- 8) B.E. Warren, *Phys. Rev.* **59**, 693 (1941).
J. Biscoe, B.E. Warren, *J. Appl. Phys.* **13**, 364 (1942).
- 9) R.E. Franklin, *Acta Cryst.* **4**, 253 (1951).
- 10) H. Akamatsu et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 574 (1956).
- 11) A.J.C. Wilson, *Acta Cryst.* **2**, 245 (1949).
- 12) A.L. Patterson, *Phys. Rev.* **56**, 978 (1939).
- 13) A.R. Stokes, A.J.C. Wilson, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **38**, 313 (1942).
- 14) R.S. Pease, *Acta Cryst.* **5**, 356 (1952).
- 15) G.H. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 1625 (1924).
- 16) D.R. Dasgupta, B.K. Banerjee, *J. Chem. Phys.* **23**, 2190 (1955).
- 17) R. Nasini, I. Ageno, *Gazz. Chim. Ital.* **41**, 131 (1911).
- 18) W.H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **7**, 305 (1954).
- 19) F.E. Wickman, *Arkiv. Kemi. Min. Geol.* **19B**, 1 (1945).
- 20) T.D. Parsons, *J. Chem. Phys.* **34**, 2192 (1961).
- 21) W.H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **5**, 68 (1952).
- 22) P.C.H. Mitchell, R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc.* (1960) 1918.
C. Pecile, *Inorg. Chem.* **5**, 210 (1960).
- 23) A. Turro, C. Pecile, *Nature* **191**, 66 (1961).
R.A. Otto, L.F. Audrieth, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5894 (1958).
R.A. Otto, G. Tesi, F.G. Sherif, L.F. Audrieth, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 528 (1960).
- 24) N.B. Colthup, *J. Opt. Soc. Am.* **40**, 397 (1950).
- 25) R.I. Wagner, J.L. Bradford, *Inorg. Chem.* **1**, 99 (1962).
M.F. Lappert, *Proc. Chem. Soc.* (1959) 19.
- 26) D.W. Aubery, M.F. Lappert, H. Pyszora, *J. Chem. Soc.* (1960) 5239, (1961) 1931.
- 27) A.H. Silver, P.J. Bray, *J. Chem. Phys.* **32**, 288 (1960).
- 28) I.F. Trotter, H.W. Thompson, *J. Chem. Soc.* (1946) 481.
J. Cymerman, J.B. Willis, *J. Chem. Soc.*, (1951) 1332.
- 29) M.F. Lappert, *Chem. Rev.* **56**, 959 (1956), *ibid.*, *J. Chem. Soc.*, (1953) 667.
W. Gerrard, M.F. Lappert, *Chem. Rev.* **58**, 1081 (1958), *ibid.*, *J. Chem. Soc.*, (1951) 1020, *ibid.*, *Chem. Ind.*, (1952) 53.
W. Gerrard, M.F. Lappert, J.W. Wallis, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2178.
A. Dornow, H.H. Gehrt, *Z. anorg. Chem.* **294**, 81 (1958).
D.W. Aubery, M.F. Lappert, *Proc. Chem. Soc.* (1960) 148.
- 30) H.A. Skinner, N.B. Smith, *J. Chem. Soc.*, (1953) 4025.
E.R. van Artsdalen, A.S. Dworkin, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3401 (1952).
- 31) 学振第117委員会, 炭素 **36**, 25 (1963).
- 32) 江木, 資源試報告, 第57号, (1962).
本田, 豊田, 小林, 菅原, 寺西, 炭素 **40**, 8 (1967).
- 33) C. Coulson, R.T. Taylor, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 815 (1952).
- 34) R.H. Wentorf, Jr., *J. Chem. Phys.* **26**, 956 (1957); *U.S.P.* 2,917,617 (Aug. 2, 1960).
- 35) H.J. Milledge, *Nature* **184**, 715 (1959).
- 36) I.L. Zagyansky, G.V. Samsonov, *J. Appl. Chem. U.S.S.R.* **25**, 629 (1952).
- 37) J. Thomas, Jr., N.E. Weston J.E. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4619 (1963).

(9/7/1968 受付)

アルカリ土類燐酸塩ガラスの溶解性および二、三の物性

金沢孝文・池田正義・川副博司

(東京都立大学工学部工業化学教室)

Solubilities and Some Physical Properties of Alkaline Earth Phosphate Glasses

By

Takafumi KANAZAWA, Masayoshi IKEDA and Hiroshi KAWAZOE

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology,
Tokyo Metropolitan University; Setagaya-ku, Tokyo)

Solubilities and physical properties of phosphate glasses in the systems, alkaline earth oxides—phosphorous pentoxide, were measured. Glass systems concerned in the present study are $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$, $\text{SrO-P}_2\text{O}_5$, $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$, $\text{CaO-MgO-P}_2\text{O}_5$ and $\text{CaO-MgO-SrO-BaO-P}_2\text{O}_5$. The composition of the glass specimens covered from 0.7 to 1.7 in mole ratio $\text{RO/P}_2\text{O}_5$. The subjects tested in this paper are solubility of P_2O_5 component in various solvents, chain-length distribution of phosphate ions, mineral composition of the devitrified specimens obtained by heat-treatment, density and refractive index. As the solvents for the

solubility test, N/2 hydrochloric acid, 2% citric acid, 10% neutral sodium citrate, 10% sodium hydroxide and 10% ammonium hydroxide etc. were used.

The solubility of P_2O_5 in the acid solvents increased with the increase of mole ratio RO/P_2O_5 , whereas the reverse change was observed in the case of the basic solvents. It was recognized that the solubility by using the neutral solvents gave a maximum value at a composition of $RO/P_2O_5=1$. For the sodium hydroxide solvent, $MgO-P_2O_5$ glass resulted in a considerably high solubility comparing with the other glasses.

