コバルトを含むリン酸塩ガラスの分光特性および磁気的性質*

功 刀 雅 長** 大 田 陸 夫** 藤 本 勝 司***
小 川 智 司*** 宮 田 昇***

Spectrophotometric and Magnetic Properties of Phosphate Glasses Containing Cobalt

by

Masanaga KUNUGI, Rikuo OTA, Katsushi FUJIMOTO,
Satoshi OGAWA and Noboru MIYATA
(Department of Industrial Chemistry, Kyoto University, Kyoto)

The spectrophotometric and magnetic properties of alkali phosphate glasses containing cobalt have been determined and interpreted in terms of the ligand field theory.

The coloured glasses showed a relationship between their mass magnetic susceptibilities χ_g and the absolute temperature T of the form $\chi_g = A/T + B$, A and B being constants for each glasses. The results obtained by the spectrophotometric study show that the cobalt ions in glasses of lower than 50 mol % of alkali oxide are in octahedral co-ordination, but that they are in tetrahedral co-ordination in glasses of more than 50 mol % of alkali oxide. The magnetic moment is about 5.1 B.M. for the former and lower than 5.0 B.M. for the latter.

The colour of the glasses varied from pink to blue with increasing temperature up to the softening temperature and the magnetic moment value of the glasses shows about 4.8 B. M. There appears to be shifting of peak on the absorption band along the shorter wavelengths in the order from Li→Na→K→Rb, indicating different feature as distinct from that in silicate, borate and germanate glasses.

The optical properties of the alkaline earth phosphate glasses were also determined.

(Received Oct. 14, 1968)

1 緒 言

ガラスの青色着色に酸化コバルトを使用することは、古くから行なわれているが、色調の系統的かつ理論的研究は、1950年代における配位子場理論の発展によりはじめて本質的な成功を期待できるに至った。^{1)~3)}

アルカリリン酸塩ガラスに酸化コバルトを添加した場合の着色機構とガラス構造の研究は、近年になってもおお詳細には行なわれていない。著者らは酸化コバルトを含有するアルカリリン酸塩ガラスの吸光スペクトルおよびガラス中のコバルトイオンの磁気モーメントの測定を行ない、アルカリ 50 mol % 以下のアルカリ濃度ではピンク色を呈し、 $[\text{CoO}_6]$ 八面体錯体が生成し、50 mol % 以上のアルカリ濃度では $[\text{CoO}_4]$ 四面体錯体が生成し、青色を呈することおよび室温でピンク色を呈するガラスのうちには、高温で青色を呈する

場合があることを見いだした。さらに、これらの色変化は錯体の有効磁気モーメントの大きさに対応していることが確かめられたので、それらの結果を以下に報告する。

2 実験方法

2・1 試料の調製

アルカリリン酸塩ガラスの組成はバッチ組成で示すと Table I のとおりである。

原料としては試薬特級の正リン酸（濃度86%）および特級無水アルカリ炭酸塩を使用した。コバルト源として1級 Co_2O_3 を使用した。所定の組成の混合物を磁製蒸発皿に入れ、砂浴上でかくはんしながら加熱し、正リン酸をメタリン酸に変え、水分を蒸発させケーキ状に固化させた後、白金るつぽに移し、電気炉中で組成に応じ、500~900°C で0.5~2時間加熱熔融し、ガラス化反応を完了させた。清澄の終わった融液を、予熱したニッケル板上に流し出し、数ミリメートルの厚みの板状に成形したものを吸光スペクトルの測定用に

* 原稿受理 昭和43年10月14日

** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

*** 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

Table I. Composition of experimental glasses

Glass No.	Base glass composition (mol % for batch)				Co content (Weight % by analysis)
	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	
LP 1	55			45	1.48
LP 2	50			50	1.50
LP 3	40			60	1.35
LP 4	30			70	1.14
NP 1		55		45	1.25
NP 2		50		50	0.95
NP 3		45		55	1.27
NP 4		40		60	1.27
NP 5		30		70	1.13
KP 1			45	55	1.17
KP 2			40	60	1.21
KP 3			30	70	1.23

