アルカリリン酸塩ガラス中の結合エネルギー関係 ——アルカリリン酸塩ガラスの熱化学的研究 (第2報)

高橋 克明・尾坂 明義・林 聡*

(岡山大学 工学部 工業化学科)
* 現在:九州耐火煉瓦(株)

著者らは前報で既に報告した RPO_3 ガラスの溶解熱及び生成熱より全結合エネルギーを計算し、 $E(\text{P}=\text{O})/E(\text{P}-\text{O})=1.75$ 及び 2 の場合につき $\text{P}-\text{O}$, $\text{P}-\text{OR}$, 及び $\text{P}-\text{O}^-$ 結合へ割り振った。 $E(\text{P}=\text{O})/E(\text{P}-\text{O})=1.75$ の場合 $E(\text{P}-\text{O})$ は 90.3 kcal/mol であった。 $E(\text{OR})$ の値は非架橋酸素-アルカリイオン間にはクーロン力が支配的であり、しかもその値は、構造的には異なっているがアルカリイオン対網目形成イオンの比の等しい $\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ガラスの値にほぼ等しい。また $1.75 < E(\text{P}=\text{O})/E(\text{P}-\text{O}) < 2$, $E(\text{P}-\text{O}) < E(\text{P}-\text{O}^-)$ 及び $E(\text{Si}-\text{O}) < E(\text{Si}-\text{O}^-)$ なる結合エネルギーの関係を $\text{P}-\text{O}$ 及び $\text{Si}-\text{O}$ 間の $3d-2p\pi$ 相互作用の立場から検討した。

(1981 年 3 月 30 日受付)

Bond Energy Relations in Alkali Phosphate Glasses (Thermochemistry of Alkali Phosphate Glasses, Part 2)

Katsuaki TAKAHASHI, Akiyoshi OSAKA and Satoshi HAYASHI*

(Department of Industrial Chemistry, School of Engineering, Okayama University)
3-1-1, Tsushima Naka, Okayama-shi 700
* Kyushu Refractories Co., Ltd.

The heats of solution and formation of RPO_3 glasses reported in the previous paper (*Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**, 8-13 (1982)) enabled us to calculate the total bond energies from which $\text{P}-\text{O}$, $\text{P}-\text{OR}$, and $\text{P}-\text{O}^-$ bond energies could be deduced by assuming $E(\text{P}=\text{O})/E(\text{P}-\text{O})=1.75$ and 2. Letting $E(\text{P}=\text{O})/E(\text{P}-\text{O})=1.75$, $E(\text{P}-\text{O})$ was 90.3 kcal/mol . Calculated $E(\text{OR})$ suggested coulombic interaction between non-bridging oxygen and alkali ion and was almost equivalent to that for $\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ glass of same alkali which had no similarity in structure but the same atomic ratio of alkali to network former. The bond energy relations $1.75 < E(\text{P}=\text{O})/E(\text{P}-\text{O}) < 2$, $E(\text{P}-\text{O}) < E(\text{P}-\text{O}^-)$ and $E(\text{Si}-\text{O}) < E(\text{Si}-\text{O}^-)$ were discussed in terms of $3d-2p\pi$ interaction in $\text{P}-\text{O}$ and $\text{Si}-\text{O}$ bonding.

[Received March 30, 1981]

Key-words: RPO_3 glass, heat of formation, heat of solution, bond energy relation, $3d-2p\pi$ bonding

1. 緒 言

ある化合物やガラスを気体状態の各構成元素にまで分解するのに要する解離エネルギーは“全結合エネルギー”と呼ばれ、それらを各結合に対して割り振る試みも有機化合物、無機化合物を問わず数多くの研究がある。

酸化物の分野では、酸素-金属元素間の結合(解離)エネルギーや酸化物の生成熱等からその酸化物の酸性度・塩基性度の指標を得、もしくは溶融体による侵食効果を検討することも行われている¹⁾。また Sun ら²⁾ は例えば

