- 15) 長谷貞三, 富塚 功, 鈴木弘茂, 窯協, **88**, 134-40 (1980).
- 16) C. Greskovich and J.H. Rosolowski, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 336-43 (1976).
- 17) H. Suzuki and T. Hase, "Proceedings of International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics", ed. by S. Somiya and S. Saito, Gakujutsu Bunken Fukyu-kai (1979) p. 345-65.
- 18) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 窯協, 印刷中.
- 19) S. Prochazka, "Special Ceramics 6", ed. by P. Popper, Brit. Ceram. Res. Assoc., London (1975) p. 171-82.
- 20) S. Prochazka, "Silicon Carbide-1973", ed. by R.C. Marshall et al., University of South Carolina Press, Columbia (1974) p. 394-402.
- 21) S. Prochazka, 私信.
- 22) J.M. Bind, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 91-96 (1978).

論文・Paper

VO²⁺ の光吸収スペクトルによる R₂O-MgO-B₂O₃ 系ガラス (R=Li, Na, K) 中の Mg 原子の結合形態に関する研究

頓 行 宏

(大阪市立工業研究所)

R₂O-MgO-B₂O₃ 系 (R=Li, Na, K) ガラス中に溶存させた VO²⁺ の光吸収スペクトルを測定し, Na₂O-MgO-B₂O₃ 系ガラスに関する NMR からの知見を参考にして, それらガラス系におけるマグネシウムの存在形態を検討した. その結果, ガラス中のマグネシウムは, アルカリイオンと同様, ガラスの網目構造を修飾するイオンとしても振る舞うが, 一部はガラスの網目構造に入り, その網目結合中の π 電子の非局在化に寄与し得る構造群を形成すると考えれば, 光吸収スペクトルのガラス組成依存性が説明できることが分った. また, それらガラス系における 3 配位ホウ素の 4 配位化は, ガラス中のマグネシウムイオンとアルカリイオンの電場に基づくポテンシャルや R₂O と MgO 含有率に支配されることが考えられた. なお, ガラスの網目構造中に入ったマグネシウム原子 (Mg_{net}) の構造群としては, Mg_{net}-O 結合に π 性が認められたことから, 四角平面型の結合形態をとった [MgO₄] 群が考えられた.

(1979 年 5 月 11 日受付)

Studies on Bonding Mode of Mg Atoms in R₂O-MgO-B₂O₃ Glasses (R=Li, Na and K) by Means of Optical Absorption Spectra of VO²⁺

Hiroshi TOYUKI

(Osaka Municipal Technical Research Institute, Osaka-shi 530)

The optical absorption spectra of VO²⁺ ions dissolved in R₂O-MgO-B₂O₃ glasses (R=Li, Na and K) have been measured in order to examine the behavior of π -electrons in the glass network. In the light of informations obtained from NMR measurements of four-coordinated boron atoms in Na₂O-MgO-B₂O₃ glasses, the discussion has been made on the formation of four-coordinated boron atoms and bonding mode of magnesium atoms in R₂O-MgO-B₂O₃ glasses by using the data of optical absorption spectra. Judging from the dependence by the peak position for B₂*-E _{π} * transition on the glass composition, it has been indicated that both MgO and R₂O behave as network modifiers in R₂O-MgO-B₂O₃ glasses and some of the MgO contribute to the formation of glass network, presumably in the form of planar MgO₄. Moreover, it has been also suggested that the formation of four-coordinated boron atoms in the glasses is controlled by the ratio of the electric charge to the ionic radii of Mg²⁺ and R⁺ ions and by the molar fraction of MgO and R₂O. [Received May 11, 1979]

Key-words : Li₂O-MgO-B₂O₃ glasses, Na₂O-MgO-B₂O₃ glasses, K₂O-MgO-B₂O₃ glasses, Structure, Vanadyl ion, Color indicator, Optical spectra, Bonding mode of Mg

