アルカリ珪酸塩 (R_2O-SiO_2) 系における O-R 結合 エネルギーについて

ガラスの熱的諸量について (第2報)

高橋 克明・吉尾 哲夫

(岡山大学工学部)

O-R Bond Energy in Alkali Silicates (R_2O-SiO_2)

(Thermochemical Investigations of Glasses : Part II)

By

Katsuaki TAKAHASHI and Tetsuo YOSHIO

(Department of Industrial Chemistry, School of Engineering, Okayama University, Okayama)

In order to obtain the knowledge of the bond energy relations in alkali silicate glasses and crystals, a series of thermochemical calculations was carried out.

The experimental data used for the calculation were the previously reported values of the heat of solution of silicates in high alkali region and the present values in low alkali region. From the reexamination of the data the previous discussion on the Si-O-Si bond strength was partly amended. On the basis of the present results the heats of formation of the glasses and crystals were calculated, and the equations for calculating the O-R bond energy were derived from the heats of formation and other thermochemical data.

The calculated values of O-R bond energy of glasses and crystals in the systems Li_2O-SiO_2 , Na_2O-SiO_2 and K_2O-SiO_2 were listed and discussed in comparison with the coulombic energies. The Si-O-R and Si-O bond energies were also calculated from the total energy and the O-R bond energy by applying the thermochemical cycle. It was shown that the differences between the bond energies of Si-O-Si and of Si-O were generally small.

[Received Apr. 1, 1970]

1. 緒 言

一般にガラスおよびこれに対応する結晶について、その構造あるいは構造と物理的、化学的諸性質との関連をエネルギーの観点から定量的に考えようとする場合、その基礎として、まずこれらを構成する各種の結合エネルギーについての知見を得ることが必要である。しかしこの種の報告は数少なく、主なものとしては K.H. Sun および M.L. Huggins の一連の研究をあげることができる^{1)~4)}。Sun および Huggins らは各種のアルカリ酸化物における O-R 結合強度を、その解離エネルギーから酸素配位数を考慮して求め、その値の大小でガラス形成酸化物、中間酸化物、修飾酸化物の区別を行なっている。

著者らもガラスおよび結晶について、直接測定した溶解熱値を根拠として、結合エネルギーの検討を行なう意図のもとに一連の研究を進めているが、本報ではアルカリ珪酸塩系について報告する。この系のガラスと結晶の溶解熱の測定結果と、その結果から得られる 2,3 の事

柄についてはすでに前報に報告した。本報ではさらに比較的lowアルカリ領域における測定値をも加え、これら溶解熱の値を用いて各種 R_2O-SiO_2 系のガラスおよび結晶の生成熱を求め、さらに O-R 結合エネルギーの計算を行なった。またそれぞれ全結合エネルギーを求め、その値と Si-O-Si の値と O-R の値から Si-O-R, Si-O 結合に対するエネルギー値の割り振りをも試みた。

ただし、本報でいう結合エネルギー、たとえば O-R 結合エネルギーは単結合酸素と R との結合エネルギーで、厳密には解離エネルギーというべき量であるが、通常結合エネルギーと呼ぶことが多いので、便宜上この表現をとっている。

2. 結合エネルギー算出に使用する測定結果

従来報告されている熱化学的諸量の値は、一般に測定者によってその値がかなり異なっている。例えば、同じ溶媒中でのガラスと結晶の溶解熱の測定結果から得られる室温でのエンタルピー差についてみれば、 SiO_2 ガラ

スと quartz の場合, O. Mulert は 2.21 ± 0.18 kcal/mole と報告しているのに対し, H. Troitzsch の値は 3.03 ± 0.07 kcal/mole となっている⁵⁾。したがって今後各種のガラスあるいは結晶について生成熱, 結合エネルギーなどエネルギー面での一連の比較検討を行なうという著者らの意図のためには, 測定値, 引用値ともできるだけ一貫して同じ値を用いることが必要である。本報で使用する諸数値の選択についても, とくにこの点に留意した。

2.1 文献からの引用値について

アルカリ珪酸塩系の生成熱および O-R 結合エネルギー算出のためには, この系の溶解熱の値のほかに, 表-1 に示されるような諸量の値を知ることが必要である。これらのうちまず SiO_2 ガラスおよび結晶の溶解熱については, 著者らが使用した 5% HF 水溶液中でのこれらの試料の溶解速度が非常に遅く, 測定が困難なので, 従来の測定による 10~39% HF 水溶液による測定値から外挿によって求めた。

Table 1. Thermochemical data cited.