SiO_2 あるいは Na_2O といった一連の酸化物において全結合エネルギーを中心の陽イオンの周囲を取り囲む酸素配位数で割った $\text{Si}-\text{O}$ あるいは $\text{Na}-\text{O}$ 1 結合当たりの結合エネルギーの大きさによって、いわゆるガラス形成能のクラス別をしていることはよく知られている。

一方、ガラスの領域では、著者らの一人(高橋)はこのような酸化物系、特に $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ³⁾, $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ⁴⁾, 及び $\text{R}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ ⁵⁾ 系のガラス形成系に関して熱化学的検討を行い、B 及び Ge の配位数変化を解明しアルカリケイ酸

塩系及びゲルマン酸塩系ガラス並びに結晶中の各結合エネルギーの算出を独自に行ってきた。

ここでは前報²⁾で報告したアルカリリン酸塩系ガラスの溶解熱及びそれから計算されたアルカリメタリン酸塩ガラス (RPO_3 , $R=Li, Na$, 及び K) の生成熱とその他関連する化学種の熱化学的諸量とより全結合エネルギーを算出し、それを $P-O$ 架橋結合, $P-O^-$ 非架橋結合, 及び O^--R^+ 結合に対しての割り振りを試みた。このとき $P=O$ 二重結合の大きさが問題となるが、この点については Sun ら³⁾は $E(P=O)=E(P-O)$ または $2E(P-O)$ としてなんらの評価もしていない。この $P=O$ 二重結合について $d-p\pi$ 結合の立場から若干の定性的検討を加えるつもりである。更にリン酸塩系ガラスとケイ酸塩系ガラスにおいて対応する結合に関して比較を行う。これらの結果の概略を以下に報告する。

2. 実験及び結果の概略と生成熱の算出

溶液中に乾燥酸素ガスをガラス融液中に吹き込み可能な限り水分を減じたアルカリリン酸塩ガラス ($R_2O-P_2O_5$, $R=Li, Na$, 及び K) 並びに $Na_2O-P_2O_5$ 系に含まれるいくつかの化合物 ($NaPO_3(c)$, $Na_4P_2O_7(c)$, 及び $Na_3PO_4(c)$) について 3N HNO_3 溶液中への溶解熱を 25°C にて双子型伝導微小熱量計 (東京理工製 TCC-2 型) を用いて測定した³⁾。熱量計は SIGMA 製トリス (tris (hydroxymethyl) aminomethane) と 0.1M HCl 水溶液との反応熱を測定し⁷⁾, あらかじめ検定した。

溶解熱の測定値を P_2O_5 1 mol 当たりに換算し化学分析の結果得られた組成の比 $r=(R_2O+H_2O)/P_2O_5$ に対してプロットし図 1 に示した。いずれの系列においても $r=1$ または 2 で屈曲するいくつかの直線関係がみられ

Fig. 1. The heats of solution in 3N HNO_3 for the glasses and crystals in the system $R_2O-P_2O_5$ as a function of $(R_2O+H_2O)/P_2O_5$ at 25°C.

Open circles : Sodium phosphate crystals
Filled marks : Alkali phosphate glasses

る。また $0 < r < 1$ の領域で、ガラスの溶解熱を $r=0$ に外そうした点は Li^- 及び Na^- 系ガラスの両者で一致しその値は $P_2O_5(c)$ の水中への溶解熱の計算値^{*)} 54.9 kcal/ P_2O_5 に対して約 5 kcal だけ小さい。一方 $1 < r < 2$ の領域から $r=0$ へ外そうした溶解熱値は Li^- 系ガラス並びに Na^- 系ガラス及び結晶において同一の値であった。 $r=0$ へ外そうした点の溶解熱値は $P-O$ 架橋結合 (骨格) のみの溶解に関するものであるから、 $0 < r < 1$ または $1 < r < 2$ のそれぞれの領域において各アルカリリン酸塩ガラス同士、あるいはそれらと結晶における $P-O$ 骨格結合エネルギーは互いに等しいものと考えられる。しかもこれら二つの領域からの $r=0$ への外そう値の差は 50 kcal/ P_2O_5 であるから、 $1 < r < 2$ における $P-O$ 架橋結合は $0 < r < 1$ におけるそれよりも 1 結合あたり 8.3 kcal/mol だけ強固になり安定化していることになる。この安定化は 3 分岐の $O=PO_{3/2}$ グループがアルカリの添加により分解されて 2 分岐 $RO(O=)PO_{2/2}$ グループとなる結果もたらされる共鳴安定化⁹⁾ に帰着できる。