The anomalies of some physical properties and solubility in a system $MgO-P_2O_5$ glass disappeared by adding other alkaline earth oxide to a original system. For instance $CaO-MgO-P_2O_5$ and $CaO-MgO-SrO-BaO-P_2O_5$ glasses had no anomalies concerning density and refractive index curves. When the system contained the mixed alkaline earth oxides, glass formation was observed even in high alkaline earth oxide region. The inclusion of RO in the melt of a sample up to 1.7 in mole ratio RO/P_2O_5 gave the vitrification of the specimen. In these mixed alkaline earth glasses, only two kinds of phosphate ions with short size, i.e. ortho and pyro, were detected by paper chromatographic test and their acid solubilities were higher than those of the other phosphate glasses.

No change in the size-distribution of the phosphate ions was seen in the process of dissolution of the glasses in the various solvents except for the acid solvents in which the hydrolysis of phosphate ions occurred considerably and rapidly. It seems that when these glasses are heat-treated and then devitrified no reaction among the phosphate ions arises and the phosphate ions with the various size in the original glass make the correspondingly crystalline phosphates.

[Received Oct. 15, 1968]

1. 緒 言

磷酸塩ガラスは、その構造と性質の両面からみて、無機ガラスと有機高分子との中間に位置し、非晶質系の構造研究のうえで重要かつ有効な物質とみなされる。この分野の従来の研究では、主としてアルカリ 磷酸塩 ガラス、とりわけメタ塩からウルトラ領域にいたる組成に重点がおかれ、種々の性質の検討が行なわれてきた。それらは密度、屈折率¹⁾をはじめとして、融液の粘性²⁾、熱膨脹率³⁾などからペーパー・クロマトグラフィーによる縮合磷酸イオンの分離⁴⁾にいたるまで、かなり多岐にわたっている。

一方アルカリ土類磷酸塩ガラスについてみると、数件^{5)~10)}の報告が提出されたていどで、アルカリ系にくらべて密度、屈折率その他基礎的物性および化学性のデータは豊富とはいえない。そのうえ、しらべられたガラス組成は、アルカリ系と同様に RO/P_2O_5 (モル比) ≤ 1 (以下 RO を R, P_2O_5 を P と略記する) の領域が多く、 $R/P > 1$ の組成のほうはあまり検討されていない。 $R/P > 1$ の領域はもともとガラス化しにくく、またガラスとしての性質も、たとえば化学的耐久性がわるく一般には実用的価値にとばしい。従来あまり研究の力点がおかれなかったゆえんであろう。しかしガラス構造の本質とくに結晶との構造的関連などを知るうえでは、重視されるべき組成部分と考える。

著者らは磷酸塩ガラス構造究明の資料を提供する意図のもとに、数種のアルカリ土類磷酸塩ガラスにおいて修飾イオンの多い $R/P > 1$ のガラスからウルトラ領域にいたる組成のものを製造し、諸性質を測定した。アルカリ土類としては Ca, Mg を中心に、Sr, Ba および混合

系についても検討した。これらのガラスについて溶剤溶解性、ペーパー・クロマトグラフィー、失透結晶の X 線回折図、密度、屈折率などを測定検討し、若干の知見を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

試料ガラスを、採用した陽イオン (修飾イオン) の種類により、 $CaO-P_2O_5$ (CP), $MgO-P_2O_5$ (MP), $SrO-P_2O_5$ (SrP), $BaO-P_2O_5$ (BP), $CaO-MgO-P_2O_5$ (CMP), $CaO-MgO-SrO-BaO-P_2O_5$ (CMSrBP) の各系に分類する。試料の記号を表-1 に示した。

ガラス調製のアルカリ土類源としては、磷酸一水素カルシウム (乾燥し無水塩にしたもの)、磷酸一水素マグネシウム (三水塩)、炭酸ストロンチウム、磷酸一水素バリウムを用い、磷酸源としては正磷酸液 (82% H_3PO_4) および磷酸二水素アンモニウムとを用いた。磷酸源として前者を用いた場合を湿式、後者を用いたときを乾式とする。

R/P が表-1 に示した値になるように原料を秤取し、十分混合後 $500^\circ\sim 700^\circ C$ で 3~6 時間焼結した。熔融温度をきめるためにこれを粉碎してその一部をとり、石炭灰などの融解点測定法により ASTM 型ゼーゲル・コーンをつくってあらかじめ原料軟化点を測定した。焼結物を高アルミナ質坩堝 (CC 印, SSA-H) に入れ炭化珪素発熱体坩堝型電気炉で、熔融した。熔融温度は、原料軟化点より $100^\circ\sim 150^\circ C$ 上を標準とし時間は 15~40 分間 (多くは 30 分) である。融液をステンレス板上に流出し板状のガラスを得た。高 R/P 比のものをガラス化する

