珪磷酸カルシウムガラスおよび珪磷酸マグネシウム ガラスの二、三の性質

金沢孝文・川副博司・池田正義

(東京都立大学工学部工業化学教室)

Some Properties of Calcium Silicophosphate Glasses and Magnesium Silicophosphate Glasses

By

Takafumi KANAZAWA, Hiroshi KAWAZOE and Masayoshi IKEDA

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

Some physical and chemical properties of glasses in the systems $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ and $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ have been measured. The glass samples were prepared to have the compositions ranging from 0.7 to 1.7 in mole ratio $\text{RO/P}_2\text{O}_5$ ($\text{RO}=\text{CaO, MgO}$) and from 0 to 1.1 in mole ratio $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$.

In the composition range with high SiO_2 content, the glass-forming region in the system $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ was found to be more extended than that in the system $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

Density and refractive index of these samples decreased with increasing SiO_2 content. The anomalies were found on the physical properties, i.e. density and refractive index, of the glasses in the system $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ at a composition corresponding to about 1 in mole ratio $\text{MgO/P}_2\text{O}_5$, similar to those of the glasses in the system $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ which had been reported by other investigators.

Solubility tests for the silicophosphate glasses with various solvents, especially, acid solvents such as hydrochloric acid and citric acid solutions, resulted in the considerably high solubilities of P_2O_5 component as compared with the solubilities of the corresponding phosphate glasses for the same solvents.

As the forms of the phosphate ions existing in the $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ glass whose mole ratio $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ is over 1, pyro-, trimeta- and tetrameta-phosphate ions were detected by paper chromatography. It was confirmed that the crystals formed by heat-treatment of these glasses were neither silica nor silicate minerals but condensed phosphates without exception.

[Received June 6, 1969]

1. 緒 言

著者らの一人¹⁾は、さきに各種の珪磷酸塩ガラスを低酸素型および高酸素型に分類しうること示した。組成でいえば、前者は比較的 P_2O_5 含量が多く、後者ではより SiO_2 含量が多い¹⁾。本報で扱うアルカリ土類珪磷酸塩ガラスについても、上の分け方を適用することにする。以下 RO (アルカリ土類酸化物), CaO , MgO , P_2O_5 , SiO_2 の各成分あるいはそれらのモル量を、適宜それぞれ R , C , M , P , S と略記する。

高酸素型のガラスは、網目形成イオンに対する酸素比が大きいために、 P 原子のほとんどが独立 PO_4 四面体を形成する、というような特殊の場合に成立する。 C-M-P-S 系の熔成苦土燐肥ガラスがその代表例と考えら

れる。この系のガラスの構造¹⁾、磷酸イオンの形態²⁾、諸物性³⁾の詳細に関しては、すでに著者らにより明らかにされた^{1)~3)}。

本稿は、低酸素型 R-P-S 系ガラスの物性、化学性のいくつかを報告するのが目的である。 R としては C , M の2種をえらんだ。選択の理由は、 CP , MP 両ガラスの性質について、すでに著者ら⁴⁾にも若干の知見があること、したがってそれらへの S 添加の影響の問題として RPS ガラスを考察しうること、さらに Kordes⁵⁾ の分類によれば C-P , M-P 各系がそれぞれ normal なガラス、anomal なガラスをつくること、などに基づく。 C , M を含む各珪磷酸塩ガラスを、本文中では CPS , MPS と略示する。

低酸素型に属するアルカリあるいはアルカリ土類珪酸塩ガラスの構造、性質については、数件の報告がある^{6)~10)}。du Plessis⁶⁾ は S の導入により、ガラス質縮合磷酸塩の重合度が低下すること、および S 量の増大によってガラスの溶解性が大きくなることをみとめた。高橋⁷⁾ はこれらのガラスの諸物性を測定し報告している。さらに大橋ら⁸⁾ は、ガラス中には P-O-Si 結合が存在し、結晶中ではそれがみとめられないと考えられることを述べた。高酸素型の珪酸塩ガラスに関しては、他には Berzins らのガラス化領域⁹⁾ および失透結晶に関する研究¹⁰⁾ がみられる程度である。