次に, RPO_3 ガラス ($R=Li, Na$, 及び K) の生成熱の算出に当たっては化学量論的な $LiPO_3$ 及び KPO_3 結晶が得られなかったため、ここでは表 1 にまとめたいくつかの化学種の生成熱値及び本研究での溶解熱の実測値から、 $NaPO_3(c)$ を基礎物質として用いる方法を採用

Table 1. Thermochemical quantities for some chemical species and the heats of formation for RPO_3 glasses.

Chemical species	Values(kcal/mole [*])	Reference
Heats of formation (kcal/mole) at 25°C		
$NaPO_3(c)$	-297.9	9
$Li^+(aq)$	-66.5	10
$Na^+(aq)$	-57.4	10
$K^+(aq)$	-60.7	10
$O(g)$	59.55	key value
$P(g)$	75.2	10,11
$Li(g)$	38.4	10,11
$Na(g)$	26.0	10,11
$K(g)$	21.3	10,11
$Li^+(g)$	164.2	11
$Na^+(g)$	145.8	11
$K^+(g)$	122.9	11
Heats of solution in 3N- HNO_3 at 25°C (kcal/ P_2O_5)		
$LiPO_3(gl)$	-18.5	**
$NaPO_3(gl)$	-8.1	**
$KPO_3(gl)$	-13.6	**
Heats of formation for RPO_3 glasses (kcal/mole)		
$LiPO_3(gl)$	-301.7	**
$NaPO_3(gl)$	-294.7	**
$KPO_3(gl)$	-298.4	**

* 1 kcal/mole = 4.184 kJ/mole

** this work

*) $\Delta H_s(P_2O_5(c)) = \Delta H_f(H_3PO_4(aq)) - \Delta H_f(P_2O_5(c)) - \Delta H_f(H_2O(l))$ により計算した。

た. その結果を表1に合わせて記した^{9)~11)}.

3. 考 察

3.1 RPO₃ ガラス中の O-R 結合エネルギー

R₂O-SiO₂ 系においては R₂O・2SiO₂ 及び R₂O・SiO₂ 組成のガラスまたは結晶中の O-R 結合エネルギーが著者らの一人(高橋)ら⁴⁾により報告されている. ここでは RPO₃ ガラス中の O-R 結合エネルギーを同じ手法によって求め, ケイ酸塩とリン酸塩における比較を試みた.

P₂O₅(c) の生成及び解離反応から

$-H(P_2O_5(c))$ は P₂O₅(c) の生成熱, $E(P-O)$ は P-O 結合エネルギーである. (1) 式の右辺の化学種は酸素と反応して2個の $O=\overset{\cdot}{P}-O^-$ グループが生成する.

X は (2) 式の反応熱である. イオン化した R⁺(g) との間に O-R 結合が生じ固体状ガラスが生成する.

