- 9) J.S. Jackson, P.F. Palmer, "Special Ceramics" Ed. P. Popper, p. 304 (1960).
- 10) E.G. Wolff, "Special Ceramics 1962" Ed. P. Popper, p. 427 (1963).
- 11) 高橋保夫, チタニウム 8, 186 (1962).
- 12) "High Temperature Technology" Ed. I.E. Campbell, p. 179 (1956).
- 13) H. Bittner, H. Coretzki, F. Benesovsky H. Nowotny, *Chem. Abstr.* 59-10877 d (1963).
- 14) V.V. Fesenko, A.S. Bolgar, *ibid.* 59-4561 b (1963).
- 15) J.E. Burke, *J. Am. Ceram. Soc.* 40, 80 (1957).
- 16) C.A. Bruch, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 41, 799 (1962).
- 17) R.L. Coble, "Kinetics of High Temp. Process" Ed. W.D. Kingery, p. 147 (1959).
- 18) J.E. Burke *ibid.*, p. 109 (1959).
- 19) R.L. Coble, *J. Appl. Phys.* 32, 793 (1961).
- 20) A.U. Daniels Jr., R.C. Lowrie Jr., R.L. Gibby, I.B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* 45, 282 (1962).
- 21) J.R. MacEvan, *ibid.* 45, 37 (1962).
- 22) T.Y. Tien, E.C. Sabbarao, *ibid.* 48, 489 (1963).
- 23) W.D. Kingery, B. Francois, *ibid.* 48, 546 (1965).

(1/9/1969 受付)

B_2O_3 - Sb_2O_3 系ガラスの性質と構造

今岡 稔・長谷川 洋・進藤 尚徳

(東大生産技術研究所)

Properties and Structure of Glasses of B_2O_3 - Sb_2O_3 System

By

Minoru IMAOKA, Hiroshi HASEGAWA and Shotoku SHINDO

(Inst. of Industrial Science, University of Tokyo)

Following the previous report on the system of B_2O_3 - GeO_2 , we studied some properties of B_2O_3 - Sb_2O_3 glasses, as a glass-forming system, with the interest of Sb_2O_3 glass. In the first the valence of Sb in those glasses was examined. Sb_2O_3 reacts with the oxygen in air to give Sb_2O_4 at the temperature range from 400° to 500°C, as shown in Fig. 1. The melting temperature of this glass-system is about 700°C, and this temperature is in the stable range of Sb_2O_4 . By the chemical analysis of the glasses dissolved in HCl, it is concluded that the valency of Sb is almost trivalent (Table 1). It was difficult to prepare the glasses from Sb_2O_4 , instead of Sb_2O_3 , without a long melting process, and the resulting glasses contained a negligible amount of Sb^V (Table 2). Now it is assumed that the trivalent Sb ion is stable in B_2O_3 - Sb_2O_3 glasses.

We then studied the expansion coefficient of these glasses. As the results are shown in Fig. 3, the curve of the thermal expansion has the minimum at 20 mol% of Sb_2O_3 . In Fig. 4 this curve is compared with those of B_2O_3 - SiO_2 and B_2O_3 - GeO_2 systems. The deviation of these experimental curves from the straight lines jointing both their ends, represents the structural decrease in the thermal expansion. As the deviations in the above three systems are nearly same, we consider, the reason of the decrease in the B_2O_3 - Sb_2O_3 system is the same as in other systems. Namely, 4-coordinated Sb, which may be formed by an additional coordination, interferes with the thermal vibrations of B_2O_3 .

The temperature of the deformation, temperature of the transition, the density and the refractive index in this system are shown in Figs. 5, 7 and 8. It is noted that in the Sb_2O_3 rich range the increase of Sb_2O_3 lowers the transition temperature of glasses and on the contrary raises their liquidus temperature. Accordingly, it is assumed, the viscosity of Sb_2O_3 melt is low at the melting point and therefore the Sb_2O_3 glass may have a chain structure. The infrared spectra of the vitreous state and two crystalline states of Sb_2O_3 are shown in Fig. 9 and these spectra of B_2O_3 - Sb_2O_3 glasses are shown in Fig. 10.

From the data of DTA and of the infrared spectra, it is considered that the structure of glassy Sb_2O_3 resembles the valentinite (see Fig. 2 b). In the DTA curves of Sb_2O_3 glasses containing B_2O_3 from 0 to 30 mol%, shown in Fig. 11, the first endothermic peak A, the following exothermic peak B and the last endothermic peak E indicate the glass-transition, the crystallization and the melting, respectively.

The small endothermic peak D, which appears about the transition temperature of 570

°C from the senarmontite to the valentinite, means this transition, because the same peak is found in the crystalline Sb_2O_3 . The other small endothermic peak C seems to correspond to the reverse transition. It is confirmed by the change in the infrared spectra of Sb_2O_3 glass treated at 400°C (Fig. 12). Namely, the peak of the valentinite decrease with time and simultaneously the peak of the senarmontite increase progressively. We concluded that the glassy Sb_2O_3 devitrifies into the valentinite and then transforms into the senarmontite, the stable phase.