一般に珪酸塩ガラスのガラス化領域は未だ明瞭ではない。Na₂O-P₂O₅-SiO₂ 系のガラス化組成範囲について高橋⁷⁾ が触れている程度にすぎない。上述の高酸素型領域と低酸素型領域との間にはっきりした境界があるか否かも問題であって、未検討のままになっている。また、ガラス中における P, S の構造的役割、P と S との構造的関連性なども、今後解決したい事柄である。既報¹⁾ 中での考察のさい、低酸素型は [磷酸塩ガラス+S]、高酸素型は [珪酸塩ガラス+磷酸塩] の構造を有することを一応想定したのであったが、それについて明確な論議をすすめるには、まず種々の構造化学的データの提示が必要となろう。ことに CPS にくらべると MPS についての知見は非常に少なく、全体的に R-P-S 系ガラスの検討は今まで十分とは言えない。本報は、CPS, MPS について、ガラス化組成範囲、密度、屈折率、溶剤溶解性、磷酸イオンの鎖長分布、失透結晶種などを明らかにし、比較検討し、構造化学的論議のための資料若干を得たものである。

2. 実 験

2.1 試 料

先述のように、C-P-S, M-P-S 各系のガラス化の組成領域が明らかでないので、まず、R-P 系において R/P モル比——以下断わらない限りモル比を用いる——をそれらのガラス化領域内で3通りにとり、これにおおの S を加え、S/P の異なった試料多種をつくった。

原料は、特級試薬の磷酸一水素カルシウム二水塩、磷酸一水素マグネシウム三水塩、磷酸二水素アンモニウム、光学ガラス用珪砂で、これらを表-1 に示した組成になるように、秤量混合した。原料混合物を 500°~700°C で 3~7 時間焼結したのち、炭化珪素発熱体坩堝型電気炉を用いて熔融した。熔融用坩堝には CC 印 SSA-H を使用した。熔融温度は C-P-S 系: 1000°~1550°C, M-P-S 系: 1200°~1550°C で、R および S が多いほど高温を必要とする。融液は2枚のステンレス板間に流出し、急冷した。

得られた物質について、検鏡、X 線回折を行ない、

Table 1. Composition of glass samples.

System	Symbol	Mole ratio			
		Theor.		Obs.	
		RO/P ₂ O ₅	SiO ₂ /P ₂ O ₅	RO/P ₂ O ₅	SiO ₂ /P ₂ O ₅
CaO-P ₂ O ₅ -SiO ₂	C 11	55/45	0.286	1.20	0.22
	C 12	"	0.250		
	C 13	"	0.200	1.27	0.19
	C 14	"	0	1.30	0
	C 21	50/50	0.333		
	C 22	"	0.250	1.17	0.22
	C 23	"	0.200	1.17	0.16
	C 24	"	0	1.17	0
	C 31	40/60	0.500	0.895	0.52
	C 32	"	0.333	0.826	0.34
	C 33	"	0.250	0.810	0.25
	C 34	"	0	0.853	0
	M 11	60/40	0.400	1.66	0.41
	M 12	"	0.250	1.74	0.36
MgO-P ₂ O ₅ -SiO ₂	M 13	"	0.200	1.66	0.21
	M 14	"	0	1.64	0
	M 21	50/50	1.00		
	M 22	"	0.500	1.21	0.47
	M 23	"	0.333	1.20	0.29
	M 24	"	0.312	1.18	0.21
	M 25	"	0	1.12	0
	M 31	40/60	1.00	0.899	1.1
	M 32	"	0.500	0.720	0.64
	M 33	"	0.250	0.811	0.30
	M 34	"	0	0.982	0

結晶の存否を判定した。その上で結晶の含まれていないものについては組成をしらべた。結果の一部は表-1 に記してある。各成分の分析法は、磷酸: バナドモリブデン酸法¹¹⁾、アルカリ土類: ETA キレート滴定法¹²⁾、珪酸: 過塩素酸重量法¹³⁾である。分析の結果、水分含量が少量と思われるものについてのみ、以後の実験を行なった。実験方法は以下に述べるが、測定方針や操作は、大体既報¹⁾ に準じている。

2.2 密度・屈折率

試料を所要粒度に粉碎し、五酸化磷デシケーター中で乾燥後、密度と屈折率を測定した。密度の測定には、200 メッシュ全通粉末をとり、クロシンを浸液とし、ピクノメーターを用いた。屈折率は 100 メッシュ全通試料について、アッペ屈折計により測定した。