Table 1. Composition of glasses and melting temperature of raw materials

Glass system	Symbol	Raw materials	RO/P ₂ O ₅ (mol. ratio)	P ₂ O ₅ (%) theor.	P ₂ O ₅ (%) obs.	RO (%) obs.	Melting temp. (°C)
CaO-P ₂ O ₅	C 1	d ^{a)}	55/45	67.5	66.8	30.7	955
	C 2	"	50/50	71.7	70.1	28.2	940
	C 3	"	40/60	79.1	73.6	22.8	905
	C 4	w ^{b)}	55/45	68.0	68.1	30.5	
	C 5	"	50/50	71.7	73.6	25.2	940
	C 6	"	40/60	79.4	76.3	21.0	880
	C 7	p ^{c)}	50/50	71.7	66.9	29.2	890
MgO-P ₂ O ₅	M 1	d	60/40	70.1	66.0	32.2	1295
	M 2	"	50/50	77.9	77.9	21.2	1125
	M 3	"	40/60	84.1	79.6	19.4	1120
	M 4	w	60/40	70.1	64.9	31.6	1320
	M 5	"	50/50	77.9	76.3	23.3	1130
	M 6	"	40/60	84.4	79.5	19.3	1115
SrO-P ₂ O ₅	S 1	d	55/45	52.7			1035
	S 2	"	50/50	57.9			940
	S 3	"	40/60	67.3			935
BaO-P ₂ O ₅	B 1	d	55/45	43.0			835
	B 2	"	50/50	48.0			840
	B 3	"	40/60	58.1			875
CaO-MgO-P ₂ O ₅ ^{d)}	CM 1	d	60/40	66.3	63.0		970
	CM 2	"	50/50	73.2	71.7		900
	CM 3	"	40/60	81.5	77.8		855
	CMSB 1	d	70/30	40.7	39.6		1000
CaO-MgO-SrO-BaO-P ₂ O ₅ ^{e)}	CMSB 2	"	60/40	51.7	51.1		890
	CMSB 3	"	50/50	61.7	60.4		745
	CMSB 4	"	40/60	70.8	66.9		830

a) dry method, $\text{RHPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ b) wet method, $\text{RHPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O} + 82\% \text{H}_3\text{PO}_4$ c) precipitation method, 10% $\text{NaPO}_3 + 10\% \text{CaCl}_2$ d) $\text{CaO} : \text{MgO} = 1 : 1$ (mol)e) $\text{CaO} : \text{MgO} : \text{SrO} : \text{BaO} = 1 : 1 : 1 : 1$ (mol)

には、急冷を要するので、一部水冷したものもある。

熔融により予定組成からの変動、とくに燐酸の揮発、水分およびアンモニアの残留、アルミナの混入などが予想されたので、組成分析ののち、以後の実験の供試試料とした。分析法はアルカリ土類：ETA キレート滴定法¹¹⁾、燐酸：バナドモリブデン酸法¹²⁾、アルミナ：オキシシニ比色法¹³⁾である。

なお、R/P=1 の組成ではアルカリ土類イオンを含む水溶液と、メタ燐酸ナトリウム水溶液とからアルカリ土類のメタ燐酸塩を沈殿させ、これを原料として熔融しガラスをつくることができる。この方法を沈殿法とする。沈殿法により CP 系では容易に沈殿が生成したが、MP 系では沈殿が生じにくく¹⁴⁾、したがってそれからガラスをつくることができなかった。得られた沈殿は一般に短鎖燐酸成分を含み、理論組成の R/P=1 には必ずしも一致しない。

2.2 溶解性

ガラスの化学的性質を調べる一法として、肥料の有効成分測定法を適用し、燐酸分の溶解性を測定した。100 メッシュ全通の供試ガラスを 100°C 乾燥ののち 250 ml メスフラスコに 0.5 g あるいは 1 g をとり、溶剤 75 ml あるいは 150 ml をそれぞれ加えて天地回転ふりまぜ溶

解を 1 時間行なった(室温 25°C, 回転数 40 rpm)。溶解後直ちに未溶解分を濾別した後、燐酸を定量¹²⁾した。溶解率は溶解した燐酸量を全燐酸量に対する百分率で表わす。使用した溶剤は下の各種である。

N/2 塩酸；2% 枸橼酸；10% 中性枸橼酸ナトリウム(枸橼酸を少量の水にとかし濃厚苛性ソーダ溶液で pH 7 に調整し、水で希釈する)；10% 塩化ナトリウム；3% 中性 ETA 溶液(ETA 2 Na 塩を少量の水にとかし、濃厚苛性ソーダ溶液で pH 7 に調整し水で希釈する)；10% 苛性ソーダ；10% アンモニア水；水。

2.3 密度・屈折率

密度は、試料ガラスを 180 メッシュ・パスの粉末とし、P₂O₅ デシケーター中に 24 時間以上保持してクロシンを浸液に用いてピクノメーターにより測定した。屈折率は同じく粉末について浸液法により、アッペ屈折計を用いて測定した。

2.4 ペーパー・クロマトグラフィー

ガラス中の燐酸イオンの鎖長 (*n*) に対する R/P 比の影響、溶解後のイオンの鎖長分布の経時変化、溶剤の種類による *n* の変化などを検討する目的で、試料溶解液についてペーパー・クロマトグラフィーを実施した。50 mg の試料を 20 ml の 3% ETA に溶解して約 1/100 モルの溶液をつくり、Bernhart-Chess 法¹⁵⁾ B 液により、18°~20°C で 10~14 時間展開した(濾紙：東洋濾紙 No. 51 A)。溶解困難な場合には試料量を少なくしたものもある。経時変化、溶剤の影響の検討に使用した溶剤は、溶解性の測定に用いたものと同じである。得られたクロマトグラムのスポットを観察し、それぞれのイオンの含有量の度合を判定した。

2.5 失透物の X 線回折

生成結晶とガラス構造との対応をしらべるために、加熱失透物の X 線分析を行なった。100 メッシュ・パスの粉末ガラスと板状ガラスとを 200°C/hr で昇温加熱し、失透がおこったところで加熱をやめ炉冷した。得られた失透物を粉碎して X 線回折 (Cu K_α 線) を行なった。

3. 結果と考察

3.1 ガラス組成・原料軟化点

表-1 に燐酸分の分析値と理論値を、またアルカリ土類の一部について分析値を示した。なお R/P 比はバッチの値である。試料ガラス全般にわたって燐酸の揮発がみとめられるが、R/P < 1 ではそれはより大きな値を示している。この組成ではアルカリ土類塩としてではなく、遊離性燐酸として存在し得る燐酸分があることに起因するのであろう。ガラス中に含まれる成分として R, P 以外に考えられるものは、アルミナ、水、アンモニアなどである。分析の結果 Al₂O₃ 0.7% 程度がみとめられた。これは熔融に用いた坩堝から混入したものである

