改良トリメチルシリル化法による鉛珪酸塩化合物中の 珪酸陰イオンの形態解析

大 楠 弘* 竹 下 信 治**
溝 口 数 一* 杉之原 幸 夫*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 11 (1983), pp. 956-963

Studies on Analysis of Silicate Anions in Lead Silicate Compounds Using Improved Trimethylsilylation Method

Hiroshi Okusu*, Shinji Takeshita**,
Kazuichi Mizoguchi* and Yukio Suginothara*

The improved trimethylsilylation method reported previously was used to measure variation in the distribution of silicate anions in lead silicates on heating glassy samples with various molar ratios ($\text{PbO}/\text{SiO}_2 = 4, 3, 2, 1.5$ and 1) at various temperatures. By combining the above results with IR and X-ray powder data it was possible to determine the type and the amount of silicate anions in the various known lead silicate compounds which were produced during crystallization.

Results of these experiments are summarized as follows:

(1) During crystallization of $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ glass the formation of the γ - and α - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ compound was observed, and the former consisted mostly of $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ and SiO_4^{4-} , and the latter comprised mainly SiO_4^{4-} .

(2) Heat-treatment of $3\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ glass produced two known modifications, phase P and Pb_3SiO_5 , designated by Smart *et al.*, and the former was mainly composed of $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, SiO_4^{4-} and polysilicate anion, the latter containing mostly $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$.

(3) During crystallization of $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ glass the production of various modification forms (T-, M_1 -, H- Pb_2SiO_4) was recognized. In T- Pb_2SiO_4 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ prevailed, M_1 - Pb_2SiO_4 contained predominantly $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ ring and H- Pb_2SiO_4 was composed of polysilicate anion.

(4) Heat-treatment of $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass produced phase X_0 , whose structure was found to be different from that of barysilite obtained from undercooled melts.

(5) Heat-treatment of $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ yielded L (low)- $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ and Alamosite, which were considered to be composed of highly polymerized silicate anion, because the trimethylsilylated derivatives could hardly be detectable gas-chromatographically.

(Received June 24, 1983)

Keywords: trimethylsilylation, analysis of silicate anion, lead silicate compound, crystallization of glass

I. 緒 言

ガラス状あるいは結晶状珪酸塩を構成している各種珪酸陰イオンの形態、およびそれらの存在量を直接分析できる、唯一の手段であるトリメチルシリル (TMS) 誘導体化法は、Lentz⁽¹⁾によって開発され、さらに Masson ら⁽²⁾⁻⁽⁸⁾により改良が加えられ、直接法が提案された。この応用として鉛珪酸塩結晶⁽⁹⁾を構成する珪酸陰イオンの形態を解明するため、Götz らは、直接法⁽¹⁰⁾あるいは、ペーパークロマトグラフィーとの併用⁽¹¹⁾により、 $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスを種

々の温度で結晶化処理した試料について珪酸陰イオンの形態を、測定している。また Smart と Glasser⁽¹²⁾も直接法を用い種々の $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系結晶中の珪酸陰イオンの形態とその存在量を測定し、報告している。しかしながら、直接法も結晶水を含まない合成珪酸塩に対しては、反応率が悪く、かつ、反応率を増す目的で添加する水による副反応のため生成する各種 TMS 珪酸誘導体の量比に大きな影響を及ぼすことが、Masson らの報文中でも述べられている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。それで、直接法で行なわれた測定結果には、多くの問題点があると思われる⁽¹³⁾。

* 九州工業大学金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

** 九州工業大学大学院生、現在：旭硝子株式会社 (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu. Present address: Asahi Glass Co. Ltd., Yokohama)

著者らは、前回までに報告したように、直接法を改良し、反応率や副反応抑制の点で、さらに優れた TMS 化のための溶媒を見出し⁽¹⁴⁾、種々の結晶状珪酸塩や CaO-SiO₂ 系ガラスおよび 2PbO·SiO₂ 組成ガラスの結晶化過程での珪酸陰イオンの形態解析に適用し、良い結果が得られたことを報告した⁽¹⁵⁾。そこで、今回は、改良 TMS 誘導体法を用いて、Götz らが行なった 2PbO·SiO₂ 結晶について再測定をするともに、4PbO·SiO₂、3PbO·SiO₂、3PbO·2SiO₂ および PbO·SiO₂ 組成のガラスをそれぞれ、種々の温度で長時間処理した試料について、処理温度に対する珪酸陰イオンの形態変化を測定した。なお同時に、この熱処理によって生成した PbO-SiO₂ 系結晶の形を赤外線吸収スペクトルおよび X 線回折法を用いて同定し、これら種々の鉛珪酸塩結晶を構成している珪酸陰イオンの形態並びにその存在量を明らかにしたので、その結果を報告する。