研磨して測定試料とした。Co(II) イオンを含有するガラスの吸光スペクトルは、熔融ふん囲気による影響がないと言われているので、熔融は空気中で行なった。

2・2 ガラス成分の分析

リン酸塩ガラスは、低温で熔融するにもかかわらず、蒸発が著しい上、吸湿性が大きいので、調合組成とガラス組成は違うと考えられる。そのためにP₂O₅-Na₂O系についてリンとナトリウムを分析し、水分の含有量を調べた。

リンの定量は、P₂O₅ 含有量 0.1~0.2 g のガラスを正リン酸塩に変え、モリブデン酸アンモニウムを加えて塩にし、水酸化ナトリウムで溶かす方法を用いて行なった。ナトリウムの定量には炎光分析法を使用した。

Co(II) イオンの定量は金属指示薬ムレキサイドを利用し、EDTA 標準溶液で滴定する方法で行なった。残りはすべて水であるとみなした。

こうして P₂O₅45~85 mol % の範囲のガラスについて分析した結果をみると、P₂O₅70 mol % 以下の組成では水分の含有量は 1 wt % 以下であったが、80 mol % 以上では 5~8 wt % に達した。したがって、水の影響を考慮すると、吸光スペクトルの解釈が困難であるので、P₂O₅80 mol % 以上のガラスは本実験では取り上げなかった。

2・3 吸光スペクトルの測定

吸光スペクトルの測定に供する試料の作製は次のとおりに行なった。リン酸塩ガラス融液を白金のつばから、予熱しておいたニッケル板上に流し出し、板状に急冷成形し、表面をすばやく研磨した。リン酸濃度の高いものは、吸湿性が大きいので、研磨せず測定に供したものもある。この場合には、スペクトルの強度そ

のものは問題にならないが、ピークの位置を調べることができた。

吸光度測定には、島津マルチパーパス自記分光光度計を使用し、測定波長範囲は 340~2500 mμ で、可視域から近赤外域に及んだ。試料中のコバルトイオン濃度に応じて、試料ガラスの厚さを 1~8 mm に変える必要があるため、特別に作製したホルダーを使用した。

あらかじめ別に調製したコバルトを含まないガラス試料について、空気を対照として吸光度を測定しておき、コバルトを含むガラスの測定を行ないその差をみた。測定はいずれも室温で行なった。熔融ガラスのうちには高温では青色を呈するが、室温でピンク色を呈するものがあることが観察されたので、高温での吸光スペクトルを測定しようと試みたが、ガラス表面への水の吸着が激しく、表面が不透明になるので不可能であった。

測定の結果は、Fig. 1, 2 および 3 にそれぞれ P₂O₅-Li₂O 系、P₂O₅-Na₂O 系、P₂O₅-K₂O 系の代表的な組成について示した。

色調は組成により変化することがわかる。すなわち、P₂O₅-Li₂O 系、P₂O₅-Na₂O 系および P₂O₅-K₂O 系では P₂O₅ 濃度が 50 mol % より多いとピンク色であるが、P₂O₅-K₂O 系を除いてそれ以外の組成では青色を呈する。

P₂O₅-Li₂O 系では、LP 1 ガラスの吸収ピークは

Fig. 1. Absorption spectra of cobalt (II) in P₂O₅-Li₂O glasses.

Fig. 2. Absorption spectra of cobalt (II) in P₂O₅-Na₂O glasses.

Fig. 3. Absorption spectra of cobalt (II) in P_2O_5 - K_2O glasses.

に 538, 580, 620 $m\mu$ 大きなピークがあり, 1450 $m\mu$ に小さいピークがある. LP 2 では 550 $m\mu$ の大きなピークと 1450 $m\mu$ の小さいピークが認められる. P_2O_5 - Na_2O 系には NP 1 では, 539, 585, 623 および 1490 $m\mu$ にピークがあるが, はじめの三つのピークは強く, 最後のピークは弱い.