Thermodynamic quantities	Values	Literatures
Heats of solution in 5% HF aqueous solution at 25°C		
SiO ₂ (Glass)	$\Delta H = -33.5$ kcal/mole	} 5), 6)
SiO ₂ (Crystal)	$\Delta H = -31.2$ "	
Heats of formation at 25°C		
SiO ₂ (Crystal)	$\Delta H = -210$ kcal/mole	5), 6)
H ₂ O (Liquid)	$\Delta H = -68$ kcal/mole	7)
Na ₂ O·2 SiO ₂ (Crystal)	$\Delta H = -573.17 \pm 0.65$ kcal/mole	8)
	$\Delta H = -576.1$ "	9)
	$\Delta H = -574.97 \pm 2.00^*$ "	5)
Na ₂ O·SiO ₂ (Crystal)	$\Delta H = -364.7$ kcal/mole	9)
	$\Delta H = -368.7$ "	10)
	$\Delta H = -364.57 \pm 1.92^*$ "	5)
	(*cited value in this paper)	
Hydration enthalpy at 25°C	H ⁺ (g)→H ⁺ (aq)+259 kcal/mole	} 11)
	Li ⁺ (g)→Li ⁺ (aq)+121 "	
	Na ⁺ (g)→Na ⁺ (aq)+95 "	
	K ⁺ (g)→K ⁺ (aq)+75 "	
Enthalpy of monatomic gases of elements relative to their standard states	Li(s)→Li(g)-37 kcal/mole	} 7)
	Na(s)→Na(g)-26 "	
	K(s)→K(g)-22 "	
	$\frac{1}{2}$ H ₂ (g)→H(g)-52 "	
	$\frac{1}{2}$ O ₂ (g)→O(g)-59 "	
Heats of ionization	Li(g)→Li ⁺ (g)-124 kcal/mole	} 12)
	Na(g)→Na ⁺ (g)-118 "	
	K(g)→K ⁺ (g)-100 "	
	H(g)→H ⁺ (g)-314 "	

つぎに $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ と $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ の生成熱については, これらを溶解熱から求める際に必要な Na_2CO_3 の溶解熱値が小さいことと, 吸湿性のため再現性のある値が得難かったので, C. Hummel の値を計算の基準値として引用した。表-1 中には $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ と $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ の生成熱の値3種を示したが, 測定者が異なった

場合でもかなりよい一致を示していることから, これらを生成熱計算の基準値として用いてさしつかえないものとする。昇華熱, イオン化熱, 水和熱などその他の値の選択にあたっては, できるだけ同一著者による系統的な値のあるものを選ぶよう注意した。

2.2 溶解熱の測定値について

本報で用いた溶解熱の値はすでに前報¹³⁾で述べた著者らによる測定値と, 同様にして新たに得た測定値とを合わせたものである。すなわち, $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 以下の低アルカリ側の値については前報においては触れなかったもので, ここではさらに測定範囲を熔融がさほど困難でない範囲内で, 低アルカリ側に拡大していくつかの測定結果を加えた。これらの実験方法については前報と同様, $\pm 1/100^\circ\text{C}$ の精度で 25°C に保たれた恒温槽内に沈めたカロリメーターを用いて測定を行なった。新たに測定した結晶試料の結晶化温度と結晶化時間を表-2 に示した。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 系ガラス試料については, 他の系に比して結晶が析出しやすいため, できるだけ急冷してガラス化させるように留意した。これらの測定結果を前報の測定値と合わせて表-3 に示した^{*1}。表中 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 系では高アルカリ部分で吸湿性が大きく, 測定値がばらつく傾向があり, とくに $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成については, 他の組成のものと同様空气中で粉碎, 篩分けを行なった試料について得た値には良好な再現性が得られなかったため, この組成の試料についてのみ, ベンゼン中で粉碎, 篩分けした試料に関する値を用いることとした。この場合の測定値の再現性はかなり良好である。

Table 2. Experimental conditions for crystallization.

Composition	Crystallization temperature ($^\circ\text{C}$)	Crystallization time (hr)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	590	65
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$	640	30
$3\text{Li}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$	640	35

表-3 の溶解熱の値から推論し得ることについてはすでに前報で述べたが, 前報ではこれを図示するにあたって横軸に R_2O mole% をとって示した。しかし R_2O を含まない単味の SiO_2 組成にまで測定値の外挿を行ない, エネルギー的考察を行なうためには横軸の表示は $\text{R}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ とすべきであると考えられる。したがってここで改めて, 溶解熱の値をこの方法により図示して図-1 を得た。このように図示した場合結晶では測定全域にわたってほぼ1本の直線で表わされ, ガラスの場合, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 系では明瞭でないが大体 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成に相当する 0.50 の値付近を堺として, やや勾配の異なる2本の直線で表わされる。結晶の直線を SiO_2 の組成

*1 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成のガラスのみについて今回の測定で, 前報とやや異なった値が得られたが, 繰返し測定した結果, 表中の値をとった。

Table 3. Heats of solution of alkali silicates in 5% HF aqueous solution at 25°C.

