あるいは容器の材質に由来する不純分である。

酸素比のひくいものは常識からいってガラスになりやすく、一方トーマススラグのような比のたかいものはように結晶化する。ところが表中の熔融磷酸三石灰は、十分な高温熔融でつくられるものであり、酸素比の上ではガラス化してもよいのに、じっさいはガラスにならない。このあたりに組成上ガラス化しにくい境界ないし領域がある、ということが出来る。これよりさらに酸素比大の領域でえられるガラスが前記高酸素型珪磷酸塩ガラスであって、その例としては目下熔融苦土燐肥だけが知られている。次節 III 以下では低酸素型と高酸素型とに区分して論じたい。

Table 1. Classification of silico-phosphate glasses.

Classification		Investigator
Silico-phosphate glasses of low oxygen type (high P_2O_5 type)	$Na_2O-P_2O_5-SiO_2$ Sodium silico-phosphate glass	{Takahashi ¹⁰ , Plessis ⁷ , {Ohashi-Oshima ⁸
	$CaO-P_2O_5-SiO_2$ Calcium metaphosphate glass Calcium metaphosphate fertilizer (Calcium metaphosphate + SiO_2)	{Copson et al. ⁹ , Frear et al. ¹⁰ , {MacIntire et al. ¹¹ , TVA ¹² , Plessis ⁷
	$CaO-P_2O_5-SiO_2(+B_2O_3)$	Möri-Noda ¹³
	$Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2$	Pincus ¹⁴
	$PbO-P_2O_5-SiO_2$	Paetsch-Dietzel ¹⁵
Silico-phosphate glass of high oxygen type (low P_2O_5 type)	$CaO-MgO-P_2O_5-SiO_2$ Fused calcium magnesium silico-phosphate	{Nozadze ¹⁶ , Kanazawa ^{1), 2), 3), 4), 5), {Andô et al.¹⁷}
Silico-phosphate melts of no vitrification	Crystallized owing to high oxygen content. Thomas slag	Schneiderhöhn ¹⁸ , Matsushima ¹⁹
	Partially vitrified owing to crystal formation.	3 $CaO \cdot P_2O_5-Na_2O-SiO_2$ Kanazawa-Hachiya ²⁰
	Intermediate composition between low oxygen and high oxygen type.	3 $CaO \cdot P_2O_5-SiO_2$ Fused tricalcium phosphate {Hignett-Hubbuch ²¹ , Elmore et al. ²² {TVA ²³
Phase diagrams of related systems	$P_2O_5-SiO_2$	Tien-Hummel ²⁴
	$Na_2O-P_2O_5-SiO_2$	Turkdogan-Maddocks ²⁵
	$CaO-P_2O_5-SiO_2$	Barrett-McCaughy ²⁶

III. 低酸素型珪磷酸塩ガラス中での珪酸の作用

III-1 Si がガラスにはいるていど

低酸素型の、ふつうの 珪酸塩 ガラス系のものについて、 SiO_2 をどのていどの量まで ガラス 中にふくませられるか、の資料を示したものが表-3 である。 SiO_2 分のガラスへのはいりやすさは、ものによってかなりちがいが、種々のガラスのガラス化限界の P/Si の値を比較すると、つぎの順位になる。

Ca ガラス < Na ガラス < K ガラス

すなわち Ca ガラスでは SiO_2 が比較的多くはいり、一方アルカリガラスでは SiO_2 がはいりにくい。この差の生じる理由は次項 III-2 で考察する。

Table 3. P/Si ratio in silico-phosphate glasses of low oxygen type.

Glass	Composition (mole ratio)	P/Si mole ratio in vitrifiable region	Literature cited
Alkali silico-phosphate	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5 \text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$	6~	6)
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5=1$	>16.3	7)
	$\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5=1$	∞	7)
	$(\text{NaPO}_3)_n + \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	6~	8)
Calcium silico-phosphate	$\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5=1$	5.1~	29)
	$\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5=1$	4~	7)
	$\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5=0.44(+\text{B}_2\text{O}_3)$	8.3~ ^a	13)

a Exceptional owing to the inclusion of B_2O_3 .

また高酸素型の熔成苦土燐肥では、標準組成のばあい P 2 コあたり Si 3~4 コふくまれるから、P/Si<1 であって、表-3 のものとくらべると、Si が格段に多くはいることがわかる。これは次節 IV で述べるように、両者のガラス構造がまったくちがうためである。

III-2 ガラス中の SiO_2 含量増大の影響

ガラスに SiO_2 を多くいれて行くと、各種物性がさま

Table 4. Effects of the increase of silica content on the various properties of low oxygen type silico-phosphate glasses.

Kind No.	Physical or chemical property of glass	Change of property ($\nearrow$: increase, $\searrow$: decrease)	Literature cited
Na glass	① Density { $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5=1/1.5$ { $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5=1$	$\searrow$ (Slightly)	6)
	② Expansion coefficient	$\searrow$	6)
	③ Degree of condensation	$\searrow$ (Slightly)	7)
	④ Content of long-chain phosphates	$\searrow$	8)
	⑤ Water solubility (Dissolution velocity in water)	$\searrow$	6)
	⑥ Melting temperature	$\searrow$	10)
	⑦ Temperature of devitrification	$\nearrow$	13)
	⑧ Hygroscopicity	$\nearrow$	9), 13), 29)
	⑨ Expansion coefficient	$\searrow$	13)
	⑩ Degree of condensation {Low $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio {High $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio	$\searrow$ (Slack) $\searrow$ (Sharp)	7)
Ca glass	⑪ Heat of exothermic hydrolysis of P-O-Pa	$\nearrow$	7)
	⑫ Ammonium citrate solubility {Low $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio {High $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio	$\nearrow$ (Sharp) $\searrow$ (Slack)	9), 10), 29)
	⑬ Amount of orthophosphate formation	$\nearrow$	11)
	⑭ Water solubility (Dilute NaOH solution) ^b	$\nearrow$	13)
	⑮ Water soluble P_2O_5 ^c	$\nearrow$	11)

a Hydrothermal treatment of glass.

b Contained B_2O_3 in glass.

c Water quenched glass.