う。

つぎに水の残留が当然考えられる^{8),9),10)}。表-1の分析値をみると、 $(RO+P_2O_5)$ の値と100%との一致が悪いものが散見される。不一致のかなりの部分は、ガラス成分と考え得る水であろう。水の影響は複雑であることが現在知られるに至ったが^{8),9)}、ガラス成分としての水の役割は、大筋としては塩基成分に類似のもの、すなわち R/P の値を事実上大きくすると考えられる。並河^{8),9)}や成瀬¹⁰⁾が、水を RO とあわせて $(RO+H_2O)/P_2O_5$ のような組成比の扱いを考慮したゆえんであろう。水の役割を考えるときには成瀬¹⁰⁾が指摘するように、含水量一定のガラスを扱うことが適切である。しかしこの水の影響は、本報のとりあつかい範囲に関する限り副次的なものであるので、ここでの論議をいちじるしく複雑なものとしないうちに、詳細は別のときに扱いたいと考える。

表-2に RP 系のガラス化の限界組成値を示した。CM, CMSrB の両混合カチオン系は、それぞれ単独の R を含む場合より高 R/P 比までガラス化することをみとめた。その現象は既に混合アルカリ系については見出されている¹⁶⁾が、アルカリ土類ではまだ報告されていない。このことに関しては 3.3 でも触れる。一般的傾向として R/P 比大のものほど、原料軟化点は高くなった。とくに、MP 系が高い値をもつことが目立つ。

Table 2. Glass formation limits in some alkaline earth phosphate systems

System	Maximum RO content for glass formation (mol%)	Reporter
CaO- P_2O_5	58	Takahashi ⁹⁾ , Elyard ⁶⁾ , Author
MgO- P_2O_5	65	Takahashi ⁹⁾ , Elyard ⁶⁾ , Author
SrO- P_2O_5	56	Elyard ⁶⁾
BaO- P_2O_5	57	Elyard ⁶⁾
CaO-MgO- P_2O_5	> 66	Author
CaO-MgO-SrO- P_2O_5	> 70	Author

3.2 溶解性

2.2 の測定法では試料ガラスの粒度などの各影響が大きいから溶解率の数値自体について普遍的論議するのはむずかしい。しかし大略の傾向を判定、比較することはできる。

各種溶剤 (2.2) にたいする P 溶解率とガラス組成との関係は、図-1~3 のとおりであった。一般に酸性溶剤中では R/P の大きいほうが溶解率は大きく、中性液のばあい R/P=1 に近い極大があり、アルカリ液のときは酸性液とは逆傾向になっていることがわかる。

N/2 塩酸にたいしては、どの系もほとんど耐蝕性をもたず、R の多いものほどよく溶ける。CP はとくに高い溶解率を示した。混合系の高 R/P ガラスもよく溶解した。2% 枸橼酸についても、ほぼ同様な傾向を示すが、N/2 塩酸よりも一般に溶解がかんまんになる。

Fig. 1. Solubility of P_2O_5 component in acid solvents.
I : N/2 hydrochloric acid, II : 2% citric acid

Fig. 2. Solubility of P_2O_5 component in neutral solvents.
I : 10% neutral sodium citrate, II : 10% sodium chloride

周知のように、塩酸による溶解は H^+ の作用にもとづき、その活発な侵入が構造の崩壊分散をまねくのである。磷酸イオンが小形で、カチオンが多量にあるほど、構造の崩壊はより容易になる。上述の傾向がみられるゆえんである。それにたいし枸橼酸含有液、とくに中性枸橼酸塩液のほうは、むしろ枸橼酸分による可溶性錯体^{17)~20)}生成の作用が主にはたらく、と考えられる。枸橼酸

Fig. 3. Solubility of P_2O_5 component in basic solvents.

分による反応は、 H^+ のそれよりもかんまんにすむ。枸橼酸分の作用は、それを含む液中で接触する固相の充填構造的にいちじるしく影響される。すなわち充填した構造の内部へは、枸橼酸分が十分浸みこむことが困難で、それだけ枸橼酸錯体が出来にくいから、そのばあい溶解率は小である、と説明する。2% 枸橼酸液においては、各少量の H^+ と枸橼酸基とが溶解力を発揮するので、塩酸と枸橼酸塩液との中間的な役目をするはずである。以上の解釈は、非水溶性肥料塩または関連物質の枸橼酸溶解性の調査から得られた知見^{17)~23)}に属する。ただしこの説明がはっきり適合しない例外現象もなかにはあり、詳細は目下検討をつづけている。

$R/P=1$ において CP の溶解率を比較すると塩酸 > 中性枸橼酸ナトリウム > 2% 枸橼酸となる。枸橼酸ナトリウム > 枸橼酸の関係は、pH から予測される傾向とは逆であるが、これは、 H^+ の役割が少なく、また枸橼酸濃度の大きいものがその錯体生成の度合も大きい、として解釈できそうに思える。同じ枸橼酸含有液である枸橼酸溶液と枸橼酸塩溶液とをくらべてみると、後者の方において表面構造の影響が大きく、前者では比較的小さい、と考える。その意味では2% 枸橼酸液は、むしろ塩酸溶剤のほうに作用効果が近くなってくる場合がある。そのために、充填構造であるものが枸橼酸溶解性小になるのでなく、むしろその逆の傾向、すなわち高濃度カチオン型であるゆえに耐酸性が小になる、という傾向があたえられることになる。図-1 の CP 系、CMSrBP 系などの枸橼酸溶解率の傾向は、この例であるといえる。

中性枸橼酸ナトリウムにおける anomaly 点より右側

の $R/P > 1$ の部分の傾向は、 R 増加につれてガラスがネットワーク構造から充填構造へと変化するが、このばあい酸性液のときとちがって、枸橼酸液の構造内部への浸入作用がおさえられることの方が強くおこるため、と解釈したい。酸性溶剤では、このような傾向はない。なお次項 3.3 でも溶解性についてもう一度ふれることにする。

