5.2 屈折計法の感度

著者の考案した既報の方法は、屈折計法に属する（表1）。これは工業的に活用されているが、ガラス面の曲率半径が小さくなると、感度が非常に低くなる。このような場合には、パイアスコープ法に切換えた方がよい。これら二つの方法は、同一の装置で実施することができる。

6. 結 論

レーザーを光源とし、パイアスコープ法、屈折計法の双方を実施できるガラス用表面応力計を考案した。これは平面ガラスだけでなく、曲面ガラスにも適用できるのであった。既報の方法とあわせて、化学強化ガラス、熱的強化ガラス、平面、曲面の別なく、広範囲に測定で

きることとなった。

文 献

- 1) P. Aclouque and C. Guillemet, *Compt. Rend.*, **250**, 4328 (1960); US Pat. 3, 286, 581 (1966); *Compt. Rend. du colloque sur la nature des surface vitreuses polies*, Union Scientifique Continentale du Verre, Charleleoi, Belgium (1959) 121.
- 2) T. Kishii, *Opt. Laser Tech.*, **13**, 99 (1980).
- 3) 岸井 貫, 窯協, **87**, 119 (1979).
- 4) T. Kishii, *Opt. Laser Tech.*, **12**, 259 (1979).
- 5) 岸井 貫, 窯協, **86**, 336 (1978).
- 6) T. Kishii, *Opt. Laser Tech.*, **12**, 197 (1979).
- 7) R.W. Ansevin, *Instr. Soc. Am. Trans.*, **4**, 339 (1965).
- 8) 北野一郎, 窯協, **80**, 173 (1972).
- 9) 原 守久, 旭硝子研究報告, **21**, 19 (1971).
- 10) T. Kishii, *Opt. Laser Tech.*, 投稿中.

論文・Paper

SrSO₄-BaCO₃ 間の陽イオン交換反応

西野 忠・桜井 正・山内英子

(武蔵工業大学 無機化学研究室)

SrSO₄-BaCO₃ 系等モル比混合物を加熱することにより起こる交換反応を、熱分析、高温X線分析、加熱物の粉末X線法による同定と回折角のシフト及び加熱物の選択的溶出を利用した定量分析などの手段を用いて、反応過程の追跡、反応速度の検討を行った。

補助的実験として、SrCO₃-BaSO₄、SrCO₃-BaCO₃ 及び SrSO₄-BaSO₄ 系加熱試料の転移温度や溶出率の変化も調べて比較した。

SrSO₄-BaCO₃ 間の交換反応は 600°C 付近から始まり、DTA 曲線に発熱効果をもたらす。そして、800°C ではほぼ完了する。反応は SrSO₄+BaCO₃→SrCO₃+BaSO₄ で表される単純交換反応で進まず、生成物同士が相互に 10 mol% 程度を固溶する 2 相の固溶体 (Sr, Ba) (CO₃, SO₄) [δ-SrCO₃ と命名] と (Ba, Sr) (SO₄, CO₃) を与えることが、転移温度の低温側へのシフト、Sr 及び Ba の溶出率の異常性から分った。

各条件で加熱した試料の溶出率曲線から反応速度を調べたところ、2 次反応式で表示でき、見掛けの活性化エネルギーは約 200 kJ/mol であった。

(1980 年 10 月 20 日受付)

Cation Exchange Reaction Between SrSO₄ and BaCO₃

Tadashi NISHINO, Tadashi SAKURAI and Eiko YAMAUCHI

(Laboratory of Inorganic Materials, Musashi Institute of Technology)
1-28, Tamazutsumi, Setagaya-ku 158

The thermal displacement reaction of the powder mixture containing equimolar proportion of SrSO₄ and BaCO₃ was studied in detail because of their thermal weight stability and selective solubility for an acidic solvent.

In order to follow the reaction the conventional analytical methods (DTA-TG, X-ray diffraction and atomic absorption analysis) were used.

The possibility of the formation of the solid solution between the products was examined by comparing the displacement trend in diffraction angle and the lowering tendency of transition temperature in the DTA curve with the starting substance.

The reaction kinetics was discussed on the basis of the reaction curve between 585° and 800°C, which was obtained by analyzing the dissolved amounts of Sr^{2+} and Ba^{2+} ions into $\text{CH}_3\text{OH-HCl}$ solution.

The results obtained are summarized as follows:

(1) The occurrence of the reaction is shown as an exothermal deflection of the DTA curve begins at about 600°C, which is ascertained by the dissolution tendency of Sr^{2+} ion into the solvent.

(2) The reaction attains equilibrium fairly rapidly at 800°C to yield the solid solutions (SrCO_3 s.s. and BaSO_4 s.s.) made up by the products with each other to the extent of 10 mol%.