ざまに変動する。その資料を要約して表-4 にまとめた。つぎに表-4 に関する注解と考察を述べる。

a) ③, ④, ⑩ からみて、Si の添加が原因となって、P-O-P 結合の切断がおこることは、かくじつと考えられる。また P-O-P ガラスを加圧水熱処理しておく加水分解反応は発熱であることが知られており、⑩ も上記 3 項とともに、証拠にいれることができる。

b) 縮合珪酸塩水溶液におけるとおなじく、珪酸塩ガラス熔融物中でも、金属イオンは錯化する³⁰⁾。水溶液でおこる現象が融液でもおこることは、べつに不合理ではない。このことの実験的根拠も知られている³⁰⁾。P-O-P 結合からなるイオンの構造はコイル状^{31), 32)}の鎖であり、また P-O-P 水溶液中で金属イオンが錯化することは、構造的には、それが遊離状態から転じて、鎖に巻きこまれて固定される³¹⁾ことである。そこで $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ガラスでも同様に、コイル状 P-O-P 鎖に Ca イオンが巻きこまれ固定された状態になっている、と考えられる。

c) ③ と ⑩ との比較および表-3 の結果から、Ca イオンが錯化しているときは、Si による P-O-P 切断もまた比較的良好になっている、といえる。K, Na のばあいは錯化度が微弱であり、事実上錯化がほとんどおこらぬとみるべきである。

d) 表-3 によると、Ca ガラスのときは Si が多くはいり、アルカリのときは少ない。この理由としては、P-O-P の錯体化のていどの差とむすびつけるのが妥当と思われる。つまり P-O-P が修飾イオンをつよく錯化しているほど、他イオンによる P-O-P の切断がおこりやすい、と考えられる。目下のところこの理由について十分判断できるよりどころとなる資料が欠けているが、ひとつの考え方を示してみると、つぎのようになる。Na のときは、P-O-P がほとんど錯化作用をせず、原形のままであって、鎖中の O 原子のなかの電子雲の分布は均質的で、均衡をたもっていると思われる。しかし Ca がはいったときは、鎖中の O のなかでとくに Ca をつよく修飾する O の電子雲が、Ca の方向にひきよせられる。そのため電子雲の密度のうすくなった部分ができ、そこでは P をとらえている結合力がよわくなるから、Si などによる切断がたやすくなる、という説明が、いちおう可能である。むろんこの点の詳細については今後の究明を必要とする。

e) Si が、P-O-P になんらかの形で付着した Ca なり Na なりを押しのけて、かわりに自分が P-O-P 中に「錯化」される、と説明するのは妥当ではない。なぜならもしそれが正しいとすると、P-O-P によわくむすびついている Na のほうが、つよく錯化している Ca よりも押しのけられやすいことになるから、Na ガラスにはいる Si 量のほうが、逆に多くなってもよいはずだからである。

f) P-O-P が Si で切られたら、その場所に Si がな
んらかの形でむすびつくはずであるから、P-O-Si 結合
の生成を考慮することができる。このばあい Si はガラ
スホーマーになるわけで、高橋⁹⁾ が密度の観点より Si
はガラスホーマーとなることを示している点と、このこ
とは矛盾しない。ただし P-O-Si 結合の安定性は大き
くないと考える(次項 III-3)。

g) 鎖状磷酸塩 ガラスの P-O-P 結合角は約 115°
130°^{33), 34)} で、一方石英ガラスの Si-O-Si 結合角は約
145°³⁵⁾ である。したがって P-O-P より Si-O-Si のほ
うが屈曲のていどがつよく、鎖の形状がいわばより立
体的である、といえる。この点から考えて、鎖状構造の
P-O-P よりも P-O-Si 結合部分のほうが、立体化度と
もいべき因子が大きくなければならない。

h) P-O-P を Si が切ることによって、つぎの2つ
の効果が生じると考えられる。④ P-O-P 鎖状体が切断
され、みじかいイオンとなることによって、充てん化が
おこる。⑤ P-O-P に Si がつながるときの上記 g) の
立体化のため、構造中の空隙増大化がおこる。すなわち
充てん性がひくくなることがみられる。要するに ④, ⑤
の効果はたがいに逆方向の性質をもっている。

i) 密度 ① は組成によって増減いずれにもなるが、
これは h) の ④ 効果と ⑤ 効果とが張りあうためと考
えられる。① の傾向をみると、Na ガラスでは ④ が比
較的有力のようである。

j) ⑤, ④ によれば、SiO₂ 増大により、Na ガラスで
は水溶性が低下し、Ca ガラスでは逆に上昇する。もっ
ともこれは、水溶性が (Na₂O-P₂O₅-SiO₂) < (CaO-P₂O₅-
SiO₂) になる、という意味ではない。高橋⁹⁾ の結果をみ
ても、Na₂O-P₂O₅ ガラスの易水溶性は、SiO₂ によりわ
ずか低下する、といったていどにすぎない。すなわち
P-O-Si 部分をふくむガラスは、水にたいする若干の溶
解性をやはり有することになる。また CaO-P₂O₅ ガラ
スは水に難溶性である。そこで水溶性の順は、(Na₂O-
P₂O₅) > (Na₂O-P₂O₅-SiO₂) > (CaO-P₂O₅-SiO₂) > (CaO-
P₂O₅) となる。なおこのばあい水溶性とは、修飾イ
オンだけが溶けるのではなく、ぜんたいすなわちガラ
スホーマーまでが溶けることの意味とする。

