- of Minerals Vol. 1", Plenum Press, New York (1972) p. 309.
- 30) Sakurai and Koto, *J. Min. Soc. Jpn.*, **1**, 346 (1965).
- 31) L.H. Ahrens, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155 (1952).
- 32) R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structures Vol. 1", Interscience Publishers, New York (1963) p. 382.
- 33) B.P. Troitskii, A.K. Yakhkind and N.S. Martyshechenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **3**, 741 (1967).
- 34) V.I. Mazepova, K.K. Samplavskaya, M.Kh. Karapet'yants and V.I. Grachev, *Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst.*, **67**, 45 (1970); *Chem. Abstr.*, **76**, 50857 z (1972).
- 35) V.I. Mazepova, K.K. Samplavskaya, M.Kh. Karapet'yants and E.A. Ivanova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **9**, 1001 (1973).
- 36) H. Siebert, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **275**, 225 (1955).
- 37) M. Trömel and H. Ziethen-Reichnach, *ibid.*, **378**, 238 (1970).
- 38) 持田統雄, 高橋健太郎, 窯協, **83**, 61 (1975).
- 39) 高橋健太郎, 横国大紀要, **1**, 145 (1951), **3**, 214 (1954); 窯協, **63**, 18 (1955); *J. Soc. Glass. Technol.*, **37**, 3 (1953).
- 40) 高橋健太郎, 持田統雄, 八田剛太郎, 窯協, **83**, 103 (1975).
- 41) 高橋健太郎, 持田統雄, 吉田 裕, 窯協, **85**, 330 (1977).
- 42) A. Dietzel, *Glastech. Ber.*, **22**, 43 (1948).

論文・Paper

混合アルカリリン酸塩ガラスの溶解熱

服 部 信・近 藤 充 隆

(広島大学 工学部 応用化学科)

混合アルカリリン酸塩ガラスを, 単一アルカリガラスから成る 2 元固溶体として取り扱い, 混合エンタルピーを熱化学的に求めるために次の実験を行った. 全アルカリ酸化物と P_2O_5 のモル比 (R) が 1.0 及び 1.2 の Li-Na 混合ガラスの溶解熱を, 双子型微小熱量計を用いて測定した. 次の過程のエンタルピー変化を混合エンタルピー, ΔH_m とした.

すなわち ΔH_m は単一アルカリガラスの溶解熱の加成値から混合アルカリガラスの溶解熱を引いて求めた. (gl) はガラス状態を, x は $Li/(Li+Na)$ の原子分率を表す. ΔH_m はすべての場合に負であり, $x=0.5$ に関して対称的な依存性を示した. Lumsden モデルを適用して, 分極エネルギー変化による寄与を計算したところ, 実測値とよい一致を示した. ちなみに, 前に報告したホウ酸塩ガラスの場合は, アルカリ含量の多いガラスのとき両者の接近が認められた.

(1978 年 1 月 13 日受付)

Heats of Solution of Mixed Alkali Phosphate Glasses

Makoto HATTORI and Mitsutaka KONDOH

(Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University, Hiroshima-shi, 730)

The heats of solution have been measured for glasses of $Li_2O-Na_2O-P_2O_5$ systems. A twin-microcalorimeter was used. The molar ratios (R) of total alkali oxide to P_2O_5 in the glasses studied were 1.0 and 1.2. Heats of mixing were thermochemically determined by assuming the mixed alkali glass to behave as a binary solid solution of single alkali glasses. That is, the enthalpy change of the process,

where x stands for atomic fraction of lithium, $Li/(Li+Na)$ and (gl) means "in glassy state", was obtained by subtracting the observed heat of the mixed glass from the weighted average of heats of solution of single alkali glasses.

Enthalpies of mixing for all compositions were negative and showed symmetrical dependence on the atomic fraction, $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Na})$ at about $x=0.5$. The polarization energy contribution on mixing unlike alkali cations to the enthalpy of mixing, ΔH_m , was estimated by application of Lumsden model. The estimated values in the present work were in good agreement with the observed ΔH_m , while in the case of borate glasses studied previously the agreement was fairly good only for the glass of relatively high alkali content.