ここに $-H(R^+(g))$ は R⁺(g) の生成熱, $E(OR)$ はガラス中の O-R 結合エネルギーである. (1)~(4) 式より

が得られる. (5) 式は RPO₃ ガラスの生成反応にほかならないから, その反応熱を (すなわち生成熱) $-H(RPO_3(gl))$ で表すと

が成立する. (6) 式で $E(OR)$ がここで求めたい量であり $E(P-O)$ は図1でみられたようにアルカリ種によらず一定の値をもつものと考え. したがって

が得られる. ここで $Z = 1/2 (H(P_2O_5(c)) + E(P-O))$ である. (7) 式は X, Z 並びに $E(OR)$ なる合計5個の未知数を含むため, なんらかの仮定を導入しなければならない. そこで O-Na 及び O-K 間の結合についてはそのエネルギーは同一のパラメーター A によって, 各イオンの半径を $r(O)$, $r(R)$ として,

Table 2. Thermochemical and coulombic O-R bond energy for RPO₃, R₂Si₂O₅ and R₂SiO₃ glasses.

Thermochemical(kcal/mole)	E(O-Li)	E(O-Na)	E(O-K)
RPO ₃ (gl)	163	136	119
R ₂ SiO ₃ (gl)*	-	127	109
R ₂ Si ₂ O ₅ (gl)*	159	134	116
Coulombic (kcal/mole)	166	141	122

* ref. 4

$$\left. \begin{aligned} E(ONa) &= A/(r(O) + r(Na)) \\ E(OK) &= A/(r(O) + r(K)) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

で表すことができると仮定する. A は非架橋酸素・アルカリイオンの電荷の積並びにマードリング定数を含むパラメーターである. (8) 式の仮定により (7) 式から計算した $E(OR)$ と, その O-R 結合が1価の R⁺ イオンと O⁻ イオンとの間のクーロンエネルギーであるとして計算した結果とを表2に示した. イオン半径は Pauling のものを用いた. このような $E(OR)$ あるいはパラメーター A のもつ意味についてはケイ酸塩系ガラスに関する報告で述べた⁴⁾ のでここで再び議論することは避けたいが, リン酸塩とケイ酸塩との差について少し触れておく. リン酸塩系において銘記すべきは NaPO₃ 結晶中における P-O 結合距離¹²⁾からも明らかなように, P=O 及び P-O⁻ 結合は区別することができず, d- π 結合^{13),14)} を介した共鳴状態にある点である. つまりリン酸塩系における $E(OR)$ はこのような酸素と R⁺ イオンとの相互作用に係わるエネルギーを表している. 表2には R₂Si₂O₅ 及び R₂SiO₃ ガラスの各 O-R エネルギーをも示したが, これらとリン酸塩系におけるものとを比較してみると, いま述べたような非架橋酸素の結合論的差異はあるものの, 両系列における $E(OR)$ は互いによく一致しているといえる. またその値も比較的クーロン力に等しいから, いずれにしても両ガラス系では非架橋酸素とアルカリイオンとの結合においては O⁻-R⁺ クーロン力が支配的であると思われる. ただしリン酸塩系の $E(OR)$ は2種のケイ酸塩ガラスのうち, 構造的には類似の鎖状構造をとる R₂SiO₃ よりむしろ3次元網目構造の期待される R₂Si₂O₅ の $E(OR)$ に近い傾向がみられる. この点についてはおそらく NWF 1 個当たりの修飾イオン数が同じであることが大きく影響していると考えられるが, 詳しいことは今後の研究にゆだねたい.

3.2 RPO₃ ガラスの全結合エネルギーと各結合への割り振り

この項ではこれまでに得られた種々の熱量を用いて RPO₃ ガラスを気体状態の原子にまで解離するに要する全解離エネルギー(全結合エネルギー)を求め, この結果と $E(OR)$ 値とより各結合への割り振りを行った.

熱化学サイクルと全結合エネルギー RPO₃ ガラスの全結合エネルギーと各種の熱量との間には図2の熱化

Fig. 2. Thermochemical cycle for RPO_3 glass.