k) ⑤ の現象は、h) の ④ 効果すなわち充てん化に
よって、化学的耐久性がわずかますことであると解釈さ
れる。ところが ⑫, ⑭ のほうでは、h) の ⑤ 効果が優
勢になる、つまり空隙が多くなって溶剤の侵入がよりよ
ういになる、と説明できそうに思われる。以上をさらに
具体的に述べると、つぎのようになる。Na ガラスのよ
うな、鎖の切断数が小さい領域のものでは、充てん化が
急速におこり、また Si が少量なので、それによる立体
化がもたらすところの空隙増大化が少ない。それで充て
ん化のほうが優勢になり水溶性は低下する、と解釈され

る。ところが Ca ガラスでの切断数は大で、多く切って
行くほど充てん化はかんまんになり、Na のときほど大
きな充てん化を示さない。また Si が多いから、それ
による空隙増大化がいちじるしく、けっきょく化学的耐久
性は小になるものと考えられる。

l) Ca ガラスの膨脹係数 ⑨ の低下を、構造強化と
みることは困難である。むしろ ⑥~⑮ の各種傾向は、
「構造弱化」と説明したほうが合理的である。そこで ⑨
を h) の ⑤ 効果で解釈するほうがよいと思われる。す
なわち加熱時に空間の余裕があるため膨脹を少なく押え
られるものと考えたらよいであろう。また SiO₄ 部分の
膨脹係数が PO₄ 部分のそれよりも小さい、という因子³⁶⁾
も、Na ガラス、Ca ガラスぜんたいをつうじて、有力
な原因になると考えられる。

m) ⑦ の現象は、P-O-P が切られて鎖状構造が若
干アトランダム化し、そのため結晶化をおこすところの
再配列がより困難になる、と考えれば説明できる。

n) ⑥ は、切断によって生じるところの、前記「構
造弱化」のうらづけにもなる。

o) P-O-P の加水分解 ⑪ の結果として、PO₃²⁻ ⑬ の
生成も可能となる。水溶性 P₂O₅ ⑮ の増加や吸湿性 ⑮
の増加も、オルト磷酸イオンの生成傾向を意味する。

p) ⑫ のクエン酸アンモン溶解率については、ク
エン酸分が SiO_x 分と可溶性錯体をつくる^{37)~40)} ことで、
SiO₂ のないものより SiO₂ のあるものが、より溶けや
すくなる^{38)~40)} という効果も、さらにあるであろう。

q) CaO/P₂O₅ が小さいほど、錯体化していない、も
との形の P が多いことになる。この部分を Si が切り
にくいので縮合度低下が小さい、として ⑩ を説明し
う。逆にいえば、P-O-P の鎖長がみじかいほど Si が
「錯化」されやすい、といえる。これは鎖長のみじかい
縮合磷酸塩(ピロ塩)ほど Mg イオンをつよく錯化す
ること⁴¹⁾ と似ている。Ca と Mg とを比較すると、Mg
はガラスホーマー化性からいって Si にちかい。そこで
Mg 錯体と「Si 錯体」とのあいだには多少構造上の類
似があるのではないかと推測される。錯化にさいし
て Ca は P-O-P を切らないが、Mg, Si の「錯化」の
ときは、P-O-P を切ってそのなかにはいり、いわばガ
ラスホーマー化しうと考えるとよい。

以上で表-4 の全結果に、いちおうの解釈をあたえた
ことになる。要は P-O-P によるイオン錯化の考えを
とりいれ、さらに P-O-P 切断、P-O-Si 生成、P-O-P と
P-O-Si との充てん性ないし空隙をもつていどの差、な
どの観点によって、矛盾なく説明できたと考える。

III-3 Si-O 部分の酸素が P-O 部分にあたえられる こと

SiO₂ がガラスの P-O 部分にはいることによって、構
造的にどんな交渉が生じるか、の点について、結論をさ

きというと、P-O-P 結合が、 $\text{SiO}_x^{\gamma-}$ の作用をうけて後者のなかの O の付加により鎖の開裂をおこし、一方 $\text{SiO}_x^{\gamma-}$ は大形の Si-O-Si 結合物の方向に縮合、失透する傾向をもつ、と解釈する。すなわち化学式であらわすと、

である。P-O-Si 結合は、この変化の中途の段階で存在すると考えられる。以上の点の根拠となるのが、下記に示す既知実験資料 ①～⑬ である。

① SiO_2 分が多くはいるほど P-O-P 縮合度が低下する⁷⁾。

② 一般に P-O-P ガラス中に SiO_2 分は少量しかはいらない^{6)~8)}。

③ SiO_2 は $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 熔融物にきわめて熔けにくい。また $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ガラスは特殊の処理法でないとつくりにくい⁹⁾。

④ $\text{NaPO}_3\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ ガラスは $\text{NaPO}_3\text{-SiO}_2$ ガラスよりも、P-O-P 平均鎖長が小である⁸⁾。

⑤ SiO_2 を過剰に加えた $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系は結晶化し、「縮合磷酸塩+ SiO_2 」になる⁸⁾。

⑥ 珪磷酸塩ガラスは、冷却時の乳白化傾向が大である¹²⁾。

⑦ $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ガラスにおいて、 SiO_2 分をもっとも多く含有する組成を標準に考えると、 Na_2O の導入によりそれよりも酸素を多くした領域では、ガラス化しにくい⁶⁾。