II. 測定方法

前報⁽¹⁵⁾と同様の混合溶媒を用いて試料中の珪酸陰イオンを TMS 化し、得られた Si₇O₂₂¹⁶⁻ イオンよりも形が小さい種々の形態の珪酸誘導体をガスクロマトグラフィー(以後ガスクロと記す)で分離・定量し、各珪酸陰イオンの量を誘導体の骨格をなす珪酸陰イオン中の Si 量として算出した[†]。さらに、これら定量された各珪酸陰イオン中の Si 量の総和と、珪酸塩試料中の Si 量との差を、本報では一括してポリ珪酸陰イオン中の Si 量として取り扱った。

1. ガスクロマトグラフィー用試料の作製

試料の TMS 化処理の手順は、前報⁽¹⁵⁾と同様な方法によった。すなわち、トリメチルクロルシリラン 3 cm³、メタノール 6 cm³ およびヘキサメチルジシロキサン 6 cm³ の混合溶媒を用い、試料 100 mg を TMS 化処理後、分液ロートに溶媒並びに反応物を完全に移し、上層液のみを分離回収した後、回収した上層液に、内標準物質として、n-テトラデカン標準液 (0.5×10⁻⁴ mol/cm³) を 1 cm³ 正確に添加し、十分に攪拌した。次に完全に誘導体化するため、Amberlite 処理を行ない、ガスクロ用試料とした。

2. ガスクロ分析条件

前報⁽¹⁵⁾とすべて同じであるので省略する。

3. 試料

PbO-SiO₂ 系結晶は、処理温度の差により数種の異なる形の結晶が存在し、珪酸陰イオンの形態にも差があることが報告されている⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。前報⁽¹⁵⁾では、2PbO·SiO₂ 組成のガラス状試料を 8×10⁻² K/s の速度で昇温して行く過程での珪酸陰イオンの形態変化を測定した。しかし、試料

の結晶化速度が遅く、かつ形態変化が複雑であるため、処理温度の差により変化する結晶形の種類を明確に識別することはできなかった。そこで本研究では、PbO-SiO₂ 系状態図で結晶形が明らかにされている組成に相当する、4PbO·SiO₂、3PbO·SiO₂、2PbO·SiO₂、3PbO·2SiO₂ および PbO·SiO₂ 組成になるように、特級試薬 PbO および SiO₂ を精秤・混合し、熔融・攪拌後水中に急冷しガラス化した。次に、このガラス状試料を粉砕後、白金ルツボに入れ、室温から昇温し、600 K 付近から 1000 K 付近まで 20~50 K の間隔で処理温度を変化させ、各温度で十分結晶化させるため、72 ks の間恒温保持し、空冷した後、350 mesh 以下に粉砕し、TMS 化処理に供した。

III. 測定結果

前述の処理により得られた各組成の試料を、完全に未反応物がなくなるまで TMS 化処理し、ガスクロで解析した結果を、各珪酸陰イオン中の Si wt% と処理温度との関係として図示した。ただし、図中には存在割合が少ない珪酸陰イオンは省いており、ガスクロで検出できない Si₆O₁₉¹⁴⁻ より形の大きな珪酸陰イオンは一括してポリ珪酸イオンとしている。

Fig. 1 に 4PbO·SiO₂ 組成ガラスの結晶化過程の結果を示す。処理温度が 600 K を越えると、結晶化が始まり、SiO₄⁴⁻ イオンの存在割合は、次第に減少する傾向を示し、Si₂O₇⁶⁻ イオンは逆に増加する傾向を示した。853 K 以上になると、それらの存在割合は、SiO₄⁴⁻ および Si₂O₇⁶⁻ イオン中の Si としてそれぞれ約 25% および 45% となり、953 K まで、ともに変化は認められなかった。さらに処理温度が 980 K 以上になると、それまで一定であった SiO₄⁴⁻ イオンが急増し、逆に Si₂O₇⁶⁻ イオンは激減し、1003 K では、SiO₄⁴⁻ イオン約 45%、Si₂O₇⁶⁻ イオン 15% となる結果が得られた。またこの組成の融体を徐冷し、827 K で 72 ks 間保持して得られた結晶は、図中に M で示したように SiO₄⁴⁻ イオンが約 20%、Si₂O₇⁶⁻ イオンが 35% の結果が得られ、800 K より 953 K までの範囲の結晶と比較的類似していることがわかった。

Fig. 2 に 3PbO·SiO₂ 組成ガラスの結晶化過程の結果を示す。処理温度が 600 K を越えると結晶化が始まり、SiO₄⁴⁻ イオンは、処理温度が高くなるにつれて、減少する

Fig.1 Change in silicate anion distribution from 4PbO·SiO₂ glass after heat-treatment for 72 ks at various temperatures.