Composition	R ₂ O/SiO ₂	Heat of solution (cal/g)	Heat of solution (kcal/SiO ₂)
SiO ₂ (Glass)		-557.4	-33.5
(Crystal)		-518.4	-31.2
2 Li ₂ O·7 SiO ₂ (Glass)	0.29	-636.9	-43.7
(Crystal)		-582.0	-39.9
Li ₂ O·3 SiO ₂ (Glass)	0.33	-643.2	-45.1
(Crystal)		-579.5	-40.6
Li ₂ O·2 SiO ₂ (Glass)	0.50	-687.1	-51.6
(Crystal)		-604.2	-45.3
2 Li ₂ O·3 SiO ₂ (Glass)	0.67	-728.6	-58.3
(Crystal)		-635.3	-50.8
Li ₂ O·SiO ₂ (Crystal)	1.00	-665.3	-59.9
3 Na ₂ O·17 SiO ₂ (Glass)	0.18	-584.1	-39.4
Na ₂ O·4 SiO ₂ (Glass)	0.25	-560.1	-42.3
(Crystal)		-527.4	-39.9
Na ₂ O·3 SiO ₂ (Glass)	0.33	-564.6	-45.6
(Crystal)		-531.9	-42.8
Na ₂ O·2 SiO ₂ (Glass)	0.50	-566.7	-51.6
(Crystal)		-526.2	-47.9
2 Na ₂ O·3 SiO ₂ (Glass)	0.67	-588.5	-59.7
(Crystal)		-536.3	-54.4
Na ₂ O·SiO ₂ (Glass)	1.00	-609.0	-74.3
(Crystal)		-538.1	-65.7
K ₂ O·9 SiO ₂ (Glass)	0.11	-529.0	-37.3
3 K ₂ O·17 SiO ₂ (Glass)	0.18	-523.0	-40.1
K ₂ O·4 SiO ₂ (Glass)	0.25	-507.4	-42.4
K ₂ O·3 SiO ₂ (Glass)	0.33	-482.1	-44.1
K ₂ O·2 SiO ₂ (Glass)	0.50	-469.4	-50.3
(Crystal)		-453.5	-48.6
K ₂ O·SiO ₂ (Glass)	1.00	-453.9	-70.0
(Crystal)		-439.8	-67.9

□ : Li₂O-SiO₂ Glasses ■ : Li₂O-SiO₂ Crystals
 △ : Na₂O-SiO₂ Glasses ▲ : Na₂O-SiO₂ Crystals
 ○ : K₂O-SiO₂ Glasses ● : K₂O-SiO₂ Crystals

Fig. 1 Heats of solutions of alkali silicate glasses and crystals in 5% HF aqueous solution at 25°C.

まで外挿すると quartz の溶解熱に相当する点に集まり、またガラスでも低アルカリ領域の直線の外挿はほぼ quartz の溶解熱に相当する点に集まることが認められる。したがって前報の考察の一部で、ガラス、結晶とも高アルカリ組成の直線の外挿点が quartz のほぼ 1/3 に相当する点に集まるとした点、および SiO₂ に R₂O を加えていった場合 Si-O-Si 結合がしだいに弱化して、R₂O·2SiO₂ 組成以上の高アルカリ領域においてはもとの quartz の Si-O-Si 骨格の 1/3 程度の強さになるとした点は修正が必要である。すなわち、もしアルカリ含有量の増加およびそれに伴って生成する単結合酸素の増加の溶解熱の値におよぼす影響が、アルカリ含有量に対して直線的とした場合、次のように考えることができる。

結晶においては全アルカリ含有量の領域にわたって Si-O-Si 骨格部分は quartz の場合と同じ強さを保持し、ガラスについては低アルカリ領域は、むしろ quartz の場合よりも弱い石英ガラスの Si-O-Si 骨格から出発する。アルカリが導入されて単結合酸素が増すとともに Si-O-Si 部分はしだいに強いものとなり、たとえば Na₂O-SiO₂ 系では、Na₂O·2 SiO₂ 組成付近で quartz の骨格と等しい強さをもつようになる。そしてそれ以上アルカリが増加しても Si-O-Si 部分の強さは影響されずに一定の値を保持する。この値はアルカリの種類によっても影響されないようである。一方熔融ガラスの粘度の測定値から求めた活性化エンタルピーの挙動からは、前報の考察に述べたように SiO₂ に対してアルカリが添加されるにしたがって、粘度の活性化エンタルピー値は急激に減少し、アルカリ・イオンによる差はあるが R₂O·2 SiO₂ 組成付近に達するまでは大略 1/3 程度の値となり、その後 R₂O·SiO₂ 組成にいたるまで大体一定値が維持されると解釈すべき結果を得ている。したがってこの傾向を熔融状態における Si-O-Si 骨格の強さによるものと考えれば、アルカリ・イオン種による差違も含めて前報に述べたような Si-O-Si 骨格の弱化の機構が考えられる。この点粘性の活性化エンタルピーから考えられるアルカリの Si-O-Si 骨格に対する影響と、溶解熱の測定値から考えられる上記のような傾向とは相反するものであるといわなければならない。これは融液状態と室温の固化したガラスとの違いによるものであるとも考えられるが、現在のところ納得し得る解釈を得ていない。つぎにガラスと結晶のエンタルピーの差については Na₂O-SiO₂ 系の場合を前報で述べたが、本報の結果も合わせ、Li₂O-SiO₂、K₂O-SiO₂ の系も含めて図-2 に示す。図から同じ組成におけるガラスと結晶の全結合エネルギー差はアルカリ・イオン種により Li > Na > K の順に大となることがわかる。また高アルカリ領域においてガラスと結晶の Si-O-Si 骨格の強さが等しく