(3) Good second-order rate plots are obtained and an activation energy of 200 kJ/mol is calculated from the plots of $\log k$ vs. $1/T$.

[Received October 20, 1980]

Key-words: Exchange reaction, Solid state reaction, SrSO_4 , BaCO_3 , δ - SrCO_3

1. 緒 言

2種の無機塩を AX, BY で表したとき, 反応 $\text{AX} + \text{BY} \rightarrow \text{AY} + \text{BX}$ は一般に, 交換反応, 複分解反応などと呼ばれ, 固相反応の分野では加成反応とともに, 古くから興味が持たれている¹⁾. 特に, Hedvall が体系的に行ったアルカリ土類化合物間の酸素-オキソ酸交換反応の研究は広く知られ²⁾, 多くの解説が見られる³⁾. 他方, 交換反応の工学への応用として, 例えば化合物の合成⁴⁾や地かく内鉱物の生成履歴の研究⁵⁾などがある.

著者らは先に, BaCO_3 に少量のオキソ酸塩(クロム酸塩, 硫酸塩, リン酸塩など)を添加して, 800°C 付近で加熱後, 急冷することにより, 高温安定相(六方晶: α)の格子を若干ひずませた構造と思われる準安定相が生成することを知り, これを δ 相と命名した⁶⁾. δ 相は, 炭酸イオン (CO_3^{2-}) の一部を見掛けの半径がより大きいオキソ酸イオン (CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} など) で置換したもので, 部分的交換反応により生成したと考えてよい. すなわち, 比較的大きいイオン半径の Ba^{2+} イオンがより多くの陰性元素(上記の例では酸素)に取り囲まれようとする, いわゆる screening demand⁷⁾の結果, CO_3^{2-} イオンがより多くの酸素をもつ他のオキソ酸イオンで置き換わったものと定性的に考えることができる. 交換反応とイオン半径との関係については, Szabó が出発物と生成物との陽陰両イオン半径比($\sum r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$)を比較して, 反応の進行方向を推定する方法を提案している⁸⁾. しかしながら, 交換反応の機構や速度を論ずるにはあまりにも定性的であり, また固溶現象を無視した点にも疑問がある.

本研究は交換反応過程の実態を理解する目的で行われたもので, 種々のアルカリ土類の炭酸塩と硫酸塩, クロム酸塩について調べた予備実験の結果, 反応温度付近での副反応(分解など)が少なく, 出発原料, 交換生成物ともに同じ結晶系に属し, かつ可逆的相転移を示すこ

と, また希酸に対する溶解度に差異があり, 選択溶解により, 定量分析が可能であることなどの理由で, SrSO_4 - BaCO_3 混合系をとりあげた. 交換反応過程の追跡には, 示差熱分析, X線分析, 電子顕微鏡観察を行うとともに, 加熱試料を希酸で選択的に抽出後, 定量分析し反応速度, 固溶現象などについて考察した.

2. 実験方法

2.1 試料の調製

反応試料はあらかじめ約 800°C で乾燥した特級試薬を所定の混合モル比となるよう, 化学天びんでそれぞれひょう取し, 乾式で均整に混合した. また, 関連実験に供した固溶体試料 (SrCO_3 - BaCO_3 系及び SrSO_4 - BaSO_4 系) はいずれも湿式法で作製し, 高温で処理した. 他方, SrSeO_4 , BaSeO_4 は 50% セレン酸溶液中に当該硝酸塩の濃厚溶液を投入して析出させた. セレン酸溶液をあらかじめ中和後, アルカリ土類塩溶液を加える方法では⁹⁾不純物としてセレン酸アルカリを共存するため, 好ましくない.

2.2 熱分析

真空理工社製装置 (TGD-3000) を主に用い, 比較的低温度までの測定では大気中で行ったが, 炭酸塩の分解の恐れのある場合は, 系内を排気後, 乾燥 CO_2 で置換し, CO_2 を流しながら (約 50 ml/min) 測定した. 試料量はほぼ 70 mg で $\pm 25 \mu\text{V}$ (DTA), 1 mg (TG) の感度を標準法とした.

2.3 X線分析

構成相の同定のほかに, $1/2^\circ 2\theta/\text{min}$ の低速走査で反応過程における回折線強度の消長, 格子面間隔 (d 値) の移動を比較検討した^{*1)}.

*1 後述するように, 交換反応は比較的低温度で始まり, 生成相の結晶性は悪く, かつ, 高角度での回折線強度が低い. そのため, 低角度 ($2\theta = 22^\circ \sim 32^\circ$, Cu K_α) から求めた d 値のシフトをもって格子伸縮の目安とした.