○ : SiO₄⁴⁻, ● : Si₂O₇⁶⁻, △ : Si₃O₁₀⁸⁻, □ : polysilicate

[†] ガスクロで検出できない Si₆O₁₉¹⁴⁻ イオンより大きい形のポリ珪酸陰イオンの形態や存在割合が現時点では不明であるので、珪酸陰イオンの割合を算出できないため、便宜上それらの割合を各珪酸陰イオン中に含まれる Si% として、表示する。

傾向を示すが、630 K から 673 K までの範囲では、他の $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ イオンおよびポリ珪酸陰イオンと同様に、その存在割合は、ほぼ一定となった。700 K 以上になると、それまでほとんど存在しなかった $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ リング状イオンが現われ、それと共に $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ イオンが増加し、それに対応して SiO_4^{4-} および $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ イオンは、わずかに減少し、その後、狭い温度範囲ではあるが、いずれの珪酸陰イオンも 763 K までほぼ一定になった。さらに 778 K になると $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ イオンが急増し約 50% で一定になり、920 K までの広範囲にわたり変化は認められなかった。一方この急増に対応して SiO_4^{4-} , $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ イオンおよび $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ リング状イオンはいずれも減少し、その存在割合は、それぞれわずか 5% 以下になった。920 K を越えると、それまで一定だった $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ イオンは激減し、約 20% で一定となり、それに対応してポリ珪酸陰イオンおよび SiO_4^{4-} イオンが急増し、それぞれ約 55% および 15% ではほぼ一定になる傾向が認められた。またこの組成の融体を徐冷し、873 K で 7.2 ks 間保持して結晶化させた試料は、図中に M で示したように、主に、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, SiO_4^{4-} イオンおよびポリ珪酸陰イオンで構成されており、ガラス状態から昇温し 980 K で処理した最終結晶の結果とはほぼ一致した。

Fig. 3 に示した $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 組成では、処理温度が 640 K を越えると $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ イオンが急増し始め、680 K で $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ イオン中の Si 量が約 40% と最大値を示し、それ以後かなり急激に減少し 760 K になると、わずか数% しか認められなかった。また、この $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ イオンの減少に対応して、それまでわずかしかなかった $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ リング状イオンが増加し始め、780 K で $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ リング状イオン中の Si 量が約 80% と最大値を示し、その後急激に減少した。その減少と並行してポリ珪酸陰イオンが逆に急増し、最終結晶ではポリ珪酸陰イオンが主体となる結果が得られた。また、この組成の融体を徐冷し、923 K で 10.8 ks 間保持

Fig. 2 Change in silicate anion distribution from $3\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ glass after heat-treatment for 72 ks at various temperatures.
○ : SiO_4^{4-} , ● : $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, △ : $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$, × : $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$, □ : polysilicate

して結晶化させた試料は、図中 M で示したように、ガラス状態から得られた最終結晶と同様に、ポリ珪酸陰イオンが主体で構成されている結果が得られた。

Fig. 4 に $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の結果を示す。処理温度が 670 K 以上になると、 SiO_4^{4-} イオンがポリ珪酸陰イオンの減少に対応して増加し、約 753 K でその存在割合は約 30% 一定となり、それ以後 835 K まではほぼ変化が認められなかった。835 K を越えると SiO_4^{4-} イオンがかなり急激に減少し始め、それに対応してポリ珪酸陰イオンおよびそれまでほとんど存在しなかった $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ リング状イオンが逆に増加し始め、980 K では、ポリ珪酸陰イオン約 85% および $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ リング状イオン約 10% の存在割合となった。一方、この組成の融体を徐冷し、923 K で 10.8 ks 間保持した結晶試料は、図中 M で示したように、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ イオン中の Si として約 80% の存在割合を示し、ガラス状態から得られた結晶とは、非常に異なっている結果が得られた。

Table 1 に、 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 組成のガラスをそれぞれ 728 K および 813 K で 72 ks 間処理して得られた結晶の TMS 解析結果を示す。この組成のガラスを 690 K から 978 K まで

Fig. 3 Change in silicate anion distribution from $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ glass after heat-treatment for 72 ks at various temperatures.
○ : SiO_4^{4-} , ● : $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, △ : $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$, × : $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$, □ : polysilicate

Fig. 4 Change in silicate anion distribution from $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass after heat-treatment for 72 ks at various temperatures.
○ : SiO_4^{4-} , ● : $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, △ : $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$, × : $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$, ● : $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$, □ : polysilicate

Table 1 Result of silylation of $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ crystal.