Fig. 2. Heats of crystallization of alkali silicates at 25°C.

なるものとすれば、この曲線の高アルカリ部分の直線性は少なくとも Si-O-R の部分に起因するものであり、この直線性が出てくる点、すなわち Si-O-Si 骨格の強さが quartz のそれと等しくなるアルカリ濃度は $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ の順に大となると推定することができる。

3. ガラスと結晶の生成熱

前項で述べたように本報においてはまず $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ と $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の生成熱の値を与え、この2つの値を基準値としてアルカリの種類およびアルカリ含有量を異にする他の結晶およびガラスの生成熱を求める方法をとった。この方法の概略を以下に示す。

まず $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ それぞれの結晶の溶解反応式において、5% HF 水溶液中では HF 濃度が薄いことから NaF と HF は近似的にはそれぞれ電離して水和イオンとして存在するものとみなすこととする。したがって溶解反応式は式 (3-1), (3-2) となる。

また $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ の生成反応式はそれぞれ結晶についての生成熱、 $\Delta H = -575 \text{ kcal/mole}$, $\Delta H = -365 \text{ kcal/mole}$ を用いてつぎのように表わすことができる。

以後用いる式中の数値はすべて kcal/mole で表わし、また添字 s は固体状態、l は液体状態、g は気体状態、aq は水和された状態を示す。

((3-2) + (3-4)) $\times$ 2 - ((3-1) + (3-3)) より

ここで x_1 , x_2 はそれぞれ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の溶解熱であるから、(3-5) 式の両辺に水素分子 H_2 を加えて 5% HF 水溶液中の溶解熱の実測値

$x_1 = 96 \text{ kcal/mole}$, $x_2 = 66 \text{ kcal/mole}$ を代入すると

となり、また 表-1 より

が得られ (3-6) - (3-7) - (3-8) より

(3-9) + (3-10) より

を得る。したがって次式を得る。

このようにして得られた H^+ の水和熱の値 256 kcal/mole は、イオンの溶媒和熱を水和熱と見なしたことを考慮すると 表-1 に示す J.A.A. Ketelaar の値 259 kcal/mole とはよく一致しているといえる。このことから、ここで行なった同じ溶媒中での溶解反応式の比較計算による生成熱の算出法が、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ の生成熱値などの引用値をも含めて妥当であることを確認できる。

実際の計算例を $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶について示すと、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の溶解反応式は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の場合と同様に

と表わされる。ここで x_3 は $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶の溶解熱である。また、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の生成反応式は、

となる。ただし、 h_1 は求めようとする $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の

Table 4. Heats of formation of alkali silicates at 25°C.

Composition	Heat of formation (kcal/mole)	
	Glasses	Crystals
Li ₂ O·3 SiO ₂	793	807
Li ₂ O·2 SiO ₂	585	598
2 Li ₂ O·3 SiO ₂	963	986
Li ₂ O·SiO ₂	—	389
Na ₂ O·4 SiO ₂	982	992
Na ₂ O·3 SiO ₂	774	782
Na ₂ O·2 SiO ₂	568	575
2 Na ₂ O·3 SiO ₂	923	939
Na ₂ O·SiO ₂	356	365
K ₂ O·2 SiO ₂	575	578
K ₂ O·SiO ₂	365	367

生成熱である。

((3-1)+(3-3))-((3-12)+(3-13)) より

(3-14) 式は 表-1 より

であるから、結局 Li₂O·2 SiO₂ の生成熱 h_1 はつぎのように与えられる。

$$h_1 - 575 = 98 - 80 + x_1 - x_3$$

溶解熱の実測値 より $x_1 = 96 \text{ kcal/mole}$, $x_3 = 91 \text{ kcal/mole}$ を代入すれば $h_1 = 598 \text{ kcal/mole}$ が得られる。同様に計算した R₂O-SiO₂ 系全系列の結晶の 25°C での生成熱を 表-4 に示す。またガラスの生成熱は同組成のガラスと結晶の熱化学サイクルから考えて結晶の生成熱から 5% HF 水溶液中でのガラスと結晶の溶解熱差、すなわち 25°C でのガラスと結晶の真のエンタルピー差を差引いた値に相当する。その値を 表-4 に並記した。このようにして求めた生成熱値を後の結合エネルギーの計算に用いることとする。

