を用いて酸素と $d-p\pi$ 相互作用をする。この効果が大きい元素は架橋結合エネルギーに比べて非架橋結合エネルギーがより大きいと思われる。アルカリイオン/網目形成イオンの比が等しい $R_2Si_2O_5$, RPO_3 及び $R_2Ge_2O_5$ ガラスについて E_{nb}/E_b 比を比較してみると $Ge < Si < P$ の順に大きいことが分る。P は $d-p\pi$ による二重結合を持つことを考え合わせると $E_{nb}/E_b \sim 1.6$ となるのも不思議ではない。Ge $<$ Si であるのは第4周期元素である Ge が第3周期元素である Si と比較して原子半径も大きく酸素との軌道の重なりが小さいためと解釈できる。

文 献

- 1) 高橋克明, 吉尾哲夫, 窯協, **78**, 29-38 (1970).
- 2) 高橋克明, 吉尾哲夫, 窯協, **78**, 329-37 (1970).
- 3) 高橋克明, 吉尾哲夫, 窯協, **84**, 62-70 (1976).
- 4) 高橋克明, 吉尾哲夫, 丸岡幸一, 窯協, **82**, 193-201 (1974).
- 5) 吉尾哲夫, 高橋克明, 窯協, **83**, 575-81 (1975).
- 6) 高橋克明, 吉尾哲夫, 窯協, **85**, 65-73 (1977).
- 7) 高橋克明, 尾坂明義, 林 聡, 窯協, **90**, 8-13 (1982).
- 8) 高橋克明, 尾坂明義, 林 聡, 窯協, **90**, 51-55 (1982).
- 9) JANAF Thermochemical Tables, US Department of Commerce, a) 2nd ed. (1971); b) 1974-Suppl.; c) 1975-Suppl.; d) 1978-Suppl.
- 10) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd ed., Chap. 3-5, Cornell University Press, New York (1960) p. 83.
- 11) K.-H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 277-81 (1947).
- 12) S.S. Wise, J.L. Margrave, H.F. Feder and W.N. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **67**, 815-21 (1963).
- 13) C. Hummel and H.E. Schweite, *Glatechn. Ber.*, **32**, 327-35, 413-20 (1959).
- 14) P. Gross, C. Haymann and H.T. Bingham, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2388-94 (1966).
- 15) R.J.L. Andon and K.C. Mills, *J. Chem. Thermodynamics*, **3**, 583-87 (1971).
- 16) a) J.C. Southard, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3147-50 (1941).
b) G.K. Johnson and W.N. Hubbard, *J. Chem. Thermodynamics*, **1**, 459-68 (1969).
- 17) Cited by O. Kubachewski and C.B. Alcock in "Metallurgical Thermochemistry", 5th ed., Pergamon Press, New York (1979).
- 18) S. Cantor, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5189-94 (1973).
- 19) C.E. Moore, "Atomic Energy Levels", Vol. III, NBS Circ. No. 467 (1949), cited in "Kagaku-Binran" (Handbook for Chemists), Chemical Society of Japan, Maruzen, Tokyo (1975).
- 20) J.H.E. Jeffes and A.E.M. Warners, *JCS Faraday I*, **71**, 670-73 (1975).
- 21) J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.*, **B 30**, 578-82 (1974).
- 22) J. Krogh-Moe, *ibid.*, **B 24**, 179-81 (1968).
- 23) J. Krogh-Moe, *ibid.*, **B 28**, 3089-93 (1972).
- 24) A. Osaka and K. Takahashi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**, 374-77 (1983).
- 25) R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B 25**, 925-46 (1969).
- 26) Crystal structures reported in *Acta Crystallographica*;
a) $Li_2Si_2O_5$: **14**, 389 (1961), b) Li_2SiO_3 : **9**, 251 (1956), c) α - $Na_2Si_2O_5$: **B 24**, 13 (1968), d) β - $Na_2Si_2O_5$: **B 24**, 1077 (1968), e) Na_2SiO_3 : **22**, 37 (1967), f) $NaPO_3$: **14**, 844 (1961), **16**, 640 (1963), g) $K_2Si_2O_5$: **B 30**, 2206 (1974), h) $K_2B_4O_7$: **B 28**, 3089 (1972), i) KPO_3 : **16**, 623 (1963).
- 27) R.W. Wyckoff, "Crystal Structures", 2nd ed., Vol. 1, Chap. IV, a.I. Interscience, New York (1960).