[Received January 13, 1978]

1. 緒 言

前報¹⁾で、 $\text{M}_2\text{O}-\text{M}_2'\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系混合アルカリホウ酸塩ガラスの希硝酸への溶解熱について、次の結果を報告した。混合アルカリガラスを単一アルカリガラスから成る2元系と考え、単一アルカリガラスの溶解熱の加成値からの偏差を混合熱として求めた。ハロゲン化アルカリの混晶に対する Lumsden モデル²⁾を適用して求めた混合熱の計算値は、いずれも実測値より小さかった。しかし、アルカリ総量の多い系では、両者がかなり接近する傾向を認めた。ただしホウ酸塩ガラスの場合は、ガラス網目骨格の酸による分解が、測定時間中に完了するかどうかについて、若干問題が残った。

本報では、アルカリ含量の多い組成でガラス化し、水溶性で重合度測定も比較的簡単なポリリン酸アルカリを取り上げ、純水に対する溶解熱を測定して、前回と同様の取り扱いを試みた。その結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

全アルカリとリンの原子比 R が 1.0 及び 1.2 の組成を選んだ。この R 値では、カリウムを含むものはガラス化しない。そこで、リチウムとナトリウムの混合ガラスについて測定した。

試料ガラスは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム及びリン酸一アンモニウム（いずれも市販特級試薬）を原料とした。所定量を混合した後、白金のつぼを用い、 800°C で2時間溶融したものをステンレス板上に流し出し、五酸化リンデシケーター中で放冷した。 $R=1.0$ 及び 1.2 のそれぞれについて、 $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Na})$ の原子分率 x が 1.00, 0.84, 0.66, 0.50, 0.34, 0.16 及び 0.00 の7種の組成のガラスを調製した。化学分析から求めた R 及び x の値は、原料組成と5%以内で一致したのでホウ酸塩ガラスの場合と同様に考察は原料組成に基づいて行った。末端基定量法で求めた平均鎖長 $\bar{n}$ は、 $R=1.0$ で $\bar{n}=55\sim70$, $R=1.2$ では $\bar{n}=12$ であった。加水分解の問題については後述する。

調製したガラスは、ドライボックス中のボールミルで粉碎した後、250 メッシュ通過の粉体を約 0.2 g ずつガラスアンプルに入れ、 120°C で2時間減圧乾燥した後、溶封して保存中の吸湿を防いだ。前に同じ条件で調製し

た $R=1.0$ 及び 1.2 の $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの含水量を測定した結果³⁾では、いずれも 3 mol % 以下であった。本報でも同程度と推定し、残留水分は無視した。

2.2 熱 測 定

溶解熱は東京理工製双子型恒温壁熱量計 TIC 2S 型を用いて測定した。図 1 に試料側容器を示した。反応容器はガラス製ジュワびんで、感温素子はサーミスターである。純水 100 ml 中に試料アンプルをセットし、ほぼ熱平衡に達してベースラインが安定するまで放置した後、アンプルを破壊する。溶解速度がある程度速くないと、カロリーメーターの温度測定に誤差が増すので、溶解はすべて 60°C で行った。

熱量計の性能を吟味するために、塩化カリウムの溶解熱を測定した。市販特級試薬を 120°C で2時間減圧乾燥した後、約 0.2 g を 100 ml の純水に溶解して吸熱量

Fig. 1. Design of one of the twin cells.

1. Thermistor
2. Sample
3. Stirrer
4. Heater for calibration
5. Dewar vessel

を測定した。8回測定し、平均値からの偏差と平均偏差の比が1より大きいものを除いて、6個の平均から4.16 kcal/molの値を得た。文献値⁴⁾ 4.12 kcal/molと比較し本実験の目的には満足すべき精度であると判断した。

3. 結果と考察

3.1 加水分解

ホウ酸塩ガラスの場合、 $M_2O-B_2O_3$ 系ガラスが HNO_3 溶液に溶解した時、B-O-B結合が切断されて、ホウ酸 $B(OH)_3$ までゆくと仮定した。測定値の再現性はよかったが、熱測定の時間内ですべての試料について分解の進行度が等しいという点に関しての確実な保証はなかった。本報の場合は溶媒に純水を用いているので、単純溶解と考えて問題はないと思われるが、測定温度が60°Cと高いので、溶解してから温度検出が終わるまでの時間は短い(約20分)、一応加水分解の可能性について検討した。

