ガラス状 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系の誘電率, 赤外吸収およびラマン効果

萩原 尚男*・小山田了三**

(金属材料技術研究所)

Dielectric Constant, Infrared Absorption, and Raman Effect of Glassy $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ System

By

Hisao HAGIWARA and Ryoza OYAMADA

(National Research Institute for Metals)

Dielectric constants and infrared and Raman spectra of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ glassy system were measured with change in PbO content. The value of dielectric constant increased from 8.0 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ glass) to 15.5 ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ glass) with the increase in PbO content, but the value showed little variation in the ranges of 0~30 mol% PbO and at about 35 mol% PbO which corresponds to the composition of the congruently melting compound (C.M.C.), $2\text{PbO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$.

IR spectrum of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ glass showed two kinds of absorption bands at 9.5μ (1053 cm^{-1}) and 13.2μ (758 cm^{-1}) which correspond to the absorption bands of SiO_2 glass at 9.1μ and 12.7μ , respectively. The band at 9.5μ shifted toward longer wavelength side with the increase in PbO content, but the shift of the band was not observed in the vicinity of C.M.C. composition.

Raman bands of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ glass were observed at 530 , 780 cm^{-1} , and 1095 cm^{-1} . The band at 1095 cm^{-1} corresponds to that of SiO_2 glass at 1060 cm^{-1} and it would be assigned to the triply degenerated stretching vibration of SiO_4^{4-} -tetrahedral structure. This correspondence may be interpreted as follows: the strength of Si-O bond can be increased by releasing of oxygen edges of SiO_4^{4-} network unit by O^{2-} ions from Na_2O , and then the wave number of SiO_4^{4-} tetrahedral vibration shifts toward higher energy side, i.e. from 1060 cm^{-1} to 1095 cm^{-1} . The band at 1095 cm^{-1} also showed the chemical shift with the increase in PbO content and the trend of its shift is in agreement with that of IR band at 9.5μ .

From the fact that the value of D.C., the wavelength of IR band, and the wave number of Raman band keep approximately constant in the vicinity of C.M.C. composition, it can be said that the glass corresponding to C.M.C. holds a stable structure, though the arrangement of the unit (SiO_4^{4-} etc.) of the network structure is in disorder.

It may be said from the polarization measurement of Raman spectra that the glassy state of the system holds the characteristic features of the liquid state fairly well.

[Received February 15, 1974]

1. 緒 言

筆者らは先にラマン偏光の測定結果から、ガラス状態が液体と固体の中間状態を取ることに注目し、熔融状態を類推する目的で急冷したガラス状態 ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2^{1,2}$), ($\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3^3$), ($\text{PbO} \cdot \text{GeO}_2^4$) 各 2 元系) について、構造敏感な物性 (誘電率, 光学的物性など) を調べ、その結果を検討して次の特性を見いだした。

(1) 各系の極大点化合物に近い組成を持つ試料では、

* 現在 浅野学園工学部, ** 長崎大学教育学部

PbO 濃度に対する誘電率の値がほぼ一定となる。(2) 可視光吸収端における波長は PbO 濃度変化に伴って直線的に変化するが、極大点化合物の組成付近の前で傾斜が変化する。この吸収は添加した PbO に関連する吸収であると考えた。(3) ガラス構造の網目単位である SiO_4^{4-} , BO_3^{3-} , GeO_4^{4-} の赤外活性振動の ν_3 モード (3 重縮重伸縮振動) の波長は、 PbO の添加により長波長側にシフトするのが認められるが、極大点化合物の組成付近では一定値を示した。(4) ラマンスペクトルにおいて

も ν_3 モードは赤外吸収の結果と同様な特性を示した。

以上の結果から、上記のガラスの構造では SiO_4^{4-} (BO_3^{3-} , GeO_4^{4-}) などの網目構造の Si-O-Si 結合が、 PbO の添加により切断され、その切断部分における網目単位 (SiO_4^{4-} など) と Pb^{2+} イオンとの相互作用によって化学シフトが生ずるものと考えた。

また、極大点化合物の組成付近では、急冷試料の物性値がほぼ一定値を示すことから、この組成付近で試料の構造はかなり安定であり、かつ対応する化合物の構造と微細構造がかなり類似していると考えた。

今回は上述の2元系で得られた結果と考察が3成分系においても成り立つかどうかを確かめる目的で、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系ガラスの誘電率、赤外吸収、ラマン効果などを測定し、その結果を検討したので報告する。