論 文・Paper

MO-P₂O₅ 系の熱化学的挙動及び M(PO₃)₂ ガラスの 結合エネルギー関係について

尾 坂 明 義・高 橋 克 明

(岡山大学 工学部 工業化学科)

MO-P₂O₅ 系ガラス及び結晶 (M=Mg, Ca, Sr) の 3N HNO₃ 水溶液中への溶解熱と組成との関係を P-O^b 架橋結合解離熱の立場から組成領域 $0 < MO + H_2O/P_2O_5 (=r) < 1$, $1 < r < 2$, $2 < r < 3$ において検討した。溶解熱より計算される M(PO₃)₂ ガラスの生成熱を用いて、アルカリリン酸塩ガラスにおけると同様に $E(P=O)/E(P-O^b)=1.75$ 及び 2.0 と仮定して、P-O 架橋結合、非架橋結合エネルギー ($E(P-O^b)$, $E(P-O^{nb})$) 並びに O-M-O 結合エネルギー $E(OM)$ を求めた。

(1982 年 12 月 3 日受付)

Heats of Solution of the Glasses and Crystals in the Systems MO-P₂O₅ and Bond Energy Relations in M(PO₃)₂ Glasses

Akiyoshi OSAKA and Katsuaki TAKAHASHI

(Department of Industrial Chemistry, School of Engineering,
Okayama University
3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700)

Composition dependences of the heats of solution of the glasses and crystals in the systems MO-P₂O₅ (M=Mg, Ca, Sr) in 3N HNO₃ aqueous solution have been discussed in terms of the bond dissociation energies of P-O^b bridging bonds in the three composition regions; $0 < \text{MO} + \text{H}_2\text{O} / \text{P}_2\text{O}_5 (=r) < 1$, $1 < r < 2$, $2 < r < 3$. The calculated heats of formation of the M(PO₃)₂ glasses derived the bond energies of bridging and non-bridging P-O bonds ($E(\text{P-O}^b)$, $E(\text{P-O}^{\text{nb}})$) and of O-M-O bonds ($E(\text{OM})$), based on the assumption $E(\text{P=O})/E(\text{P-O}^b)=1.75$ and 2.0.

[Received December 3, 1982]

Key-words: Heats of solution, Heats of formation, MO-P₂O₅ systems, Metaphosphate glasses, Bond energy, Polarizing power, O-M interaction

1. 緒 言

著者らは前報^{1),2)}のアルカリリン酸塩 (R₂O-P₂O₅, R=Li, Na, K) 系ガラスの熱化学的研究において, 3N HNO₃ 中への溶解熱は RPO₃ 組成において極小値をとること, これは安定な 2 分岐の O=P(OR)O_{2/2} グループが生成するためであることなどを明らかにした. 更に d-p π 結合についての定性的考察から, P=O 及び P-O 架橋結合エネルギーの $E(\text{P=O})/E(\text{P-O}^b)$ は比 1.75~2.0 の間にあるとして, RPO₃ 組成のガラスの結合エネルギー関係を求めている. 一方, MO-P₂O₅ 系に関する予備実験においても^{3),4)} 3N HNO₃ 中への溶解熱は R₂O-P₂O₅ 系と同様の組成依存性を示している. 本研究では MO-P₂O₅ 系ガラス及び結晶について熱化学的検討を行い, またそこで得られた生成熱やそのほかの熱化学的諸量の文献値から M(PO₃)₂ ガラスの全結合エネルギーを計算し, 既報の MSi₂O₅ ガラス⁵⁾ と同様の近似に基づいて, ガラスを構成する各結合の結合エネルギーを求めた. 以下にその概要を報告する.