他方、熱分析曲線の解釈のため、加熱装置を付してX線分析を行った。すなわち、CO₂ 気流中 (200ml/min), 5°C/min で昇温し、DTA 曲線の熱異常の前後の各温度で走査する階段式加熱法を採り、構成相の同定を行った。条件は銅対陰極、40 kV, 30 mA, フルスケール 1000 c/s, 受光スリット 0.3 mm である。

2.4 溶出と分析

後述の (1) 式から分るように、硫酸塩の溶出を抑え、炭酸塩のみを溶解する適当な溶媒を用いることにより、交換反応の過程が定量的に解明できよう。ところで、BaSO₄ の希酸への溶出は無視できるが、SrSO₄ は比較的溶けやすい。例えば、1 規定酢酸水溶液には室温で約 15% 溶ける。そのため、BaCO₃ の溶解で生じた Ba²⁺ イオンと直ちに反応して BaSO₄ が析出し、交換率に大きな誤差を与える結果となる。すなわち、炭酸塩は完溶し、硫酸塩の溶出を抑える溶媒を見いだす必要がある。SrSO₄ の溶出を抑えるには、酸の種類や濃度、放置時間のほかに、溶媒にアルコールを添加すればよいが、残留アルコールは原子吸光分析に大きな誤差をもたらす¹⁰⁾。効果的な選択条件、アルコールの除去の容易さなど、種々検討した結果、次の溶出操作を採ることとした。

所定の条件で加熱した試料約 0.5 g を精ひよう後、メタノール 60 ml, 1 規定塩酸 20 ml 混合溶液中に投入し、室温で 2 時間放置後、沝過した。沝紙は凸版商事社製 No. 5 C を用いた。洗浄はメタノールで行い、沝液、洗液は合して空気浴中で 1 夜乾固したのち、水を加えて再溶解し定容とした。次いで、検量線の濃度範囲になるように適当に希釈して、日立製作所製原子吸光分析装置 170-50 型を用いて分析した (Sr : 461.0 nm, Ba : 554.1 nm, Se : 204.4 nm)。検量線は和光純薬社製原子

吸光用試薬を用いて作成した。測定濃度範囲は Ba, Sr, Se でそれぞれ 0~400 ppm, 0~40 ppm, 0~400 ppm である。表 1 は本法による各化学試薬の溶出率 (%) をまとめたものである。

3. 結果と考察

3.1 熱分析

SrSO₄ と BaCO₃ との等モル比混合物*²を用いて加熱したとき、(1) 式に示す単純交換反応が起こった場合に得られる示差熱曲線を考えよう。加熱最高温度を 1000 °C としたとき、表 2 に示した各物質の転移温度から分るように、交換反応進行に伴い BaCO₃ の相転移による大小 2 個の吸熱ピークが徐々に消滅すると同時に、生成相の一つである SrCO₃ の相転移が 910°C 近傍に吸熱ピークとして現れ、反応終結時には SrCO₃ による吸熱ピークのみが観測されるはずである。

Fig. 1. DTA curves for the mixed powder of (A) SrSO₄+BaCO₃, (B) SrCO₃+BaSO₄ (10°C/min, ±25 μV in flowing CO₂ gas).

ところが、得られた DTA 曲線は図 1 曲線 A, A' に見られるように、2 個ないし 3 個の吸熱ピークが得られ、先に推測した単純交換反応で進行するとは考えられない結果となった。ここで、1050°C までの重量変化は 0.1% 以下で、熱分解は無視できるため、TG 曲線は省略した。

曲線 A は SrSO₄+BaCO₃ 試料の第 1 回加熱において得たものであり、これを 10°C/min で冷却したの

*² 以下、混合物を便宜的に+(プラス)で表す。

Table 1. Solubility of alkaline earth compounds in methanolic HCl solution.

Compound	Solubility(%)
SrCO ₃	100.0
BaCO ₃	100.0
SrSO ₄	1.0-1.2
BaSO ₄	0.0
SrSeO ₄	0.8
BaSeO ₄	0.7

Table 2. Phase transformation of reactant and product.