[Received Jan. 17, 1969]

1. 緒 言

B_2O_3 - GeO_2 系のガラス形成成分系ガラスの諸性質を調べた¹⁾のに引続いて、ここに B_2O_3 - Sb_2O_3 系のガラスを取上げることにした。ガラス形成成分だけの系についていろいろ調べてゆきたいと考えており、これもその一環であるが、数ある組合せの中でとくにこの系が他に先んじて調べられねばならない強い理由があるわけではない。元来 B_2O_3 - Sb_2O_3 系はほぼ全領域にわたってガラス化すると思われているが、Kordes ら²⁾による屈折率などの測定以外に、この系に関する研究はあまり見当たらない。もっとも B_2O_3 - Sb_2O_3 2成分系ガラスは耐水性もさほどよくないし、実用化される可能性も少ないので当然かも知れない。ではなぜこの系を取上げたかということになるが、まず Sb_2O_3 のガラスについての興味があげられる。 Sb_2O_3 をガラス形成成分とし多量含んだガラスは、その例を多くはみないが、赤外線透過用ガラスとしての Sb_2O_3 - Al_2O_3 - K_2O 系³⁾や、それを改良しようとする試み⁴⁾、またそれに近い組成のガラスが r -線々量計用⁵⁾に使われ、あるいは As_2O_3 , B_2O_3 を加えた雲母接着⁶⁾その他を目的とする低融点ガラスなどにみることが出来る。

ところでこれらの酸化アンチモンガラス中の Sb_2O_3 については、一般にガラス形成成分とみられてはいるが、その配位数とか網目構造についてもまだよく検討されていないし、またごく基本的なガラス中での Sb イオンの原子価についても、はっきりした結論が得られていないように思う。一方また既報 B_2O_3 - GeO_2 系で考えたガラス構造も、 GeO_2 を Sb_2O_3 に置きかえることによってどう変るか、といったことも興味ある点である。そこで B_2O_3 - Sb_2O_3 系ガラスの諸性質という観点をも含めて、ガラス中での Sb の構造上の挙動を検討してゆくことにしたい。

2. Sb の原子価

B_2O_3 - Sb_2O_3 系のガラスについて考える前に、アンチモンの酸化物の熱変化の様子と原子価の関係について明らかにしておきたい。Carnelley らによると、 Sb_2O_3 を加熱してゆくとまず 360°~400°C で Sb_3O_5 になり、次いで 440°~500°C で Sb_4O_7 になり、そして 565°~585°C で Sb_2O_4 に変化する。この4酸化物は 775°C までは安定であるが、それ以上の温度では分解をはじめ、

1000°C では完全に Sb_2O_3 にもどる、ということである⁷⁾。一方 Sb_2O_3 も 300°C 以上に加熱すると容易に分解して、 Sb_6O_{13} を経て Sb_2O_4 になることが知られている。そこで本実験に使用した Sb_2O_3 について示差熱天秤を使って確かめてみたが、その結果は 図-1 に示した通りで、前述のように明確ではないが 2~3 段階に分かれているらしい。いずれにしても酸化反応はほぼ 400°C にはじまり、温度上昇速度を 2.5°C/min にすれば 500°C で完了する。 Sb_2O_3 の融点は 656°C (Sb_2O_4 は融解しないで分解)、 B_2O_3 は 450°C と比較的低いので、 B_2O_3 - Sb_2O_3 系ガラスの熔解は 700°C 付近で行なわれ、これは Sb_2O_4 の安定領域に入っている。

Fig. 1. The thermal analysis of Sb_2O_3 .
A : Thermal balance, B : DTA.
1 : Heating rate is 5°C/min. 2 : 2.5°C/min

さて Sb_2O_4 はもちろん Sb の 4 価の化合物ではなく、 $\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$ の 3 価と 5 価の Sb を含む複酸化物で、結晶構造はルチル (TiO_2) に近く SbTaO_4 と同形である。したがって Sb^{3+} , Sb^{5+} とともに 6 配位であって、アンチモン酸のアンチモン塩 $\text{Sb}^{3+}[\text{Sb}^{5+}\text{O}_4]$ ではない⁸⁾。いずれにしてもこの系のガラスの熔解が Sb_2O_4 の安定領域で行なわれることから、Sb を含むガラス中での Sb の原子価について興味もたれる。そこでこの B_2O_3 - Sb_2O_3 系のガラスについて分析的方法で Sb の原子価を調べてみた。もちろんガラス中の Sb は溶解 (HCl) しても原子価は変化しないという前提に立っている。一貫した方法がないのでまず 3 価のアンチモンをポーラロで測定した。一方 5 価の Sb^{5+} イオンは KI で還元して Sb^{3+} とした後、それによって遊離してきた I_2 を蒸溜して

Table 1. The analytical value of Sb^{3+} and Sb^{5+} in glasses of the B_2O_3 - Sb_2O_3 system.