4. O-R 結合エネルギー算出の基礎式の誘導

表-4 の生成熱の結果をもとにし、全エネルギーを Si-O-Si, Si-O, O-R 結合エネルギーに割り振り、各系のガラスおよび結晶の構造についてエネルギー面から比較検討し得るようにするために、まず O-R 結合エネルギー算出の基礎式を誘導した。

4.1 R₂O·2 SiO₂ 組成における O-R 結合エネルギーの計算式

まず SiO₂(s) の生成反応式は (4-1) で表わすことができる。

ただし h_2 は SiO₂ の生成熱の 2 倍の値である。ついで必要な各種反応式を順次並べて (4-2) 式以下に示す。

まず、SiO₂ が解離するための反応は

解離した (4-2) 式の右辺の分子がイオン化する反応は

以上の (4-1)~(4-6) 式より

ただし $X = X_1 + X_2$

(4-7) 式は R₂O·2 SiO₂ の生成反応式に相当するから R₂O·2 SiO₂ の生成熱：

と表わされる。

(4-8) 式までの諸式の中で $X(\text{R})$ がここで求めようとする O-R 結合エネルギー、 h_2 , h_3 , h^{R}_4 , X_1 , X_2 は各反応式における反応熱である。そのうち、とくに h_3 は Si-O-Si の解離エネルギー、すなわちこの結合の強さである。この値をここではアルカリおよびアルカリ濃度により変化しない一定値と見なした。第 2 項でも述べたように少なくとも R₂O·2 SiO₂ 組成以上ではこの値をガラス、結晶とを問わず、またアルカリの種類、アルカリの濃度にも無関係に一定と見なすことは妥当であるといえる。

4.2 R₂O·SiO₂ 組成における O-R 結合エネルギーの計算式

R₂O·2 SiO₂ の場合とほぼ同様の式

から

また

から

(4-10) - (4-9) より

(4-11) + 2 × (4-12) + (4-13) より

(4-14) 式は $\text{R}_2\text{O} \cdot 2 \text{ SiO}_2$ の場合と同様 $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 組成の生成反応式に相当するから

$\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ の生成熱:

と表わされる。ここで求めた (4-8) 式と (4-15) 式とを用いて O-R 結合エネルギーを算出するが、その手順を次項に述べる。

4.3 O-R 結合エネルギーの算出

まず $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{ SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{ SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{ SiO}_2$ おおの O-R の結合エネルギーを $X(\text{Li})$, $X(\text{Na})$, $X(\text{K})$ で表わすと (4-8) 式より

ここでやや大胆な仮定ではあるが O-Na, O-K の 2 種の場合について結合エネルギーが非架橋酸素と対応するアルカリ・イオンとのイオン間距離に逆比例するものとして、その関係を

$$\frac{X(\text{Na})}{X(\text{K})} = \frac{r_{\text{O}} + r_{\text{K}}}{r_{\text{O}} + r_{\text{Na}}} = A \dots\dots\dots(4-19)$$

(r_{O} : 酸素の結晶半径, r_{Na} , r_{K} : Na^+ , K^+ の結晶半径, 結晶半径は Pauling の値を使用)

と表わした。

(4-16)~(4-19) の 4 式を用いて結合エネルギー $X(\text{R})$ の関係式を求めると

$$\begin{aligned} X(\text{Li}) &= \frac{A\{h^{\text{Li}}_{\text{D}} - h^{\text{K}}_{\text{D}} - 2(h^{\text{Li}}_4 - h^{\text{K}}_4)\}}{2(A-1)} \\ &\quad - \frac{(h^{\text{Li}}_{\text{D}} - h^{\text{Na}}_{\text{D}}) - 2(h^{\text{Li}}_4 - h^{\text{Na}}_4)}{2(A-1)} \\ &\quad \dots\dots\dots(4-20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X(\text{Na}) &= \frac{A\{h^{\text{Na}}_{\text{D}} - h^{\text{K}}_{\text{D}} - 2(h^{\text{Na}}_4 - h^{\text{K}}_4)\}}{2(A-1)} \\ &\quad \dots\dots\dots(4-21) \end{aligned}$$

$$X(\text{K}) = \frac{h^{\text{Na}}_{\text{D}} - h^{\text{K}}_{\text{D}} - 2(h^{\text{Na}}_4 - h^{\text{K}}_4)}{2(A-1)} \dots\dots\dots(4-22)$$