⑧ $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ガラスの水溶液中の SiO_2 分は、不安定で徐々にゲルが析出する⁸⁾。

⑨ $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ガラスを加圧水熱処理すると、 PO_4^{3-} と SiO_2 ゲルとを生じる⁷⁾。

⑩ SiO_2 分が多くはいるほど、 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ガラスの P-O-P の加水分解が促進される⁷⁾。

⑪ メタ磷酸石灰に SiO_2 を多くいれるほど、クエン酸アンモン溶解率大、 PO_4^{3-} 生成量大、吸湿性大となる^{9)~12)}。

⑫ $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系状態図では、 SiO_2 軸のちかくに融点の谷間がある²⁴⁾。また $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系は不混合性である⁶⁾。

⑬ 縮合磷酸液の珪酸塩ガラスへの侵蝕作用⁴³⁾は、 SiO_2 (%) のひくいガラスほど大きい^{44), 45)}。

つぎに、さきの結論をみちびきだすために、上記 ①～⑬ の注解を述べる。

a) O 移動の化学式の反応のすすみ方は、環境によってことなる。 SiO_2 の失透をおこすまで十分に進行することもあり、一方、たとえば O の比較的小ない粘性大のガラスでは、中途の、P-O-Si ができるところでとまるものもあろう。ただし P-O-Si 結合は不安定状態の

のものであって、適当な刺戟をうければ、変化はさらに進行して SiO_2 の失透または析出をおこすようになる(⑨)。

b) もしも上記の原理が存在しないなら、P-O-P にとりどころ SiO_2 のはいったガラスだけでなく、Si-O-Si にとりどころ P のはいった高珪酸型珪磷酸塩ガラスも、できてよいはずである(②, ③)。

c) SiO_2 を多量にいれると、 $\text{SiO}_x^{\gamma-}$ どうしが縮合、失透をおこし、透明ガラスはえられない。ところが少量の $\text{SiO}_x^{\gamma-}$ が分散している状態では、融液の粘性が大きければ、それらが多量の P-O-P の鎖をくぐりぬけて相互に接触するということが、きわめて困なんになるであろうから、失透をふせぐことが可能になると考えられる。このばあいには、珪酸含有ガラスがよいにえられる(②, ③)。

d) SiO_2 分が多くはいることは、けっきょくは O が多く導入されることである。その O が P-O-P に加えられると、縮合度低下現象がおきる(①, ④, ⑩, ⑪)。

e) Na_2O すなわち O を多量にいれすぎると、粘性が小になって、 $\text{SiO}_x^{\gamma-}$ の縮合もおこるにちがいないから、ガラス化しなくなると考えられる(⑦)。

f) 大橋ら⁸⁾は $\text{NaPO}_3\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ 系において、 SiO_2 が独立にガラス中にあるとし、また SiO_2 と当量の Na_2O が $(\text{NaPO}_3)_n$ と結合して短鎖の P-O-P 塩をつくる、と仮定して計算した鎖長よりも、実測鎖長はずっと小さいことをみとめている⁴⁶⁾。これは、じっさいに SiO_2 分が P-O-P を切って、O により P-O-P の開裂が行なわれる証拠のひとつになる。

g) O の移動によって究極には SiO_2 析出がおこる(⑤, ⑥, ⑧, ⑨)。また O がさらに十分な量だけあれば PO_4^{3-} も多くできる(⑪)。

h) ⑫の $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系 (PO_4 塩- SiO_2 系) 状態図での現象は、 SiO_2 に P_2O_5 分を少しいれると、ちぎれた PO_4 が Si-O-Si 格子間にはいつて、潤滑剤となりぜんたいの流動性がよくなることを、示すものであろう。しかしそれが高 P_2O_5 (%) のところまでつづかないのは、 PO_4 が O を Si-O-Si にあたえないため、Si-O-Si が切断されぬからである。また $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系の不混合性も、P と Si とが O にたいし同等のつよさの結合をしないことに原因がある。

i) ⑬の侵蝕性の大小は、ソーダ石灰ガラス>珪酸ガラス>石英ガラス、の順になる。これはガラス中の SiO_x の O が多くあると、O が抜きとられて P-O-P 結合のほうへ行きやすいことを意味する。石英ガラスではとられるべき O がほとんどないので、耐蝕性が大という結果になる。したがって、侵蝕後の縮合磷酸液中の P-O-P 鎖長は、一部若干低下しているはずと考える。ガラスへの縮合磷酸の侵蝕は、弗化水素のそれとはまったくべつの機構のものである。

以上検討した低酸素型珪磷酸塩ガラスの構造モデルについては、その基本構造じたいは、一般磷酸塩ガラスとそれほどことなつたものではないと考える。しかしとくに構造的な特徴を示すならば、酸素が Si-O 部分から P-O 部分へとうつろうとする傾向をもつガラスである、と表現できる。その点から、ガラス中への SiO_2 のはいり方がかなり制約されてくる、という現象などが生まれてくるのである。

IV. 高酸素型珪磷酸塩ガラス中での珪酸の作用

この型のガラスは現在のところ熔成苦土燐肥しか見いだされていないので、いきおいそれについて論じることになる。ここでは、既知の主要な構造化学的知見を抽出し、えられた結論が、前節 III の低酸素型ガラス中での SiO_2 分の作用機構の話と、どのようにちがってくるかをあきらかにしたい。各知見の細部については、いままでに発表された点もあるから^{51), 47)}、重複をさけるために省略する。

IV-1 熔成苦土燐肥ガラス中の P-O-P, P-O-Si 構造の不在

まず下記の事実と論議とがあげられる。

① 過剰量の O が P, Si 双方と混在するときは、P-O 間と Si-O 間との親和性の差からみて、まず PO_4 が生成するはずであり^{1), 2), 5)} P-O-Si のような結合がかんたんにできるはずはない。