グラハム塩($NaPO_3$ ガラス)の加水分解に関するGriffithら⁵⁾の結果によれば、本測定とほぼ同じ条件のpH=4と60°Cでは、20分間でほとんど加水分解が進行していないと判断できる。また、本測定における溶解後の水溶液と等しい濃度の $R=1.2$ のガラスの水溶液は、pHが約8であった。したがって $R=1.0$ の場合より加水分解は更におそいと考えられる。 $R=1.0$ と1.2のガラスが水に溶解した直後から、水溶液の電気伝導度の変化を時間とともに観測したが、少なくとも熱測定に要する時間内で変化は認められなかった。

以上のことから、本実験では熱測定時間内での加水分解は無視できる、すなわち熱変化としては単純溶解熱だけが観測されると考えた。

3.2 測定結果

溶解熱はすべての組成に対して発熱であった。測定結果を表1に示す。なお、混合熱の組成依存性などについての考察は、 P_2O_5 1モル当たりの熱量に基づいて行った。すなわち、 $R=1.0$ では $[xLi_2O \cdot (1-x)Na_2O] \cdot P_2O_5$ 、 $R=1.2$ では $1.2[xLi_2O \cdot (1-x)Na_2O] \cdot P_2O_5$ の式量当たりの熱量を $\Delta H_s/\text{mol } P_2O_5$ とした。

図2に ΔH_s と x の関係を示した。すべての x について、 $R=1.2$ のガラスが大きい発熱を示した。この傾向はメタ組成で発熱量が最小になるという門田ら⁶⁾の結果と合っている。

3.3 混合熱

前述のように、混合アルカリガラスを、単一アルカリガラスを成分とした2元固溶体と考えた。そして $(PO_3)_n^{n-}$ イオンは共通であり、混合アルカリガラスの溶解エンタルピーと、理想混合の場合に相当する加成値との差が、カチオン混合による過剰エンタルピーである

Table 1. Heats of solution, ΔH_s , of mixed alkali phosphate glasses.

Composition	$-\Delta H_s$ (cal/g)	$-\Delta H_s$ (kcal/mol P_2O_5)
$R=1.0$		
$Li_2O \cdot P_2O_5$	75.53	12.98
$0.84 Li_2O \cdot 0.16 Na_2O \cdot P_2O_5$	61.51	10.88
$0.66 Li_2O \cdot 0.34 Na_2O \cdot P_2O_5$	51.97	9.49
$0.50 Li_2O \cdot 0.50 Na_2O \cdot P_2O_5$	46.42	8.75
$0.34 Li_2O \cdot 0.66 Na_2O \cdot P_2O_5$	42.45	8.19
$0.16 Li_2O \cdot 0.84 Na_2O \cdot P_2O_5$	39.33	7.82
$Na_2O \cdot P_2O_5$	39.30	8.07
$R=1.2$		
$1.2 Li_2O \cdot P_2O_5$	81.15	14.43
$1.2(0.84 Li_2O \cdot 0.16 Na_2O) \cdot P_2O_5$	67.76	12.46
$1.2(0.66 Li_2O \cdot 0.34 Na_2O) \cdot P_2O_5$	59.41	11.34
$1.2(0.50 Li_2O \cdot 0.50 Na_2O) \cdot P_2O_5$	53.42	10.53
$1.2(0.34 Li_2O \cdot 0.66 Na_2O) \cdot P_2O_5$	50.14	10.19
$1.2(0.16 Li_2O \cdot 0.84 Na_2O) \cdot P_2O_5$	48.27	10.14
$1.2 Na_2O \cdot P_2O_5$	50.75	10.98

Fig. 2. Heats of solution of two glasses.