Treatment	SiO_4^{4-}	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$	$\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$	$\text{Si}_5\text{O}_{15}^{10-}$	$\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$	Polysilicate
glass→728 K	1.0	0.5	0.1	0.4	0.1	0.9	95.7
glass→813 K	1.3	1.1	0.1	0.2	0.1	0.6	96.3

(wt%Si)

の広範囲の温度で処理して得られたいずれの試料も完全に TMS 化できたが、表に示した結果のようにガスクロで検出できる珪酸陰イオン中の Si 量の総和は数%にしかすぎず、この組成で生成する結晶は、いずれも大部分が $\text{Si}_6\text{O}_{19}^{4-}$ 鎖状イオンより形の大きなポリ珪酸陰イオンから構成されているという結果が得られた。

IV. 考 察

以上の測定結果から、処理温度を変化させることにより鉛珪酸塩を構成している珪酸陰イオンの形態やその存在割合が大きく変化し、その状態を処理温度との関係として明らかにすることができた。そこで、珪酸陰イオンの構造に関する情報が得られる赤外線吸収スペクトルを観測し、TMS 化解析の結果を考察すると共に、生成した結晶相を X 線回折の結果から同定し、各結晶を構成する各種珪酸陰イオンとそれらの存在割合を決定した。

1. $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 組成

この組成の結晶相には、温度が 998 K と 993 K の極めて狭い温度範囲で安定な α 型、993 K と 423 K の範囲で安定な β 型および 423 K 以下で安定な γ 型の 3 種類が知られている。そこで種々の温度で熱処理した試料の赤外線吸収スペクトル測定を行ない、得られた結果の一部を Fig.5 に示す。図中 A スペクトルで示したガラス状態から処理温度が高くなるにつれて結晶化が進行し、853 K から 953 K までは、そのスペクトルの形状(図中 B スペクトル)は、ほとんど変化しなかった。そこで、スペクトルの形状が一定である B の 853 K で処理した試料の X 線回折を観測したところ、ASTM カードより低温形の γ - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶であることがわかった。しかしながら、平衡状態図によれば、

Fig.5 Change in infrared absorption spectra from $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ glass after heat-treatment for 72 ks at various temperatures.

A : glass, B : 853 K, C : α - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ compound, D : 993 K, E : from melt

423 K 以上では、 γ 型ではなく β 型が存在する範囲である。このことは、ガラスから結晶化させた時の特異現象であるのか、あるいは熱処理した試料を空冷する時点で $\beta \rightarrow \gamma$ の変態速度が非常に速いため、 β 型が γ 型に変化するのか⁽¹⁶⁾、あきらかではないが、 γ - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶は、TMS 解析の結果から $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ および SiO_4^{4-} イオンが主体で構成され、それらイオン中の Si の存在割合は、それぞれ約 45% と 25% であることがわかった。

さらに 988 K で処理した試料は、白金ルツボに接した外側の黄色の部分と中央部の黒灰色の部分との 2 つの層に分離した塊として得られた。そこでこれらの層を別々に粉碎後、それぞれの X 線回折および赤外線吸収スペクトルを観測した。その結果、中央部の黒灰色の部分は、 γ - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶であることがわかった。また、外側の黄色部分の X 線回折結果は、McMurdie と Bunting⁽¹⁶⁾ が報告している α - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の回折結果とかなり良く一致しており、図中 C スペクトルで示したように赤外線吸収スペクトルの形状も γ - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶とは明らかに異なっていることより、この黄色の層は、 α - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ であると考えられる。このように 988 K で処理した試料が 2 つの層に分離したのは、熱処理の段階で試料の外側と中央部との間に温度差があり外側の温度がたまたま α - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶が安定に存在し得る温度範囲(状態図によると 993 K から 998 K までの間)に合致したためであると思われる。そこでこの α - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶と考えられる黄色部分の試料の TMS 解析を行なったところ、Fig.1 に α で示したように SiO_4^{4-} イオン中の Si が約 55% とかなり多く存在し、また $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ イオン中の Si は約 10% であった。また Fig.1 中で、 SiO_4^{4-} イオンの急増および $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ イオンの激減がみられた 993 K および 1003 K で処理した試料の X 線回折の結果は、 α - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の回折ピークに相当するピークは認められたが、 α - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶に比較するとその回折ピークの数が若干少なく、この温度に達すると試料の一部が熔融し、試料を取り出す際かなり急冷され、得られた試料は、 α - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶が主体であるが、一部、不完全結晶や非晶質などが含まれているものと推定される。またこの 993 K で処理した試料の赤外線吸収スペクトルを図中 D に示す。以上のように γ - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶が α - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶に変わるため、TMS 解析結果もそれに対応して SiO_4^{4-} および $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ イオンの存在割合が急変したものと考えられる。

また融体より結晶化させた試料は、図中 E スペクトルで示したように TMS 解析結果と同様に γ - $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶に類似している。

2. $3\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 組成

種々の温度で熱処理した $3\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 組成の赤外線吸収スペクトルの一部を Fig.6 に示す。図中 A スペクトルで示したガラス状態から、処理温度が約 630 K になると図中 B スペクトルに示したように波数 820 および 1030 cm^{-1} 付近

Fig.6 Change in infrared absorption spectra from $3\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ glass after heat-treatment for 72 ks at various temperatures.