これらの数値はすでに表-1, 4 に示されたものであるから、この数値を (4-20)~(4-22) 式に代入すればそれぞれの $X(\text{R})$ を計算することができる。ただし、(4-19) 式から導入された定数 A のうちには単結合酸素の R との結合半径 r_{O} を含んでいる。単結合酸素は一方において Si-O というイオン性と共有性の共存する結合をもつため、その半径として Pauling のいわゆる結晶半径あるいは価半径あるいはその中間など種々の半径のうちいずれを取るべきかは明らかではない。したがって本報においては問題を簡単にするため一応酸素の結晶半径の値をそのまま用いることとした。

$\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 組成の場合も $\text{R}_2\text{O} \cdot 2 \text{ SiO}_2$ 組成と同様

が得られ、これに (4-19) 式を合わせれば $\text{R}_2\text{O} \cdot 2 \text{ SiO}_2$ の場合の (4-20)~(4-22) 式に対応する結合エネルギーの関係式が導かれる。ただし生成熱の項はそれぞれ $\text{R}_2\text{O} \cdot 2 \text{ SiO}_2$ の場合とは当然異なってくる。また X の項に関しては $\text{R}_2\text{O} \cdot 2 \text{ SiO}_2$ の場合と同様、まったく同じ因子によるものと仮定した。この式から前と同様にして $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ の O-R 結合エネルギーを求めることができる。

5. 結果と考察

5.1 O-R 結合エネルギーについて

$\text{R}_2\text{O} \cdot 2 \text{ SiO}_2$ 組成, $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 組成の O-R 結合エネルギーを第 4 項で述べた方法により計算した値 $E_{(\text{O-R})}$ と、その O-R 結合が Li^+ , Na^+ , K^+ と酸素電荷が一価であるとした場合のクーロン・エネルギー $E_c = e^2/(r_{\text{O}} + r)$ (r_{O} : O^{2-} の結晶半径, r : R^+ の結晶半径, e : 電荷) であるとして計算した値とを表-5 に示す。このクーロン・エネルギーの計算においても (4-19) 式のところで述べたのと同様、酸素のイオン半径は結晶半径 1.40 Å を用いた。本報でのイオン結晶半径の値はアルカリ金属イオンについても一貫して Pauling の値を用いた。前

Table 5. O-R bond energy and coulombic energy of alkali silicates.

Composition	A : Coulombic energy of O-R bond (kcal/mole)	B : $E_{(O-R)}$ (kcal/mole)		B/A	
		Glasses	Crystals	Glasses	Crystals
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	166	159	178	0.96	1.07
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$		---	181	---	1.09
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	141	134	149	0.95	1.06
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$		127	152	0.90	1.08
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	122	116	128	0.95	1.05
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$		109	131	0.89	1.07

者の値 $E_{(O-R)}$ は計算過程で (4-19) 式を用いたことから各結合エネルギーは少なくとも Na^+ と K^+ の場合についてはそれぞれの結晶半径を用いた $1/(r_o+r)$ の値によって割当てられたことになる。しかし計算結果について $E_{(O-R)} \sim 1/(r_o+r)$ の関係を検討した結果、 $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスと結晶、ならびに $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶において何ら制約を設定しなかった Li^+ の場合の値もほぼ Na^+ と K^+ の値の直線上に乗ることが確認された。このことは (4-19) 式の仮定の妥当性を支持すると見てよい。つぎに表-5 の 2 種の値、測定値から求めた値 B とクーロン・エネルギーの値 A を比較してみると A の方が B の結晶の場合よりもやや小さめに、またガラスの場合よりもやや大きめにはなっているが、どの場合も比較的クーロン・エネルギーの値に近い値を示している。このように $E_{(O-R)}$ の値がまったく別に求められたクーロン・エネルギーの値に近いことから、非架橋酸素とアルカリ・イオンとの結合においてはクーロン力が支配的な役割を果たしているとみなし得る。 $E_{(O-R)}$ として得られた値の中には、当然イオン結晶におけるマデルグ定数に相当する、 R^+ の周囲のイオンの配位状態によって定まる因子をも含んでいる。したがってこの値を周囲の酸素の配位数で割ったものに相当する値を、O-R 単結合エネルギーとみなしている場合もある。

表-5 におけるガラスおよび結晶についてのクーロン・エネルギーの値に対する $E_{(O-R)}$ の値の比 B/A 、すなわちマデルグ定数に相当する値（一応見掛けのマデルグ定数とする）をとると Li^+ , Na^+ , K^+ いずれの場合もほぼ 1 に近い値となる。Sun らは Li^+ , Na^+ , K^+ の酸素配位数をそれぞれ 4, 6, 9 とみなしているが⁴⁾、ここで得られた見掛けのマデルグ定数の値は通常陽イオンの配位数、陰イオンの配位数がたとえば 8:8, 6:6, 4:4 などの場合に表われる 1.76~1.60 程度の値よりずっと小さい。もし、仮に O-R 結合距離が上述の結晶半径の和に等しいとみなすことができるとすれば、ここに現われた結果から $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶については R^+ が仮にいくつかの単結合酸素イオンに取り囲まれるとしても、均等にそれらのポテンシャルの影響を受けるのではなく、そのうち 1 つの単結合酸素に占有される傾向が大きいと見るべきであろう。なおガラスの場合、