Composition of glass		Analytical value of Sb_2O_3 and Sb_2O_5		
Sb_2O_3		$\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5$	Sb_2O_3	Sb_2O_5
mol%	wt%	wt%	wt%	wt%
26.3	59.9	57.4	57.3	0.4
48.7	79.9	78.4	78.4	0.4
68.1	89.8	87.1	86.6	0.4
85.1	95.8	94.3	93.8	1.9

分け $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定した. またガラスの水溶液に H_2S を通して硫化物を沈澱させ Sb^{3+} と Sb^{5+} の全量を出した. これら3通りの測定結果をまとめて表-1に示した. その結果が示すことは Sb^{5+} の存在量はきわめて僅かで, したがって Sb_2O_4 や Sb_2O_5 がガラス中に存在しないと考えるても大した誤りでない, というのである.

ところで以上の結果を裏書するものとして次の事実をあげることが出来る. 3価の酸化アンチモン Sb_2O_3 を原料として B_2O_3 - Sb_2O_3 系ガラスを熔解する場合は, $700^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ 程度の温度で至極容易に熔ける. 一方 Sb_2O_5 を 750°C 付近で長時間加熱して作った Sb_2O_4 を原料として, B_2O_3 - Sb_2O_3 系のガラスの熔解を試みると, 今度は B_2O_3 中に酸化アンチモンが容易に溶解せずに残り, 結局長時間かかって作った均一なガラスも表-2に示したように, 全酸化アンチモンと Sb_2O_3 の差はほとんど見られず, 3価の酸化アンチモンを原料とした場合となんら変わらないことが解った. したがって硼酸との2成分系に関する限り, ガラス中の Sb の原子価は3であるといえよう. またおそらく修飾成分の入った系でも同じことがいえるのではないだろうか. それは前述のように Sb_2O_4 の構造が $\text{Sb}^{3+}[\text{Sb}^{5+}\text{O}_4]$ でないことに起因していると考えられる. すなわち Sb_2O_4 はルチル型に近い構造で, ガラス構造に適する配位構造を含んでおらず, また Sb^{5+} もこの結晶構造の中で安定化しているので, ガラス中に熔解して Sb^{3+} と Sb^{5+} にわかれては存在しえない (Sb_2O_4 の形のままで融解しない), と考えられるからである. なお Sb_2O_5 のガラス化の可能性もあると思うが, 熔解温度が十分低くその過程で Sb_2O_5 が分解しないとか, Sb_2O_5 が安定であるというような特別の環境が作られた場合に限られるであろう.

Table 2. The analytical value of Sb^{3+} and Sb^{5+} in glasses of the B_2O_3 - Sb_2O_4 system.

Composition of glass		Analytical value of Sb_2O_3 and Sb_2O_5	
Sb_2O_4		$\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5$	Sb_2O_3
mol%	wt%*	wt%	wt%
10.0	31.2	31.6	33.2
20.0	49.7	50.5	52.3
30.0	62.0	58.8	58.8
40.0	71.3	71.5	70.9

3. Sb_2O_3 の結晶構造

さて以上の結果で B_2O_3 - Sb_2O_3 系ガラス中での Sb イオンの原子価状態が明らかになったが, Sb_2O_3 のガラス構造を考えてゆくためには, まず Sb_2O_3 の結晶構造について知っておく必要があろう.

Sb_2O_3 には2つの結晶形が存在し, 低温で安定なのは等軸晶系に属する Senarmontite で, Sb_4O_6 分子の籠形構造を含み As_4O_6 と同形である (図-2 (a) 参照). 高温で安定なのは斜方晶系に属する Valentinite で, 複鎖状構造をもっている (図-2 (b) 参照). この転移点は 570°C にあるといわれているが, 図-11 に示した示差熱分析の結果ではやや遅れて高温側にずれている. さて Valentinite には二重結合 $\text{Sb}=\text{O}$ を含む構造も提案されているが^{8a)}, 無理な点が多く図-2 (b) に示された形が妥当とみられている. 例えば Senarmontite と Valentinite の赤外吸収スペクトルの対比からもそのことがうかがえる. すなわちそれらの主吸収は 740 cm^{-1} と 690 cm^{-1} とほぼ対応しており (これは $\text{Sb}-\text{O}$ 結合の伸

Fig. 2. The structure of Sb_2O_3 .

Table 3. The structural data of Sb_2O_3 .