A : glass, B : 630 K, C : 723 K, D : 818 K, E : 963 K, F : from melt

に肩が認められ、703 K までほとんどその形状は変らなかった。そこで 660 K で処理した試料の X 線回折を観測した結果、Ott らが報告している Pb_3SiO_5 結晶の結果と一致することがわかった。

またこの結晶は、Smart ら⁽⁹⁾が報告している phase P と同じ結晶であると思われる。このように処理温度が 630 から 703 K までの範囲で得られる赤外線吸収スペクトルの形状が一定の結晶は、phase P であり、TMS 解析結果もこの範囲では、各珪酸陰イオンの存在割合がほぼ一定であり、この phase P 結晶は、TMS 解析の結果から $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ イオン中の Si 20%、 SiO_4^{4-} イオン 15% およびポリ珪酸陰イオン中の Si 40% で構成されていることがわかった。

さらに処理温度が 723 K に達すると図中 C スペクトルで示したように新たに波数 640 および 1080 cm^{-1} 付近に吸収ピークが現われ、 1030 cm^{-1} 付近の肩が、 1020 と 1050 cm^{-1} の 2 つのピークに分かれる。それ以後、763 K までその吸収ピークの形状はほとんど変化しなかった。現在までに報告されている本組成における結晶相の種類は、Smart ら⁽⁹⁾が報告している phase P および Pb_3SiO_5 の 2 種類だけであり、phase P は前述のように 630 K から 703 K までの温度範囲で安定であり、 Pb_3SiO_5 は、後で述べるように 778 K より高い温度範囲で安定であることが確認できた。従ってこの 723 K から 763 K までの温度範囲で存在

する結晶は、相前述の 2 つの結晶相以外の相であると思われる。このことは、TMS 解析結果で示したように、この結晶相を構成する珪酸陰イオン中には、前述の 2 つの結晶には認められなかった $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ リング状イオンの存在が明らかに認められ、2 つの結晶相とは異なる結晶であることが裏付けられた。さらに処理温度が 778 K に達すると波数 920 cm^{-1} 付近のピークの吸収量が増加し、 1050 および 1080 cm^{-1} のピークの吸収量は逆に減少し、約 920 K までこの吸収ピークの形状(図中 D スペクトル)は、ほぼ変化しないことが認められた。そこで 883 K で処理した試料の X 線回折を観測した結果、Smart ら⁽⁹⁾が報告している Pb_3SiO_5 結晶に一致することがわかった。なおこの Pb_3SiO_5 結晶は、TMS 解析結果より $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ イオンとポリ珪酸陰イオンとが主体で構成され、その存在割合はそれぞれ Si 量で約 50% および 35% であることがわかった。さらに処理温度を高くし 943 K にすると波数約 900 および 1090 cm^{-1} のピークの吸収量が変化する兆しが現われ、963 K 以上になると、図中 E スペクトルで示したように、その吸収スペクトルは $4\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ と $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 結晶との合成スペクトルであり、 Pb_3SiO_5 結晶が $4\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 結晶と $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 結晶とに分解することが確認された。このことはすでに Ott ら⁽¹⁷⁾および Smart ら⁽⁹⁾によって報告されている。またこれは、TMS 解析においても $4\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 結晶を構成している $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ および SiO_4^{4-} イオンと後述する H- Pb_2SiO_4 結晶を構成しているポリ珪酸陰イオンとが認められ、この分解現象に対応している。さらに、融体から得られた結晶の吸収スペクトルは、図中 F スペクトルのように $4\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ と H- Pb_2SiO_4 結晶との合成スペクトルであり、TMS 解析の結果も裏付けている。

3. $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 組成

この組成ガラスの結晶化過程における珪酸陰イオンの形態変化については、すでに Götz らが直接法⁽¹⁰⁾あるいは、ペーパークロマトグラフィーと直接法とを併用して⁽¹¹⁾詳細に研究を行なっているが、この直接法の測定結果は、前報⁽¹⁵⁾で述べた問題点を含んでいる。また彼らを用いたペーパークロマトグラフィーによる研究においても試料をトリクロール酢酸水溶液で処理しているため、その時の副反応が問題になると思われる。どの程度正確な解析結果であるか疑問がもたれる。そこで前報⁽¹⁵⁾では、本 TMS 化法を用いて、Götz らと同様に $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 組成ガラスの結晶化過程について測定し報告したが、 $8\times 10^{-2}\text{ K/s}$ で昇温して行く過程での解析結果であり、結晶化が不十分であったため、正確にはその形態変化を明らかにすることができなかった。今回は、すでに述べた他の組成と同様に長時間熱処理した試料を解析した。同試料の赤外線吸収スペクトルの一部を Fig.7 に示す。図中 A スペクトルのガラス状態より処理温度が、653 K に達すると波数 670, 830 および 970 cm^{-1} 付近に吸収ピークが現われ、673 K まで、吸収ピーク

Fig.7 Change in infrared absorption spectra from 2PbO·SiO₂ glass after heat-treatment for 72 ks at various temperatures.