② P-O-P は、III 節で述べたように O 付加をうけやすいから、とうぜん高酸素型では、 PO_4 イオンの形に切れていなくてはならない。

③ 熔成苦土燐肥では、徐冷によりよいに磷酸塩が失透析出する。もしも P-O-P, P-O-Si のような比較的大形の鎖状体もしくは網状体があれば、それらはかなり失透しにくいものでなければならぬ。

④ 失透結晶の種類には磷酸塩と珪酸塩とがあるが、それらのうち磷酸塩のほうが珪酸塩よりはるかに析出しやすい。ところが P-O-P あるいは Si-O-Si があるとすると、イオンの対称性のうえからは、珪酸イオンのほうが、さきに析出してよいことになる⁴⁸⁾。

⑤ PO_4^{3-} と SiO_x^{y-} とはつねにべつべつに析出する。また P, Si を共有してふくむ結晶の析出は知られていない。これは P と Si とがはなれて存在する点のひとつの証明になる。

⑥ 熔融物は、巨大網状イオンの通念から考えられる粘性よりも、かなりひくい粘度をもつ。清浦ら⁴⁹⁾によると、市販品融液の粘度は $1,350 \sim 1,400^\circ\text{C}$ で $5 \sim 20$ poise である。

⑦ III-2 で述べたように、P-O-Si は P-O-P が切れたところに生じる。P-O-P がはじめから不在であれば、それからできる P-O-Si もとうぜん存在しない。

⑧ P-O-Si が存在するならば、熔成磷酸三石灰にもそれがふくまれるべきであるから、その酸素比からいって、十分ガラス化してよいはずである (II-2)。

以上 ①～⑧ の諸点からみて、高酸素型では P-O-P, P-O-Si 構造は存在しないと考えるべきである。つまり PO_4 の形成が可能なので P-O-P となる必然性がない。したがって SiO_2 分が P-O-P 結合を切ってそれに O をあたえる、という III-3 に示された変化もおこらないと考えられる。

IV-2 熔成苦土燐肥ガラス中の PO_4^{3-} と SiO_x^{y-} の生成

① 析出磷酸イオンはつねに PO_4^{3-} であるが、析出珪酸イオンはぜんたいの組成に左右され、 SiO_3^{2-} であったり SiO_4^{4-} になったりして、まちまちである。すなわち SiO_x^{y-} の生成のほうがより非優先的である。これは全 O 量が少なければ、Si-O 部分だけで構造内の調整が行なわれ、 PO_4 の部分から O をうばうということがないからである。

② 標準組成の熔成苦土燐肥では、融液を徐冷したとき、および燐肥ガラスを再熱したとき、いずれも PO_4^{3-} が SiO_x^{y-} よりさきに結晶化する。

③ 熔成苦土燐肥に P_2O_5 を (磷酸一石灰の形で) 加えて熔融急冷すると、 SiO_2 が失透析出してくる⁵⁰⁾。これは Si-O 部分から O が抜きとられて $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{O} \rightarrow 2\text{PO}_4$ の変化のために使われることを意味する。また珪酸ガラスの清澄剤として、亜砒酸をいれることによって、 SiO_2 の乳濁がおこる⁵¹⁾ のも、 $\text{As}_2\text{O}_3 + 5\text{O} \rightarrow 2\text{AsO}_4$ のため Si-O 部分の O が他へ抜かれるためと説明することができ、うえと類似の現象と考えられる。

以上の知見は、III-3 の Si-O から P-O への O の移動の証拠 ①～⑬ に、追加してもよいものである。

O が多量のため分散状態の PO_4 が存在でき、しかもさらに単独の SiO_4^{4-} をつくれるほどには O がないので、Si-O は 2 コ以上の Si のつながりをもつ SiO_x^{y-} の形のイオンとなる。また PO_4 と SiO_4 とが固溶した $[(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4]$ イオンは、特殊なばあい、たとえば焼成反応を念いりに反復するとか、高圧オートクレーブ処理などによれば、できることもありうる。阿武隈石⁵²⁾ ($\text{Ca}, \text{Y})_3[(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4]_3(\text{OH}, \text{F})$ などにおける $[(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4]$ イオンは、後者のような効果で生じたものにちがいない。しかし乾式熔融などのかんたんな操作では、このばあい形成がほとんどおこらぬものと考えられる。

IV-3 熔成苦土燐肥ガラス中の (Ca- PO_4) 部分と (Mg-SiO_x) 部分

① 析出生成物はふつつ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (またはアパタイト) と Mg_nSiO_x とにかぎる。

② Ca_nSiO_x や $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ の結晶が生成することはない。

③ Mg^{2+} は Ca^{2+} より小形のため、融液中でより易動性であり、また Ca との共存があるばあい、イオンのサイズがちがうという点で充てん効果もあるから、 Mg-PO_4 系、 Ca-Mg-PO_4 系のものが、失透結晶としてよいにえられてもよさそうであるが、事實はえられない。

④ (Ca-PO_4) 塩が、

の形式の置換分解をすることは、熱力学的に否定される。たとえば生成熱は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{MgSiO}_3$ である。

⑤ 融解過程での置換分解の反応はじっさいにもおこらない。これは X 線回折、示差熱分析により証明されている。

⑥ 燐肥ガラスの X 線回折図中のハローの頂点の位置が、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 結晶の最強回折線に対応すると考えられる^{2), 4), 5)}。一般の巨大網状構造ガラスの X 線図にあらわれるハローの頂点と、ガラスの構成要素に想定できる化合物の最強線との関係については、構造的な議論があまりすすんでいない状況なので、具体的考察はかなり因なである。しかしここで考えるようなガラスには、石英ガラスの X 線図とクリストバライトのそれとの関係⁵³⁾ に似たことがなりたちうるのではないか、と思われる。