1. 緒 言

R_2O - MgO - B_2O_3 系ガラス (R : アルカリ原子) は、その実用的価値はほとんど認められていないが、ガラスの網目構造形成酸化物と網目構造修飾酸化物との中間的性格を帯びた MgO を含んでいるため、構造化学的に極めて興味あるガラスである。しかし、この系のガラス構造に関する研究は、あまりなされていない。

今岡¹⁾、この系のガラス化範囲を調べ、ガラス化する限界組成をガラス化条件則の立場から検討することによって、ガラス中のマグネシウムが、 R_2O 含有率の高い組成領域では、ガラスの網目構造の形成に、 R_2O 含有率の低い領域では、ガラスの網目構造を修飾するイオンとして振る舞うとし、網目構造中に入ったマグネシウムが4面体型4配位構造群を形成するとすれば、そのガラス化範囲が理解できるとしている。また Kim ら²⁾ は、 ^{11}B 核に基づく NMR スペクトルから、 Na_2O - MgO - B_2O_3 系ガラス中の3配位ホウ素 (B_3) と4配位ホウ素 (B_4) の総量 ($=\Sigma B_3 + \Sigma B_4$) に対する4配位ホウ素の存在割合、 $N_{4B} = (\Sigma B_4) / (\Sigma B_3 + \Sigma B_4)$ 、を求めた際、実測 N_{4B} 値が、ガラス中の MgO 成分が Na_2O 成分と同様ガラスの網目構造修飾酸化物として働くとして計算された N_{4B} 値よりも、かなり小さい値を示したことから、ガラス中の MgO 成分のすべてが3配位ホウ素の4配位化に使われるとは考えにくいとし、ガラス中のマグネシウムの一部は、ガラスの網目構造の形成に使われると考えた。なおその際、ガラスの網目構造中に入ったマグネシウムは、4面体型4配位構造群を形成するだろうとしている。このように、 R_2O - MgO - B_2O_3 系ガラス中の網目構造形成に使われたマグネシウムは、4面体型4配位構造群を形成すると考えられてはいるが、それを裏付けするような分光学的証拠は、いまのところ見当たらない。このため、ガラスの網目結合の性質を検知し得る分光学的手段に基づいて、 R_2O - MgO - B_2O_3 系ガラス中のマグネシウムの存在形態を究明して行くことは、この系のガラス構造を知る上で、極めて重要なことと考えられる。

著者は、微量の NH_4VO_3 を着色剤として調製した着色ガラス中のバナジウムが、 C_{4v} 対称の配位子場中に VO^{2+} の形で存在し、それに基づく光吸収スペクトルから、ガラスの網目結合中の π 電子状態に関する知見が得られることを示すとともに、 $B_2^* - E_g^*$ 遷移に帰属される吸収波長 ($\lambda_{B_2^* - E_g^*}$) のガラス組成依存性を検討することによって、ガラス構造に関する知見が得られることを示した^{3)~8)}。そこで本研究では、 Li_2O - MgO - B_2O_3 系、 Na_2O - MgO - B_2O_3 系、 K_2O - MgO - B_2O_3 系の各ガラスを NH_4VO_3 で着色し、 VO^{2+} に基づく光吸収スペクトルから、それらガラス中のマグネシウムの存在形態や3配位ホウ素の4配位化に対するアルカリイオン種の違いによる影響について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

今岡¹⁾が報告している R_2O - MgO - B_2O_3 系 ($R=Li, Na, K$) のガラス化範囲を参照して、ガラス中の R_2O と MgO のモル比を一定 ($R_2O/MgO=1$) としたガラス (系列 A)、 MgO と B_2O_3 のモル比を一定 ($MgO/B_2O_3=0.25$) としたガラス (系列 B)、 R_2O と B_2O_3 のモル比を一定 ($R_2O/B_2O_3=0.5$) としたガラス (系列 C) を、

Fig. 1. Optical absorption spectra of VO^{2+} ion in the Li_2O - MgO - B_2O_3 glasses of series A.

Fig. 2. Optical absorption spectra of VO^{2+} ion in the Li_2O - MgO - B_2O_3 glasses of series B.

炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化マグネシウム、酸化ホウ素の各試薬を用い、ふた付き白金るつぼを使って、ガス・酸素炎（約 1200°~1500°C）中で約 10 分間溶融し、鉄板上で急冷して調製した。なお、着色剤としての NH_4VO_3 は、 V_2O_5 として約 0.5 wt% になるように添加してある。

Fig. 3. Optical absorption spectra of VO^{2+} ion in the $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ glasses of series C.

Fig. 5. Optical absorption spectra of VO^{2+} ion in the $\text{Na}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ glasses of series B.

Fig. 4. Optical absorption spectra of VO^{2+} ion in the $\text{Na}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ glasses of series A.

Fig. 6. Optical absorption spectra of VO^{2+} ion in the $\text{Na}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ glasses of series C.

着色試料ガラスの光吸収スペクトルは、島津製作所製 MPS-5000 型自記分光光度計により、500~1300 nm の波長範囲にわたって、室温 ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) 下で標準物質を空気として測定した。

3. 実験結果

試料ガラスの調製が高温下で行われたため、揮発によるガラス組成の変化が懸念されたが、熔融後のガラス重量が理論量と大差がなかったことから、ここでのガラス

Fig. 7. Optical absorption spectra of VO^{2+} ion in the $\text{K}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ glasses of series A.

Fig. 8. Optical absorption spectra of VO^{2+} ion in the $\text{K}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ glasses of series B.

Fig. 9. Optical absorption spectra of VO^{2+} ion in the $\text{K}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ glasses of series C.

組成は、バッチ組成で示してある。

図1~3には、 $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系着色ガラスの各系列 (A, B, C) の光吸収スペクトルが、図4~6には、 $\text{Na}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系着色ガラスの各系列のスペクトルが、図7~9には、 $\text{K}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系着色ガラスの各系列のスペクトルがそれぞれ示してある。系列 A, B, C における各着色試料ガラスの光吸収スペクトルは、いずれも 500~1100 nm の波長領域に、 VO^{2+} に基づく二つの吸収ピークを示し、 C_{4v} 対称の配位子場中の VO^{2+} の分子軌道エネルギー準位図⁹⁾ から、600 nm 付近の吸収ピークは $\text{B}_2^*-\text{B}_1^*$ 遷移に、それよりも長波長側に現れ、ガラス組成の変化とともに、顕著なシフトを示す吸収ピークは、 $\text{B}_2^*-\text{E}_\pi^*$ 遷移に帰属できることが分る。表1には、各試料ガラスのバッチ組成と光吸収スペクトルの測定結果をまとめて示してある。

4. 考 察

著者は、 VO^{2+} による $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系 ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) 及び $\text{KF-B}_2\text{O}_3$ 系着色ガラスの光吸収スペクトルの研究^{3), 4)} において、 $\text{B}_2^*-\text{E}_\pi^*$ 遷移に帰属される光吸収ピークの長波長側へのシフトの原因が、ガラスの網目結合中の酸素原子における π 電子密度の増大にあることを示した。また、 VO^{2+} をカラーインディケーターとした光吸収法に基づく $\text{K}_2\text{O-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス中のアルミニウム原子の結合形態に関する研究⁹⁾ において、 $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{KF-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系及び $\text{K}_2\text{O-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系の各着色ガラスにおける $\text{B}_2^*-\text{E}_\pi^*$ 遷移の吸収波長、

Table 1. The results of optical absorption spectra for R_2O - MgO - B_2O_3 glasses ($R=Li, Na, K$) containing VO^{2+} ions.