	Senarmontite	Valentinite
Sb-O distance	2.22 ⁽¹⁰⁾	2.00~2.02 ⁽⁹⁾
coordination number	3	3
secondary coord. num.	3 ⁽¹⁰⁾	?
secondary Sb-O dist.	2.377 ⁽⁸⁾ (2.61) ⁽¹⁰⁾	2.5~2.6 ⁽¹¹⁾
valence angle of Sb	109°28' ^(7,8)	79°, 92°, 100° ⁽⁹⁾
valence angle of O		115° (in a chain) ⁽⁹⁾ 129° (between chains)

縮振動とみられる), 二重結合などが出来て結合の性格が大きく変化していることは考えにくい. また 図-9 から明らかなようにその他の吸収もおよその対応があり, したがって2つの結晶内での配位構造は似ているものと考えられる. すなわち3つの Sb の結合は p-軌道で, したがって配位構造は三角錐型である. この2つの結晶構造に関するデータは表-3 にまとめている. 原子間距離はむしろ低温型の Senarmontite の方がやや大きいのは一見矛盾している. Valentinite の比重が 5.76 で, Senarmontite の 5.19 よりかなり大きいのは, Sb-O 結合距離だけでなく分子の集合状態にも関係していると思われる. 一方原子価角も Sb の酸化物については 110° ぐらいが標準とみられており, Senarmontite はほぼそれに近い値であるのに対し, Valentinite の方はかなり小さい値を含んでいる. したがってこれらのデータの上でみる限り, Valentinite の方が無理の多い構造といえよう. ただ Valentinite は本来 570°C 以上の高温で安定な構造であるので, その温度域ではおそらく Sb-O 距離も歪がり無理の少ない形になるものと思われる. ただ2つの構造ではっきり違う点は Senarmontite が3分子環からなる集合体であるのに対し, Valentinite は4分子環からなる鎖状構造という点にある. 自由度の大きいことが要求されると考えられる高温型の方が, 大きな環を含むという事実はうなづける.

次に配位数であるが, B_2O_3 の場合は sp^2 軌道による平面3配位で層状構造をとるものと考えられているが, Sb_2O_3 の場合は前述のように p^3 軌道であるため三角錐型で, 酸素イオンは一方に片寄っている. したがって3

個の共有結合によるもののほかに, 二次的配位が可能と思われる. Senarmontite の場合は表-3 にみるように, さらに3個のやや遠い酸素を二次的に配位することになっている. 一方 Valentinite もはっきりしないが, 2~3 個の二次的酸素の配位が存在しているらしい. なお Senarmontite から Valentinite への転移熱は約 1.5 kcal/mol で, そう小さな値でもなく, また生成した Valentinite は容易に常温において準安定状態で存在しうることからも, 2つの結晶型の間には大きな分子の再配列を含んでいることが予測され, また上述の2つの結晶構造模型からも当然と思われる.

4. B_2O_3 - Sb_2O_3 ガラスの物理的諸性質

さて Sb_2O_3 ガラスの構造は当然高温安定型の Valentinite に近いものと想像されるが, その前に B_2O_3 - Sb_2O_3 系ガラスの物理的諸性質の測定結果をみてゆき, その面からもこれらのガラス構造を検討してゆこう.

4.1 熱膨脹係数

まず熱膨脹係数であるが, 測定方法は既報 B_2O_3 - GeO_2 系¹⁾と同様である. その結果は図-3 に示された通りで, 熱膨脹係数と組成との関係は B_2O_3 - Na_2O 系のそれによく似て極小点をもっている. Sb_2O_3 100% に近いところは測定されていないのははっきりしないが, 大体 Sb_2O_3 10, 20, 50 mol% 付近に折点がみられ, 20 mol% 付近の折点が極小点になっている. B_2O_3 - Na_2O 系のガラスの組成-熱膨脹係数曲線における極小点が, 硼酸の4配位化によって説明されて来たことは周知の通りで, 3配位構造だけと想像される B_2O_3 - Sb_2O_3 系の場合, 同様な極小点が構造的にどう説明されるべきであろうか.

この熱膨脹係数と組成の関係を B_2O_3 - SiO_2 系や B_2O_3 - GeO_2 系とも比較してみると図-4 のようになる. 組成

1.14.9, 2.13.9, 3.13.6, 4.13.2, 5.13.7, 6.14.6, 7.15.3, 8.16.3, 9.17.1, 10.17.9, 11.18.5, B_2O_3 15.6 (ref. 15.3), Sb_2O_3 (from ref. senarmontite 20.0).

Fig. 3. The expansion coef. of B_2O_3 - Sb_2O_3 glasses.

A : B_2O_3 - Sb_2O_3 system, B : B_2O_3 - GeO_2 system, C : B_2O_3 - SiO_2 system.

Fig. 4. The comparison between the expansion coefs. of B_2O_3 systems.