⑦ PO_4^{3-} どうしは負電荷がたかいので相互反ばつがあるが、過剰の Ca^{2+} がちかくにあるから、 PO_4^{3-} が Ca^{2+} をひきつけて、電気的中性の $(\text{Ca}^{2+}\text{-PO}_4^{3-})$ イオン集団の存在を可能にする、と考えられる。これは、 Ca^{2+} が多いことのために、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の組成をもつことができる。

⑧ IV-1 の③、IV-2 の②で示したように $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ はきわめて失透析出しやすいが、そのためには、失透しやすいような Ca-PO_4 系の構造集団が、はじめからガラス融液中に存在していなければならないと考える。

以上 ①～⑧ をまとめると、熔成苦土燐肥ガラスが (Ca-PO_4) 部分と (Mg-SiO_x) 部分とからなる、と考えてよいことがわかる。前者の、 Ca/P 比すなわち酸素比のたかい (Ca-PO_4) 部分だけでは、むろんガラスにならない。ガラス化の役割を行なうのは、後者の (Mg-SiO_x) 部分である。

したがって低酸素型ガラスとちがひ、 Si が一定量以上はガラス中にはいれないという事情はまったく存在しない。むしろ Si が少ないと、ガラス化に必要な要素が欠乏するため、熔成燐酸三石灰のような状態になって、ぜんたいのガラス化を困なんにする。

(Mg-SiO_x) 部分がぜんたいをガラス化させる事情としては、 Mg が少なくとも一部は 4 配位になって SiO_x^{2-} どうしをつなぐガラスホーマーの役目をなすであろうし、また Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SiO_x^{2-} 、 PO_4^{3-} といったことな

る大きさのイオン間の充てん効果もあるにちがひない。一般ガラスよりも高酸素型である「invert glass」⁵⁴⁾ は、多種類の共存陽イオンの充てん効果でガラス化すると思われるが、その証拠として $\text{K}_2\text{O-CaO-SrO-SiO}_2$ 系ガラスの多くは密度 (d) が 3 よりも大きく⁵⁴⁾、かなり充てんした構造であることが知られる。熔成苦土燐肥も $d = 3.0 \sim 3.3^{55), 56)}$ であり、重金属がほとんどなくてもそういう重いガラスであるのは、イオンの充てん効果をあらわすものとする。

なお Dietzel ら¹⁵⁾ は $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系において、低 P_2O_5 ・高 SiO_2 と高 P_2O_5 ・低 SiO_2 とのときにガラス化する、としている。Pb ガラスは特殊例であるから、十分な比較はできないが、傾向そのものは著者の結論と同様である。Pb ガラスでは Pb のガラスホーマー化によって高酸素型のガラスがえられるから、その意味で熔成苦土燐肥ガラスに似た点があるように思われる。

IV-4 2 つの部分の配列規則度と充てん度

前項で示したように、 (Ca-PO_4) 部分はそれだけでは結晶化をおこし、一方 (Mg-SiO_x) 部分は (Ca-PO_4) 部分をガラス化する役目をし、またそれ自身が燐酸塩の部分よりも結晶化しにくく、すなわちよりガラス化しやすい部分である。そこで結晶—ガラス間の構造の変化を連続的なものと見たうで、「結晶度」と同様の概念のものとして、ガラスのばあいに「配列規則度」の語を用いることにすると、 (Ca-PO_4) 部分は結晶にちかく、 (Mg-SiO_x) 部分はガラスのほうにちかくので、構造中の配列規則度は PO_4 部分のほうがより大である、といえる。

つぎにこれら 2 つの部分においては、イオンのつまり方のていどをことにする、と考えられる。それを「充てん度」という因子でよぶことにすると、密度、屈折率が、そのもっとも簡便な尺度となる。そこで構成要素である $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 MgSiO_3 の密度と屈折率とのデータをみると、表-5 のようである。常温時の充てん度は、表から $\text{MgSiO}_3 > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ である。さらに高温においては PO_4 の膨脹係数が SiO_4 のそれより大であること⁵⁶⁾ が加わり、またもともと Ca^{2+} が Mg^{2+} よりイオンの容積が大でもあるから、けっきょく高温では、充てん度はいっそう $\text{MgSiO}_3 > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ になるはずである。

Table 5. Constituent compounds of fused calcium magnesium silico-phosphate glass.

Compound	Density	Refractive index		Literature cited
		n_a	n_r	
$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	—	1.588	1.591	57)
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	3.12	1.620	1.622	57), 58)
$\alpha\text{-MgSiO}_3^a$	3.19	1.651	1.660	59)
$\beta\text{-MgSiO}_3^a$	3.175	1.650	1.658	59)

a Used as a model of Mg-SiO_x part.