Batch composition (mol %)					Wave length (nm)					
					Li ₂ O-MgO-B ₂ O ₃		Na ₂ O-MgO-B ₂ O ₃		K ₂ O-MgO-B ₂ O ₃	
Series No.	R ₂ O	MgO	B ₂ O ₃	B ₂ *-B ₁ * trans.	B ₂ *-E _π * trans.	B ₂ *-B ₁ * trans.	B ₂ *-E _π * trans.	B ₂ *-B ₁ * trans.	B ₂ *-E _π * trans.	
A	1	5.0	5.0	90.0	-	-	570	670	580	670
A	2	10.0	10.0	80.0	580	720	570	710	580	700
A	3	15.0	15.0	70.0	600	830	600	810	580	740
A	4	20.0	20.0	60.0	600	930	590	890	590	830
A	5	25.0	25.0	50.0	-	-	600	970	580	910
B	1	12.5	17.5	70.0	590	770	580	750	580	740
B	2	18.75	16.25	65.0	600	890	600	850	590	810
B	3	25.0	15.0	60.0	600	980	600	950	580	910
B	4	31.25	13.75	55.0	600	1030	590	1010	580	970
C	1	33.33	0	66.67	-	-	600	1000	590	980
C	2	30.0	10.0	60.0	600	1020	600	1000	590	980
C	3	28.33	15.0	56.67	600	1010	600	990	590	950
C	4	26.66	20.0	53.34	590	1000	590	980	590	940
C	5	25.0	25.0	50.0	-	-	600	970	580	910

$\lambda_{B_2^{*}-E_{\pi}^{*}}$ のガラス組成による変化を検討し、その変化がガラスの網目結合中の π 電子を局在化させる原子群の存在割合を示す N 値と関係付けられることを示した。すなわち、 K_2O - B_2O_3 系と KF - B_2O_3 の場合、これらのガラス系において π 電子を局在化させ得る原子群は 4 配位ホウ素群のみであることから、ガラス中の全ホウ素量に対する 4 配位ホウ素の割合を示す $N_{4B} = (\sum B_4) / (\sum B_3 + \sum B_4)$ 値を N 値として、また K_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 系と K_2O - AlF_3 - B_2O_3 の場合、 π 電子の局在化に寄与し得る原子群がアルミニウムと 4 配位ホウ素の原子群であることから、 $(\sum B_4 + \sum Al) / (\sum B_3 + \sum B_4 + \sum Al)$ を N 値として、各ガラス系の $\lambda_{B_2^{*}-E_{\pi}^{*}}$ の N 値依存性を調べてみると、いずれのガラス系の場合も、図 10 のような一つの曲線で $\lambda_{B_2^{*}-E_{\pi}^{*}}-N$ 関係が表され、 $\lambda_{B_2^{*}-E_{\pi}^{*}}$ 値は、ガラス中の 4 配位ホウ素群だけでなく、ガラスの網目結合中の酸素原子上に π 電子を局在化させ得るすべての原子群の増減によって支配されるとした。なお、図 10 中の曲線は、経験的に、

$$N = 2.38 \times 10^{-8} \lambda^3 - 6.01 \times 10^{-5} \lambda^2 + 5.10 \times 10^{-2} \lambda - 14.22 \quad (1)$$

で近似できる。

一方、Kim ら²⁾ は、 ^{11}B 核に基づく NMR スペクトルから、 Na_2O - MgO - B_2O_3 系ガラス中の 3 配位ホウ素 (B_3) と 4 配位ホウ素 (B_4) の全ホウ素量に対する 4 配位ホウ素の存在割合、 N_{4B} を求めた際に、実測 N_{4B} 値が、ガラス中の MgO 成分が Na_2O 成分と同様にガラスの網目構造修飾酸化物として働くとして算出された N_{4B} 値よりもかなり小さい値を示したことから、ガラス

Fig. 10. Effect of four-coordinated boron and six- or four-coordinated aluminum atoms on the $B_2^{*}-E_{\pi}^{*}$ transition band⁶⁾.