10% 苛性ソーダにおいては、 $N/2$ 塩酸にたいするのと逆に、一般に R/P 比が大きいほど溶解率小になる。MP が苛性ソーダにかなりの溶解性をもつのは注目すべきである。かような点に MP ガラスと SiO_2 ガラスとの構造的類似がみられる。3% ETA, 10% アンモニア水にたいしては、この方法では多くは難溶で溶解率は小さい。 NH_4^+ , OH^- によって磷酸鎖が切れて固体が溶けるというような現象は存在しないと考える。もしそうであればガラスがアンモニア水にはよく溶けてよいはずである。なお水にたいする溶解率を測定したが、一般に低く数 % 以下にとどまった。 R/P 小になるほど水溶率は上昇した。なお CP の水溶性は比較的高く、 R 小のとき水溶率 10% 以上に達した。

ここで扱ったような、水にはあまり溶けないが酸液、中性塩液などの溶剤には溶けやすい、という型のガラスでは、溶解特性とガラス構造との間に対応がみられるので、溶解性の検討が意味を持つてくると思う。溶解性に関しては、さらに機構的検討を続行中である。

3.3 密度・屈折率・ガラス体積

CMP, CMSrBP の両混合カチオン系と、単独の R を含む場合とを比較するために測定を行なった。図-4, 5, 6 に密度、屈折率および酸素 1g 原子あたりのガラス体積 (V_0) をそれぞれ示した。各系とも密度と屈折率とはそれぞれ組成におうじて同じ傾向の変化を示す。すなわち R/P 増大とともに密度および屈折率は大きくなる。

Fig. 4. Density of some alkaline earth phosphate glasses.

Fig. 5. Refractive index of some alkaline earth phosphate glasses.

Fig. 6. Volume per gram atom of oxygen (V_O) of some alkaline earth phosphate glasses.

MP 系は高橋³⁾, Kordes⁵⁾, Elyard⁶⁾, 成瀬¹⁰⁾ らによって指摘されているように, $(RO+H_2O)/P_2O_5=1$ 付近で anomaly 点をもつ。しかし CMP, CMSrBP のように, 多種のカチオンをもつ系では, この MP 系の anomaly は消滅することがみとめられた。

アルカリ土類の影響としては, 調べた R/P の範囲内で密度, 屈折率の値は $BP > SrP > CP > MP$ の順で混合系の値は, それを構成する単独カチオン系の中にある。ガラス体積は密度, 屈折率とは異なり, R により変化の様子が違っている。すなわち BP 系では R/P とともに直線的に増大し, SrP ではその傾斜がゆるくなり, CMSrBP ではほぼ一定の値となる。CP, CMP 系のときは逆に R/P 増大と共にガラス体積は減少する傾向を示す。構造の充填化を現わすことがわかる。MP 系は密度, 屈折率と同様に R/P=1 に anomaly を生じている。

ガラスで密度大, ガラス容積小になるほど構造充填性は大になるわけである。ところで図-1 と図-4, 5 との双方を対照すると, 原則として充填構造になるほど塩酸溶

解性, 2% 枸橼酸溶解性は大きくなる。このことは 3.2 の考察の補足になる。ところが BP の枸橼酸溶解率 (図-1) は, 比較的低いのに密度はとくに大きい。それがすなわち, 3.2 で述べた表面の充填構造性の影響を示すものにほかならない, と推察する。2% 枸橼酸の場合, 充填の程度が非常に高いときには, このような枸橼酸分の特長が, 表面に出てくるように思われる。

3.4 ペーパー・クロマトグラフィー

図-7 に CP, MP, 図-8 に CMP, CMSrBP 各系のクロマトグラムをそれぞれ示した。ETA 溶液にガラスを溶解したとき, その磷酸イオンの分布はほとんど変化しないと考えられている²⁴⁾。従ってこれらのクロマトグラムはそのまま, ガラス中のイオンの分布を示していると考える。本実験上の制約から, $n \geq 8$ ていどのイオンは原点から移動せず分離困難なので, これらをまとめてハイポリと呼び, またトリメタ, テトラメタの環状イオンをリングと略称しておく。分岐の磷酸は溶解後も仮にそ

Fig. 7. Paper chromatograms of CP and MP glasses dissolved in 3% ETA solution.

Fig. 8. Paper chromatograms of CMP and CMSrBP glasses dissolved in 3% ETA solution.

のままのかたちで存在しているとすれば、ハイポリと分離されることなく、原点に位置しているものと思われる。図中試料番号の下に $\bar{n}$ は分析値から求めた理論的な鎖長である。

すでにアルカリ塩については見出されたことである²⁵⁾が、すべての系に共通につぎの現象がみとめられた。① P/P 比増大にともない短鎖長イオンが増大すること、② オルトイオンが検出されること、③ 組成から計算される $\bar{n}$ を中心にして広がった分布をもつこと、④ リング成分が少量認められること、⑤ $R/P \approx 1$ と $R/P < 1$ とはほぼ同種の磷酸イオンをもつが $R/P < 1$ の方がより多量のハイポリを含んでいること、などである。

ガラス中の磷酸イオンの分布が融液中のそれをどの程度代表しているかはまだ十分明らかとはいえない。

Meadowcroft ら²⁶⁾は、ガラス中の磷酸イオンの分布が冷却速度によらず一定となったことからガラスにおいて見出された分布が融液中のそれであるとしている。しかし Meadowcroft らが採用した冷却条件は、最も早いものでも緩慢にすぎて分布が一定となった、とも考え得る。従ってガラス中での分布と融液中でのそれとの関連については、より大きい冷却速度の場合の研究を待たねばならない。現状では、問題にしている組成では融液中のイオンの分布はガラスと同じか、あるいはより短鎖側によっているだろうとしか云えない。しかしいずれの場合にもガラス中に見出されたオルト、ピロ、リングなどは、もともと融液中に存在したものの大部分あるいは一部が、そのまま凍結残留したものと考えることができる。それには水分による影響もまたあるものと思われる。