REACTANT	SrSO ₄ (Ortho.) $\xrightleftharpoons{1165^\circ\text{C}}$ SrSO ₄ (Monocli.?)
	γ-BaCO ₃ (Ortho.) $\xrightleftharpoons{803^\circ\text{C}(18.8)}$ α-BaCO ₃ (Hexa.) $\xrightleftharpoons{976^\circ\text{C}(2.9)}$ β-BaCO ₃ (Cubic)
PRODUCT	γ-SrCO ₃ (Ortho.) $\xrightleftharpoons{912^\circ\text{C}(19.7)}$ α-SrCO ₃ (Hexa.)
	BaSO ₄ (Ortho.) $\xrightleftharpoons{1152^\circ\text{C}(40.6)}$ BaSO ₄ (Cubic)

The figure in the parentheses indicates the heat of transformation in kJ/mol

ち(曲線 A'), 続いて再加熱すると曲線 A'' となる。その後, 加熱を反覆しても得られた曲線の形状, ピーク温度は曲線 A'' と一致する。このことは, 交換反応速度が大きく, 初回の加熱で既に反応はほぼ完結していると考えてよい。曲線 A, A' を比較すると, ピーク p_2 と p_3 については再現性があるが, 曲線 A には発熱現象(ピーク a_1, a_2)と吸熱異常(ピーク p_1)があることに気がつく。

a_1, a_2 の発熱効果は, 交換反応に基づくエンタルピー変化(800°C での理論値は $-\Delta H_{1073}^0 = 40 \text{ kJ/mol}$)と考えられる。すなわち, 同種混合試料について行った加熱 X 線分析 (HTXA) によると, 既に 665°C で生成相が明らかに確認され, また後述の図 5 から分るように, 交換反応が 600°C 前後で進行している事実から裏付けられる。一般に拡散過程を律速とする加成反応や交換反応において, 反応熱を DTA 曲線上に発熱効果として観測できる例は極めてまれであり, a_1, a_2 の発熱効果の出現は, 極めて速いイオン拡散による交換反応に基づくものと考えることができる。

吸熱ピーク p_1 は再加熱時(A'')には消失している。 p_1 は中間相の相転移によるものと考えられる。この中間相を調べるため, 5~10 mol % 間隔の組成をもつ $\text{SrSO}_4\text{-BaCO}_3$ 系混合物の熱分析を行った。その結果, $\text{SrSO}_4/\text{BaCO}_3$ モル比が 2.3 で吸熱ピークが 720°C 付近に検出され, 同モル比 0.1 まではこの吸熱ピークは連続的に高温側に移り, かつ, ピーク面積が大きくなり(モル比 0.1 でピーク温度は 798°C), 冷時に発熱を示す可逆性を有し, 冷後は格子がやや収縮した BaCO_3 であることが同定された。以上の結果から, 吸熱ピーク p_1 は交換反応初期過程で一時的に残留する Sr を固溶した BaCO_3 の転移によるものと推定された。

続いて, 吸熱ピーク p_2 及び p_3 について考察する。これらの吸熱異常はピーク温度だけに注目すると, BaCO_3 の $\gamma\text{-}\alpha$, $\alpha\text{-}\beta$ 転移温度に一致するが, 各ピーク面積と表 2 の転移熱との比較, 先述の迅速な反応進行から考え, 未反応 BaCO_3 とは無関係である。事実, HTXA 結果でも, 800°C では出発原料は見当たらず, 交換生成相のみであった。

ところで, 曲線 B は交換生成物に相当する $\text{SrCO}_3 + \text{BaSO}_4$ 試料をあらかじめ 800°C で熱処理したものについて得られたものであるが, 曲線 A'' と極めて類似していることに気付く。このことは, 両者が近似した相で構成されていることを示している。3.2 節で詳述するように, 吸熱ピーク p_2, p_3 は交換反応と併発した部分固溶で生じた相の転移によるものと解釈される。高温側で得られる吸熱ピーク p_3 は冷時 934°C 付近で発熱して可逆性を有するが, 低温側の p_2 は冷時 630°C でわずかな発熱を示し, 室温安定相(γ)への戻りは遅く, 3.2.1 項で

述べる準安定相(δ)と共存することも分った。

3.2 固溶現象

交換反応には(1)式で示した単純交換反応以外に, いわゆる Jost 機構¹¹⁾による固溶の併発も考えなければならない。そこで(1)式は定性的に(2)式に拡張して考えられる。(2)式では母相に固溶した溶質成分を小さな字体で表示した。

先に考察した転移温度から反応(i)の生起は考えられない。生成相についても d 値のシフトは明りようで, SrCO_3 相は膨張し, 逆に BaSO_4 相は収縮していることから, 固溶の併発が支持される。