2.3 溶解性

化学的性質を調べる一法として、ガラス中の磷酸分の溶剤溶解性⁴⁾を測定した。100 メッシュ全通のガラス粉末 1g に溶剤 150 ml を加え、天地回転式で1時間ふりまぜたのち磷酸分を定量¹¹⁾した。溶解率は溶解した磷酸の全磷酸に対する割合で示す。測定に用いた溶媒は、水、N/2 塩酸、2% クエン酸、10% 中性クエン酸ナトリウム (クエン酸を少量の水にとかし、カセイソーダ溶液で pH 7 に調整し、水で希釈する)、10% 塩化ナトリウム、3% ETA (ETA 2 Na 塩を少量の水にとかし、カセイソーダ溶液で pH 7 に調整し、水で希釈する)、10% カセイソーダ、10% アンモニア水である。

2.4 ペーパー・クロマトグラフィー

S を添加したことによる磷酸イオンの鎖長変化をしらべるためにペーパー・クロマトグラフィーを行なった。測定は、200 メッシュ全通の粉末 50 mg を 20 ml の 3 % ETA (2.3 参照) に溶解させ、Bernhart-Chess⁽¹⁴⁾ の B 液および Ebel⁽¹⁵⁾ の塩基性液により 18°~22°C あるいは 5°C で 5~14 時間展開して行なった。使用口紙：東洋濾紙 No. 51 A。

得られたクロマトグラムを、同条件で別に展開した標準試料（オルト酸性磷酸ナトリウムなど）のそれと比較し、おのおののイオンを定性し、存在割合を推定した。

2.5 失透物の X 線回折

100 メッシュ全通試料を高アルミナ質坩堝に入れ、所定温度（表-3 参照）で一定時間保持したのち、炉中で放冷した。加熱はカンタル箱型電気炉によった。加熱失透物を X 線回折（CuK α 線）し、生成結晶種を同定した。

3. 結果と考察

3.1 ガラス化領域

C-P-S 系、M-P-S 系のガラス化領域の一部を図-1 に示した。しらべた R/P 値の範囲は、C-P-S 系では $1.3 \geq R/P \geq 0.7$ 、M-P-S 系では $1.7 \geq R/P \geq 0.7$ である。ガラス化領域は、ガラスの製造条件に依存するものであるから、それだけを独立させて論議することは困難である。ここに示した値は、むろん概略のもので、試料数 10 g を熔融後、金属ブロックにより急冷してガラスが得られる組成、の意味とする。

Fig. 1. Glass formation range locally indicated in the ternary systems of CaO-P₂O₅-SiO₂ and MgO-P₂O₅-SiO₂.

図-1 からみとめられるように、S の導入に対する系のガラス化範囲は、R/P 値とは無関係に、M-P-S 系の方が C-P-S 系よりつねに大であった。さらに 2 つの系とも、R/P が小さくなるにつれて、S の導入量に対するガラス化限界が高くなることがわかった。しかしガラス

中の R と S との量的関係は、本実験での R/P の範囲では $R \geq S$ である。すなわちモル量で考えるばあい、珪酸はアルカリ土類より多量にガラス中に含まれることはない。ガラス化限界を越した組成の試料では、珪酸未溶解物の残留あるいは磷酸塩結晶の生成がみられた。後者は短鎖磷酸イオンから成る磷酸塩であることを、X 線的に確認した。

3.2 密度・屈折率

CPS, MPS 両ガラスの密度および屈折率のおおのに対する S の影響を図-2 および図-4 にそれぞれ示した。図-3 では M-P-S 系の値を R/P に対してプロットした。図-2, 4 をみると双方の系の密度、屈折率は S の導入量を増すとともに減少している。このことの意味を下に考察してみる。

ガラス中に含まれる珪酸分自体は後述 (3.4) するように縮合したかたちでは存在せず、P-O-Si-O-P 結合をつくっているものと推定される。このことは、大橋ら⁽⁹⁾により珪磷酸ナトリウムガラスについて、指摘された。それゆえ S によってポリ磷酸イオンは切断された形式になる。しかし本実験中で、S の添加により融液の粘性

Fig. 2. Relation between density and SiO₂/P₂O₅ mole ratio of the glass in the systems of CaO-P₂O₅-SiO₂ and MgO-P₂O₅-SiO₂.

Fig. 3. Composition dependence of density and refractive index of the glass in the system MgO-P₂O₅-SiO₂.