の両端を結んだ破線（平均熱膨脹）と実線（実際の熱膨脹係数の値を示す）との間の間隔は、構造的減少と考えられ、 $B_2O_3-SiO_2$ 系では 4.2（膨脹係数と同じ単位： $\times 10^{-6}cm/cm$ ）， $B_2O_3-GeO_2$ 系では 4.1 を示す。 $B_2O_3-Sb_2O_3$ 系で極小点が現れるのは Sb_2O_3 単独ガラスの熱膨脹係数が大きいため、実質は前者と変りはないともいえる。ただ構造的減少は 3.1 とやや小さい。以上の事実を説明するためにはやはり Sb の 4 配位化ということが考えられ、前述のように三角錐形の SbO_3 がさらに二次的に酸素を配位することは当然で、そうした形での

及ぶとして、第 1 の折点は 13 mol% になる*。 $B_2O_3-Sb_2O_3$ には 10 mol% 付近にも折点はあるが、極小点を示す著しい折点は 20 mol% 付近にある。この点は従来の硼酸異常に関する安部理論のように、 BO_3 を単位に考えてゆかないと出て来ない。すなわち Sb と Sb の間に 2 個以上の BO_3 の存在する状態と、それが 1 個の BO_3 になった時とで違うという条件が入ってこなければならない。

Sb_2O_3 ガラスの熱膨脹係数は測定していないが、結晶の Senarmontite の値は $40^\circ C$ で 1.963×10^{-6} という⁷⁾ことで、 B_2O_3 よりもさらに大きい。Senarmontite は Sb_2O_6 の分子格子であり、おそらく鎖状ないし層状の網目構造をもつと考えられるガラスとは構造上の差はあるが、図-3 にみる上に実測値の延長上にほぼ位置することから、 Sb_2O_3 ガラスの熱膨脹係数も大差ないものと考えてよからう。また Sb の 3 配位構造を考えれば別におかしい値ではない。ところで Sb_2O_3 20 mol% 付近の折点から Sb_2O_3 ガラスに至る間には、 Sb_2O_3 50 mol% 付近にわずかながら折点が認められるが、大きくみればほとんど直線の変化である。以上の結果を総合的に判断すると、Sb と Sb の間の BO_3 が減少して 1 個になった時、Sb の 4 配位化による熱振動の妨害効果が大きく減少するものと考えられる。例えば Sb_2O_3 50 mol% の点では、形の上で 3 配位の B と Sb とが交互に入った網目構造が考えられ、ここでは Sb の 4 配位化が消滅して妨害効果がなくなったと考え、図-3 のカーブは点線と重ならない。一方 Sb_2O_3 ガラスの構造もはっきりしていないが結晶構造から考えて、当然二次的配位はありうるはずである。したがって Sb と Sb の接近に伴う妨害効果の減少は、Sb の配位形式の変化によるものではなく、妨害効果そのものの減少と考えねば

* $\begin{array}{c} B \\ / \quad \backslash \\ Sb \cdots O \\ \backslash \quad / \\ B \end{array}$ の影響が 1/2 ずつ 2 つの B に及ぶと考えれば $-O-B$ 1 つと同じ。

ならない。

なお $B_2O_3-Sb_2O_3$ 系ガラスの組成と熱膨脹係数の関係を、既報の $B_2O_3-GeO_2$ 系ガラスに準じて数式化し、その構造因子を求めると次のようになる。

$$x=0.00 \sim 0.1304$$

$$\alpha = \alpha_{Sb} \cdot x + (1-x)\alpha_B - 4(r+2\delta)x$$

$$x=0.1304 \sim 0.20$$

$$\alpha = \alpha_{Sb} \cdot x + (1-x)\alpha_B - 4rx - (1.5-3.5x)\delta$$

$$x=0.20 \sim 0.4285$$

$$\alpha = \alpha_{Sb} \cdot x + (1-x)\alpha_B - 4rx - (1.5-3.5x)\delta + 2.5(x-0.2)\varepsilon$$

$$x=0.4285 \sim 1.00$$

$$\alpha = \alpha_{Sb} \cdot x + (1-x)\{\alpha_B + \varepsilon - 3r\}$$

ここで $\alpha_B = 15.3$, $\alpha_{Sb} = 19.7$ (B_2O_3 , Sb_2O_3 単独の熱膨脹係数；単位 10^{-6}) で、また従来の妨害因子の値は $r = 3.38$, $\delta = 0.44$ となる。また新たに加えられた 4 配位効果を弱める因子は $\varepsilon = 5.74$ となる。 ε の値が r の値より大きくなっているのは、前者は酸素原子 1 個についての効果であり、後者は 2 個の Sb を隣接した BO_3 を単位にして考えているためである。総合的妨害効果ともいふべき $r+2\delta$ の値で比較してみると、 $B_2O_3-SiO_2$ 系は 8.4, $B_2O_3-GeO_2$ 系は 6.5, $B_2O_3-Sb_2O_3$ 系は 4.26 と順当に小さくなっているが、 r だけを比較するとこの系が大きすぎる。それは 13 mol% の折点が弱いため、それ故 δ が非常に小さくなっている。

4.2 変形温度と転移点

熱膨脹係数の測定の際にえられる転移点と変形温度を、 $B_2O_3-Sb_2O_3$ 系ガラスの組成についてみると図-5 のようになり、ここでは Sb_2O_3 30~40 mol% 付近に極大点が見れている。 $B_2O_3-GeO_2$ 系では GeO_2 40 mol% 付

Fig. 5. The deformation and transition temp. of $B_2O_3-Sb_2O_3$ glasses.