反応(ii)は生成物に炭酸塩同士, 硫酸塩同士の固溶体を与える場合である。そこで, これら2種の生成物に相当する固溶体を化学試薬を用いて合成し, DTA 法による転移温度を比較して検討した。これら固溶体は湿式法(塩化物の各種濃度混合溶液に炭酸アンモニウム又は, 硫酸アンモニウム水溶液を添加)により合成し, 続いて固溶の完成, 結晶化を促進するため, 炭酸塩は炭酸ガス中 800°C, 硫酸塩は空气中 1000°C でそれぞれ加熱した。固溶体は X 線回折により格子定数を測定し, 連続固溶体であることが認められた。これら合成した固溶体試料を 10°C/min で加熱(炭酸塩は CO_2 ふん囲気, 硫酸塩は空气中)して得た吸熱ピーク温度の固溶体組成依存性を図 2 にまとめ, 次に考察する。

Fig. 2. Variation of the transition temperature of the solid solutions in the systems of $\text{SrCO}_3\text{-BaCO}_3$ and $\text{SrSO}_4\text{-BaSO}_4$.

(a) SrCO_3 - BaCO_3 系固溶体

加熱時に現れる斜方晶 (γ) $\rightarrow$ 六方晶 (α) の転移温度は、図2の(A)に見られるように明らかに端成分のそれより低下し、ほぼ等モル比組成で最低の763°Cを示すが、より高温側で起こる六方晶 (α) $\rightarrow$ 立方晶 (β) の転移温度は(図2(B)), 純 BaCO_3 が最低で SrCO_3 の固溶量の増加に伴い、逆に高温側にシフトし 60 mol% SrCO_3 組成で 1190°C となった。装置保全のため、より高 SrCO_3 組成の測定は行わなかったが、ピーク温度のシフトの傾向から SrCO_3 の分解温度 (1340°C) に接近することが予想される。この転移温度の高温側移行は、20 mol% を固溶した BaCO_3 の $\alpha \rightarrow \beta$ 転移温度が 975°C から 1012°C に上昇すると報告した Chang ら¹²⁾の結果とほぼ一致する(図2中□印)。

(b) SrSO_4 - BaSO_4 系固溶体

図2の(C)に示すように、最高 50 mol% の SrSO_4 を含む混合組成について検討したが、 BaSO_4 の転移温度 (1155°C) は等モルの SrSO_4 を固溶しても (1120°C) ほとんど影響がなかった。

以上 (a), (b) で述べた固溶量と転移温度との関係を図1の p_2 , p_3 の温度と比較することで容易に反応(ii)の成立は否定できよう。

反応(iii)は反応(i)の生成物に相当する $\text{SrCO}_3 + \text{BaSO}_4$ を加熱したとき、イオン半径のより小さい陽イオン (Sr^{2+} : 1.25 Å, Ba^{2+} : 1.42 Å) を固定したまま、見掛けのイオン半径がより大きいオキソ酸イオン (CO_3^{2-} : 1.85 Å, SO_4^{2-} : 2.36 Å)¹³⁾ が一部優先的に拡散して固溶体を生成する反応に相当し、不自然な拡散と考えることができる。また、あとで詳しく述べるように、 SrCO_3 - SrSO_4 系混合物を加熱すると、約 10 mol% の SrSO_4 を固溶した δ - SrCO_3 (3.2.1 項参照) を生成し、 SrCO_3 - BaSO_4 系で得られる δ - SrCO_3 と極めて類似した挙動を示すが、 δ 相への転移温度が最低で 865°C を示し、図1の p_2 (820°C) とかなりの差異があることから反応(iii)の実現は期待されない。以上、消去法により考察した結果、生成物間の部分的相互固溶を伴う交換反応(iv)に考察の焦点をあてる。

この反応(iv)の成立を裏付ける現象として、 δ - SrCO_3 の生成、続いて $\text{SrSO}_4 + \text{BaCO}_3$, $\text{SrCO}_3 + \text{BaSO}_4$ 兩種混合試料の加熱温度に対する Sr^{2+} 及び Ba^{2+} イオンの希酸への溶出率の異常性などについて述べる。

3.2.1 δ - SrCO_3 の生成

50 mol% 以上の SrCO_3 を含む SrCO_3 - BaSO_4 系混合粉末を CO_2 気流中、約 850°C 以上の温度で加熱すると、同定不能の回折パターンを示す相が現れる。この相は再加熱すると、670°C 付近に発熱ピークを示して室温安定相 (γ) に戻る。この間、重量変化は認められないことから、明らかに相転移である。同じ相転移は水中浸漬や水

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of SrCO_3 modifications.