Fig. 4. Relation between refractive index and $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ mole ratio of the glass in the systems of $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ and $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

が急激に増大することが一方でみとめられた。この現象をあわせ考えると、切断の結果生じた2つの磷酸イオンは、なお Si によってともかく結合されていると考えられる。そこでこのガラスは、磷酸イオンと珪酸イオンとが混和した形式をもつ、すなわち構造的実質はともかくとして、形式的には「磷酸塩ガラス+珪酸塩ガラス」とみてもよい。ところが珪酸塩ガラスは、対応する磷酸塩のそれにくらべて、小さな密度、屈折率をもつことが知られている。図-2、図-4の測定で S を加えたことは、珪酸塩ガラスの添加割合を多くしたことに相当し、したがって全体として密度、屈折率の減少がおけると解釈できるであろう。なお C-P-S 系は、M-P-S 系に比べてもともとイオンがより密充填的であるために、空隙性を加味するべき S の影響がより顕著にあらわれ、これらの値の急激な減少を示すのであろう。

図-3 で M-P-S 系の $S/P=0$ の場合と S を含んだものとを比較すると、S を加えたとき R/P 値が 1.0~1.3 ぐらいの範囲で密度、屈折率の上昇がゆるやかであること——図-2、図-4 では M-P-S 系の $R/P=0.8$ と 1.2 の場合の曲線が $S/P=0.05\sim0.1$ で交叉していることでそれはみとめられる——を除くと、 $0.7 < R/P < 1.7$ の範囲で、曲線の推移はほぼ同じである。すなわち M-P 系で $R/P=1$ でみられる anomaly^{(5),(7),(16),(17)} が、

M-P-S 系でも存在し、そのときの R/P 値が 1 付近であることも変りない。したがって M-P-S 系で $M/P < 1$ における密度、屈折率におよぼす M の影響は、M-P 系におけると同様で、S が共存しても大きくは変化しないと考えられる。

この事実に対しては、つぎのような解釈を与えうると考える。R-P 系に $R/P \leq 1$ なる範囲で M と S とを加えると、M と磷酸イオン中の分岐点をもつ箇所の PO_4 四面体とが、まず反応して、磷酸イオンの鎖状部分が生じる。そしてこの傾向は $R/P=1$ まで続く。このとき共存する S は、M の反応の結果生じた分岐点をもたない PO_4 四面体とのみ作用する。したがって分岐をもつ全ての PO_4 群が M との反応によって消費されるまで、すなわち metaphosphate の組成 ($R/P=1$) まで、密度、屈折率の減少は持続する。R/P=1 以上に導入された M は短鎖の磷酸イオンを生成させ、密度、屈折率の上昇をもたらす。しかし S が共存するとこの上昇は緩和されることになる。

3.3 溶解性

図-5 および表-2 に磷酸分の溶解率の測定例を示した。図-5 は N/2 塩酸に対するもので $R/P \approx 0.8$ の組成について、表-2 は各種の溶媒 (2.3) に対する値で、 $R/P=1$ についてそれぞれ示したものである。図-5 よ

Fig. 5. P_2O_5 solubility in N/2 HCl.

Table 2. P_2O_5 solubilities of $\text{RO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ glasses ($R=\text{Ca, Mg}$) with the $\text{RO/P}_2\text{O}_5$ mole ratio equal to 1 for various solvents.

Sample	P_2O_5 solubility (%) in						
	Water	N/2 HCl	2% citric acid	10% neutral sodium citrate	10% NaCl	10% NaOH	10% NH_4OH
C 21	15.0	83.0	48.3	69.9	38.9	19.3	7.2
C 24	2.0	59.0	9.8	44.5	12.0	34.3	1.7
M 21	17.4	80.8	58.0	53.5	39.8	38.7	2.9
M 23	16.0	79.7	47.0	63.1	49.6	34.0	4.0
M 25	1.1	15.2	2.5	7.1	5.0	60.8	1.8

り、同じ R/P, S/P 比において溶解率は C-P-S 系 > M-P-S 系であること、および S/P 比が大きくなると磷酸溶解率が增大することがわかる。また表-2 から、珪酸を導入した C-P-S 系の試料 C 21 および M-P-S 系の試料 M 21, M 23 は 10% カセイソーダに対する場合をのぞいて、C-P 系の試料 C 24 および M-P 系の試料 M 25 にくらべ、それぞれ一般に大きい溶解率をもっていることがみとめられる。これらの系のガラスは一般的に種々の溶媒に対して非常に大きい溶解率をもっており、いわゆる化学的耐久性はきわめて低いといつてよい。たとえば水に対する値はいずれも 15% 以上であり、非常に大きい。