NP 3 ガラスでは, 500, 545 および 1450 $m\mu$ にピークが生ずる. ところが P_2O_5 - K_2O 系では, ガラス化範囲が K_2O 45 mol % 以下の組成に限定されているので, 得られたガラスはすべてピンク色を呈し, 吸収ピークは, 強い 543 $m\mu$ のピークと弱い 1380 $m\mu$ のピークの二つから成っている. そして 500 $m\mu$ 付近のピークは, P_2O_5 濃度が小さくなるにつれて長波長側へずれる傾向がある.

ある組成に対するアルカリイオンの違いによる色調の変化を調べるために, $3P_2O_5$ - R_2O (R : アルカリ) の組成のガラスについて, コバルトを加え, 吸光スペクトルをとると, Table II に示すように, $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb$ の順に, ピークの位置が短波長側に移動することがわかった.

同じ現象は, アルカリの代わりにアルカリ土類を加えた場合にも観察される. 吸光スペクトルの測定結果を Fig. 4 に示す.

以上は室温における結果であるが, ピンク色を呈するアルカリリン酸塩ガラスは高温になると青色を呈することが観察され, 青色の組成のガラスについては色調は温度により変化しなかった. ピンク色の色調の変化する温度はおよそ 200~250°C であり, 軟化温度の近

Table II. Peak position and transition of cobalt (II) in $3P_2O_5$ - R_2O (R : Li, Na, K, Rb, Cs) glasses.

R_2O	Peak position ($m\mu$)	Transition	Color
Li_2O	575	${}^4F_4 \rightarrow {}^4F_4$ (p)	Pink
Na_2O	550	${}^4F_4 \rightarrow {}^4F_4$ (p)	
K_2O	545	${}^4F_4 \rightarrow {}^4F_4$ (p)	Reddish brown
Rb_2O	545	${}^4F_4 \rightarrow {}^4F_4$ (p)	
Cs_2O	548	${}^4F_4 \rightarrow {}^4F_4$ (p)

Fig. 4. Absorption spectra of cobalt (II) in P_2O_5 -RO glasses.

くであった.

2・4 磁化率の測定

コバルトイオンは常磁性であり, コバルトイオンを含むガラスの磁化率 χ_g は, Langevin-Debye の式(1)によって記述される.

$$\chi_g = A/T + B \quad (1)$$

ただし A , B は定数であり, コバルトイオンのガラス中での濃度は低いので, コバルトイオンの相互作用は無視できると仮定する. このように χ_g は温度に依存する項と, 温度に独立な項の和から成っており, 一般に遷移金属イオンを含まない基礎ガラスは反磁性であって, 温度・組成により変わらない一定の負の値をとる. (Fig. 5, 6 後述) しかし, コバルトイオンは常磁性であって, 温度の逆数に比例する. したがって, (1)式をガラス構成単位の寄与に対して書き直すと,

$$\chi_g = (p/100)\chi_{Co(II)} + (1-p/100)\chi_b \quad (2)$$

となる.

ここに, χ_g ; コバルトを含むガラスの磁化率,

$\chi_{Co(II)}$; コバルトイオンの磁化率,

χ_b ; 基礎ガラスの磁化率,

P ; コバルトイオンの重量%

である. そして, (1), (2)の比較から

$$A/T = (p/100)\chi_{Co(II)} \quad (3)$$

$$\text{および} \quad B = (1-p/100)\chi_b \quad (4)$$

が成立し, A は χ_g 対 $1/T$ の直線のこう配から求まり, B は $1/T \rightarrow 0$ に外そうしたときの χ_g の値に等しい. $Co(II)$ イオンの原子量を M とすると, コバルトの有効磁気モーメント $\mu_{eff.}$ は次式から計算される.