2. 実 験

2.1 ガラス試料の作製及び化学分析

試薬特級の MgO, MCO₃ (M=Ca, Sr), 及び NH₄H₂PO₄ を所定量ひょう量し, 200°C で 12 時間及び 900°C~1000°C で 2 時間前処理したものをバッチとした. ドラフト中の電気炉にて白金のつばを使用し, 乾燥酸素ガスをバブリングさせながら, 1100°C~1300°C, 2 時間の溶融後冷ステンレス板状に流し出し, 急冷板状試料を得た. あらかじめ定められた徐冷温度にて 30 分間熱処理したものを以下の化学分析並びに溶解熱測定に用いた. 各ガラスの組成分析⁶⁾のうち水分は ZnO 置換法, P₂O₅ はリンモリブデン酸法により定量を行い, 残りを MO とした.

アルカリ土類金属の種類を問わず約 1 mol% の H₂O 分がみられたが, これらはガラス中においては修飾酸化物としての働きをするものと考え, 以下組成を表すパラメーターとしては $r = (\text{MO} + \text{H}_2\text{O}) / \text{P}_2\text{O}_5$ を採用した.

2.2 結晶試料の作製と X 線粉末回折による同定

M(PO₃)₂, M₂P₂O₇ 及び M₃(PO₄)₂ 結晶 (M=Mg, Ca) 及び 3MgO·2P₂O₅ 結晶を作製した. いずれも原料として試薬特級の Mg(H₂PO₄)₂·3H₂O, Mg₂P₂O₇·3H₂O, Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, CaHPO₄·2H₂O 又はそれらの混合物を所定温度にて一昼夜熱処理し, 粉砕後再度 2 時間熱処理して得た. それぞれの粉末 X 線図形は JCPDS⁷⁾ の回折線群に極めて良く一致した.

2.3 溶解熱測定¹⁾

2.2 節で得られたガラス及び結晶試料をベンゼン中で粉砕並びに 105 μm のメッシュでふるいわけし通過した粉末を溶解熱測定試料とした. 溶解熱は積分器を装着した東京理工製双子型伝導微少熱量計 TCC-2 型を用いて, 50 g の 3N HNO₃ 溶液を溶媒とし 25°C にて測定した. 熱量計はあらかじめ TRIS と 0.1 M HCl 溶液との反応熱⁷⁾で検定し, 測定値のばらつきは 0.2 kcal/P₂O₅ 程度であった. また結晶試料については再熱処理の前後の測定で有意の差がみられなかった.

3. 結果及び考察

3.1 溶解熱の組成依存性

図 1 は MO-P₂O₅ 系ガラス及び結晶の 3N HNO₃ 溶液中中への溶解熱値 (ΔH_s , P₂O₅ 1 mol 当りに換算) を組成比 $r = (\text{MO} + \text{H}_2\text{O}) / \text{P}_2\text{O}_5$ に対してプロットしたものである. ガラスは $r=1$ で, 結晶は $r=2$ で屈曲する直線で表し得る. $0 < r < 1$ の領域 (I) のガラスの溶解熱を $r=0$ に外そうすると Mg-及び Ca-ガラスについ

Fig. 1. Heats of solution in 3N HNO₃ aqueous solution at 25°C for the glasses and crystals in the systems MO-P₂O₅ (M=Mg, Ca, Sr) as a function of the molar ratio (MO+H₂O)/P₂O₅.