これらのクロマトグラムのうち特に注目されるのは、CMSrBP 系の CMSB 1 をはじめとし、M 1 と CM 1 などの短鎖長のみ分布範囲をもつものである。試料溶液化にともなう鎖長変化がほとんどないとすれば²⁴⁾、ペーパー・クロマトグラムで観察されたイオンの大部分はガラス中にあったことになり、さらに、ガラス中にあったイオンのほとんどは、大体そのままの形でクロマトグラムに現われる、と云って良い。そこで、これらのガラスでは磷酸イオンの大部分がオルト、ピロのみであるから、結局 Ca, Mg, Sr, Ba の各イオンとオルト、ピロの各磷酸イオンとによって、ガラス状態が保持されていることになる。

ETA 以外の溶剤、すなわち水、N/5 塩酸、2% 枸橼酸、2% 中性枸橼酸ナトリウム、2% 水酸化ナトリウムに溶解させたものについてもペーパー・クロマトグラフィーを行なった。図-9 に一例として N/5 塩酸に対する CP 系の溶解直後のクロマトグラムを示す。図-7 と図-9 とを比較すると ETA 溶解の場合とほとんど変わらないことがわかる。他の溶剤の場合にも同様なことが観察され

Fig. 9. Paper chromatograms of CP glasses dissolved in N/5 HCl.

た。枸橼酸溶解によってもイオン分布はほとんど変化を受けない。すなわち枸橼酸に溶解するためには鎖が切断することを必要としない。しかし溶解後の経時変化をみると、酸性溶媒すなわち塩酸では溶液を室温で1週間放置すると、短鎖長への移行が認められたのに反し、中性溶媒ではほとんど変化がみられなかった。すなわち酸性

溶媒中では、加水分解が速やかに進行するが、中性溶媒中ではあまり進行しないことがあきらかである。

3.5 失透物の X 線回折

2.5 の方法により一部失透結晶化した試料の X 線回折図を図-10~12 に、生成結晶種を表-3 にまとめた。CP 系では $R/P=55/45$ においてトレメライト²⁷⁾と β -メタ磷酸カルシウム²⁸⁾の生成がみられ、50/50 および 40/60 では β -メタ磷酸カルシウムが生成した。この現象はほぼ各系に共通で、MP 系では 60/40 でピロ磷酸マグネシウム²⁹⁾が、50/50、40/60 では CP 系と同様メタ磷酸マグネシウム³⁰⁾が生成している。さらに SrP 系では 55/45 の結晶は不明であったが、50/50、40/60 ではともに β -メタ磷酸ストロンチウム³¹⁾が生成している。BP 系では、55/45

a : C 2, b : C 2 heat-treated at 700°C
c : M 2, d : M 2 heat-treated at 825°C

Fig. 10. X-ray diffraction patterns (No. 1).

Fig. 11. X-ray diffraction patterns (No. 2).

Fig. 12. X-ray diffraction patterns (No. 3).

のときメタリン酸バリウム³²⁾と未確認物質が、50/50 および 40/60 ではメタリン酸バリウムが生成している。混合カチオンの CMP および CMSrBP 系の結晶化物は不明である。

失透結晶中には、 Al_2O_3 分を明確に構成成分として含んだ物質は、発見されなかった。使用坩堝に由来する微量 Al_2O_3 が、失透結晶種を大きく左右することはないようである。しかし Al_2O_3 分が他の各種結晶の生成しやすさに、若干影響するであろうことは考えてよい。 Al_2O_3 の添加が一般にガラス製造上バッチのガラス化性をよくすること、また著者の経験でも $CaO-MgO-P_2O_5-SiO_2$ 系ガラスに Al_2O_3 を入れると、製造時にガラス化

Table 3. Devitrification test of some alkaline earth phosphate glasses

Symbol	Temperature of heat-treatment (°C)	Crystalline substances identified
C 1	745	Trömelite, β -calcium metaphosphate
C 2	700	β -calcium metaphosphate
C 3	700	" "
M 1	780	magnesium pyrophosphate
M 2	825	magnesium metaphosphate
M 3	810	" "
S 1	725	X ^{a)}
S 2	725	β -strontium metaphosphate
S 3	725	" "
B 1	725	X, barium metaphosphate
B 2	725	barium metaphosphate
B 3	725	" "
CM 1	755	X
CM 2	755	" "
CM 3	755	" "
CMSB 1	790	" "
CMSB 2	790	" "
CMSB 3	790	" "
CMSB 4	790	" "

a) unknown crystal

しやすくなったこと³³⁾などから、類推しただけでも、 Al_2O_3 の存在は、ガラスが結晶化するときそれを妨げる役目を持つように、思える。したがって失透速度や失透過程などを論じるときになればその影響を無視し得ないことになる。

3.4 でまとめられ、さらに分析値でたしかめられたように、C 1 は $\bar{n} \approx 8$ をあたえた。このガラスが結晶化にともない鎖長の変化をあまりおこさなかったと考えれば、鎖長が短い ($n \approx 8$) 部類のハイポリと、トレメライトとになることは十分あり得ることで、X線結果と一致する。従って同じ β -メタリン酸カルシウムでも C 1 におけるものと、C 2, C 3 のものとは、リン酸の鎖長がかなり異なっているものと思われる。さらに MP 系においても同様の 3.4 との一致がまとめられ、M 1 においてペーパー・クロマトグラフィーで最も多量の存在が確認されたピロ・イオンからの結晶化がまとめられる。すなわちペーパー・クロマトグラムとの一致はかなり良い。従ってこれらのガラスの結晶化過程ではリン酸イオンの鎖長変化はあまりおこらずそのまま結晶になる、すなわちガラス中に存在する短鎖リン酸イオンがそれをふくむリン酸塩結晶に変化すると考えられる。SrP, BP 系の R/P 大なるものから生じた結晶は、おそらく CP 系のトレメライトに相当するような $n=3\sim 5$ 程度のリン酸塩結晶と思われる。また CMSB 1 からの結晶はおそらくピロ塩あるいはオルト塩各結晶の混合物であろう。これら未確定の結晶種についてはひきつづき検討中である。