○ : $[xLi_2O \cdot (1-x)Na_2O] \cdot P_2O_5$
 ● : $1.2[xLi_2O \cdot (1-x)Na_2O] \cdot P_2O_5$

とした。すなわち、 $R=1.0$ の場合は、

の熱化学方程式によった。ここで、(gl)及び(aq)はそれぞれガラス及び水溶液の状態にあることを示す。 ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 はそれぞれ純水への溶解熱で、実測で得られる。

$$(4) = (1) \cdot x + (2) \cdot (1-x) - (3)$$

であるから

$$\Delta H_m = \Delta H_1 \cdot x + \Delta H_2 \cdot (1-x) - \Delta H_3$$

Table 2. Heats of mixing, ΔH_m , of $R[x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Na}_2\text{O}] \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ glasses.

x	$-\Delta H_m(\text{obs.})$ (kcal/mol P_2O_5)	$-\Delta H_m(\text{calc.})$ (kcal/mol P_2O_5)
$R=1.0$		
$x=0.84$	1.31	0.96
0.66	1.81	1.61
0.50	1.77	1.79
0.34	1.55	1.61
0.16	1.04	0.96
$R=1.2$		
$x=0.84$	1.41	1.16
0.66	1.91	1.93
0.50	2.18	2.15
0.34	1.96	1.93
0.16	1.38	1.16

によって混合熱 ΔH_m が、求められる。

$R=1.2$ の場合も、アルカリ総量を 1.2 倍して、全く同様にして ΔH_m を求めた。得られた結果を表 2 に、また x との関係を図 3 及び図 4 に示した。

3.4 Lumsden モデルの適用

図 3, 4 から分るように、 $R=1.0$ 及び 1.2 のいずれの場合も、 ΔH_m は $x=0.5$ に関してほぼ対称的である。そこで、本報でもホウ酸塩の場合と同様の取り扱い方で、Lumsden のモデルを適用してみた。一般にイオン性融体を混合した時、成分間の相互作用である反発ポテンシャル、クーロンポテンシャル、Van der Waals エネルギー、分極エネルギーなどに生じた変化が混合熱として表れる⁷⁾。これらのうち、分極力と London 力の変化が大きいとする考え方が Lumsden による近似である。

ホウ酸塩ガラスの場合はアルカリ含量が少ないこともあって、London 力の寄与は無視した。本報の場合はアルカリ含量が多いので、London 力による寄与を一応検討してみたが、アルカリハライド構造と全く同じ計算で求めても、Lumsden の k_p 因子は約 0.06 kcal/mol であったので、今回も無視することにした。高橋ら⁸⁾ は混合アルカリケイ酸ガラスについて同様の考察を行っているが、London 力変化による寄与は非常に小さいと報告している。

前報¹⁾と同様の計算法で求めた ΔH_m の計算値を、表 2 の最後に示した。図 3 及び図 4 の中の実線は計算値の組成依存性を示す。いずれもホウ酸塩ガラスより、よい適合を示した。ホウ酸塩でもアルカリ酸化物 M_2O と B_2O_3 のモル比が 1:3 になると、両者は近い値を示した。この場合、カチオンと酸素の原子比は 1:5(0.2) である。本報ではこの比がそれぞれ 0.33 と 0.39 である。アルカリカチオンの増加に伴い、非架橋酸素が増して、共通アニオンが小さくなるほど、食塩構造、すなわちカチオンとアニオンの比が 1 の場合について導かれた近似式の適合性も向上するとも考えることができる。

Fig. 3. Heats of mixing of two glasses, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.
○ : Observed; — : Calculated **Fig. 4.** Heats of mixing of two glasses, 1.2 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ and 1.2 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.
○ : Observed; — : Calculated

ただし、本報では酸素の分極率として、 O^{2-} イオンの値 ($3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) を用いた。高橋ら⁸⁾ は $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$ 混合系の実測に合わせて分極率を逆算し、 $1.78 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ を得てこれを他の混合系に適用している。ホウ酸塩ガラスでは、上記 O^{2-} の値を用いても計算値は実測値に達しなかった。本報のリソ酸塩系ではよく適合したが、他のホウ酸塩系やケイ酸塩系では、必ずしもよい一致は得られなかったことは、単純な構造に基づいて導かれた Lumsden のモデルを、そのままの形で酸化物系ガラスに適用することには無理が多いことを示している。

4. 総 括

混合アルカリ酸化物ガラスを、単一アルカリガラスを成分とする 2 元固溶体と考え、溶解熱測定により混合熱を求めた。今回はアルカリ含量の多い組成でガラス化するポリリン酸塩を取り上げ、アルカリ酸化物と五酸化リンのモル比が 1.0 と 1.2 の組成で、Li と Na の混合ガラスについて水に対する溶解熱を測定した。