蒸気との接触によっても観測され、これらは先に報告した準安定相 δ - BaCO_3 ⁶⁾ の挙動と極めて似ていることから、 δ - SrCO_3 と命名したい。遊離 BaSO_4 の共存がなく、X 線的にほぼ純粋な δ - SrCO_3 を得るには、約 10 mol% の BaSO_4 を含む混合物を上記条件で熱処理後、液体窒素中に急冷すればよい。このようにして合成した δ - SrCO_3 の X 線回折図形(図3のB)は γ 相(図3A)と全く異なり、むしろ高温 (920°C) での α 相(図3D)¹⁴⁾ に近い。もち論、 BaCO_3 の場合と同様、純 SrCO_3 の高温相を液体窒素中に投入しても直ちに γ 相に戻り、室温で α 相を保持することは不可能である。すなわち、 δ 相は添加剤の置換固溶によって生じた準安定相で、高温相を若干ひずませた構造をもつものと考えている。そのため、純 SrCO_3 の $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移温度 (920°C) に比べ約 100°C も低い温度で $\gamma \rightarrow \delta$ (図1の p_2) 転位相が生起したものと見られる。

さて、 δ - SrCO_3 は少量の BaSO_4 を固溶している事实は次に述べる (a)~(c) の結果から理解されよう。

(a) δ 相の再加熱や水中浸漬の操作で γ 相に戻るとき固溶していた BaSO_4 を放出する。

図4は 10 mol% BaSO_4 を含む混合粉末を 950°C (CO_2 中で5時間加熱) から急冷して得た δ - SrCO_3 を、各温度で 10 分間再加熱したときの相変化を X 線回折強度で表したもので、比較のため DTA 曲線も図示した。両者の結果は比較的良好な対応性を示し、 $\delta \rightarrow \gamma$ (発熱ピーク: 667°C) 変化で固溶 BaSO_4 を遊離すること、800°C~900°C に見られる $\gamma \rightarrow \delta$ (吸熱ピーク: 831°C) 変化で放出 BaSO_4

Fig. 4. Thermal behavior of the metastable phase of δ - SrCO_3 containing of 10 mol% of BaSO_4 .

が消滅する過程が分る。また、(c) で述べる SrSO_4 を固溶して得られた δ - SrCO_3 の再加熱においても同様な現象が見られ、 $\delta \rightarrow \gamma$ (発熱ピーク: 678°C) 変化で SrSO_4 を放出し、 $\gamma \rightarrow \delta$ (吸熱ピーク: 855°C) 変化で放出 SrSO_4 は SrCO_3 格子内に取り込まれる結果が得られた (図は省略)。

(b) δ 相の生成、特に希酸への Ba^{2+} 溶出率が增大する (図 5 の $\blacktriangle$)。

(c) δ 相は BaSO_4 以外に SrSO_4 を添加しても得られることも分った。 SrCO_3 に 10 mol% の SrSO_4 を添加、加熱 (950°C , 5 時間) して得た δ - SrCO_3 は、10 mol% BaSO_4 添加によって得た δ - SrCO_3 と類似の X 線回折図形を示すが (図 3 の C), 回折角度から後者の方が格子がやや膨張していることも分る。

3.2.2 溶出率の変化

交換反応及び交換生成物同士の部分的相互固溶現象を検討するため、2 種類の混合粉体 ($\text{SrSO}_4 + \text{BaCO}_3$ 及び、 $\text{SrCO}_3 + \text{BaSO}_4$) をそれぞれ白金製容器中に入れ、押棒で加圧したのち、所定の温度で 3 時間加熱後、一部は X 線分析用に、残りは精ひょうしてメタノール-塩酸溶媒中に投入して、溶出した Sr 及び Ba を原子吸光法で定量して溶出率を算出した。

図 5 において、 $\text{SrSO}_4 + \text{BaCO}_3$ 試料では 500°C 以上で交換反応が進む結果、 Sr^{2+} 溶出率 ($\circ$) が上昇し、逆に Ba^{2+} 溶出率 ($\bullet$) が低下し、図 1 の発熱効果 (a_1 , a_2) の温度に対応することが分る。しかしながら、最終

Fig. 5. Dissolution trend of Sr^{2+} and Ba^{2+} ions into $\text{CH}_3\text{OH-HCl}$ solution for the heated samples of equimolar mixtures of $\text{SrSO}_4\text{-BaCO}_3$ and $\text{SrCO}_3\text{-BaSO}_4$.