なお、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ は $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 2元系の極大点化合物であり、 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ は $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 2元系の極大点化合物であることから、それぞれを基準に考えた場合、異なった成分 (Na^+ イオン、または Pb^{2+} イオン) の添加が、各極大点化合物と同じ組成のガラス状物質の構造の安定性にどのような影響を与えるかを調べることも興味のある点である。

2. 実験

2.1 試料の調製

市販の試薬、メタ珪酸ナトリウム (Na_2SiO_3 , 純度%) 粉末、一酸化鉛 (黄色 PbO , 純度 99.0%), およ二酸化珪素 (SiO_2 , 純度 99.997%) 粉末を所定の量に混合し (30 g), 白金坩堝で、融点より約 200°C 直度で熔融撹拌した後冷却固化した。これを瑪璃乳鉢で砕して再熔融し、約3時間撹拌しながら保持した。そ

後、熔融物を手早く水冷したステンレス板上に流して固化した。このようにして得られたガラス状物質をエメリー紙によって研磨して、厚さ 0.1 cm, 断面積 1.5 cm^2 の板状試料 (誘電率測定用) を用意した。赤外吸収測定用試料は、 KBr 700 mg に 250 メッシュに粉碎したガラス状粉末試料 5 mg を混入し、加圧成形して用意した。ラマン効果測定用試料は、直角2方向を研磨したものを用意した。

2.2 測定装置

誘電率は安藤電気の特 10 型誘電体損測定器を使用し、 $10^3 \sim 10^6\text{ Hz}$ の範囲で、室温で測定を行なった。

赤外吸収は日本分光の DS-401 G 型回折格子赤外スペクトロメーターを用い、 2μ から 14μ の波長範囲で測定した。ラマン効果は Spex のラマログ 4 (レーザーラマン装置) を用い、光源として 52 G-A 型イオンレーザー (Ar イオン・レーザー 20491 cm^{-1}) を使用して、 50 cm^{-1} から 1500 cm^{-1} までの波数範囲で測定した。

3. 結果および考察

3.1 誘電率

得られた誘電率 (ϵ') の PbO 濃度に対する変化の代表例 (3×10^3 , 10^6 Hz) を、本系の状態図³⁾とともに図-1 に示す。図-1 から明らかなように、 ϵ' の値は PbO 濃度 $0 \sim 30\text{ mol}\%$ の範囲では $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの示す値 (例えば、 10^6 Hz での 8.0) とあまり変化が認められない。

PbO の濃度がさらに増すと、 ϵ' の値は増加するが、 PbO 35 mol% (図-1 に示した本系状態図の極大点化合物 $2\text{PbO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ の組成) 付近 ($35 \sim 37.5\text{ mol}\%$) では ϵ' の値は約 10 となり、ほぼ一定値を示す。この結果は2元系²⁾⁻⁴⁾における ϵ' の値が示した傾向と同様である。

さらに、 PbO の濃度が増すと ϵ' の値は急に増加し、 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスでは ϵ' の値は 15.5 となる。

PbO を含む系は誘電率が大きいことで知られており、前報 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系²⁾では SiO_2 ガラスの値 $3.0(10^6\text{ Hz})$ から PbO の増加とともに急激に増し、 PbO 70 mol% では $21(10^6\text{ Hz})$ に達した。 PbO を含むガラス系では、網目修飾イオン (本系の場合は Na^+ , Pb^{2+}) の誘電分極が誘電率に大きな寄与をし、特に PbO の濃度が増すと、その電子分極の影響が大ききいてくるため、誘電率の値が大きくなるものとみられる²⁾。しかしながら、上述の結果のように、 PbO 30 mol% 以下では ϵ' の値があまり変化しない。これは本系が Pb^{2+} イオンと、2倍の数の Na^+ イオンとの置換型であるため、 Pb^{2+} イオンの不足による ϵ' の値の減少を、 Na^+ イオンの存在が補っていることによるものと考えられる。

また、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスが前述のように $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Fig. 1. Phase diagram of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ system and relationship between dielectric constants and PbO composition.

Fig. 2. Infrared transmission spectra of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ system.