磷酸イオンの溶解は、その鎖長が小さいほど早いと考えられる場合が多い。したがって珪酸の添加による溶解率の増大は、ガラス構造中への S の導入が磷酸イオンの鎖長を小さくする効果をもたらしたことを推定させる。ただしこの際 P-O-Si 結合が溶解によって切断されるとみなすべきであろう。SiO₄ はガラス中ではおのおの孤立して存在している、と考えられるから、bulk の溶解に対して、それが大きな障害とはならないとみてよい。S の含有量が多い場合には、溶解後珪酸イオンどうしが集合して縮合をおこし、SiO₂ ゲルとして不溶解物となって残留するようになる。

なお、CPS, MPS における P-O-Si 結合の存在については、赤外吸収スペクトルの測定によっても、これを傍証することができる。著者ら¹⁸⁾の検討によれば、CPS, MPS では S 含量がふえるにつれて P-O-P 伸縮振動数が大の方向にずれ、一方 P-O, P=O 各伸縮振動の波数、吸収強度はほとんど変らなかった。またわずかの S の添加によって P-O-P 振動数が大きく変化することが認められた。この事実は、S が P-O-P 結合のみを選択的に切断することを暗示する。すなわち P-O-Si 結合の形成を意味することになると考える。

各溶媒ごとの溶解性の特質に対する解釈としては、原則的に既報⁴⁾で述べた考察が適用されうと考える。表-2 のデータからひろい上げた知見考察の若干を、下に列挙しよう。① 溶解性が CP > MP である点は、すでに既報で指摘した。この傾向は S の導入によっても変化しない。S の添加が、両ガラスの構造特質を本質的には変えないのであろうと考える。② CP では S の導入がクエン酸溶解性を急昇させる。これは後述の S 成分自体の作用の他に、クエン酸分の作用しにくい充填度の高い骨格構造が、S の導入によってかなり変化したためであることも考えられる。③ 前記のように P-O-Si 結合がまず切れるとすると、(P-O)イオン部分と(Si-O)イオン部分とができるはずである。前者は、高分子性(P-O)イオンよりも小形であるから、比較的、易溶性あるいは高溶解速度をもつであろう。またクエン酸分が存

在するばあい(Si-O)イオンはクエン酸基と可溶性錯体を形成できる^{19)~21)}。そのため全体が溶けやすい状態のものになるのではなからうか。そうであるとすれば、CP ガラスでは、塩酸溶解性よりもクエン酸溶解性の方が、はるかに S 添加の影響は大きいことが首肯できる。④ MPS が CPS にくらべ、カセイソーダ溶解性が大きいのは、前者が SiO₂ との構造類似性が高いことに起因するとして、把握できるように思われる。このことは、MP の場合⁴⁾と異なっていない。⑤ ただしカセイソーダ溶解性は、S がある程度入ることによって低下してくる。これは塩酸溶解性の傾向と逆の対応をなしていることになる。NaOH が長鎖イオン部分あるいは巨大イオン部分に、より作用しやすいというべきであるが、その点是一般の高珪酸型ガラスに関しても成立つことである。⑥ 中性クエン酸ナトリウム、塩化ナトリウムの両溶剤の比較では、いずれのガラスもクエン酸塩のほうが溶解率大を示す。これはクエン酸基自身の溶解作用を表わしていると考ええる。⑦ 2% クエン酸と 10% クエン酸ナトリウムとをくらべると、M 21 を除けば、溶解性は、クエン酸塩溶剤の方が中性であるにもかかわらず、大きくなっている。これはクエン酸基の作用がかなり強力であることを示す証左である。⑧ C 21, M 21, M 23 などの S 含量の大きいガラスでは、クエン酸ナトリウム溶解性がとくに高い。上述のような SiO₄-クエン酸間の錯体形成がおこるので、S が多いために全体が溶けやすくなる傾向を与えるのであろう。⑨ 中性液、カセイソーダ液などに対する溶解性の傾向の説明の詳細については、さらに十分な検討を続行した上で、あらためて報告したいと考える。