△ : K_2O - B_2O_3
 ▲ : KF - B_2O_3
 ○ : K_2O - Al_2O_3 - B_2O_3
 ● : K_2O - AlF_3 - B_2O_3

中の MgO 成分のすべてが、3 配位ホウ素の 4 配位化に使われるとは考えにくいとしている。

そこでいま、 $xR_2O \cdot yMgO \cdot (1-x-y)B_2O_3$ 組成のガラス中の MgO 成分の $A\%$ がガラスの網目構造の形成に使われ、残りの $(100-A)\%$ が 3 配位ホウ素の 4 配位化に使われて網目構造修飾酸化物として振る舞うものとすれば、その際の N_{4B} 値は、

$$N_{4B} = \{x + (1-A/100)y\} / (1-x-y) \quad (2)$$

で与えられる。なお、(2) 式中の $A/100$ 値は、 Na_2O -

MgO-B₂O₃ 系ガラスの NMR の結果, すなわち, ガラス中の Na₂O 並びに MgO 成分の含有率が高いときほど, 3 配位ホウ素の 4 配位化率が低下すること²⁾ から判断して, R₂O と MgO 含有率に比例することが考えられる. もし, その値が単純に,

$$A/100 = \alpha(x+y) \quad (3)$$

で近似できるとすれば, その際の N_{4B} 値は,

$$N_{4B} = (1-\alpha y)(x+y)/(1-x-y) \quad (4)$$

で与えられることになる. なお, (3) 式並びに (4) 式中の α は比例定数である. また, このようなガラス中に VO²⁺ を溶存させた場合, 観測される B₂*-E _{π} * 遷移の吸収波長は, ガラス中の 4 配位ホウ素量によってももち論変わるが, ガラスの網目構造中に入ったマグネシウム原子 (Mg_{net}) の結合形態の影響を受けることが考えられる. なぜなら, Mg_{net} 原子が, 4 配位ホウ素原子と同様, ガラスの網目結合中の π 電子を, その結合中の架橋酸素原子上に局在化させるような原子群を形成しているならば, $N = (\sum B_4 + \sum Mg_{net}) / (\sum B_3 + \sum B_4 + \sum Mg_{net})$ を与える式,

$$N = (1-\alpha y/2)(x+y) / \{1 - (1-\alpha y/2)(x+y)\} \quad (5)$$

から得られる N 値に対して $\lambda_{B_2^*-E_\pi^*}$ 値をプロットした場合に, また Mg_{net} 原子が, 3 配位ホウ素原子と同様, π 電子を非局在化させるような原子群を形成しているとすれば, $N = (\sum B_4) / (\sum B_3 + \sum B_4 + \sum Mg_{net})$ を与える式,

$$N = (1-\alpha y)(x+y) / \{1 - (1-\alpha y/2)(x+y)\} \quad (6)$$

から得られる N 値に対して $\lambda_{B_2^*-E_\pi^*}$ 値をプロットした際に, 図 10 と同様な $\lambda_{B_2^*-E_\pi^*}-N$ 曲線が得られると考えられるからである. したがって, (5) 式あるいは (6) 式のいずれかから, $\lambda_{B_2^*-E_\pi^*}$ と N_{4B} の実測値のガラス組成依存性をともに説明し得る α 値が得られるならば, ガラス中の Mg_{net} 原子が, π 電子を局在化させる原子群を形成しているか非局在化させる原子群を形成しているかを明らかにすることができると考えられる. このため, N_{4B} の実測値が与えられている Na₂O-MgO-B₂O₃ 系ガラスで, そのような α 値が得られるかどうかを検討することは, R₂O-MgO-B₂O₃ 系ガラス中のマグネシウム原子の構造群形態を知る上で意義あることと考えられる.

いま, 表 1 の Na₂O-MgO-B₂O₃ 系着色ガラスの $\lambda_{B_2^*-E_\pi^*}$ 値を使って, (1) 式から N 値を求め, その N 値を用いて, (5) 式並びに (6) 式中の各 α 値を求めてみると, いずれの場合も, α 値は, ほぼ一定の値となる. その結果が, 表 2 に N 値とともに示してある. このため, (2) 式並びに (3) 式の仮定は, 許されるものと考えられる. そこで, (5) 式と (6) 式から得られた α 値のうち, どちらの α 値が実測 N_{4B} 値を再現できるかを調べるために, (5) 式から得られた α の平均値 (4.11) と (6)

Table 2. The α -values for R₂O-MgO-B₂O₃ glasses (R=Li, Na, K).