$$\begin{aligned} \mu_{eff.} &= 2.84\sqrt{\chi_{Co(II)} \cdot T \cdot M} \\ &= 2.84\sqrt{(100 \cdot A \cdot M)/p} \end{aligned} \quad (5)$$

磁化率の測定は島津式磁気てんびんにより行ない, 測定温度範囲は 20~400°C, アルメルクロメル熱電対で温度を測定した. ガラスはメノウ乳鉢で粉碎し, すみやかにひょう量し, 石英ガラスのサンプルホルダーに入れて真空にして, 昇温 (4°C/min) および降温

Fig. 5. Magnetic susceptibilities (χ_b) of base glasses. Fig. 6. Relation between χ_g of NPI glass and $1/T$.

(4°C/min) 条件の下で測定し, 平均値をもって χ_g とした. 測定されたリン酸塩ガラスの磁化率 χ_b を組成の関数として表わしたのが Fig. 5 である. P_2O_5 の濃度の値に無関係に約 -4×10^{-7} e. m. u/g の一定の負の値となった.

Fig. 6 には, コバルトイオンを含むソーダリン酸塩ガラスの磁化率 χ_g を $1/T$ に対して示す.

NP 3, 4 および KP 1, 2 ガラスは 230°C あたりで, 直線が折れ曲っている. したがって, (5)式から計算される有効磁気モーメントの値が, この温度を境にして変わることがわかる.

χ_g 対 $1/T$ のグラフの傾きから(5)式に従って算出し

Table III. Magnetic moments of cobalt (II) in alkaliphosphate glasses.

Glass No.	Temperature (°K)	$A \times 10^{-4}$	P (wt %)	$\mu_{eff.}$ (B. M)
LP 1	300~700	7.62	1.48	4.94
LP 2	300~700	7.92	1.50	5.01
LP 3	300~500	7.44	1.35	5.13
	500~700	7.35	1.35	5.10
LP 4	300~450	6.33	1.14	5.15
NP 1	300~700	6.26	1.25	4.89
NP 2	300~700	4.97	0.95	4.98
NP 3	300~500	7.11	1.27	5.15
	500~700	6.10	1.27	4.78
NP 4	300~500	6.94	1.27	5.11
	500~700	6.05	1.27	4.77
NP 5	300~450	6.28	1.13	5.14
KP 1	300~500	6.39	1.17	5.09
	500~700	4.90	1.17	4.46
KP 2	300~500	6.11	1.21	5.09
	500~700	6.00	1.21	4.85
KP 3	300~450	6.77	1.23	5.11

Fig. 7. Magnetic moments of Co (II) in P_2O_5 - R_2O glasses.

た $\mu_{eff.}$ の値を Table III および Fig. 7 に示す.

3 考 察

3・1 吸光スペクトル

コバルトイオンには 1, 2, 3, 4 価があり, 配位数ならびに配位状態は Table IV に示すように分類される. しかし, ガラス熔融温度においては, 2 価以外の酸化状態は不安定であるとみなされる⁵⁾. したがって, ガラス中のコバルトは 2 価イオンとして酸素に配位されていると考える.

Table IV. Oxidation states and stereochemistry of some cobalt compounds.

Compound	Oxidation state	Co-ordination number	Geometry
$[Co(CN)_5CO]^{2-}$	Co (I)	4	Tetrahedral
$[Co(NCR)]^+$	Co (I)	5	Trigonal bipyramidal
$[CoCl_4]^{2-}$	Co (II)	4	Tetrahedral
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	Co (II)	6	Octahedral
$[Co(en)_2Cl_2]^+$	Co (III)	6	Octahedral
$[CoF_6]^{2-}$	Co (IV)	6	Octahedral