Fig. 6. The phase diagram and the viscosity of B_2O_3 - Na_2O system.

近にわずかに折点を見出しただけで、全体的に単調に変化していたが、変化した温度幅はむしろ B_2O_3 - GeO_2 系よりはるかに広い。変形温度や転移点はガラスの粘度に関係づけられる。 Sb_2O_3 が揮発性で測定しにくいこともあってこの系のガラスの粘度は測定していないが、転移点や変形温度の変化に似ているものと思われる。粘度の組成変化はその系の状態図とも関係するが B_2O_3 - Sb_2O_3 系については明らかでない。したがって Sb_2O_3 30~40 mol% の極大については何もいえないが、元来 Sb_2O_3 の融点は $656^\circ C$ で B_2O_3 より $200^\circ C$ ぐらい高いのであるから、極大点を越えて Sb_2O_3 の増加とともに転移点や変形温度が下がることに注目すべきであろう。例えば B_2O_3 - Na_2O 系の場合をみると (図-6 参照)、状態図では $2B_2O_3 \cdot Na_2O$ などの化合物の組成点で液相線は高くなっているが、粘度や変形温度の組成に対する変化は小さい。すなわち Sb_2O_3 ガラスは B_2O_3 より $2B_2O_3 \cdot Na_2O$ などに近い状態で、融点での粘性は小さいはずである。このことは Sb_2O_3 ガラスの網状構造に関係しているように思える。Valentinite の結晶と同じく鎖状構造をとると考えるならば、鎖間の結合力は弱い Van der Waals の力であるから当然粘性は小さくてよい。このような網状構造と粘度を結びつける考え方は Nemilov ら¹²⁾によって提案されている。彼らは SiO_2 などの単成分ガラスについて、転移点付近の粘性の活性化エネルギーと結合エネルギーとを比較して、両者の差が小さければ三次元的網目構造、大きければ二次元~一次元的網目構造であるとしている。すなわち三次元的網目構造の場合に、それが粘性流動を起こすとすれば、当然網目構造が破れ結合が切れなければならない。したがって粘性流動の活性化エネルギーは結合エネルギーに等しいと考えられる。しかし鎖状や層状構造の場合は結合力のごく

弱い部分が存在し、そこがすべるはずであるから、粘性流動の活性化エネルギーが結合エネルギーより小さいのは当然といえる。Nemilov らの論文については SiO_2 ガラスなどの活性化エネルギーや結合エネルギーの値も検討する余地があり、定量的に議論出来るようなものではない。しかしこうした考え方は、ガラスの網目構造のつながり方を掴む上で有力な方法と思われるので、十分検討し活用すべきであろう。

4.3 比重と屈折率

比重の測定はアルキメデスの原理による普通のもので、液体として四塩化炭素を使用した。一方屈折率の測定はガラス成分の揮発による脈理やいろいろの悪条件で、プリズム型の試料を作り分光計で測定することが困難であったために、粉碎した試料を使い顕微鏡下でベッ

from ref. S: senarmontite 5.21; V: Valentinite 5.67

Fig. 7. The density of B_2O_3 - Sb_2O_3 system.

○: Experimental data; ●: Reference from Kordes²⁾

Fig. 8. The refractive index of B_2O_3 - Sb_2O_3 system.

ケ線を調べる方法によった。そのために屈折率 1.7 以上測定出来なかった部分がある。なお Kordes の測定値²⁾も引用して比較しておいたが、大体において一致している。それらの結果は 図-7, -8 に示した。まず比重と組成の関係では、40 mol% 付近にかなりはっきりした折点があり、 B_2O_3 - GeO_2 系に似ている。なおそのほかに 80 mol% 付近にも折点らしきものがみられるが、この付近から Sb_2O_3 にかけてはガラスが不安定で、急冷して作られるために正確な値とはいえず、したがってこの折点に触れることは避けた。いずれにしても熱膨脹でみせた 20 mol% 付近の極小点が比重や屈折率については現れず、40 mol% 付近の折点が目立つというのも B_2O_3 - GeO_2 系と同じである。その理由もまた前報の通りである。なおガラスの比重は組成の平均値より大きい、そうしたパッキングの極大点と熱膨脹の極小点が一致しないことは、現実のガラス構造の複雑さをうかがわせるものがある。一方屈折率についても同様であるが、いっそう直線的で折点の存在はさらに目立たない。

5. 赤外スペクトルと DTA

さてこの系のガラスの構造をより直接的に調べる目的で、X線解析、赤外吸収スペクトル、DTA (示差熱分析) などの測定を行なった。そのうちX線解析の結果は都合で別報で詳しく述べたい。

Fig. 9. The infrared spectra of Sb-oxides.