Series No.	N*	Na ₂ O-MgO-B ₂ O ₃			Li ₂ O-MgO-B ₂ O ₃		K ₂ O-MgO-B ₂ O ₃	
		N*	α^{**}	α^{***}	N*	α^{**}	N*	α^{**}
A	1	0.10	1.90	3.64	-	-	0.10	1.90
A	2	0.19	2.19	4.03	0.21	1.44	0.18	2.56
A	3	0.28	2.03	3.61	0.29	1.68	0.23	2.77
A	4	0.31	2.32	4.08	0.33	2.16	0.29	2.46
A	5	0.38	2.08	3.59	-	-	0.32	2.34
B	1	0.24	2.24	4.06	0.26	1.98	0.23	2.37
B	2	0.29	2.48	4.40	0.31	2.26	0.28	2.59
B	3	0.35	2.70	4.69	0.40	2.22	0.32	2.98
B	4	0.45	2.67	4.51	0.50	2.26	0.38	3.27
C	1	0.43	-	-	-	-	0.40	-
C	2	0.43	2.92	4.97	0.48	2.25	0.40	3.33
C	3	0.41	2.57	4.39	0.48	2.00	0.35	3.07
C	4	0.40	2.26	3.88	0.45	1.98	0.34	2.61
C	5	0.38	2.08	3.59	-	-	0.32	2.34
		(2.34) _{av.} (4.11) _{av.}			(2.04) _{av.}		(2.66) _{av.}	

* These N-values were calculated from the eq.(1) by using $\lambda_{B_2^*-E_\pi^*}$ in the table 1.

** These α -values were calculated from the eq.(6).

*** These α -values were calculated from the eq.(5).

Fig. 11. $N_{4B}(\text{calc.})$ vs. $N_{4B}(\text{obs.})$
●: $\bar{\alpha} = 2.34$, ○: $\bar{\alpha} = 4.11$

式から得られた α の平均値 (2.34) とを使って, Kim らが N_{4B} 値の測定に用いた各試料ガラス組成下での N_{4B} 値を (4) 式から求め, 実測 N_{4B} 値²⁾ に対してプロットした. その結果が 図 11 に示してある. この図から, (6) 式から求められた α 値の場合に, 実測 N_{4B} 値が比較的よく再現できることが分る. したがって, Na₂O-MgO-B₂O₃ 系ガラス中の 3 配位ホウ素の 4 配位化に使われなかった MgO 成分は, ガラスの網目構造の形成に関与

し、その際に形成されるマグネシウムの構造群形態は、3配位ホウ素群と同様、ガラスの網目結合中の π 電子を非局在化させる形態をとっていることが考えられる。また、表2には、 $\text{Na}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの場合と同じ方法で(6)式から求められた $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系並びに $\text{K}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの α とその平均値が、 N 値とともに示してある。

$\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ の各系における(6)式から求められた α の平均値は、それぞれ2.04, 2.34, 2.66であるが、これらの値が、Sandersonのイオン半径値¹⁰⁾を用いて得られるマグネシウムイオンと各アルカリイオンの電場に基づくポテンシャルの差の絶対値、 $|(z_{\text{Mg}^{2+}}/r_{\text{Mg}^{2+}}) - (z_{\text{R}^+}/r_{\text{R}^+})|$ 、にほぼ対応した値($\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系; 1.56, $\text{Na}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系; 2.00, $\text{K}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系; 2.28)を示すことは極めて興味深い。なお、 z はイオンの電荷であり、 r はイオン半径($\text{\AA}$)である。そこでいま、イオンの電場によるポテンシャルの差から推定された α 値を用いて、(6)式から各試料ガラスの N 値を求め、それに対応した $\lambda_{\text{B}_2-\text{E}_2^*}$ 値を(1)式から求めて、実測 $\lambda_{\text{B}_2-\text{E}_2^*}$ 値に対してプロットしてみると、 $\lambda_{\text{B}_2-\text{E}_2^*}(\text{calc.}) = \lambda_{\text{B}_2-\text{E}_2^*}(\text{obs.})$ の関係は、比較的良好に満足されていることが図12から分る。したがって、 $\text{R}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス中の3配位ホウ素の4配位化は、ガラス中のマグネシウムイオンとアルカリイオンの電場に基づくポテンシャルの差や R_2O 及び MgO 含有率によって支配されることが考えられる。