系の極大点化合物 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ の組成をもつから、 ϵ' の値が PbO 0~30 mol% の濃度範囲で変化が少ないことは、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの構造が PbO のかなりの濃度範囲にわたって安定であるともいえる。逆に $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系の極大点化合物 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ の組成をもつ $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの構造は、 Na^+ イオンの存在によって変化を受け易いことが、 PbO 高濃度側 (図-1) の結果から考えられる。

3.2 赤外吸収

本系の赤外スペクトルを PbO の濃度別に図-2 に示した。図-2 は見易いように組成ごとに垂直にずらしてある。

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの赤外スペクトルは幅広いバンドを示し、そのピークは約 9.5μ (1053 cm^{-1}) である。このピークの波長は SiO_2 ガラスの吸収ピーク 9.1μ (1099 cm^{-1}) から約 0.4μ シフトしている。一方、 Na_2O と同 mol% の PbO を含む $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスでは波長のピークは約 10.5μ (952 cm^{-1}) に現われ、 SiO_2 ガラスに対して 1.4μ のシフトを示す。この結果は Na^+ イオンの存在よりも Pb^{2+} イオンの存在が、網目単位 SiO_4^{4-} の変形に大きく寄与することを示しているといえる。

PbO の濃度変化に対する赤外吸収ピークの波長は PbO の濃度の増加にともなって長波長側へシフトする (図-3)。

図-3 から明らかなように、 PbO 35 mol% (極大点化合物 $2\text{PbO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ の組成) 付近で赤外吸収ピークの波長はほぼ一定となり、誘電率の場合と同様な傾向を示す。しかしながら、 PbO の低濃度側 (0~30 mol%) では誘電率の示した傾向と異なり、ゆるやかな波長シフ

Fig. 3. Phase diagram of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ system and IR shifts against PbO content.

トが認められる。これは、低周波数領域の誘電率では Na^+ イオンがポテンシャル障壁を越える誘電効果が現われるのに対して、赤外領域の電場ではこの効果が現われず、むしろ Pb^{2+} イオンと網目単位 SiO_4^{4-} との相互作用によって、 SiO_4^{4-} の双極子モーメントが変化を受けることに波長シフトの原因があるからであると考えられる。その結果、赤外吸収バンドは PbO の濃度が増加するにつれて長波長側へシフトする。

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの赤外線スペクトル (図-2) で 13.2μ (758 cm^{-1}) 付近にもバンドが現われるが、このバンドは PbO 濃度の増加につれて減少する。

本系ガラス状試料の約 9.5μ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラス) から 10.5μ ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラス) までシフトする赤外バンド、および 13.2μ から減少するバンドを、 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系ガラス^{1),6),7)}、 SiO_2 ガラス^{1),7)} の赤外線スペクトルと対比すると、これらのバンドはそれぞれ SiO_4^{4-} 振動の ν_3 モードおよび ν_1 モード (全対称伸縮振動 A_1) に対応するものと考えられる。

3.3 ラマン効果

3.3.1 SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ および $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラス
 SiO_2 , $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ および $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 各ガラスについて得られたラマンスペクトルを図-4 に示す。

SiO_2 ガラスでは、赤外吸収の ν_3 モードおよび ν_1 モードに対応すると見られるラマンバンドが、それぞれ 1060 cm^{-1} (9.44μ) および 790 cm^{-1} (12.7μ) に現われる。この外 600 cm^{-1} (16.7μ) のバンドおよび $440 \sim 490 \text{ cm}^{-1}$ ($22.7 \sim 20.4 \mu$) の幅広いバンドが観測される。この2つのバンドは SiO_4^{4-} 振動の変角振動と関連するものと考えられるが、その振動モードの帰属は明らかではない。

図-4 に示した $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスでは、 SiO_2 ガラスの 1060 cm^{-1} のバンドに対応するバンドは高波数側にシ

A: SiO₂ glass B: PbO-SiO₂ glass C: Na₂O-SiO₂ glass
Fig. 4. Raman spectra of SiO₂, PbO-SiO₂, and Na₂O-SiO₂ glasses.

Fig. 5. Proposed models related to Raman shifts of Na₂O-SiO₂ and PbO-SiO₂ glasses.

フトし、1095 cm⁻¹ (9.13 μ) にピークをもつ強いバンドとして現われる。Na₂O-SiO₂ ガラスは Na₂O と SiO₂ が等 mol% であるから、Na₂O から O²⁻ イオンによって網目単位 SiO₄⁴⁻ の 2 個の酸素端 (O-Si-O) が自由になり、Si-O 結合が強くなるため高波数側へシフトするものと考えられる。この様子を図-5 の(A)に示した。点線で示した酸素イオンは、Si に引きつけられた状態を示している。

Na₂O-SiO₂ ガラスの ラマンスペクトルの 780 cm⁻¹ (12.8 μ) のバンドは、SiO₂ ガラスの 790 cm⁻¹ のバンドに対応する。また、530 cm⁻¹ (18.9 μ) にも強いバンドが現われ、これは SiO₂ ガラスの 490 cm⁻¹ のバンド(変角振動に関連)に対応する。