2 価のコバルトイオンの電子配置は $1S^22S^22P^63S^23P^64S^23d^7$ であり, コバルトによる光の吸収は 3d 軌道の 7 個の電子の遷移に基づいている. コバルト化合物における配位子によるコバルトイオンの回りの配位数は Co(II) については 4 と 6 である. 同じことは錯化合物に対してのみならず, ガラスに対しても言えることが今までの研究で知られている. ガラス中ではコバルトイオンの配位子として酸素イオンを考える. Co (II) イオンの自由状態の電子配置および八面体配位の場合ならびに四面体配位の場合における電子配置は Fig. 8 に図示する. 四面体配位の場合における基底状態のエネルギー項は $^4T_2(F)$ であり, 八面体配位の場合における基底状態は $^4T_4(F)$ である. 配位子場の強度 Δ が変化したときのそれぞれの場におけるエネルギー準位の変化は Fig. 9 に示したとおりになり, Tanabe & Sugano らにより精密なエネルギー準位図を基にして, 吸光スペ

Fig. 8. Energy levels of the d^7 configuration in octahedral and tetrahedral fields.

Fig. 9. The energy diagram for d^7 in octahedral and tetrahedral fields.

クトルの解析を行なうことができる。

八面体配位の配位に囲まれた Co(II) イオンには ${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_5$, ${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_2$ および ${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ (P) のスピン許容遷移 (Spinallowed transition) といくつかの弱いスピン禁制遷移 (Spinforbidden transition) とがある。結晶および溶液中での八面体配位錯体 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の吸光スペクトルと比較すると、コバルトアルカリリン酸塩ガラスの吸光スペクトルについて次のような結論を得る。すなわち、吸収ピークの形と波長から考えて、 $1450 \text{ m}\mu$ (6900 cm^{-1}) の吸収ピークは ${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_5$ (F) 遷移に対応し、 $550 \text{ m}\mu$ (17200 cm^{-1}) のピークは ${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ (P) と弱い ${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_2$ (F) 遷移に対応する。 $1450 \text{ m}\mu$ のピークにいくつかの細かい山が見られるのは Jahn-Teller 効果によって $[\text{CoO}_6]$ 八面体が変わるからであろう。³⁾ ZnO 中の Co(II) イオンは四面体配位中心にあることがわかっており、吸光スペクトルには $600 \text{ m}\mu$ (16700 cm^{-1}) を中心とした強い三つの吸収ピークと $1500 \text{ m}\mu$ (6670 cm^{-1}) あたりの弱いピークとが見られる。青色を呈するコバルトアルカリリン酸塩ガラスの吸光スペクトルは、四配位場における吸光スペクトルの形と位置がよく似ており、Fig. 9 に示した四面体配位子場における ${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_5$, ${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ および ${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ (P) の可能な遷移のうち ${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ ならびに ${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ (P) の二つの遷移に帰属させることができる。すなわち、 $600 \text{ m}\mu$ のピークは ${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ (P)、 $1500 \text{ m}\mu$ のピークは ${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4$

(F) の遷移に対応する。

コバルトアルカリホウ酸塩ガラスの吸光スペクトルに見られる $600 \text{ m}\mu$ のピークの三つの分裂はスピン軌道相互作用に基づくものと考えられる。コバルト着色のアルカリリン酸塩ガラスの特徴的な組成のものについて、吸収ピークの位置と帰属遷移を総括して Table V に示す。同様な帰属の決定は、コバルト-アルカリ土類リン酸塩ガラス (基礎ガラス $3\text{P}_2\text{O}_5\text{-RO R: Mg, Ca, Sr, Ba}$) について行なうことができる。アルカリ土類金属の種類にかかわらず青色を呈し、四配位子場における遷移に相当する。これらのガラスの吸収ピークの位置と遷移について Table VI に示しておく。

3・2 磁気モーメント

$3d^7$ の電子配置をとる Co(II) イオンの有効磁気モ

Table V. Peak position and transition of cobalt (II) in alkaliophosphate glasses.