3.4 ペーパー・クロマトグラフィー

図-6~8 にペーパー・クロマトグラムを示した。図-6 より、R/P > 1 の C-P-S 系では、S を含有しない C 14 でみとめられたハイポリイオンが、S を加えた C 11, C 13 では消失し、分布が短鎖側に移行していることがわかる。さらにそこで検出されたイオンは、少量のピロと中間鎖長のもののみであるという著しい特徴をもつ。この中間のイオンは、塩基性溶媒で展開した図-7 より、トリメタおよびテトラメタの環状イオンであることが確認された。M-P-S 系でも、S の導入により同じように磷酸イオンの鎖長は小さくなる。そしてこの場合には、検出された磷酸イオンはオルトとピロのみであった。

R/P=1 の場合も図-8 より R/P > 1 におけると同様の S の影響がみられる。実測の磷酸イオン分布は、表-1 に示した R/P 値から $\bar{n}=2/\{(R/P)-1\}$ による計算で求めた理論上の $\bar{n}$ よりも、短鎖長によっており、珪酸が何らかの影響を与えていると考えられる。たとえば、CPS で R/P > 1 の C 11, C 13 の R/P 値はそれぞれ

Fig. 6. Paper chromatograms of the glasses in the systems of $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ and $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ with the $\text{RO/P}_2\text{O}_5$ mole ratio larger than 1, which were developed by acid solvent.

Fig. 7. Paper chromatograms of the $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ glasses with the $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ mole ratio larger than 1, which were developed by basic solvent.

1.20, 1.27 であり、これより求めた $\bar{n}$ はそれぞれ 10, 7.2 となった。同様に MPS の M 11, M 13 では R/P がともに 1.66 で $\bar{n}=3$ となった。一方これらの試料中のリン酸イオンの形態は図-6 にみられるとおりであって、計算で得られるものよりも鎖長がいずれも小さい値となっている。

S が (アルカリ土類-リン酸イオン) 部分と反応して、リン酸イオン鎖を小さくしている様式の細部についてはまだ判断できない部分が多いが、大筋としては、3.2 で述べたような R と P との反応が優先することおよび S 添加による粘性の増大などを考慮すると、結果として

Fig. 8. Paper chromatograms of the glasses in the systems of $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ and $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ with the $\text{RO/P}_2\text{O}_5$ mole ratio equal to 1, which were developed by acid solvent.

$\cdots\text{O-P-O-Si-O-P-O-P-O}\cdots$ のような結合部分が生成し、これが、ETA 溶液処理のばあい Si-O の部分から切れて溶解するものと思われる。したがって導入された S は、ガラス構造の主体をなしているリン酸塩鎖全般にわたって、ほぼ均一に分布するために、縮合珪酸イオンのような大きな anionic group を形成することはないと考えられる。

$\text{R/P} > 1$ の CPS 試料では、そのリン酸イオンの形態が大部分環状であった事実は、本系のみにもみとめられた現象である。S を含まない CP, MP でもこの傾向は多少みとめられ、環状イオンのみが中間のイオンとして検出されることもある⁴⁾。S の導入により、この性質が助長されるとも考えられるが、その機構などの詳細は今後の課題として扱いたい。

3.5 失透物の X 線回折

図-9~11 は熱処理によって失透させた試料の X 線回折図である。加熱条件と生成結晶の種類を表-3 にまとめた。図-9, 10 は、それぞれ CPS の $\text{R/P} > 1$ および $\text{R/P}=1$ の場合を示し、図-11 は MPS の回折図である。これらの図表より、一般的傾向として次の 2 つの事実がみとめられた。

第 1 に、CPS, MPS とも S の量によって、同じ R/P 比でも異なったリン酸塩結晶の生成がみられることがある。たとえば、 $\text{R/P} > 1$ の CPS では、S を含まない場合にはトレメライトが生成しているが、これに珪酸を加えるとより短鎖リン酸イオンを含む結晶に移行し、ピロ塩が得られる。さらに、C 35, M 26 のように $\text{R/P} \leq 1$ であっても、S/P 比が大きくなるとピロ塩が検出されることもある。

第 2 の特徴としては、 $\text{R/P} < 1$ で多量に S が入っている場合 ($\text{S/P}=1$) をも含めて、珪酸自体あるいは珪酸分を含んだ結晶の生成が見られないことがあげられる。そのほか $\text{R/P} < 1$ の MPS ガラスは失透しにくく、

a : C 11 heat-treated at 800°C for 1 hour
 b : C 11 " 700°C for 15 hours
 c : C 13 " 800°C for 1 hour
 d : C 13 " 700°C for 15 hours
 e : C 14 " 800°C for 1 hour
 f : C 12 devitrified by air quenching

Fig. 9. X-ray diffraction patterns (No. 1).