て両者は同一の値 ($\Delta H_s = -50 \text{ kcal/P}_2\text{O}_5$) を示し、しかもこの値はアルカリリン酸塩における同じ外そう値と一致している。更に $1 < r < 2$ の領域 (II) から $r=0$ に外そうした場合いずれのガラス及び結晶とも外そう値は $\Delta H_s = -26.5 \text{ kcal/P}_2\text{O}_5$ を示す。Ba-系結晶は極めて溶解速度が遅く測定精度が悪かったため実測値としては図中にプロットしていないが、Mg-結晶や Mg-及び Ca-ガラスと同様の挙動をするものと推測できる。 $2 < r < 3$ の領域 (III) から Mg-及び Ca-結晶の測定値を $r=0$ に外そうすると他の領域における場合と同様二つの外そう値は互いに一致し、その値は $+30 \text{ kcal/P}_2\text{O}_5$ であった。このような $r=0$ に外そうした溶解熱値は、各領域における P-O 結合エネルギーをもった仮想的 P₂O₅ 結晶の溶解熱である。したがって、各領域内の P-O 架橋結合の強さは領域 (I) < 領域 (II) < 領域 (III) の順となる。例えば領域 (II) ($1 < r < 2$) における P-O 架橋結合の強さは、P₂O₅(c) の溶解熱値 ($-55.0 \text{ kcal/P}_2\text{O}_5$) とその領域からの外そう値 ($-26.5 \text{ kcal/P}_2\text{O}_5$) との差 $28.5 \text{ kcal/P}_2\text{O}_5$ だけ安定化されていて強いといえることができる。ここで用いた P₂O₅(c) の溶解熱値は H₃PO₄(aq), P₂O₅(c) 及び H₂O(l) の生成熱の文献値^{1), 9)} からの計算値であって、領域 (I) からの $r=0$ への外そう値、すなわち P₂O₅(gl) の溶解熱値よりも $5 \text{ kcal/P}_2\text{O}_5$ 発熱的であり、文献にみられるように⁹⁾ P₂O₅(c) の生成熱 < P₂O₅(gl) の生成熱、であることを示す。このように $r=1.0, 2.0$ における屈曲は、エネルギー的には各領域での架橋結合の強さが不連続的に変化すること、構造論的

には MO の添加に伴って徐々に PO₄ 4 面体が 3 分岐 ($\text{O}=\text{PO}_{3/2}$) から 2 分岐 ($\text{O}=\text{P}(\text{OR})\text{O}_{3/2}$) を経て 1 分岐 ($\text{O}=\text{P}(\text{OR})_2\text{O}_{1/2}$) へと変化していくことに帰着できる。

3.2 熱的基礎量

この節では以下の種々の計算に必要な各種の化学種の生成熱をはじめとする熱的基礎量を示しておく (表 1)。これらはすべて JANAF Thermochemical Tables⁹⁾ 及び化学便覧⁹⁾ より採用した。25°C における M²⁺(g) の生成熱は次のような熱的・状態的变化に関係している。

したがって、

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{M}^{2+}(\text{g}), 298 \text{ K}) \\ = H(\text{M}^{2+}(\text{g}), 298 \text{ K}) + 2H(\text{e}(\text{g}), 298 \text{ K}) \\ - H(\text{M(c)}, 298 \text{ K}) \end{aligned}$$

である。電子ガス (e(g)) の生成熱は定義によって常に $\Delta H_f(\text{e}(\text{g}))=0$ であるが、M²⁺+2e なる気体を 0K から 298 K にするためには $5/2 R \times 3 \times 298 = 4.4 \text{ kcal/mol}$ (R: 気体定数) の熱が必要である。結局、

$$\begin{aligned} \Delta H_f(\text{M}^{2+}(\text{g}), 298 \text{ K}) \\ = \Delta H_f(\text{M}^{2+}(\text{g}), 0 \text{ K}) + 4.4 - (H(\text{M(c)}, 298 \text{ K}) \\ - H(\text{M(c)}, 0 \text{ K})) \end{aligned}$$

となり、これにしたがって著者らが算出した値を表 1 に示した。

Table 1. Heats of formation data for several chemical species.