以上のことから本ガラスは、配列規則度大で充てん度小の (Ca-PO_4) 部分に相当する中身を、配列規則度小で充てん度大の (Mg-SiO_x) 部分に相当するバインダーで溶解させた形式のものとみなされる。じっさいの製品

では Al, Fe, F 等の多種の不純分がふくまれるが、これらは、原料の加熱過程において一般に融剤的作用をもつ成分であるから、(Mg-SiO₂) 部分のほうにはいると考えられる。

ガラスを形成する部分が Si-O 系なので、成分上珪酸塩ガラスではあっても、本質上は珪酸塩ガラスにぞくする。これは低酸素型のものが本来の珪酸塩ガラスであるのと対照的である。またかような分相的構造が存在するという意味では、Na₂O-B₂O₃ 部を中身とし Si-O 部をバインダーと考えるとところの、分相性珪酸ソーダガラスに似てもある。ところが本ガラスと珪酸ガラスとのあいだには、つぎのような差異があると考えられる。すなわち珪酸ガラスでは Si より B のほうが O との結合力がつよいにもかかわらず、BO_x 塩の析出は一般におこらない。これは B-O 部分に、縮合性がきわめて大きいという性格があるので、B-O の巨大ネットワークができやすいと解釈される。そのうえ酸素量がネットワークにたいして少量なので、けっきょく小形の析出性大のイオンができないから、ぜんたいのガラス化しやすさもかなり大となり、ガラス製品としての製造を可能にする、と考えられる。これにたいし熔成苦土燐肥ガラスでは、PO₄ イオン、SiO_x イオンのような小形イオンしか存在できぬ、という事情のために、きわめて析出性の大きい状態がなりたつ結果として、高炉スラグなどと同様に、より結晶にちかい構造⁶⁰⁾をもつガラスとなっている。

V. 要 約

燐酸と珪酸とが共存する型の各種ガラスについて、従来の多くの既知実験事実を整理して、それに、構造化学的見地よりする合理的な解釈と構造の考察とをあたえた。その結果つぎのような知見がえられた。

1) 珪酸塩ガラスは、ガラス中の酸素量の高低によって、低酸素型と高酸素型とにわけられる。その中間にはガラス化しにくい領域が存在する。

2) 低酸素型ガラスの代表例は珪酸ソーダガラス、メタ燐酸石灰ガラス等であり、高酸素型ガラスの代表例は熔成苦土燐肥である。

3) これらのガラスにおいて、SiO₂ 分が、試料ぜんたいのガラス化にどんな作用をはたすか、といった面から検討すると、両者の構造のちがいがあきらかとなる。

4) 低酸素型ガラスでは、SiO₂ が皆無かまたは比較少量であるときにのみガラス化する。一方高酸素型ガラスでは、珪酸塩を加えることによって SiO₂ 分を多量にいれないと、ぜんたいがガラス化しない。

5) 低酸素型ガラスでは、SiO₂ 含量の増大にともなう各種物性の変動がみられるが、そのおのおの理由を、イオン錯化の概念をとりいれ、さらに P-O-P 結合

の切断、P-O-Si 構造の生成、などを考えることにより合理的に説明できる。

6) 低酸素型ガラスでは、酸素が Si-O 部分から P-O 部分へあたえられる傾向があるため、P-O-P 結合は切断されやすく、Si-O イオンは縮合失透しやすい。これがガラス中に SiO₂ 分のはいりにくい理由である。さらにこの原理から各種の実験事実を解釈できる。

7) 高酸素型ガラスでは、P-O-P および P-O-Si 構造が存在せず、PO₄ 4 面体が分散状態で存在する。このガラスは、配列規則度のたかい P-O 部分とひくい Si-O 部分とからなり、前者が後者に溶けこんだ形式の構造をもつと考えられる。

8) 構造の本質上、低酸素型ガラスは本来の珪酸塩ガラスにぞくし、高酸素型ガラスは珪酸塩ガラスにぞくする。後者のほうが構造的にはより結晶にちかい。

本研究の要旨は昭和 38 年 3 月 31 日、日本化学会第 16 年会で発表した。

また東京大学生産技術研究所今岡 稔助教授の主催するガラス研究会のかたがたから、有益な討論と助言をいただいたことを感謝する。

引用文献

- 1) 金沢孝文, 工化, **62**, 67 (1959)
- 2) 金沢孝文, 工化, **62**, 182 (1959)
- 3) 金沢孝文, 工化, **63**, 477 (1960)
- 4) 金沢孝文, 工化, **63**, 930 (1960)
- 5) 金沢孝文, “溶成苦土リン肥に関する研究”, 熔成燐肥協会 (1961)
- 6) 高橋健太郎, “ガラスの熱膨張に関する研究”, p. 109 (1961); K. Takahashi, *Technical Papers of the 6th Intern. Congr. on Glass* “Advances in Glass Technology”, p. 366 (1962)
- 7) D.J. du Plessis, *Angew. Chem.*, **71**, 697 (1959)
- 8) 大橋 茂, 大島文男, 日化第 15 年会講演要旨集, p. 54 (1962)
- 9) R.L. Copson, G.R. Pole, W.H. Baskerville, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 26 (1942)
- 10) G.L. Frear, E.F. Deese, J.W. Lefforge, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 835 (1944)
- 11) W.H. MacIntire, L.J. Hardin, F.D. Oldham, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 224 (1937)
- 12) *TVA Chem. Eng. Rep.* No. 6 “Development of Processes for Production of Calcium Metaphosphate Fertilizer” (1953)
- 13) 毛利良雄, 野田 晃, 大阪工業技術試験所季報, **4**, 181 (1953)
- 14) A.G. Pincus, U.S.P., 2,359,789, 2,434,674 (1944)
- 15) H.H. Paetsch, A. Dietzel, *Glastech. Ber.*, **29**, 345 (1956)
- 16) G.G. Nozadze, *Soobshcheniya Akad. Nauk Gruzin. S.S.R.*, **20**, 541 (1958); *Chem. Abst.*, **52**, 20834 (1958)
- 17) 安藤淳平, 松野清一, 秋山 晃, 工化, **64**, 2109 (1961)
- 18) H. Schneiderhöhn, *Stahl u. Eisen*, **49**, 345 (1929); *Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf*, **10**, 213 (1928)
- 19) 松島喜市郎, “トーマス製鋼法”, 千倉書房 (1943)
- 20) 金沢孝文, 八谷 亨, 工化, **65**, 872 (1962)
- 21) T.P. Hignett, T.N. Hubbuch, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1208 (1946)