表—3 に示した条件では結晶生成がみとめられなかった。

つぎにペーパー・クロマトグラフィーより得られたガラスの磷酸イオン形態と、X 線判定による生成結晶中のそれとを比較してみる。まず $R/P > 1$ の MPS ではペーパー・クロマトグラムよりオルトとピロ各イオンが検出され、一方生成結晶はピロ磷酸マグネシウムであり、

a : C 2F heat-treated at 800°C for 1 hour
 b : C 21 " 700°C for 15 hours
 c : C 33 " 750°C for 1 hour
 d : C 33 " 650°C for 15 hours

Fig. 10. X-ray diffraction patterns (No. 2).

比較的良好対応を示している。CPS ではペーパー・クロマトグラムおよび X 線回折パターンにおいて共通にみとめられているピロ塩以外に、ガラスのペーパー・クロマトグラムではトリメタ、テトラメタ各イオンが、X 線分析では失透生成中にメタ磷酸塩がそれぞれ検出されている。形式上環状イオンが開環重合して結晶化したようにみえるが、この点の解釈についてはまだ不明である。R/P=1 においてはペーパー・クロマトグラフィーによるイオンの分布は広い範囲にひろがっているため、必ずしも断定しがたいけれども、ポリ磷酸塩が生成するものと考えられる。したがって 3.4 と 3.5 に述べた

Table 3. Crystalline substances formed by heattreatment of the glasses in the system $RO-P_2O_5-SiO_2$ ($R=Ca, Mg$)

Sample	Condition of heating		Crystalline substances identified	Condition of heating		Crystalline substances identified
	temperature (°C)	time (hr)		temperature (°C)	time (hr)	
C 11	700	15	$\beta-C_2P^a$, $\delta-CP^b$	800	1	$\beta-C_2P$, $\beta-CP^c$
C 12	air quench		$\beta-C_2P$			
C 13	700	15	$\beta-C_2P$, $\delta-CP$	"	"	$\beta-C_2P$, $\delta-CP$
C 14	"	"	trömelite	"	"	trömelite
C 21	750	"	$\delta-CP$, $\beta-CP$	"	"	$\beta-CP$
C 22	650	"	$\beta-CP$, $\beta-C_2P$	750	"	$\delta-CP$
C 23	"	"	"	"	"	$\beta-CP$, $\beta-C_2P$
C 24	"	"	$\beta-CP$	"	"	$\beta-CP$
C 31	"	"	"	"	"	"
C 32	"	"	$\beta-CP$, $\beta-C_2P$	"	"	$\beta-CP$, $\beta-C_2P$
C 33	"	"	$\beta-CP$	"	"	$\beta-CP$
C 34	"	"	"	"	"	"
M 11	700	"	M_2P^d	800	"	M_2P
M 12	"	"	"	"	"	M_2P , MP
M 13	"	"	"	"	"	M_2P
M 14	"	"	M_2P , MP ^e			
M 22	800	1				
M 24	"	"	MP, M_2P			
M 25	"	"	MP			
M 32	750	"	"			
M 33	"	"				
M 34	"	"				

a) $\beta-C_2P$: β -calcium pyrophosphate,

b) $\delta-CP$: δ -calcium metaphosphate,

c) $\beta-CP$: β -calcium metaphosphate,

d) M_2P : magnesium pyrophosphate,

e) MP: magnesium metaphosphate

Fig. 11. X-ray diffraction patterns (No. 3).

知見どうしはかなり良く一致しており、それらの結果は珪酸と磷酸イオン鎖との反応のひとつの証左となりうるものであろう。このことは同時に、ガラスの溶解の場合と同じように、結晶化のさいにも O-P-O-Si-O-P-O 結合の分解が生じていることを示すと考えられる。

珪酸結晶の生成がみられないことは、磷酸鎖との反応の結果、Si 原子は磷酸イオン鎖中に 1 個ずつ引き離された状態となるので、 SiO_2 として析出するためにはスケールの大きな拡散を必要とし、それはかなり困難であることを推測させる。

珪酸分を含む結晶もやはり見出されないことがわかったが、もしもそれが生成したと仮定すれば、この場合 R の珪酸塩または珪磷酸塩のいずれかになるはずである。前者はアルカリ土類—磷酸間の反応が優先的であるという前提からして、生成しないものと判断される。また後者の問題については、つぎのことがいえる。