5.1 赤外吸収スペクトル

そこでまず赤外吸収スペクトルの結果から述べるが、図-9 には Sb_2O_3 のガラスと結晶 (Valentinite と Senarmontite), ならびに Sb_2O_4 と Sb_2O_5 の結晶についての測定結果が示されている。後 2 者は参考までに掲げたにすぎないが、 Sb_2O_3 の 3 つの状態を比較して、ガラスが 2 つの結晶のどちらに類似した構造をとるか、これだけで推測することは困難である。次に図-10 は B_2O_3 - Sb_2O_3 系ガラスの赤外吸収スペクトルを、10 mol% ごとに調べた結果である。全体としてはきわめて平凡な変化で、 B_2O_3 と Sb_2O_3 ガラスの吸収ピークを、組成比に重ね合わせた程度に思えるが、少し細かくみてゆくと組成の変化に伴い、吸収ピークが少しシフトしている場合がある。例えば Sb_2O_3 が 10 mol% 入ったところでは、 B_2O_3 ガラスの 1340 cm^{-1} 付近の主ピークが 1200 cm^{-1} 付近にずれている。ただこの結果から B-O-B の網目構造の中に Sb が入り、熱膨脹係数のところで推定したように、 BO_3 の熱振動が Sb によって妨害されている効果がここに出ている、と結論出来るかどうか疑わしい。もちろん逆にそれぞれのピークにシフトが全然なかったとしたら、 B_2O_3 と Sb_2O_3 の網目構造はばらばらに存在

Fig. 10. The infrared spectra of B_2O_3 - Sb_2O_3 glasses.

Fig. 11. The DTA of B_2O_3 - Sb_2O_3 glasses.

するといえるであろう。

次に Sb_2O_3 ガラスを中心に、10~30 mol% の B_2O_3 を加えたガラスについて DTA を行なってみた。その結果は図-11 に示したが、まず最初の吸熱ピーク A はガラスの転移点で、 $A_2 \sim A_4$ は熱膨脹測定から求めた結果と一致する。ただ Sb_2O_3 ガラスは次の結晶化の温度が非常に低く、おそらく転移点と重なっているものと思われる、全く現れない。次の発熱ピーク B はガラスの結晶化によって起こるもので、 B_2O_3 が加わってゆくにしたがって高温側にずれてゆくのは、主としてガラスの安定性に支配されているものと思われる。また最後の吸熱ピーク E はガラスの熔融の際のものと考えられ、これは温度降下させてゆく際にも必ず発熱ピークとなって現れる。その他のものは現れない。さてそこで B と E の間に現れる 2 つの小さなピークについて考えてみたい。まず D については Sb_2O_3 ガラスとその結晶だけに現れるが、その温度は約 $600^\circ C$ で、Senarmontite から Valentinite への転移温度 $570^\circ C$ に近い。したがってその転移と考えるのが妥当であろう。そこで Senarmontite から Valentinite への転移が起こっているとすると、それ以下の温度では当然結晶は Senarmontite でなければならぬ。ガラス構造がもし Valentinite に近い構造であるとするならば、当然ガラスが結晶化の際の結晶は Valentinite と考えられる。そこでこの問題に答えるために、 Sb_2O_3 80, B_2O_3 20 mol% のガラスについて、結晶化温度よりも少し高い $400^\circ C$ に保ち、赤外吸収スペクトルをとっていずれの結晶が出来ているかを調べてみた。結

Wave length (μ)
The time of the heat treatment. A: 1 min., B: 3 min., C: 5 min., D: 10 min., E: 20 min.; The absorption peak, V: Valentinite, S: Senarmontite.

Fig. 12. The infrared spectra of the devitrified Sb_2O_3 -glasses by the heat treatment at $400^\circ C$.