同じく図-4 に示した PbO-SiO₂ ガラスのラマンバンドは 980 cm⁻¹ に現われ、これは SiO₂ ガラスの 1060

cm⁻¹ (ν₃ モードに対応) のバンドに対応する。この対応は PbO-SiO₂ 系の赤外吸収⁹⁾およびラマン効果⁸⁾に関する報告で述べたように、Pb²⁺ イオンと網目単位 SiO₄⁴⁻ との相互作用のため Si-O 結合が弱くなり、SiO₂ ガラスの 1060 cm⁻¹ よりも低波数側へシフトするものと解釈できる (図-5 の (B))。図-5 の (B) の点線で示した酸素イオンは Pb²⁺ イオンの側へ引きつけられ、Pb²⁺ イオンと酸素イオンの共有性が強くなるため、この酸素イオンと Si との距離は遠くになると考えられる。

上述のような Na₂O を含んだ場合と PbO を含んだ場合の相違は、Na⁺ イオンと Pb²⁺ イオンのイオン性⁹⁾ (電気陰性度、Na: 0.9, Pb: 1.8, O: 3.5, 電気陰性度の差 Na-O=2.6, Pb-O=1.7) および分極率 (Na⁺: 0.24, Pb²⁺: 3.6)¹⁰⁾ などの相違に関係するものと考えられる。

なお、PbO-SiO₂ ガラスでは SiO₂ ガラスおよび Na₂O-SiO₂ ガラスで現われる ν₁ モードに対応する振動は現われない。

図-4 の中で破線で示したスペクトルは、各試料について 90° 偏光子を用いた場合のスペクトルである。これによって各モードの偏光の様子が確認できる。結晶質の場合には、偏光子を用いた場合も同程度の強度を示すが、本結果では偏光子を使用した場合、ラマンバンドの強度は極端に減少するか、あるいは完全に消滅することが分る。この結果はガラス状の本試料が液体状態を保存していることを示しているといえる。*

3.3.2 Na₂O-SiO₂-PbO-SiO₂ 系ガラス PbO の濃度変化に対して得られたラマンスペクトルを図-6 に示す。PbO の濃度の増加にともない、Na₂O-SiO₂ ガラスに現われる 1095 cm⁻¹ のバンドは次第に低波数側へシフトし、PbO-SiO₂ ガラスでは 980 cm⁻¹ となる。このシフトの様子を PbO の濃度変化に対して図-7 に示した。図-7 から PbO 35 mol% 付近 (32.5~37.5 mol%) でバンドの波数が一定 (約 1030 cm⁻¹) となる傾向が認められ、これは誘電率および赤外吸収バンドの場合と一致する。

また、Na₂O-SiO₂ ガラスの 780 cm⁻¹ のバンドの強度は PbO 濃度の増加にともなって減少し、PbO-SiO₂ ガラスではこのバンドが消滅する。530 cm⁻¹ のバンドも PbO 濃度の増加とともに幅広く強度が減少する。

一方、PbO 38 mol% (極大点化合物の組成 35 mol% より大) 以上のスペクトルには約 90 cm⁻¹ および 130 cm⁻¹ のバンドが現われ、次第に強度を増す。これらの

* 熔融 PbCl₂-KCl 系の場合¹¹⁾、ラマンスペクトルは偏光子により強度が極端に減少する。この傾向はガラス状態の場合 (本系など) と一致する。しかし、PbCl₂-KCl 系の固化したもの (結晶質) は偏光子により強度が減少しない。したがって、筆者らがガラス状態 (特に急冷状態) を液体構造に似たものとして扱ったことは妥当であると考えられる。

A: 0 B: 10.0 C: 25.0 D: 32.0 E: 34.0 F: 38.0 G: 45.0
Fig. 6. Raman spectra of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ system.

Fig. 7. Phase diagram of $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ system and Raman shifts against PbO content.