的には (1) 式の単純交換反応から予想される溶出率 ($\text{Sr}^{2+} : 100\%$, $\text{Ba}^{2+} : 0\%$) には至らず、Sr, Ba 両イオンの溶出率が 700°C 以上ではほぼ一定となり、それぞれほぼ 85%, 10% にとどまる結果となった。

他方、交換反応を行わないと考えられる $\text{SrCO}_3 + \text{BaSO}_4$ 試料の加熱温度-溶出率曲線も、 700°C まででは 100% (Sr^{2+}), 0% (Ba^{2+}) の溶出率で異常がないが、 700°C 以上では Sr^{2+} ($\triangle$) 溶出率の低下、 Ba^{2+} ($\blacktriangle$) 溶出率の上昇が見られた。この 700°C 以上での溶出率の変化は SrCO_3 への BaSO_4 , BaSO_4 への SrCO_3 の部分的相互固溶によるものと考えられる。X 線分析の結果、明らかに SrCO_3 は膨張し、 BaSO_4 は収縮していることが確かめられ、上記の部分固溶を裏付けることができた。

ところで、実測された Ba^{2+} 溶出量 ($\bullet$, $\blacktriangle$) は BaSO_4 の溶解度積 (2×10^{-11}) から計算される Ba^{2+} 濃度の約 10 倍にあたる。いま、仮に BaSO_4 の異常溶出と考えても微量の溶出 SO_4^{2-} イオンの分析は困難である。そのため、同族塩である混合系 $\text{SrSeO}_4 + \text{BaCO}_3$ 試料を 680°C に加熱 (~ 24 時間) して交換反応を X 線分析で検討すると同時に、選択抽出後、Sr, Ba 及び Se の原子吸光法による定量を行い、間接的に検討した。

セレン酸塩 (Sr, Ba) は酸素気流中で加熱しても 720°C 以上で亜セレン酸塩に還元されることが DTA, X 線分析から分ったので、交換反応温度を 680°C にとどめた。この温度では反応は図 6 に示すように 6 時間で 60%, 24 時間でも約 75% しか進まない。しかし、このような溶出 Sr の増加、溶出 Ba の減少で表される交換反応とは無関係に、溶出 Se 量には変化が認められず ($1.1 \sim 1.4\%$)、このことから BaSeO_4 の異常溶出は考えられない。そこで、図 5 の Ba の異常溶出 ($\triangle$, $\blacktriangle$) の理由を次のように推論した。

Fig. 6. Thermal exchange reaction between SrSeO_4 and BaCO_3 at 680°C .

SrCO_3 (γ) は単位格子中に 4 分子を含み, Sr^{2+} の酸素への配位数は 7 である。 α 相及びこれの ひずんだ δ 相に関する詳細な結晶構造は明らかではないが, いずれにしても約 10 mol% の BaSO_4 が SrCO_3 格子に固溶するとき, 格子の安定性から考え, とともに大きいイオン半径を持つ Ba^{2+} , SO_4^{2-} 両イオンが隣接した格子点を同時に占めるより, エントロピー増大の傾向, すなわち, できるだけ両イオンは離れた位置を占める可能性が大きいと考えた方が自然であろう。このような分散指向性により, Ba^{2+} イオンには多くの CO_3^{2-} イオンが配位し, 逆に母相中の一部の Sr^{2+} イオンは SO_4^{2-} と配位する結果となる。この分散型置換が Ba^{2+} 溶出率の増加, Sr^{2+} 溶出率の減少となって観測されるものと考えられる。

SrCO_3 や BaCO_3 と異なり互変転移を示さない CaCO_3 に BaSO_4 を添加し, CO_2 中 850°C で長時間加熱した補足実験では, Ba^{2+} 溶出率の異常性は見られず, これによっても δ 相の生成 (BaSO_4 の固溶) が Ba^{2+} 溶出率の上昇と密接な関係があることが分った。

Baldsari らは 17 種の BaCO_3 鉱石 (witherite) を EMPA 法で分析し, Sr の分布が BaSO_4 鉱石 (barite) の場合と類似していることから, 地かく内で barite が長年にわたる炭酸水的作用を受け, 約 10 mol% の Sr を含む witherite に変化したものと推定している。

強酸に対しても変化しない BaSO_4 が炭酸水との反応により, BaCO_3 を与える機構を考えると, 図 5 の結果を参照すれば, 地かく内における地熱作用で約 10 mol% の SrCO_3 を固溶した BaSO_4 があらかじめ生成すると考えた方が, Ba の溶出と炭酸化がより理解できるであろう。

3.3 反応速度

混合試料粉体 $\text{SrSO}_4 + \text{BaCO}_3$ 約 1 g を小型白金製容器に入れ, ガラス押棒で加圧したのち, あらかじめ一定温度 ($\pm 1^\circ\text{C}$) に保持された炉内につし, 所定時間加熱した。加熱試料は粉碎したのち, X線回折強度による半

Fig. 7. Exchange reaction curves for $\text{SrSO}_4 + \text{BaCO}_3$ mixture illustrating by the dissolution trend of Sr^{2+} and Ba^{2+} ions into $\text{CH}_3\text{OH-HCl}$ solution.