Heat of formation*			ref.	Heat of formation*			ref.
MgO(c)	-143.8	8		Mg(g)	35.3	8	
CaO(c)	-151.8	8		Ca(g)	42.8	8	
SrO(c)	-141.5	8		Sr(g)	39.2	8	
O(g)	59.6	8		P(g)	75.6	8	
P ₂ O ₅ (c)	-359.7	8		Mg ²⁺ (g)	561.1	5	
Ca ²⁺ (g)	460.4	5		Sr ²⁺ (g)	427.7	5	

* kcal/mol

3.3 M(PO₃)₂ (M=Mg, Ca, Sr) ガラスの生成熱

M(PO₃)₂ 結晶の生成熱が未知であり、またその溶解熱が測定できていないので、通常の方法によってガラスの生成熱を得ることはできない。そこで本研究では以下の方法^{1), 2)}によって RPO₃ ガラスと類似の M(PO₃)₂ ガラスの生成熱を求めた。まず MO(c), P₂O₅(c) の生成反応及び 3N HNO₃ 溶液中への溶解反応より

及び

一方, $\text{M}(\text{PO}_3)_2$ ガラスの生成反応及び溶解反応からは

が得られる. ここに H_f , h_s は生成及び溶解反応における反応熱であり, 化学種の状態のうち, c, l, g, sol はそれぞれ結晶, 液体, 気体, 及び溶媒和の状態であることを示し, M-gl は $\text{M}(\text{PO}_3)_2$ ガラスを表している. (1) 式, (2) 式の反応後の溶液同士の混合エンタルピーが無視できるなら, 混合後の溶液は (3) 式の反応後の溶液と等価である. したがって, M-gl の生成熱 $\Delta H_f(\text{M-gl})$ ($= -H_f(\text{M-gl})$) は

$$\begin{aligned} \Delta H_f(\text{M-gl}) = h_s(\text{M-gl}) - H_f(\text{MO}(\text{c})) \\ - H_f(\text{P}_2\text{O}_5(\text{c})) - h_s(\text{MO}(\text{c})) \\ - h_s(\text{P}_2\text{O}_5(\text{c})) \end{aligned} \quad (4)$$

で与えられる. 表 2 には実測した $\text{MO}(\text{c})$ 及び M-gl の溶解熱とともに (4) 式で計算した M-gl の生成熱をまとめた.

Table 2. Thermochemical data for $\text{M}(\text{PO}_3)_2$ glasses and MO and P_2O_5 crystals.

	Mg	Ca	Sr
Heat of solution (kcal/mol)			
$\text{M}(\text{PO}_3)_2$ glass	-35.6	-25.9	-22.4
MO(c)	-39.3	-50.9	-61.8
$\text{P}_2\text{O}_5(\text{c})$		-55.0 ^a	
Heat of formation (kcal/mol) ^b			
$\text{M}(\text{PO}_3)_2$ glass	-562.1	-591.5	-592.5

a) ref. 1
b) $\Delta H_f(\text{M-gl}) = \Delta H_f(\text{MO}(\text{c})) + \Delta H_f(\text{P}_2\text{O}_5(\text{c})) + \Delta H_s(\text{MO}(\text{c})) + \Delta H_s(\text{P}_2\text{O}_5(\text{c}))$

3.4 $\text{M}(\text{PO}_3)_2$ ガラスの結合エネルギー関係

$\text{M}(\text{PO}_3)_2$ ガラスの全結合エネルギーは

なる解離反応における解離熱 D で定義され, 各化学種の生成熱の和

$$\begin{aligned} D = -\Delta H_f(\text{M-gl}) + \Delta H_f(\text{M}(\text{g})) + 2\Delta H_f(\text{P}(\text{g})) \\ + 6\Delta H_f(\text{O}(\text{g})) \end{aligned} \quad (5)$$