B/A の値はいずれも 1.0 以下の値となる。実際には 1.0 以下の値は考えられないので、これについてももし説明するとすれば単結合酸素の O-R 結合に関する有効電荷が -1 以下であること、結合距離がここで使用した結晶半径の和よりも大であることなどの原因をあげることができよう。もちろん、このことは結晶の場合にも同様に考えられるので配位についても一概に論じられないが、表に出た数値のみから見ればガラスの方が結晶の場合よりも少なくとも O-R 結合の距離が大、あるいは R の配位数が少ない傾向はあると見てよい。これらの点に関する論議は、実際には配位状態と有効電荷と結合距離、さらには結合の共有性の程度なども考慮に入れなくてはならぬので今後の研究にまたなければならない問題で、ここでは上記の考え方の例示に留めておく。

5.2 Si-O-R 結合エネルギーについて

本項では著者らが得た生成熱の値と表-1 でも引用したアルカリ金属の昇華熱のほか Si の昇華熱も用いて化合物の全結合エネルギーを算出し、この結果と先の O-R 結合エネルギーの結果とを合わせ、ガラスおよび結晶を形成する各結合へエネルギー値の割り振りを試みた。溶解熱は一般に固体状態における原子間の結合を切る際に吸収される結合エネルギーと、解離した気体状原子が溶媒と反応して溶液状態になった際の発熱量とが加算されたものであるといえる¹⁴⁾。5% HF 水溶液中での溶解熱は発熱反応であることから化合物の構成原子と溶媒との反応熱の方が結合エネルギーよりも大きい場合に相当する。 $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶についてこれらのエネルギー関係を図式で示せば図-3 のようになる。

Fig. 3. Thermochemical cycle for $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$.

ここで U : 全結合エネルギー, H_f : 生成熱, H_s : 溶解熱, S_R, S_{Si} : 2R および 2Si 元素の標準状態から元素の 2 原子気体を作るときのエンタルピー, すなわち昇華熱, D_0 : $5/2\text{O}_2$ の解離熱, Q : 気体状原子が溶液状態になるときの熱量を示す。同様にガラスの場合を点線で示し、記号にはダッシュを付した。 S_{Si} の値は S_R の場合と同様 Pauling の値 88 kcal/mole を使用することにする。また生成熱は溶解熱の値から求めた表-4 の値を用い、これらの値から U の値を算出した。このよう

Fig. 4. Thermochemical cycle for SiO_2 crystal.

な過程を経て求められた全結合エネルギーを用いて若干の仮定を伴いつつ、ガラスと結晶における結合状態の違いを検討することにする。

まず Si-O-Si の結合エネルギーを求めるために 図-4 に示す熱化学サイクルを用いて SiO_2 結晶の全結合エネルギーを計算した。その結果全結合エネルギーは 416 kcal/mole となり、この値は SiO_2 中の 4 本の結合の寄与によるものであるから結合 1 本当たりのエネルギーは $416/4=104$ kcal/mole となる。この値は J.W. Wholley らの値に相当する¹⁵⁾。ここでアルカリ珪酸塩系のガラスおよび結晶における Si-O-Si 結合をともに等しいとみなせば上で得た値から $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成

の Si-O-R 当たりの結合エネルギーは一般に $E_{(\text{Si-O-R})} = (U - 104 \times 6)/2$ で表わされる。

このようにして全結合エネルギー U を用いて、計算された Si-O-R 結合のエネルギーから、先の表-5 で求めた O-R 結合エネルギーを差引くことにより Si-O 結合エネルギーを求めることができる。これらのそれぞれの結合について割りあてられたエネルギー値をまとめて表-6 に示した。ここで求めた $E_{(\text{Si-O-R})}$, $E_{(\text{O-R})}$, $E_{(\text{Si-O})}$ の値は、アルカリの種類が異なった場合でも常に Si-O-Si 結合の強さを一定、すなわち 104 kcal/mole とした場合である。したがってガラスと結晶のもつエネ

Table 6. Bond energy relations in alkali silicates.