Fig. 8. Arrhenius plot of $\log k$ vs. $1/T$.

定量分析と回折角度からの d 値の変化を検討した。続いて同一試料を 110°C で乾燥後、約 0.5 g を精ひょうしてメタノール-塩酸溶液で選択溶解後、2.4 節で述べた方法で定量した。

得られた結果を溶出率曲線でまとめたのが図 7 である。この図から交換反応は既に 600°C 前後で始まっていること、また、 800°C では短時間で固溶を含む交換反応が完結していることが図 5 と比較することにより判明する。

そして、これらの溶出率曲線を解析したところ、溶出モル比 ($\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$) が時間に対して直線性を与えることが分った。初期では (1) 式の単純交換反応が進むとして、その反応率を α とすると、 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ モル比は $\alpha/(1-\alpha)$ に相当し、(3) 式が得られる。ただし、 k は速度定数、 t は時間。

$$\alpha/(1-\alpha) = kt \quad (3)$$

(3) 式の積分形は (4) 式に見られるように 2 次反応となる。

$$d\alpha/dt = k(1-\alpha)^2 \quad (4)$$

このことから、反応はあたかも均一系反応のように速度が未反応物量の積に比例して速やかに進むこと、そのため、反応エンタルピーが DTA 曲線上に発熱効果をもたらしたことが理解できる。

図 8 は $(\alpha/1-\alpha)-t$ 関係並びにこれより得た $\log k-1/T$

関係を示す。 800°C 加熱では交換と部分的相互固溶が短時間内で同時に行われるため、アレニウスプロットから省いたが、算出された活性化エネルギーは 200 kJ/mol であった。

謝 辞 HTXA の測定は理学電機工業 (株) 土性明秀氏の御尽力を得た。厚くお礼申しあげる次第である。

文 献

- 1) W. Spring, *Bill. Soc. Chim., France*, **44**, 167 (1885).
- 2) J.A. Hedvall, "Solid State Chemistry" Elsevier (1966) p. 8.
- 3) 例えば G. Cohn, *Chem. Rev.*, **42**, 527 (1948).
- 4) D.B. Minor et al., *Mater. Res. Bull.*, **13**, 575 (1978).
- 5) A. Baldsari and J.A. Speer, *Am. Mineralogist*, **64**, 742 (1979).
- 6) T. Nishino and S. Nishiyama, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **76**, 294 (1967); "Reactivity of Solids" Chapman and Hall (1972) p. 766.
- 7) W.A. Weyl, *Ceram. Age*, **60**, 28 (1952).
- 8) Z.G. Szabó, *Therm. Anal.*, **1**, 19 (1974).
- 9) G. Brauer ed., "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry" Vol. 1, Academic Press (1963) p. 939.
- 10) 日本化学会編, "実験化学講座, 15" (1957) p. 239.
- 11) W. Jost, "Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen", Steinkopff-Verlag, Dresden (1937) p. 180.
- 12) Luke, L.Y. Chang, *J. Geol.*, **73**, 346 (1965).
- 13) 桐山良一, 桐山秀子, "構造無機化学, I" 共立出版 (1966) p. 283.
- 14) J.J. Lander, *J. Chem. Phys.*, **17**, 892 (1949).

論 文・Paper

繊維配向性 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$

ガラスセラミックスの製造

小久保 正・伊藤節郎・田代 仁

(京都大学 化学研究所)

ガラスを一方に結晶化する方法により、繊維状結晶が一方に並んだ構造のガラスセラミックスを製造する基礎的条件を究明した。ガラス組成としては、人工骨材料の成分として適した CaO 及び P_2O_5 を多量に含む、 MgO 4.6, CaO 44.9, SiO_2 34.2, P_2O_5 16.3 wt% の組成を選んだ。この組成のガラスを、上下方向にのみ温度こう配の付いた電気炉中で再加熱し、高温側から低温側に向け一方に結晶化させた。その結果、ソーダ石灰ガラス融液で内壁をぬらしておいた白金つぼ中に、上記組成の融液を注入して円柱状ガラス (直径約 30 mm , 高さ約 20 mm) とし、これを白金つぼに入れたまま、その上面を SiC グラインダーで一様に研削した後、上から加熱し、上下方向に約 $115^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度こう配をつけ、いずれの高さにおける温度も $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の速度で上昇させると、直径約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の繊維状の $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶が多数上下方向にのみ一方に並んで析出したガラスセラミックスが得られることが分った。繊維状結晶の間には、アパタイト型結晶、 $\beta\text{-}3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 結晶あるいは、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶粒子も分散して析出していた。

(1980 年 10 月 31 日受付)