A : glass, B : 673 K, C : 788 K, D : 973 K, E : from melt

の形状(図中Bスペクトル)はほぼ一定となり、この範囲では TMS 解析結果が示すように、Si₂O₇⁶⁻ イオンの存在割合に最大値が認められる。その後 693 K に達すると新たに 650, 1040 および 1080 cm⁻¹ 付近に吸収ピークが現われ、それと同時に 900 cm⁻¹ 付近のピークが 890 および 920 cm⁻¹ の 2 つのピークに分かれる傾向が認められ、この傾向は最大値を示した Si₂O₇⁶⁻ イオンの減少およびそれまでほとんど存在しなかった Si₄O₁₂⁸⁻ リング状イオンの漸増に対応している。さらに 763 K から 843 K までは、その吸収ピークの形状(図中Cスペクトル)は、ほぼ一定に近く、この一定に近い範囲は、Si₄O₁₂⁸⁻ リング状イオンの最大値の存在に対応している。その後処理温度が 853 K に達するとそれまでわずかしき認められなかった 840 cm⁻¹ の吸収ピークの吸収量が増加し始め、さらに処理温度が高くなるほど、図中Dスペクトルで示したようにその吸収量は大きくなるが、逆に 640 および 1040 cm⁻¹ のピークは減少し、これらの変化は、Si₄O₁₂⁸⁻ リング状イオンの減少やポリ珪酸陰イオンの増加に対応している。このように赤外線吸収スペクトルの変化と TMS 解析の結果とは、良く対応しており、特に、640 cm⁻¹ や 1040 cm⁻¹ 付近の吸収ピークは Si₄O₁₂⁸⁻ リング状イオンに特有なピークであるように思われる。なお、この 2PbO·SiO₂ 系は他の組成の解析結果とは異なり、珪酸陰イオンの存在割合が一定になる温度範囲は認められず、さらに長時間熱処理をする必要があるように思われる。しかし、Si₂O₇⁶⁻ イオン、Si₄O₁₂⁸⁻ リング状イオンおよびポリ珪酸陰イオンの存在割合がそれぞれ最大値を示す各結晶は、Götz ら⁽¹¹⁾が報告している T-, M-, お

よび H-Pb₂SiO₄ 結晶に対応するものであり、珪酸陰イオンの解析結果も、彼らの結果と大局的に一致しており、T-型結晶は Si₂O₇⁶⁻ イオン中の Si 約 40% およびポリ珪酸陰イオン中の Si 35%, M₁-型は Si₄O₁₂⁸⁻ リング状イオン中の Si 約 75%, H-型結晶はポリ珪酸陰イオン中の Si 約 80% の珪酸陰イオンで主に構成されている。さらに融体から得た結晶の図中Eスペクトルは、図中Dスペクトルと類似しており、TMS 解析の結果もこのことを裏付けている。

4. 3PbO·2SiO₂ 組成

各温度で熱処理した 3PbO·2SiO₂ 組成の赤外線吸収スペクトルの一部を Fig. 8 に示す。図中Aスペクトルで示したガラス状態から処理温度が 715 K に達すると、670 および 1060 cm⁻¹ に吸収ピークが現われ、788 K および 835 K になるとこの 2 つのピークはより明確となり、この赤外線吸収スペクトル(図中Bスペクトル)は、Billhardt ら⁽¹⁸⁾が報告している phase X₀ および Furukawa ら⁽¹⁹⁾が測定している phase X の赤外線吸収スペクトルの結果と一致した。このスペクトルの形が一定である温度領域は TMS 解析で得られた SiO₄⁴⁻ およびポリ珪酸陰イオンの存在割合が一定である領域に対応しており、phase X₀ は SiO₄⁴⁻ イオン中

Fig.8 Change in infrared absorption spectra from 3PbO·2SiO₂ glass after heat-treatment for 72 ks at various temperatures.