- 22) K.L. Elmore, E.O. Huffman, W.W. Wolf, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 40 (1942)
- 23) TVA Chem. Eng. Rep. No. 7 "Development of Processes for Production of Fused Tricalcium Phosphate" (1953)
- 24) T.-Y. Tien, F.A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 422 (1962)
- 25) E.T. Turkdogan, W.R. Maddocks, *J. Iron Steel Inst.*, **172**, 1 (1952)
- 26) R.L. Barrett, W.J. McCaughey, *Am. Mineralogist*, **27**, 680 (1942)
- 27) 会田軍太夫, 窯協, **60**, 341 (1952)
- 28) 窯業協会, "窯業工学 ハンドブック", 技報堂, p. 880 (1952)
- 29) 文献 12) の p. 32
- 30) J.R. Van Wazer, "Phosphorus and Its Compounds, Vol. I: Chemistry", Interscience Publ. Inc., p. 466 (1958)
- 31) 文献 30) の p. 461
- 32) E. Thilo, *Naturwissenschaften*, **46**, 367 (1959)
- 33) 横田良助, "物性物理学講座 11, 最近の物性論における特に興味ある物質 下", 共立出版, p. 87 (1959)
- 34) 文献 30) の p. 672
- 35) J.D. Mackenzie, J.L. White, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 170 (1960)
- 36) 高橋健太郎, "ガラスの熱膨張に関する研究", p. 101 (1961)
- 37) 金沢孝文, 酒井清次, 日化第 15 年会講演要旨集, p. 372 (1962)
- 38) 金沢孝文, 昭和 37 年度化学関係学会連合秋季研究発表大会講演要旨集, p. 83 (1962)
- 39) 金沢孝文, 酒井清次, 日化第 16 年会講演要旨集, p. 131 (1963)
- 40) 金沢孝文, 石膏石灰研究会第 27 回学術講演会 講演要旨集, p. 3 (1963)
- 41) 植田四郎, 工業用水, No. **37**, 32 (1961)
- 42) 田村嘉行, 窯協, **65**, C127 (1957)
- 43) 木羽敏泰, 化学と工業, **11**, 730 (1958)
- 44) 小林悦郎, 工化, **66**, 581 (1963)
- 45) 向 正夫, 佐治 孝, 鷲塚孝俊, 日化第 16 年会講演要旨集, p. 114 (1963)
- 46) 大橋 茂, 私信 (1963-4 月)
- 47) 安藤淳平, "熔成リン肥, 焼成リン肥の工業化学的研究", 熔成磷肥協会 (1958)
- 48) J.M. Stevels, *Glass Ind.* **35**, 69, 100, 102 (1954)
- 49) 清浦雷作, 佐多敏之, 工化, **56**, 748 (1953)
- 50) 金沢孝文, 工化, **61**, 1213 (1958)
- 51) 田村嘉行, 窯協, **63**, 591 (1955)
- 52) 桐山良一, "構造無機化学 III", 共立出版, p. 16 (1954)
- 53) 赤松秀雄, 高橋 浩, "実験化学講座 4, 固体物理化学", 丸善, p. 228 (1956)
- 54) H.J.L. Trap, J.M. Stevels, *Glastech. Ber. Sonderband: V. Intern. Glaskongress*, **32 K**, VI/31 (1959)
- 55) 春日井新一郎, 中村輝雄, 中川正男, 土壤肥料, **19**, 178 (1949)
- 56) T.-H. Huang, Y.-C. Yang, *Taiwan Fertilizer Co., Ltd. Res. Bull.*, **1** (1951)
- 57) TVA Chem. Eng. Rep. No. 8 "Phosphorus—Properties of the Element and Some of Its Compounds", p. 55 (1950)
- 58) V. Sauchelli, "Chemistry and Technology of Fertilizers", Reinhold Publ. Co., p. 542 (1960)
- 59) 窯業協会, "窯業工学 ハンドブック", 技報堂, p. 176, p. 178 (1952)
- 60) S. Solacolu, *Zement-Kalk-Gips*, **11**, 125 (1958)

(7/12/63 受付)

メタ珪酸塩ガラスのイオン構造*

田 中 雅 美

(大阪府立大学工学部)

Ionic Structure of Metasilicate Glasses

By

Masami TANAKA

(Dept. of Applied Chem., University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka)

This is the second paper in a series of articles concerning "Thermodynamic Approach to the Structure of Silicate Glasses". By applying the method presented in the first paper of the series [This Journal, **68**, 204-210 (1960)], calculations of free-energy changes and equilibrium constants have been made for reactions of forming metasilicate building units of sodium, calcium and magnesium from the combination of other types of silicate building units including SiO_2 at temperatures of 298°-1,500°K.

The values of equilibrium constant, K , for the above types of reactions of forming sodium metasilicate building unit were decreased with the increase of temperature and were also decreased, at a given temperature, with the decrease in difference of the silicon-oxygen ratio, N_{Si} , between each reactant and the resultant; for example, the values of $\log_{10} K$ for the reaction, $n[(4\text{Na}^+)(\text{SiO}_4^{4-})] (N_{\text{Si}}=0.250) + n[\text{SiO}_2] (N_{\text{Si}}=0.500) \rightleftharpoons 2[(2n\text{Na}^+)(\text{Si}_n\text{O}_{3n-2n-})] (N_{\text{Si}}=0.333)$, at 298° and 1,100°K were respectively 3.37 and 0.74, the values

* この報文を "珪酸塩ガラスの構造に関する熱力学的研究 (第2報)" とする。