で与えられる. $\text{M}(\text{PO}_3)_2$ ガラスは $\text{P}=\text{O}$ 二重結合, $\text{P}-\text{O}^{\text{nb}}$ 非架橋結合がそれぞれ 2 本, $\text{P}-\text{O}^{\text{b}}$ 架橋結合が 4 本及び一組の $\text{O}-\text{M}-\text{O}$ 結合から構成されている. したがって, (6) 式の結合エネルギー関係

$$\left. \begin{aligned} D &= 2E(\text{P}=\text{O}) + 4E(\text{P}-\text{O}^{\text{b}}) + 2E(\text{P}-\text{O}^{\text{nb}}) + E(\text{OM}) \\ E(\text{P}-\text{OM}) &= E(\text{P}-\text{O}^{\text{nb}}) + \frac{1}{2}E(\text{OM}) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

が成立する. 一方ガラス構造中からリン酸アニオン

$2\text{PO}_3^-(\text{gl})$ を残したまま $\text{M}^{2+}(\text{g})$ を取り出すに要するエネルギーを $E'(\text{OM})$ とすれば,

$\text{M}^{2+}(\text{g})$ 及びリン酸アニオンの生成反応はそれぞれ

と表しうる. これらの 3 式から

が得られる. これは $\text{M}(\text{PO}_3)_2$ ガラスの生成反応であるから

$$E'(\text{OM}) = H_f(\text{M-gl}) + H_f(\text{M}^{2+}(\text{g})) - H \quad (7)$$

なる関係式が得られる. $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ について (7) 式が成立するが, 3 種の $E'(\text{OM})$ 及びリン酸アニオンの生成熱 H が未知であるため, (7) 式を連立させた方程式は一義的には解けない. ここでは前報⁹⁾ の MSi_2O_5 ガラスにおけると同様, MO 結晶の格子エネルギー U を簡略化された Born-Mayer 型の方程式

$$U = z^2 e^2 A \cdot N_A \cdot 1/d(\text{M-O}) \cdot (1 - \rho_M/d(\text{M-O}))$$

で表したときの反発力項のパラメーター ρ_M がガラス中の $\text{M}-\text{O}$ 相互作用にも適用できるものとする ($\rho_{\text{Ca}}=0.36 \text{ \AA}$, $\rho_{\text{Sr}}=0.35 \text{ \AA}$). また $E'(\text{OCa})$ 及び $E'(\text{OSr})$ については同一のパラメーター A によって

$$E'(\text{OM}) = A/d(\text{M-O}) \cdot (1 - \rho_M/d(\text{M-O})) \quad (\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}) \quad (8)$$

なる関係が成立するものとする. ここに $d(\text{M-O})$ はガラス中における平均の $\text{M}-\text{O}$ 距離である. これらのパラメーターを用いれば, (7) 式, (8) 式に従って $E'(\text{OM})$ は計算できる. 更に表 2 の生成熱値からガラス中の全結合エネルギー D を求めれば, ガラスを構成する各結合の結合エネルギーが計算より得られる. アルカリメタリン酸塩ガラスにおいては $3d-2p\pi$ 結合に関する定性的検討から $1.75 < E(\text{P}=\text{O})/E(\text{P}-\text{O}^{\text{b}}) < 2$ と考えた⁹⁾. 本研究でも, その比が 1.75 及び 2 の場合について計算し, 後者の結果は括弧内に示した. $E(\text{P}-\text{O}^{\text{b}})$ については溶解熱測定の結果より, $28.5 \text{ kcal/P}_2\text{O}_5$ の安定化エネルギーが認められたため,

$$\begin{aligned} E(\text{P}-\text{O}^{\text{b}}) &= (D(\text{P}_2\text{O}_5(\text{c})) + 28.5)/9.5 \quad (10) \\ &= 88.1(83.7) \text{ (kcal/mol)} \end{aligned}$$

である. 更に $E'(\text{OM})$ はその定義から (6) 式における $E(\text{OM})$ より M のイオン化ポテンシャル $I(\text{M})$ だけ大きく, $2H_a$ (H_a は非架橋酸素の電子親和力) だけ小さい値となっている⁹⁾. すなわち

$$E'(\text{OM}) = E(\text{OM}) + I(\text{M}) - 2H_a$$

であり, H_a は

なる反応熱で定義される. これまでは^{1), 2)} H_a を無視

Table 3. Bond energy relations in $M(PO_3)_2$ glasses (kcal/mol).