果は図-12 で、時間を変えて測ってみた。いずれの場合も Senarmontite と Valentinite の両方のピークを含むが、時間が長くなるにしたがって前者のピークが増し、後者が減少することが解る。したがっておそらく、まず Valentinite の結晶が生成するが、この温度域は Senarmontite の安定領域であるので、それが時間とともに後者に変るものと推測される。そう考えてゆくと第3番目の発熱ピークの意味が明らかになる。このピークは $420^\circ \sim 430^\circ C$ 付近に現れ、 C_1 と C_2 しか見当たらないが、その他では結晶化のピークに重なるものと思われる。以上の結果 Sb_2O_3 が結晶化する場合、まず Valentinite になることが確かめられたわけで、したがって Sb_2O_3 ガラスも Valentinite の結晶構造に近い構造をもつ、ということはある。ただそれが Valentinite と同じ鎖状構造であるか、 As_2S_3 などに似た層状構造であるかは明らかでない。層状構造になるとすれば、鎖状構造の 4 分子環が 6 分子環に広がる、ということがある。いずれにしてもそうした点は、X線解析の結果をみて議論したい。

6. 総 括

ガラス形成成分系のガラスとして B_2O_3 - GeO_2 系につ

づき, B_2O_3 - Sb_2O_3 系について熱膨脹係数, 比重, 屈折率および赤外吸収スペクトルを測定した. その結果, 次のようなことがわかった.

(1) まず分析などにより, B_2O_3 - Sb_2O_3 系ガラス中の Sb は 3 価で, 5 価の Sb, あるいは Sb_2O_4 の形ではほとんど入らないことが明らかになった.

(2) 熱膨脹係数の測定から, B_2O_3 80 mol%, Sb_2O_3 20 mol% 付近に極小点が現われ, Sb は二次的配位により 4 配位的構造をとり, B_2O_3 の熱振動を妨害するのではないかと考えられる.

(3) B_2O_3 - Sb_2O_3 系ガラスの転移点は, Sb_2O_3 の増加とともに低下してゆき, この系の融点が Sb_2O_3 の増加とともに上昇するのと相反する. したがって Sb_2O_3 ガラスでは融点での粘性は小さく, 鎖状構造が予想される.

(4) Sb_2O_3 ガラスおよびそれに近い組成のガラスの DTA を調べ, また 400°C で熱処理して結晶化させたものの赤外吸収スペクトルを調べて, Sb_2O_3 が結晶化する

るとまず Valentinite になることがわかった. したがって Sb_2O_3 ガラスの構造は Valentinite に近いものであることが想像される.

文 献

- 1) 今岡 稔, 山崎敏子, 窯協 73, 264 (1965).
 - 2) E.Z. Kordes, *Z. physik. Chem.* 43 B, 173 (1939).
 - 3) W.A. Hedden, B.W. King, *J. Am. Ceram. Soc.* 43, 387 (1960), 39, 218 (1956).
 - 4) 横田良助, 中井康雄, 窯協 70, 199 (1962).
 - 5) W.A. Hedden, B.W. King, J.F. Kircher, *J. Am. Ceram. Soc.* 43, 413 (1960).
 - 6) W.R. Eubank, W.R. Beck, U.S.P. 2,863,782 (1958).
 - 7) 無機化学全書 IV-4 Sb, 157 (1954).
 - 7a) 同 154.
 - 8) 桐山良一, 構造無機化学, II, 10, 37.
 - 8a) 同前 I, 115.
 - 9) M.J. Buerger, S.B. Hendricks, *J. Chem. Phys.* 5, 600 (1937); *Z. Krist.* 98, 1 (1938).
 - 10) R.M. Bozorth, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 1621 (1923).
 - 11) A. Byström, *Nature*, 167, 780 (1951).
 - 12) S.V. Nemilov, *Fizika Tverdogo Tela* 6, 1375 (1964).
- (1/17/1969 受付)

窒素雰囲気中 (1 atm), 1400°C~1800°C における マグネシアと炭素との反応

野 村 勁・藤井 欽二郎

(東京工業試験所)

The Reaction of Magnesia and Carbon in Nitrogen Atmosphere (1 atm) at 1400°C~1800°C

By

Kei NOMURA and Kinjiro FUJII

(Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo.)
(1-chome, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo, Japan)

The weight loss in nitrogen atmosphere of compact mixed powders of MgO and carbon at temperatures 1400°C~1800°C was followed thermogravimetrically.

At any given temperature, the reaction proceeded as a first order reaction (activation energy, 43.8 kcal/mole) in an early stage, and zero order reaction followed (53.8 kcal/mole). It is considered that the zero order reaction is the characteristic of the reaction of this system, and it will be explained as the effusion of gas evolved in the compact from the surface pores at constant rate ($1.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ at 1700°C) irrespective of mixing ratio, shaping pressure, or sample weight. The partial pressure of gas in the compact was obtained from the Knudsen effusion equation. For 1700°C, 4.24×10^{-6} atm was found, and it corresponds to the vapor pressure of MgO at the same temperature. [Recived Jan. 22, 1969]

1. 緒 言

マグネシアは高温下, 炭素によって還元されやすい. この性質を応用してマグネシアからの金属マグネシウム

の調製が試みられ¹⁾, また, 反応が可逆的であることを利用すると, 気相を経由させてマグネシアをホイスカとして育成することもできる²⁾.