A : glass, B : 835 K, C : 893 K, D : 973 K, E : from melt

の Si が約 30% およびポリ珪酸陰イオン中 Si が約 50% の存在割合で構成されている。処理温度が 893 K に達すると図中 C スペクトルのように $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶に特有な 710 および 750 cm^{-1} の 2 つの吸収ピークが現われ、これは既に柳ヶ瀬ら⁽²⁰⁾が報告しているように、 $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶が $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ と $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶とに分解することを示している。さらに 973 K に達すると、D スペクトルのようにこの 2 つのピークは明確となり、TMS 解析でも $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ および $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶をともに構成しているポリ珪酸陰イオンと、さらに $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶を構成している $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ リング状イオンが認められ、この分解現象を裏付ける結果となった。

次に、融体から冷却して得た結晶は、Billhardt⁽²¹⁾が報告している天然鉱物 Barysilite に相当し、その吸収スペクトルの形は、図中 E スペクトルで示す。このスペクトルは、phase X_0 の B スペクトルとやや似ているが、この Barysilite は Fig. 4 中に M で示したように、TMS 解析によると、 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶などと同様に、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ イオンが主体で構成され、その存在割合は、約 80% であり、ガラス状態から得られた SiO_4^{4-} イオンおよびポリ珪酸陰イオンで構成されている phase X_0 とは全く異なった構造であることがわかった。

5. $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 組成

他の組成と同様に熱処理した $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 組成試料の赤外線吸収スペクトルの一部を Fig. 9 に示す。既に Furukawa ら⁽¹⁹⁾が報告している赤外線吸収スペクトルの結果と比較することにより処理温度 728 K 以上 758 K までは、図中に B スペクトルで示した L (low)- $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶が生成し、さらに処理温度が上り 798 K 以上になると図中に C スペクトルで示した天然鉱物、Alamosite が生成することを確認した。この L- $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ および Alamosite 結晶はともに完全に TMS 化することはできたが、いずれもガスコロで

Fig. 9 Change in infrared absorption spectra from $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ glass after heat-treatment for 72 ks at various temperatures.

A: glass, B: 728 K, C: 813 K

検出できる各珪酸陰イオン中の Si 量の総和は数%にしかすぎず、大部分が $\text{Si}_6\text{O}_{19}^{14-}$ イオンより大きな形のポリ珪酸陰イオンで構成されていることが確認できた。これらポリ珪酸陰イオンの構造については、今までに述べたすべての系を含めて、現在ゲルクロマトグラフィを用いて解析の可能性を検討中である。

以上各結晶について、それを構成する主な珪酸陰イオンの存在割合だけについて述べてきたが、最後に解析出来た全珪酸陰イオンの存在割合を、各結晶ごとに総括して Table 2 に示す。なお、鉛珪酸塩結晶は他のカルシウム珪酸塩結晶などとは異なり、金属酸化物が非常に多く含有される組成領域の結晶においても、それを構成する珪酸陰イオンは SiO_4^{4-} イオンではなく、その重合体である $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 、 $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ リング状イオンあるいはポリ珪酸陰イオンなどが主体であることがわかった。このことは、Pb-O-Pb 結合を持つ陽イオン団や Pb-O-Pb の網状組織の存在を暗示している。こ

Table 2 Silicate anion obtained from the crystalline phases.

Composition	Phase	Distribution of silicate anion (wt%Si)										
		SiO_4^{4-}	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$	$\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$	$\text{Si}_5\text{O}_{15}^{10-}$	$\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$	$\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$	$\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$	$\text{Si}_5\text{O}_{16}^{12-}$	$\text{Si}_6\text{O}_{19}^{14-}$	poly
$4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	γ	23.9	44.4	0.5	5.0	0.5	3.0	0.5	0.3	0.9	0.4	20.5
	α	52.6	11.5	0.3	3.7	0.4	1.4	0.3	—	0.6	—	29.2
$3\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	phase P	13.4	20.5	0.9	9.8	1.4	4.2	3.7	0.5	2.1	0.9	42.4
	*	10.1	26.0	9.9	4.7	0.8	2.9	0.6	0.6	1.0	0.4	43.1
	Pb_3SiO_5	3.6	47.1	2.2	3.4	0.6	3.6	0.5	0.8	0.6	0.3	37.1
$2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	T	8.8	39.1	1.5	5.8	0.9	4.5	0.8	0.8	2.2	1.1	34.6
	M_1	1.5	2.1	75.6	0.3	0.4	1.5	—	—	0.2	—	18.4
	H**	0.5	1.4	12.2	—	—	0.4	0.1	—	0.1	—	85.3
$3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$	phase X_0	28.4	6.0	1.7	1.6	0.2	6.8	1.2	0.5	0.4	—	53.3
	Barysilite	2.3	80.7	—	1.1	—	2.5	2.1	0.5	0.4	—	11.3
$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	L	1.0	0.5	0.1	0.4	0.1	0.9	0.9	0.1	0.1	0.2	95.7
	Alamosite	1.3	1.1	0.1	0.2	0.1	0.6	0.1	0.1	0.1	—	96.3