Glass	D^a	$E(P-O^b)$	$E(P-OM)$	$E'(OM)$	$E(OM)^b$	$E(P-O^{nb})^b$
$Mg(PO_3)_2$	1106		223(218)	611	155	
$Ca(PO_3)_2$	1143	88 (84)	241(237)	540	192	145 (141)
$Sr(PO_3)_2$	1144		241(237)	511	192	

$E(P-O^b)$, $E(P-OM)$ and $E(P-O^{nb})$ have been calculated on assuming the ratio $E(P=O)/E(P-O^b)=1.75$ and 2. The values for the latter case are shown in the parenthesis.

a) $D=4E(P-O^b)+2E(P=O)+2E(P-O^{nb})+E(OM)$

b) The electron affinity of the non-bridging oxygen H_a is assumed to be 35kcal/mol. H_a is defined as the heat of reaction; $O_{2/2}(O=P-O)+e \rightarrow O_{2/2}(O=P-O^-)+H_a$.

$E(OM)=E'(OM)-I(M)+2H_a$; $I(M)$ =the ionization potential of M.

($H_a=0$ と仮定) してきたが、ここでは酸素原子の電子親和力に等しいと仮定して計算した ($H_a=35$ kcal/mol⁹⁾). なお、

$$I(M)=\Delta H_f(M^{2+}(g))-\Delta H_f(M(g))$$

であり、

$$E(P-O^{nb})=E(P-OM)-E(OM)/2$$

で得られる。以上の結果を表 3 に示した。

$E(P-O^{nb})/E(P-O^b)$ の比は $E(P=O)/E(P-O^b)=1.75$ 及び 2 としたいずれの場合もそれぞれ 1.6, 1.7 となっており、 $P-O^{nb}$ は $P-O^b$ に比べて極めて強い結合であることを示すが、隣接する $P=O$ 二重結合と 3d-2p π 結合を通じて共鳴の状態にあり、エネルギー的には $E(P=O)$ とここでの $E(P-O^{nb})$ との平均をとるものと考えられる。

$E'(OM)$ と比較するために距離 $d(M-O)$ だけ離れた $M^{2+}-O^{2-}$ イオンペア間に働くクーロン相互作用エネルギー $E_c(OM)$ を計算してみると、

$$E_c=332.1 \cdot z^2/d(M-O) \text{ (kcal/mol, } z^2=4)$$

であるから $M=Mg, Ca, Sr$ についてそれぞれ 627 kcal/mol, 538 kcal/mol, 501 kcal/mol である⁹⁾。ここで求めた $E'(OM)$ との比 $E'(OM)/E_c$ はガラス中の M^{2+} イオンに関する見掛けのマーデルング定数で、それらは $M=Mg, Ca, Sr$ について 0.97, 1.00, 1.02 である。したがって $M(PO_3)_2$ ガラス中の M^{2+} イオンは、全体としては M^{2+} と O^{2-} とのクーロン相互作用に等しい結合力を示し、更にその静電的作用は隣接する酸素によってほぼ完全にしゃへいされているといえる。 MSi_2O_6 ガラスでは M の見掛けのマーデルング定数は $M=Mg, Ca, Sr, Ba$ についてそれぞれ 1.08, 1.16, 1.18, 1.18 であるから⁹⁾、その静電的しゃへいの程度は $M(PO_3)_2$ ガラスの方がより完全であることが分る。また $E(OM)$ の大きさの順 ($Mg < Ca \approx Sr$) については非架橋酸素の分極を考慮すれば、ケイ酸塩系⁹⁾と同様に定性的ではあるが説明可能である。