3.6 リン酸イオンの形態とガラス化

3.4 で、混合カチオン系ではオルト、ピロ・イオンのみからなる組成であっても、ガラスが得られたことを示した。ここではその理由を考察する。リン酸塩の融液が冷

却されガラスになる時、次の二つの過程を経ると考えられる。第一は、冷却過程で通過する各温度で種々の成分間の反応がおこり、それらの進行の程度に応じたイオンの分布を示すに到するという過程、第二は最初の過程で得られた分布中の特定の成分が、その融点付近で、結晶化をおこさないかどうかの過程である。3.4 で述べたように、融液中のイオンの分布とガラス中のそれとははっきりした対応がつけられていない。従って最初の過程が実際にあるのかどうか、およびあるとしたら冷却途中の各温度で、反応が平衡を保ちつつ進行しているか、などは今後の問題であろう。しかし一般に、磷酸塩ガラス中のイオンの分布は、組成から理論的に求められた n を中心としているから、主成分（通常 n なる鎖長のイオンを含む塩）の結晶化がみとめられるための量的な条件は、みたとされていると推定する。従って融液が結晶化せずにガラスとなるためには、二番目の過程が支配的であると思われる。

第二の過程、すなわち特定の成分の結晶化を律するものとしては、数多くの因子が考えられる。それらは静的なものおよび動的なもの、の二種に大別されよう。静的な条件としては例えば、網状結合の生成、線状高分子の特性などに由来する、分子あるいはイオン内の原子がとり得る位置の数があり、動的な例としては核生成、結晶成長などの速度過程がある。勿論両者は密接に関連している。例えば分子内原子の配置は原子間および分子間の相互作用に関係し、その結果結合の交換、拡散などに影響している。

磷酸塩では、鎖長が増大するととり得る配置の数が飛躍的に大きくなり、容易にガラス化されるようになる。しかし本試料のようにオルト、ピロ・イオンのみを含む場合には、この数は小さい値となり結晶化しやすくなると思われる。従って短鎖磷酸イオンのみを含む組成からのガラス化では、速度過程が主な役割を果たしていると考えられる。結晶生成の二つの速度過程、すなわち核の生成、結晶成長のどちらが抑えられ、ガラスとなったかははっきりしない。しかし本試料には多種のカチオンがあるために、両者に共通に含まれる因子である拡散が妨げられ、観察可能な結晶にまで成長し得なかった、と解釈する。この解釈は短鎖磷酸塩がガラス化するために、多種のカチオンが必ず必要だということを意味しない。適当組成の合金は、急冷すればガラス質になる³⁴⁾。すなわちこれらの物質では速度過程を抑制すれば、非晶のまま常温にもち来すことが可能である。従って磷酸塩について考えれば、いわゆるネットワークを構成し得ないようなオルト塩でも、条件さえ適当ならばガラス化可能であると思われる。このとき条件は、多成分系にすると、急冷するなどの方法により、二番目の速度過程を制するようにえらべばよいことになる。

4. 総 括

混合カチオン系もふくめた数種のアルカリ土類磷酸塩ガラスを製造して、溶剤溶解性およびその他の二、三の物性を検討した。すなわち、 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SrO-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaO-MgO-P}_2\text{O}_5$ および $\text{CaO-MgO-SrO-BaO-P}_2\text{O}_5$ の各系について $\text{RO/P}_2\text{O}_5$ モル比が 0.7~1.7 のガラスの溶剤溶解性、ペーパー・クロマトグラフィー、失透結晶のX線回折図、密度、屈折率などを測定検討し、構造化化学的な解釈を行なった。おもな知見を以下に要約する。

1) $\text{RO/P}_2\text{O}_5$ 比が大きいかほど酸にたいする溶解率が高くなる。苛性ソーダではこの逆に、 $\text{RO/P}_2\text{O}_5$ が大きいほど溶解がわるくなる。中性溶剤（枸橼酸ナトリウム、塩化ナトリウム）では、 $\text{RO/P}_2\text{O}_5 \approx 1$ に溶解率の極大がみとめられる。また $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ ガラスは苛性ソーダ溶解率が高い。

2) $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ ガラスのみ物性、溶解性に特異性があるが、混合カチオン型にすると、その特異性は消失する。たとえば $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ ガラスの密度、屈折率の anomaly は $\text{CaO-MgO-P}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{CaO-MgO-SrO-BaO-P}_2\text{O}_5$ 系ではみとめられない。

3) 混合アルカリ土類の系では、一般に高 $\text{RO/P}_2\text{O}_5$ 比までガラス化し、そのときの磷酸イオンとしてピロとオルトのみが検出された。またこの系のガラスの酸溶解率は非常にたかい。