結晶中の Mg-O 結合原子間距離に関するX線回折法に基づく結果によれば、8面体型6配位及び4面体型4配位の各状態下のマグネシウム原子が形成する Mg-O 距離は、それぞれ2.15~2.00 $\text{\AA}$ ¹¹⁾並びに1.905~1.897

$\text{\AA}$ ¹²⁾である。一方、マグネシウム原子の一重結合半径(1.364 $\text{\AA}$)¹³⁾と酸素原子の一重結合半径(0.74 $\text{\AA}$)¹³⁾を用いて、 Mg-O 一重結合原子間距離をSchomaker-Stevensonの式¹⁴⁾から求めてみると、1.897 $\text{\AA}$ となる。このため、8面体型6配位並びに4面体型4配位状態のマグネシウム原子が形成する Mg-O 結合中に、多重結合性が存在しないと推測される。しかし、 $\text{R}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの場合、 Mg_{net} 原子の構造群が、3配位ホウ素群と同様、ガラスの網目結合中の π 電子の非局在化に関与することから、 $\text{Mg}_{\text{net}}-\text{O}$ 結合中に多重結合性の存在が考えられる。したがって、 Mg_{net} 原子の構造群としては、従来のモデルとは異なるが、 $\text{Mg}_{\text{net}}-\text{O}$ 結合に π 性を生じる構造、例えば、 p_π 空軌道をとどめた四角平面型の構造群、

といった $[\text{MgO}_4]$ 群のようなものが考えられる。

5. 総 括

$\text{R}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)ガラス中のマグネシウムの存在形態を、それらのガラス系に溶存させた VO^{2+} の光吸収スペクトルの立場から検討した。その結果、ガラス中のマグネシウムは、アルカリイオンと同様、ガラスの網目構造を修飾するイオンとしても振る舞うが、一部はガラスの網目構造中に入り、その網目結合中の π 電子の非局在化に寄与し得る構造群を形成すると考えれば、光吸収スペクトルのガラス組成依存性が説明できることが分った。また、 $x\text{R}_2\text{O} \cdot y\text{MgO} \cdot (1-x-y)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス中の全ホウ素量に対する4配位ホウ素の存在割合を示す $N_{4\text{B}}$ 値が、

$$N_{4\text{B}} = (1-\alpha y)(x+y)/(1-x-y)$$

で近似できることを示すとともに、その際の α 値が、マグネシウムイオンとアルカリイオンの電場によるポテンシャルの差に対応した大きさの値をとることから、それらガラス系における3配位ホウ素の4配位化は、ガラス中の網目構造修飾イオンの電場に基づくポテンシャルと R_2O 及び MgO 含有率によって支配されることが考えた。なお、ガラスの網目構造中に入ったマグネシウム原子(Mg_{net})の構造群としては、 $\text{Mg}_{\text{net}}-\text{O}$ 結合に多重結合性の存在が考えられたことから判断して、四角平面型の結合形態をとった $[\text{MgO}_4]$ 群が考えられた。

謝 辞 この研究を進めるに当たり、いろいろと御指示下さいました東京大学生産技術研究所 今岡 稔教授に心から感謝致します。

文 献

- 1) 今岡 稔, 東京大学生産技術研究所報告, 6, 170 (1957).

Fig. 12. $\lambda_{\text{B}_2-\text{E}_2^*}(\text{calc.})$ VS. $\lambda_{\text{B}_2-\text{E}_2^*}(\text{obs.})$
○: $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ glasses.
●: $\text{Na}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ glasses.
△: $\text{K}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ glasses.