U ; total bond energy

H_s ; heat of solution

H_f ; heat of formation

S ; sublimation energy for alkali and phosphor

$D(\text{O})$; dissociation energy for oxygen

学サイクルに示した関係がある。すなわち全結合エネルギー U は

$$U = H_f + S(\text{R}) + S(\text{P}) + 3D(\text{O}) \quad (9)$$

で与えられる。ここで $-H_f$, $S(\text{R})$, $S(\text{P})$, 及び $D(\text{O})$ はそれぞれ RPO_3 ガラスの生成熱, R 及び P の昇華熱及び酸素の解離熱であって, 表1に与えられている。したがって $U(\text{LiPO}_3(\text{gl})) = 594.1$, $U(\text{NaPO}_3(\text{gl})) = 574.7$, 及び $U(\text{KPO}_3(\text{gl})) = 573.7 \text{ kcal/mol}$ が得られる。この U を割り振るためにはまず RPO_3 ガラスにおける P-O 架橋結合の強さを知らなければならない。さきに述べたように $1 < r < 2$ で P-O 架橋結合の強さは図1で $r=0$ へ外そうした溶解熱の値が代表する仮想的な P_2O_5 における P-O 結合に等しい。すなわち $50 \text{ kcal/P}_2\text{O}_5$ だけ安定化された仮想的な P_2O_5 の全結合エネルギー $U(\text{stab P}_2\text{O}_5)$ は安定化エネルギーを H_{stab} として

$$U(\text{stab P}_2\text{O}_5) = H_{\text{stab}} + H_f(\text{P}_2\text{O}_5(\text{c})) + 2S(\text{P}) + 5D(\text{O}) \quad (10)$$

で表され, $U(\text{stab P}_2\text{O}_5) = 858.1 \text{ (kcal/P}_2\text{O}_5)$ と計算される。

P=O 二重結合の評価 ところで P_2O_5 骨格には P=O 二重結合が存在するため SiO_2 におけるように U を単純に各 P-O 結合に割り振ることはできない。Sun ら²³⁾ のように $E(\text{P=O}) = E(\text{P-O})$ または $E(\text{P=O}) = 2E(\text{P-O})$ としてならぬの評価も加えないでおくこともできる。しかしここでは次のような議論に基づきその評価の範囲を狭めてみた。すなわち, $2p-2p\pi$ 結合を含む $\text{C}\sim\text{C}$ ホモ原子間並びに $\text{C}\sim\text{O}$ 及び $\text{C}\sim\text{N}$ ヘテロ原子間の結合次数と結合エネルギーとの関係¹⁰⁾ から, $3d-2p\pi$ 結合を含む P=O 結合を評価しようとするものである。以下の検討に用いた結合エネルギー値自身は有機化合物に限り適用されるものであるが, 多重結合と単結合との比は σ -結合と π -結合の比につながるものとしてこの場合に適用した。形式的な結合次数を n で, 多重結合及び単結合エネルギーをそれぞれ E_n, E_1 で表せ

ば, $\text{C}\sim\text{C}$ 間においては $E_2/E_1 = 1.78$, $E_3/E_1 = 2.45$ また $\text{C}\sim\text{O}$ 間並びに $\text{C}\sim\text{N}$ 間では $E_2/E_1 = 2.07$, $E_3/E_1 = 3.14$ であって, いずれの場合も結合次数 n に対して比 E_n/E_1 は直線関係にある。すなわちホモ原子系で $E_2/E_1 = 1.75$, ヘテロ原子系で $E_2/E_1 = 2.0$ とすることができる。

次に, P=O 二重結合については,

(1) $\text{P}\sim\text{O}$ 間の $3d-2p\pi$ 結合における各軌道間の重なりは $2p-2p\pi$ のそれよりも小さいであろう。この意味で $E(\text{P=O})/E(\text{P-O}) < 1.75$ 。

(2) しかし P=O はヘテロ原子間結合であって電気陰性度の差も大きい ($\text{P-O} : 1.5$, $\text{C-O} : 1.0$) ため, 結合にはイオン性も加味されて (1) で見積もったよりもかなり強固となろう。