Composition	U (kcal/ mole)	$E_{(\text{Si-O-R})}$ (kcal/ mole)	$E_{(\text{O-R})}$ (kcal/ mole)	$E_{(\text{Si-O})}$ (kcal/ mole)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (Glass)	1130	253	159	94
(Crystal)	1143	260	178	82
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (Glass)	1091	234	134	100
(Crystal)	1098	237	149	88
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (Glass)	1090	233	116	117
(Crystal)	1093	235	128	107
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Glass)	—	—	—	—
(Crystal)	728	260	181	79
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Glass)	673	233	127	106
(Crystal)	682	237	152	85
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (Glass)	674	233	109	124
(Crystal)	676	234	131	103

ルギー差はそれ以外の結合のエネルギー、すなわち各相の $E_{(\text{Si-O-R})}$ の値の微小差に相当する。さらにこの結合を構成している $E_{(\text{O-R})}$ と $E_{(\text{Si-O})}$ についてみた場合いずれの値もガラスと結晶とを比較すると、それらが加算された結果としての $E_{(\text{Si-O-R})}$ の場合の差よりもはるかに大きい差がみられる。また O-R 結合エネルギーは同組成のガラスと結晶とではガラスの方がより小さく結合がルーズであるといえる。一方 Si-O 結合は当然の結果として O-R 結合の弱いガラスの場合の方が O-R 結合の強い結晶の場合よりも強くなる結果がいずれの組成の場合でも認められる。全般的にその値は Si-O-Si 結合の値 104 kcal/mole に近い値になっている。これらの結果よりエネルギー的な面から各結合のガラスと結晶それぞれの場合を比較すると、両者の構造上の違いは大きいにもかかわらず全エネルギー的に見れば、各結合の強さが平均された結果として、実測値からもわかるように非常に小さなエネルギー差しか表われてこないものと解釈される。

ここで述べた O-R 結合および Si-O 結合の性質についてはさらにイオン種の異なる場合についての検討が可能となった時点で詳細に論じたい。

6. 総 括

1) $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$ 系のガラスおよび同組成の結晶の 5% HF 水溶液中での溶解熱について、比較的低アルカリ領域の測定値を前報の値に加え、再検討を行なった。またこれらの値を用い、既知の $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶と $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の生成熱の値を基準値として 25°C での $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$ 系結晶の生成熱の系統的な値を求めた。また同組成のガラス、結晶間の溶解熱差より求まるエンタルピー差を用いてガラスについても同様の値を得た。

2) 生成熱および 2,3 の既知の熱化学データを用いて、Si-O-Si 結合一定としたときの O-R 結合エネルギーの計算式を誘導し、その値を算出した。その結果を酸素およびアルカリ金属の結晶半径から求めたクーロン・エネルギーの値と比較してみると、ガラスの場合はやや小さめに結晶の場合はやや大きになっているがどの場合もクーロン・エネルギーに比較的近い値を示した。

3) 1) の結果を用いて各ガラスおよび結晶の全結合エネルギーを算出し、さらに 2) の結果から Si-O-R 結合、Si-O 結合の占めるエネルギー値をも求めた。この場合の Si-O 結合エネルギーの値はいずれも、ほぼ Si-O-Si 結合の値 104 kcal/mole 前後の値を示した。

本研究の実施にあたって測定実験に熱心に協力された瀬尾完治氏に深謝する。

文 献

- 1) K.H. Sun and M.L. Huggins, *J. Phys. Colloid Chem.* **51** [2] 438-43 (1947).
- 2) *Id.*, *J. Phys. Chem.* **50** [4] 319-28 (1946).

- 3) *Id.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **28** [6] 149-51 (1945).
- 4) K.H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.* **30** [9] 277-81 (1947).
- 5) C. Hummel and H.E. Schwiete, *Glastech. Ber.* **32** [8] 327-35 (1959).
- 6) *Id.*, *ibid.* **32** [10] 413-20 (1959).
- 7) L. Pauling, "Nature of Chemical Bond and Structure of Molecules and Crystals" Third ed. Cornell Univ Press, Ithaca, N.Y. (1960)p. 86.
- 8) C.G. Stevens and E.T. Turkdogan, *Trans Faraday Soc.* **51**, 356 (1955).
- 9) Mc. Cready N.W., *J. Phys Colloid. Chem.* **52**, 1277 (1948).
- 10) International Critical Tables of Numerical Data, McGraw-Hill Book Co. (1929) Vol. 5, p. 202.
- 11) J.A.A. Ketelaar, "Chemical Constitution" Maruzen Asian ed. Maruzen Co. (1958) p. 105.
- 12) V.I. Vedeneyev, "Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities", Edward Arnold Ltd. (1966) p. 152.
- 13) 高橋克明, 吉尾哲夫, 窯協 **78** [1] 29-38 (1970).
- 14) 小谷正雄, 榎田竜太郎, "配位結合" 東京化学同人 (1961) p. 209.
- 15) Bacon J.F., Hasapis A.A. and Wholley J.W., *Phys. Chem. Glasses* **1** [3] 90-98 (1960).

(4/1/1970 受付)