- 2) K.S. Kim and P.J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, **15**, 47 (1974).
- 3) H. Toyuki and S. Akagi, *ibid.*, **13**, 15 (1972).
- 4) H. Toyuki and S. Akagi, *ibid.*, **15**, 1 (1974).
- 5) 頓行 宏, 窯協, **84**, 439 (1976).
- 6) 頓行 宏, 窯協, **85**, 263 (1977).
- 7) 頓行 宏, 窯協, **85**, 554 (1977).
- 8) 頓行 宏, 窯協, **86**, 536 (1978).
- 9) H.G. Hecht and T.S. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **46**, 23 (1967).
- 10) R.T. Sanderson, (藤原鎮男監訳) “無機化学 [上]”, 広川書店 (1975) p. 218.
- 11) C. Calro, *Acta Cryst.*, **23**, 289 (1967).
- 12) F.S. Ezra and R.L. Collin, *ibid.*, **B29**, 1398 (1973).
- 13) L. Pauling, “The Nature of the Chemical Bond”, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York (1960) chap. 7.
- 14) V. Schomaker and D.P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 37 (1941).

論文・Paper

非化学量論的 TiO 焼結体の物理的諸性質

飯泉清賢・久高克也・花澤 孝・北 均*

(東京工芸大学 工学部 工業化学科)
 (* 小田合織 (株))

酸化チタンと金属チタンの混合粉末より出発し, 1350°C, 真空度 10^{-4} Torr で本焼結した O/Ti = 0.91~1.11 の非化学量論組成の TiO 焼結体の物理的諸性質及び微構造を支配する諸因子について調べ, 次の結果を得た.

(1) 生成相は主として立方晶 TiO 相であるが, $\text{TiO}_{0.94} \sim \text{TiO}_{1.02}$ では複雑な規則格子構造の TiO 相がわずかに生成し, このため格子ひずみが増加する. (2) TiO 相の酸素濃度の減少とともに結晶の大きさは増加し, 見掛け密度も増加する. (3) TiO 相の酸素濃度の減少とともに焼結体の硬さ, 曲げ強さは増加するが, これは格子ひずみの効果によると考えられる. (4) 電気抵抗は, $\text{TiO}_{0.94} \sim \text{TiO}_{1.02}$ ではほぼ一定, O/Ti > 1.02 では酸素濃度の増加とともに増加する. (5) 焼結体の研磨面の色調は, TiO 相の酸素濃度の増加にしたがって色相 (2.5 Y) は変化しないが, 明度は低下する.

(1979年6月11日受付)

Physical Properties of Non-Stoichiometric Sintered TiO Ceramics

Kiyokata IIZUMI, Katsuya KUDAKA, Takashi HANAZAWA and Hitoshi KITA*

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
 Tokyo Institute of Polytechnics, Atsugi-shi 243-02
 * Oda-Gosen Co., Komatsu-shi 923-03)

Non-stoichiometric TiO sintered bodies were produced by sintering at the temperature of 1350°C in vacuum (10^{-4} Torr), starting from the mixed powder of titanium oxide and titanium as raw materials. Some physical properties (mechanical, electrical and optical) and some factors (mean particle size, lattice strain and apparent density) governing the microstructure of the sintered bodies were measured.

The following results were obtained. (1) The TiO phase obtained is mainly cubic, but it contains complex ordered lattice structure phase only a little between $\text{TiO}_{0.94}$ and $\text{TiO}_{1.02}$. (2) As the oxygen content in TiO phase decreases, the crystal size, the apparent density and the lattice strain increase. (3) As the oxygen content in TiO phase decreases, the hardness and the bending strength of the sintered bodies increase. The facts are assumed to be the effect of the lattice strain. (4) The electrical resistances of the sintered bodies are almost constant for $\text{TiO}_{0.94} \sim \text{TiO}_{1.02}$, whereas as the oxygen content in TiO phase increases, it increases for the composition of O/Ti > 1.02. (5) According to the color analysis of the polished surface of the sintered bodies, as the oxygen content in TiO phase increases,