このように考えて, ここでは P=O 二重結合エネルギーの大きさは $E(\text{P=O})/E(\text{P-O}) = 1.75 \sim 2.0$ の範囲にあるものと推論した。以下の計算に当たっては比 1.75 及び 2.0 の両者を用いることとし, 2.0 の場合の結果は括弧内に併記して示した。

結合エネルギー関係 したがって P-O 架橋結合エネルギーは

$$E(\text{P-O}) = U(\text{stab P}_2\text{O}_5) / (6 + 2E(\text{P=O})/E(\text{P-O})) \\ = 90.3(85.8) \text{ (kcal/P-O)} \quad (11)$$

また RPO_3 ガラスにおいて P-OR 部分のエネルギーは $U(\text{RPO}_3(\text{gl}))$ より骨格エネルギーを差し引いて得られる。すなわち

$$E(\text{P-OR}) = U(\text{RPO}_3(\text{gl})) - 90.3 \times 3.75(85.8 \times 4) \quad (12)$$

(12) 式で得られた $E(\text{P-OR})$ から $E(\text{OR})$ を差し引くことによって非架橋部分の P-O^- 結合エネルギー $E(\text{P-O}^-)$ が求まる。ただし $E(\text{P-OR})$ は各構成原子を気体状態の原子にまで分解するに要するエネルギーであるのに対し, 先に得た $E(\text{OR})$ はガラス中から $\text{R}^+(\text{g})$ を取り出すに必要なエネルギーである。したがって, R のイオン化ポテンシャル (I_{R}) を考慮した (13) 式によらなければ

Table 3. Bond energy relations in RPO_3 and $\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ glasses.

Phosphate glasses	U	$E(\text{P-OR})^*$	$E(\text{OR})$	$E(\text{P-O}^-)^{\dagger}$
LiPO_3	594	256(251)	163	219(214)
NaPO_3	575	236(232)	138	207(203)
KPO_3	574	235(231)	119	207(203)
Silicate glasses [#]	U	$E(\text{Si-OR})$	$E(\text{OR})$	$E(\text{Si-O}^-)$
$\text{LiSiO}_{2.5}$	565	253	159	220
$\text{NaSiO}_{2.5}$	546	234	134	209
$\text{KSiO}_{2.5}$	545	233	116	208

* $E(\text{P-OR})$ is calculated assuming $E(\text{P=O})/E(\text{P-O}) = 1.75$ and 2 (in parentheses).

$\dagger E(\text{P-O}^-) = E(\text{P-OR}) + I_{\text{R}} - E(\text{OR})$; I_{R} : ionization potential of R . U and bond energies except $E(\text{OR})$ represent the energy necessary to dissociate the glass or bonds to the component atoms in the gaseous state, while $E(\text{OR})$ is the energy to take $\text{R}^+(\text{g})$ away from the glass.

[#] ref. 4.

ばならない。

$$E(\text{P-O}^-) = E(\text{P-OR}) + I_{\text{R}} - E(\text{OR}) \quad (13)$$

このようにして全結合エネルギー U をこれら各種の結合に割り振った値を表3に示した。比較のため $E(\text{OR})$ の値が RPO_3 ガラスのそれと近い値であった $\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ガラスについても対応する値を既報⁴⁾より引用し I_{R} に関する修正を行い、あわせて示した。もちろん RPO_3 ガラス中では前述のように $\text{P-O}^-\text{R}^+$ 結合は隣接する P=O 結合と共鳴状態にあると思われるが、ここでは一つの共鳴寄与構造について計算したものである。現実の非架橋部 P-O^- 結合のエネルギーは $E(\text{P=O})$ と $E(\text{P-O}^-)$ の平均値であると著者らは考えている。