4) 種々の溶媒に溶解したとき、磷酸鎖長の変化はほとんどみとめられない。しかし酸性溶媒中では、加水分解がかなり早く進行する。

5) 加熱失透に際して、鎖長をこにする磷酸イオン間の反応は特にみとめられず、ガラス中に存在していたイオンの形態のままに結晶化がおこると考えられる。

本報の内容の大部分は昭和 40 年 4 月 3 日、日本化学会第 18 年会において講演【講演番号 27321】した。

文 献

- 1) E. Kordes, H. Becker, *Z. anorg. chem.* **260**, 13 (1949).
- 2) C.F. Callis, J.R. Van Wazer, J.S. Metcalf, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1471 (1955).
- 3) K. Takahashi, "Advances in Glass Technology" Technical Papers of the Vth I.C.G. 366 (1962).
- 4) A.E.R. Westman, J. Crowther, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 420 (1954).
- 5) E. Kordes, W. Vogel, R. Feterowsky, *Z. Elektrochem.* **57**, 282 (1953).
- 6) C.A. Elyard, P.L. Baynton, H. Rawson, *Glastech. Ber. Sonderband*, **32 K**, VI 36 (1959).
- 7) 成瀬 省, 阿部良弘, 名工大窯研報告 **1**, 14 (1963).
- 8) 並河 洋, 宗像元介, 窯協 **73**, 86 (1965).
- 9) 並河 洋, 浅原慶之, 窯協 **74**, 205 (1966).
- 10) 成瀬 省, 阿部良弘, 井上博義, 窯協 **76**, 36 (1968).
- 11) 中村輝雄, "肥料分析法" 養賢堂 (1962) p. 130.
- 12) 文献 11) の p. 77.
- 13) 本島健次, 日化 **76**, 903 (1955).

- 14) 金沢孝文, 川副博司, 松原哲朗, 日化会 および 化学関係学連合秋季大会講演予稿集 p. 69 [1C 01] (1968).
- 15) D.N. Bernhart, W.B. Chess, *Anal. Chem.* **31**, 1026 (1959).
- 16) M.K. Murthy, M.J. Smith, A.E.R. Westman, *J. Am. Ceram. Soc.* **44**, 97 (1961).
- 17) 金沢孝文, 工化 **63**, 569 (1960).
- 18) 金沢孝文, “溶成苦土リン肥に関する研究” 溶成磷肥協会 (1961) p. 142.
- 19) 金沢孝文, 伊藤力生, 工化 **66**, 686 (1963).
- 20) 金沢孝文, 石膏と石灰, No. 73, 21 (1964).
- 21) 金沢孝文, 酒井清次, 日化第 15 年会講演要旨集 p. 372 [No. 17408] (1962).
- 22) 金沢孝文, 化学関係学協会 連合秋季研究発表大会 講演要旨集 p. 83 [No. E 18] (1962).
- 23) 金沢孝文, 酒井清次, 日化第 16 年会講演要旨集 p. 131 [No. 1 G 07] (1963).
- 24) S. Ohashi, J.R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 830 (1959).
- 25) A.E.R. Westman, P.A. Gartaganis, *J. Am. Ceram. Soc.* **40**, 293 (1957).
- 26) T.R. Meadowcroft, F.D. Richardson, *Trans. Far. Soc.* **61**, 54 (1965).
- 27) W.L. Hill, G.T. Faust, D.S. Reynolds, *Am. J. Sci.* **242**, 457 (1944).
- 28) A.O. McIntosh, W.L. Jablonski, *Anal. Chem.* **28**, 1424 (1956).
- 29) ASTM X-Ray Powder Data File 11-40.
- 30) ASTM X-Ray Powder Data File 11-41.
- 31) R.C. Ropp, M.A. Aia, C.W.W. Hoffman, J.J. Veleker, R.W. Mooney, *Anal. Chem.* **31**, 1163 (1959).
- 32) ASTM X-Ray Powder Data File 9-46.
- 33) 金沢孝文, 工化 **63**, 477 (1960); 文献 18) の p. 75.
- 34) P. Duwez, R.H. Willens, *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs.* **221**, 362 (1963).

(10/15/1968 受付)

瑪 瑙 の 研 究

岩井 津一・小坂 丈予・森川日出貴

(東京工業大学)

Study on Agate

By

Shin-ichi IWAI, Joyo OSSAKA and Hideki MORIKAWA

(Tokyo Institute of Technology O-okayama, Meguro, Tokyo, Japan)

Basic properties of domestic agate and of foreign agate were studied by an X-ray method, polarization microscope, thermal analysis and emission spectrochemical analysis. The agate is a family of quartz with minute amount of Al and Fe or Mg ions as ingredients without any bonding materials such as amorphous glass or opal. The agate held a small amount of structural water which was eliminated off at the temperature ranging from 400°C to 600°C on heating. The values of thermal expansions of agate in principal axes, which were determined by high temperature X-ray diffractometer, were smaller than those of rock-crystal, especially in the direction of *c* axis. The agate transformed into cristobalite below 1025°C and the corresponding activation energy of crystal growth were evaluated to be about 60 kcal/mol. This value is smaller than that of siliceous stone. It was supposed that the broadning of five-fold lines in the vicinity of 68° in Cu K_α radiation, the broadning of α - β inversion peak in DTA curves, the structural water and the size of crystallites in agate were closely related to each other.

[Received Dec. 3, 1968]

1. 緒 言

珪酸鉱物の最も普遍的な鉱物種である石英には幾種類かの変種が知られており, それらの一つに玉髄 (chalcodony) がある. この玉髄の中で特に帯状の縞模様の著しいものは瑪瑙 (agate) と呼ばれている. その中で色彩や模様の美しいものは装飾品として古くから用いられており, また硬度が高いので, 乳鉢・軸受などに使われている. 瑪瑙は通常繊維組織をなしている微細な石英よりな

り, 火山岩の割れ目または空隙内に産出する. 瑪瑙については従来多くの記載があり, 縞模様の形や色彩により詳細な分類¹⁾がなされているが, 光学的研究²⁾や鉱物学的研究はあまりなく, 工業的利用の基礎となるような研究もほとんどない. ここで著者らは, 本邦ならびに諸外国産の玉髄, 瑪瑙と呼ばれるものと, これに関連した低結晶質珪酸鉱物と, さらに, 比較のための各種の石英とについて鉱物学的性状を検討した. 瑪瑙と呼ばれているも