珪酸と磷酸との間に成立する物質としては、種々の結晶形の SiP_2O_7 のほか $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ および $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ などの存在が指摘^{22), 23)}されている。これらの S/P 比はそれぞれ 1, 1.5, 2 である。本試料では、最も多量に S を含んだ場合でも S/P=1 で、このとき SiP_2O_7 のそれにひとしい。しかし今の場合には同時に M が共存しているため、磷酸は珪磷酸塩結晶を生成するよりも、磷酸マグネシウム塩として結晶化の方が容易であろう。したがって組成上、珪磷酸塩結晶の生成の可能性も、この場合は小さいと考えられる。

4. 総 括

$\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系および $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系の各ガラスについて、ガラス化領域、密度・屈折率、磷酸溶解性、磷酸イオンの鎖長、加熱生成物の鉱物組成などを測

定検討した。主な知見を次に要約する。

1) $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系は $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系より一般に広いガラス化領域を有する。

2) 珪酸含量を多くすると、密度・屈折率は減少する。また $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系においても、 $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 系における同様な物性の anomaly が、 $\text{MgO/P}_2\text{O}_5$ モル比 1 付近においてみとめられる。

3) $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ 系および $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 系と比較して、種々の溶媒、とくに酸性溶媒に対する溶解性が、本系ガラスでは非常に大きい。

4) $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ モル比 1 がより大きい $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系ガラスでは、ガラス中の磷酸イオンの形態は、ほとんど環状のトリメタおよびテトラメタである。

5) これらの系のガラスを熱処理して失透させたときに生じる結晶は、いずれも磷酸塩のみであって、珪酸、珪酸塩および珪磷酸塩は生成しない。

本報の内容は昭和 41 年 3 月 31 日、日本化学会第 19 年会で講演した [講演番号 2J018]

文 献

- 1) 金沢孝文, 窯協 72, 27 (1964).
- 2) 金沢孝文, 池田正義, 工化 70, 115 (1967).
- 3) 金沢孝文, 中井 章, 川副博司, 工化 72, 2211 (1969).
- 4) 金沢孝文, 池田正義, 川副博司, 窯協 77, 163 (1969).
- 5) E. Kordes, W. Vogel, and R. Feterowsky, *Z. Elektrochem.* 57, 282 (1953).
- 6) D.J. du Plessis, *Angew. Chem.* 71, 697 (1959).
- 7) K. Takahashi, "Advances in Glass Technology" Technical Papers of the VIth I.C.G. 366 (1962).
- 8) S. Ohashi and F. Oshima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1489 (1963).
- 9) U. Sedmalis, R. Berzins, and B. Hofmanis, *Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Kim. Ser.* 1962, 341; *Chem. Abst.* 59, 292 h (1963).
- 10) U. Sedmalis, R. Berzins, and B. Hofmanis, *ibid.* 1962, 349; *Chem. Abst.* 58, 12265 h (1963).
- 11) 中村輝雄 (監修), "肥料分析法" 養賢堂 (1962) p. 77.
- 12) 文献 11) の p. 130 および p. 145.
- 13) 文献 11) の p. 116.
- 14) D.N. Bernhart and W.B. Chess, *Anal. Chem.* 31, 1026 (1959).
- 15) J.P. Ebel and Y. Volmer, *Compt. rend.* 233, 415 (1951).
- 16) C.A. Elyard, P.L. Baynton, and H. Rawson, *Glasstech. Ber. Sonderband* 32 K, VI 36 (1959).
- 17) 成瀬 省, 阿部良弘, 井上博義, 窯協 76, 36 (1968).
- 18) 金沢孝文, 池田正義, 川副博司, 日化第 20 年会講演予稿集 II, p. 579 (1967).
- 19) 金沢孝文, 酒井清次, 日化第 15 年会講演要旨集 p. 372 (1962).
- 20) 金沢孝文, 加藤友昭, 日化第 17 年会講演要旨集 p. 35 (1964).
- 21) 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).
- 22) F. Liebau and G. Bissert, *Bull. soc. chim. France*, Colloque international sur les phosphates minéraux solides, 1742 (1968).
- 23) F. Liebau, G. Bissert, and N. Köppen, *Z. anorg. allgem. Chem.* 359, 113 (1968).

(6/6/1969 受付)