$E(\text{P-O}^-)$ と $E(\text{P=O})$ との比較 ここで導いた $E(\text{P-O}^-)$ は $E(\text{P=O})$ に比較しても大きな値となっている。もちろん $E(\text{P-O}^-)$ の値自身はいくつかの仮定の下に得られており、特に $E(\text{OR})$ を推算する際のイオン半径の仮定、 $E(\text{P=O})$ の見積もり方などに敏感に依存する。そのためこの値の大小について現時点では明確な論断は困難である。しかしながら少なくとも $E(\text{P=O}) < E(\text{P-O}^-)$ なる関係については、定性的には P-O^- 結合の結合軸付近に集中する σ -結合のほか、 P 原子の $3d$ 軌道による $d-p\pi$ 結合性を無視し得ず、これを通じて P=O 結合と共鳴関係にあり安定化するという、及び P とアルカリとの分極能の差による非架橋酸素上の電子密度の大きさが原因になると考えて説明することができる。この考え方はおそらく Si-O^- 結合に関しても成立するであろう。たとえば $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶¹⁵⁾などで非架橋部の Si-O^- 結合距離が架橋部のものと比較して短く、上記の考え方を支持すると思われる。以上のような結合エネルギー関係について、特に $E(\text{OR})$ についてはその導出方法、採用した数値の違いによって異なる値が得られる可能性もあるので、これらの点も含めて2価イオンを含むより多くのガラス系の熱化学的挙動が明白となった時点で改めて論及するつもりである。

4. 総 括

溶解熱の実測値並びにその他の熱化学量から得られた

RPO_3 ガラスの生成熱を用いてそれらの全結合エネルギーを求め、ガラスを構成する各結合への割り振りを行った。その際、

- (1) P=O 二重結合エネルギーは $d-p\pi$ 相互作用を考慮し P-O 一重結合の1.75~2倍の範囲にあるものと考えた。
- (2) ここで求められた $E(\text{OR})$ と O^-R^+ 間のクーロン力との比較からアルカリイオンは非架橋酸素とイオン結合していると考えてよいことが分った。またリン酸塩系での値は、NWF 当たりの修飾イオン数が同じである $\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ガラスの $E(\text{OR})$ の値に近い。
- (3) P-O 結合に関しては $E(\text{P=O}) < E(\text{P-O}^-)$ であり、この点は $3d-2p\pi$ 結合を通じての P-O 結合との共鳴及び P とアルカリの分極能の差による非架橋酸素上の電子密度の大きさを説明できる。

文 献

- 1) 功刀雅長編, “無機材料科学, 第7章”, 誠文堂新光社 (1973) 東京。
- 2) K.-H. Sun and M.L. Huggins, *J. Phys. Colloid Chem.*, **51**, 438-43 (1947).
- 3) 吉尾, 高橋, 窯協, **84**, 62-70 (1976).
- 4) 高橋, 吉尾, 窯協, **78**, 329-37 (1970).
- 5) 高橋, 吉尾, 丸岡, 窯協, **82**, 193-201 (1974).
- 6) 高橋, 尾坂, 林, 窯協, **90**, 8-13 (1982).
- 7) J.O. Hill, G. Öjelund and I. Wadsö, *J. Chem. Thermodynamics*, **1**, 111-16 (1969).
- 8) J.R. van Wazer and K.H. Holst, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 639-47 (1950).
- 9) J.H.E. Jeffes and A.E.M. Warner, *JCS Faraday I.*, **71**, 670-73 (1978).
- 10) 日本化学会編, “化学便覧基礎編 II, 第8章” 丸善, (1975) 東京。
- 11) “JANAF Thermochemical Tables”, U.S. Department of Commerce, 2nd ed. (1971), 1974, 1975, 1978 Supplements.
- 12) K.H. Jost, *Acta Cryst.*, **14**, 844-47 (1961).
- 13) D.W.J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 5486-5504.
- 14) K.A.R. Mitchell, *Chem. Rev.*, **69**, 157-78 (1969).
- 15) A.K. Pant and D.W.J. Cruickshank, *Acta Cryst.*, **B24**, 13-19 (1968).