* phase found in this study ** from melt poly: polysilicate

れら Pb-O-Pb イオンの形態に関する研究⁽²²⁾⁻⁽²⁵⁾もかなり行なわれているが、現時点では、ポリ珪酸陰イオンの形態が不明であり、各珪酸陰イオンの存在量を完全には定量化できないので、本論文では Pb-O-Pb イオンに関する考察は割愛した。

V. 結 言

種々の組成(モル比 PbO/SiO₂=4, 3, 2, 1.5 および 1)を持つ PbO-SiO₂ 系ガラスを種々の温度で熱処理し、結晶化させた試料の珪酸陰イオンの形態変化およびこれら組成の融体を徐冷し、結晶化させた場合の珪酸陰イオンの形態を TMS 誘導体化法を用いて解析した。また同時に、同一試料の赤外線吸収スペクトルを観測し、TMS 解析結果と比較検討することにより、種々の PbO-SiO₂ 系結晶を確認すると共に、各結晶を構成する珪酸陰イオンの形態およびそれらの存在割合を明らかにした。その結果は、Table 2 に一括して示したので省略する。以上のようにガスクロで検出できる範囲の珪酸陰イオンについては、かなり良い結果が得られていると思われる。なお現在行なっているゲルクロマトグラフィによるポリ珪酸陰イオンの形態ならびに定量分析が実用化されるならば、Pb-O 系陽イオン団の形態もかなり明らかにすることが可能であると思われる。

最後に本研究を遂行するにあたり入谷百則君の熱心な協力を頂いたことおよび研究費の一部を昭和 57 年度文部省科学研究費一般 C の補助によりましたことをここに附記し、深く感謝の意を表わします。

文 献

- (1) C.W.Lentz : Inorg. Chem., **3** (1964), 574.
- (2) J.Götz and C.R.Masson : J.Chem.Soc., A (1970), 2683.
- (3) J.Götz and C.R.Masson : J.Chem.Soc., A (1971), 686.
- (4) S.K.Sharma, L.S.D. Glasser and C.R. Masson : J.Chem. Soc. Dalton, (1973), 1324.
- (5) J.Götz and C.R.Masson : J.Chem.Soc., Dalton, (1978), 1134.
- (6) H.P.Calhoun and C.R.Masson : J.Chem. Soc., Dalton, (1978), 1342.
- (7) H.P.Calhoun, W.D.Jamieson and C.R.Masson : J.Chem. Soc., Dalton, (1979), 95.
- (8) H.P.Calhoun and C.R.Masson : J.Chem. Soc., Dalton, (1980), 1282.
- (9) R.M.Smart and F.P.Glasser : J.Am.Ceram.Soc., **57** (1974), 378.
- (10) J.Götz, C.R.Masson and L.M.Castelliz : *Amorphous Materials*, Wiley, London, (1972), 317.
- (11) J.Götz, D.Hoebbel and W.Wieker : J.Non-Cryst. Solids, **20** (1976), 413.
- (12) R.Smart and F.P.Glasser : Phys.Chem.Glasses, **19** (1978), 95.
- (13) 中村良三, 有方和義, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉 : 九大工学集報, **50** (1977), 636.
- (14) 中村良三, 杉之原幸夫 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 352.
- (15) 大楠 弘, 益田穰司, 脇田満信, 杉之原幸夫 : 日本金属学会誌, **45** (1981), 915.
- (16) H.McMurdie and E.Bunting : J.Research NBS, **23** (1939), 543.
- (17) W.R.Ott and M.G.McLaren : J.Am.Ceram.Soc., **53** (1970), 374.
- (18) H.W.Billhardt : Glastechn.Ber., **42** (1969), 498.
- (19) T.Furukawa, S.A.Brawer and W.B.White : J.Mater. Sci., **13** (1978), 268.
- (20) 伊藤 尚, 柳ヶ瀬 勉 : 九州鉱山学会誌, **29** (1961), 29.
- (21) H.W.Billhardt : Amer.Mineral., **54** (1969), 510.
- (22) C.Brosset : Phys. Chem. Glasses., **4** (1963), 99.
- (23) M.F.Mydler, N.J.Kreidl, J.K.Hendren and G.T. Clayton : Phys. Chem. Glasses., **11** (1970), 196.
- (24) M.Leventhal and P.J.Bray : Phys.Chem.Glasses., **6** (1965), 113.
- (25) 大野英雄, 五十嵐一男, 高木喜樹, 虎溪久良, 古川和男, 持永純一, 中村哲朗, 泉谷徹郎 : 日本金属学会誌, **47** (1983), 132.