混合熱はすべて発熱であった。混合熱はアルカリの混合比が 1 に関して、ほぼ対称的な依存性を示した。アルカリハライド混晶に対する Lumsden モデルのうち、分極エネルギーによる寄与だけを取り上げて、混合熱の値を計算した結果は、実測値とかなりよい一致を示した。前に測定したホウ酸塩ガラスの場合も、アルカリ含量が多い系の方が、実測値と計算値の差が少なかった。このことは、アルカリカチオンの増加に伴い非架橋酸素が増し、マクロアニオンが小さくなるほど、このモデルの適

合性が増すことを示唆する。

文 献

- 1) 服部 信, 谷口明広, 窯協, **85**, 180 (1977).
- 2) J. Lumsden, *Discuss. Farad. Soc.*, **32**, 138 (1961).
- 3) T. Tsubaki, M. Hattori and M. Tanaka, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere.*, **225**, 116 (1968).
- 4) “化学便覧基礎編 II”, 日本化学会編, 丸善 (1966) p. 787.
- 5) J.F. McCullough, J.R. Van Wazer and E.J. Griffith, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4528 (1956).
- 6) 門田和也, 神山宏二, 境野照雄, 窯協, **80**, 1 (1972).
- 7) 横川敏雄, “熱, 温度測定と示差熱分析” (関他編集), 科学技術社 (1968) p. 31.
- 8) 高橋克明, 吉尾哲夫, 材料, **26**, 785 (1977).

論文・Paper

ガラスに対する光電子分光法の応用

金 子 泰 成

(東北大学 選鉱製錬研究所)

アルカリケイ酸塩及びアルカリホウ酸塩ガラスの光電子分光スペクトルを測定した。アルカリケイ酸塩ガラスの O 1s のスペクトルは、架橋酸素と非架橋酸素とで明らかに異なっていた。アルカリホウ酸塩ガラスの O 1s と B 1s 結合エネルギーは、アルカリ酸化物含有量の増大とともに減少した。

(1978 年 2 月 4 日受付)

Application of Photoelectron Spectroscopy to Glass

Yasunari KANEKO

(Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai-shi, 980)

The X-ray photoelectron spectra of alkali silicate and alkali borate glasses were measured. The O 1s photoelectron peaks showed a pronounced chemical shift between bridging and non-bridging oxygen atoms of alkali silicate glasses. The O 1s and B 1s binding energies of alkali borate glasses decreased with increasing alkali oxide content.

[Received February 4, 1978]

1. 緒 言

ガラスの構造は、X 線回折¹⁾をはじめ、NMR, IR, XFS 等種々の方法によって研究され、その結果、数多くの知見が得られている。

光電子分光法 (photoelectron spectroscopy) は、固体の価電子帯の構造や内殻準位の化学結合によるシフト (chemical shift) を測定するのに多くの分野で応用されている。しかし、本法を用いてガラスの構造を解析した例は少なく、Anderson²⁾ や Brückner ら³⁾ の Na₂O-SiO₂ 系及び著者ら⁴⁾ の PbO-SiO₂ 系についての研究があるのみである。

本研究では、ガラス構造の解析に必要な光電子分光法の基礎データを蓄積することを目的とし、アルカリケイ酸塩及びアルカリホウ酸塩ガラスについて検討した。

SiO₂ や B₂O₃ は網目形成酸化物として代表的なものであるが、網目修飾酸化物を添加した場合の挙動が全く異なっているのは周知の事実である。

2. 実 験

2.1 試 料

本測定に用いたアルカリケイ酸塩ガラス及びアルカリホウ酸塩ガラスの組成を、表 1 に示す。SiO₂, B₂O₃, R₂CO₃ (R=Li, Na, K) としては、市販の特級試薬を用いた。ガラス化範囲内の種々の組成のバッチを所定の温度に保った炉内で熔融、清澄した後、水冷した白金皿上に流し出す方法で、ガラスを作製した。得られたガラスを、ベンゼン中で直径約 6 mm, 厚さ約 2 mm に成形し、測定面が平滑になるように機械的に研磨し、測定に供し