バンドは先に $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系のラマンスペクトルの報告^{8), 12)}で指摘したように, PbO の濃度に比例して強度が増すことから, PbO の存在 (Pb^{2+} イオンの存在) と関連するバンドであると考えられる。

以上, 誘電率, 赤外吸収, およびラマン効果を総合的に検討すると, 本系のガラス状態は液体状態をかなり残しており, 極大点化合物 ($2\text{PbO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$) の組成付近のガラス状態は, 配列はランダムであるが, かなり安定した微細構造を持ち, 対応する化合物と類似の微細構造を持っていると推論できる。

4. 総 括

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系ガラスの誘電率, 赤外線ス

ペクトル, およびラマン効果を測定して次の結果を得た。

1) 誘電率 (ϵ') は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの値 8.0 (10 Hz) から $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの値 15.5 まで変化した。そのうち, PbO 35 mol% (本系の極大点化合物 $2\text{PbO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ の組成) 付近 (35~37.5 mol%) では ϵ' は約 10 の値を示し, ほぼ一定の値となった。この傾向は 2 元系^{2)~4)}において, ϵ' の値が極大点化合物の組成を含む数 mol% の濃度範囲でほぼ一定の値を示し, その前後で ϵ' の値が変化する傾向と同様である。また, PbO 30 mol% 以下では ϵ' の値があまり変化しなかった。この原因は, Pb^{2+} イオンの不足を Na^+ イオンが補うことによると考えた。

2) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの赤外線スペクトルには, 約 9.5μ , および 13.2μ にピークを持つバンドが観測された。前者は網目単位 SiO_4^{4-} の振動の ν_3 モード, 後者はその振動の ν_1 モードに対応するものと考えた。これらのモードのうち, 9.5μ のバンドは PbO の濃度の増加にともなって長波長側にシフトを示すが, PbO 約 35 mol% 付近 (32.5~37.5 mol%) でほぼ一定波長となり誘電率の結果と同様な傾向を示した。また, 13.2μ のバンドは PbO の濃度の増加とともに強度が減少し, $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスでは消滅した。

3) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスのラマンスペクトルに現われた 1095 , 780 cm^{-1} および 530 cm^{-1} のバンドはそれぞれ, SiO_2 ガラスのラマンバンドの 1060 cm^{-1} (SiO_4^{4-} 振動の ν_3 モード), 790 cm^{-1} (SiO_4^{4-} 振動の ν_1 モード), および $440 \sim 490 \text{ cm}^{-1}$ (SiO_4^{4-} の変角振動に関連すると考えられる) に対応する。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスの 1095 cm^{-1} のバンドは Na_2O からの O^{2-} イオンによって SiO_4^{4-} 網目が切れ, SiO_4^{4-} 網目単位の 2 個の酸素端が自由になるので Si-O 結合が強くなり, その結果として SiO_2 ガラスのラマンバンド 1060 cm^{-1} よりも高波数側へシフトしたものと考えた。この 1095 cm^{-1} のバンドは, PbO の濃度が増すとともに低波数側へシフトを示すが, PbO 35 mol% (極大点化合物の組成) 付近 (32.5~37.5 mol%) で誘電率, 赤外吸収の傾向と同様に一定波数を示した。

これら 3 つの物性値において, PbO 35 mol% 付近でほぼ一定値を示すという事実から, 本系のガラス状態が, 極大点化合物の組成付近で安定な構造を持ち, その微細構造では化合物のそれとかなり類似性を持つものと考えた。

なおラマン効果の偏光測定から, 急冷ガラス状態が, 液体状態をかなり残存しているといえることを示した。

文 献

- 1) H. Hagiwara, R. Oyamada, T. Kurosawa, T. Yagi-

- hashi, *J. Electrochem. Soc. Japan* **37**, 193-99 (1969).
- 2) H. Hagiwara, R. Oyamada, *ibid* **37**, 205-10 (1969).
- 3) R. Oyamada, H. Hagiwara, T. Kurosawa, *Denki Kagaku* **41**, 13-16 (1973).
- 4) H. Hagiwara, R. Oyamada, *J. Phys. Soc. Japan* **36**, 517-22 (1974).
- 5) K.A. Krakau, *Ann. Secteur anal. Phys. chim, Inst. chim, gén* (USSR) **8**, 331-50 (1936).
- 6) R.V. Adams, R.W. Douglas, *Glastechn. Ber.* **32 K** [VII] 12-24 (1959).
- 7) K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compound" John Wiley & Sons Inc., New York (1963) p. 107.
- 8) 小山田了三, 萩原尚男, 溶融塩 **15**, 366-77 (1972).
- 9) L. Pauling, "The Chemical Bond" Cornell Univ. (1967) p. 64.
- 10) 桐山良一, 桐山秀子, "構造無機化学 I" 共立出版(1964) p. 286.
- 11) R. Oyamada, *J. Phys. Soc. Japan* **36** [3] 903-05 (1974).
- 12) H. Hagiwara, R. Oyamada, *ibid* **36** [3] 917 (1974). (2/15/1974 受付)
-