4. 総 括

アルカリ土類リン酸塩系ガラス及び結晶の 3N HNO_3 溶液中への溶解熱を 25°C にて測定しその組成比 $r=$

$(MO+H_2O)/P_2O_5$ に対する依存性を調べた。その結果、溶解熱は、 $r=1, 2$ で屈曲する直線で表され、各領域 ((I): $0 < r < 1$; (II): $1 < r < 2$; (III): $2 < r < 3$) から $r=0$ へ外そうしたそれぞれの値は M の種やガラスと結晶とを問わず一致した。それらの外そう値は各領域における強さの $P-O$ 架橋結合により構成される仮想的な P_2O_5 ガラスの溶解熱であり、 $P_2O_5(c)$ のそれとの差は MO の添加により 3 分岐の PO_4 から 2 分岐、1 分岐へと変化する際の安定化エネルギーである。別途測定した $MO(c)$ の溶解熱及び生成熱の文献値^{9), 9)}から各 $M(PO_3)_2$ ガラスの生成熱は $M=Mg, Ca, Sr$ について -562.1 kcal/mol, -591.5 kcal/mol, -592.5 kcal/mol であった。

$M(PO_3)_2$ ガラスを原子気体状態にまで分解するのに必要な全結合エネルギーを各結合に割り振った。計算は $E(P=O)/E(P-O^b)=1.75$ 及び 2 の場合について行い、後者の結果を括弧内に示した。その結果、いずれの $M(PO_3)_2$ ガラスにおいても架橋結合エネルギー $E(P-O^b)$ は 88(84), 非架橋結合については、非架橋酸素の電子親和力 $H_a=35$ kcal/mol と仮定したとき、145(141) kcal/mol であった。またガラス中より $M^{2+}(g)$ を取り出すに要するエネルギー $E'(OM)$ は $M=Mg, Ca, Sr$ について 611 kcal/mol, 540 kcal/mol, 511 kcal/mol であり、 $M^{2+}-O^{2-}$ イオンペア間のクーロン相互作用のエネルギーとほとんど等しく、ガラス中では M^{2+} イオンは周囲の酸素によって充分静電的にしゃへいされることが分った。

謝 辞 本研究遂行に当たり熱心に協力された元本学学生 福原伸敏君並びに藤原 誠君に感謝致します。

文 献

- 1) 高橋克明, 尾坂明義, 林 聡, 窯協, **90**, 8-13 (1982).
- 2) 高橋克明, 尾坂明義, 林 聡, 窯協, **90**, 51-55 (1982).
- 3) 高橋克明, 尾坂明義, 日本化学会第 44 秋季年会予稿集, 岡山 (1981).
- 4) 高橋克明, 尾坂明義, 林 聡, 福原伸敏, 第 3 回無機リン化学討論会講演予稿集, 東京 (1981).
- 5) 高橋克明, 尾坂明義, 窯協, **91**, 358-63 (1983).
- 6) "Powder Diffraction File", JCPDS International Center for Diffraction Data. $Mg(PO_3)_2$: 27-1273, $Mg_2P_2O_7$: 8-38, $Mg_3(PO_4)_2$: 25-1373, β - $Ca(PO_3)_2$: 11-39, β - $Ca_2P_2O_7$: 11-177, α - $Ca_3(PO_4)_2$: 9-348.
- 7) J.O. Hill, G. Öjeland and I. Wadsö, *J. Chem. Thermodynamics*, **1**, 111-16 (1969).
- 8) "JANAF Thermochemical Tables", US Department of Commerce, 2nd ed. (1970); Supplements: 1974, 1975 and 1978.
- 9) "化学便覧", 基礎編 II, 第 8 章, 日本化学会編, 丸善, 東京 (1981).
- 10) R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B 25**, 925-46 (1969).