Glass No.	Peak position (mμ)	Transition	Co-ordination state	Color
LP 1	538	${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ (P)	Tetrahedral	Blue
	580			
	620			
	1450	${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ (F)		
LP 2	550	${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ (P)	Octahedral	Pink
	1450	${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_5$ (F)		
NP 1	539	${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ (P)	Tetrahedral	Blue
	585			
	623			
	1490	${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ (F)		
NP 3	500	${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ (P)	Octahedral	Pink
	545	${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_2$ (F) and ${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_5$ (F)		
	1450	${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_5$ (F)		
KP 1	543	${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ (P)	Octahedral	Pink
	1380	${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_5$ (F)		

Table VI. Peak position and transition of cobalt (II) in $3\text{P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ (R; Mg, Ca, Sr, Ba) glasses.

$\text{P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ system	Peak position (mμ)			Transition
	$\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ system	$\text{P}_2\text{O}_5\text{-SrO}$ system	$\text{P}_2\text{O}_5\text{-BaO}$ system	
544	543	540	535	${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_4$ (P)
596	587	585	583	
630	625	623	625	
1350	1350	1350	1350	${}^4\Gamma_4 \rightarrow {}^4\Gamma_5$ (F)
Blue	Blue	Blue	Blue	

ーメントは, スピン角運動量のみが有効であるとき $\mu_{eff.} = \sqrt{4S(S+1)}$ であるから, $S=3/2$ ならば $\mu_{eff.} = 3.87 \text{ B. M.}$ である. 軌道角運動量も完全に有効であるならば, $\mu_{eff.} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$ の式において, $S=3/2$, $L=3$ とおくと $\mu_{eff.} = 5.20 \text{ B. M.}$ となる.³⁾ Penney & Schlapp⁹⁾によれば, 錯体の $\mu_{eff.}$ はその電子のエネルギー単位の基底項に著しく依存する. $[\text{CoO}_6]$ 錯体を形成すれば, その基底項は三重縮退した ${}^4F_4(\text{F})$ であり, この場合には $\mu_{eff.}$ に軌道角運動量が関与する. $[\text{CoO}_4]$ 錯体を形成すると, その基底項は縮退をもたない ${}^4F_2(\text{F})$ であり, 軌道角運動量は消失する. したがって, 理論的には $[\text{CoO}_6]$ を形成すれば $\mu_{eff.} = 5.20 \text{ B. M.}$, $[\text{CoO}_4]$ を形成すれば $\mu_{eff.} = 3.87 \text{ B. M.}$ であるということになるが, 実際には軌道角運動量が完全に生き残ったり, 消失したりすることは考えられない. すなわち $[\text{CoO}_6]$ は $\mu_{eff.} = 5.20 \text{ B. M.}$ より小さい値を, $[\text{CoO}_4]$ は $\mu_{eff.} = 3.87 \text{ B. M.}$ より大きい値をとると予想される.¹⁰⁾ そして, たいていの Co(II) イオンの高スピン錯体では, $\mu_{eff.}$ として 3.87 B. M. と 5.20 B. M. の中間の値をとることが実験的に確かめられている.¹¹⁾ しかし, それでも $[\text{CoO}_6]$ の $\mu_{eff.}$ は $[\text{CoO}_4]$ の $\mu_{eff.}$ より大きい. Table III および Fig. 7 から明らかなことは次の三項目である. (1) $\mu_{eff.}$ は LP 系については室温から 430°C の範囲で Li_2O が 0 から $40 \text{ mol } \%$ まで一定値 $\sim 5.15 \text{ B. M.}$ をとるが, さらに Li_2O が増すと $\mu_{eff.}$ は小さい値をとる. (2) NP 系では Na_2O が $30 \sim 45 \text{ mol } \%$ の間で室温 $\sim 230^\circ\text{C}$ まで, ほぼ一定の $\mu_{eff.}$ の値 5.15 B. M. をとるが, Na_2O がそれ以上では $\mu_{eff.}$ の値は減少し, しかも温度が $230 \sim 430^\circ\text{C}$ の場合は, NP 3, NP とも $\mu_{eff.}$ は急激に減少し 4.75 B. M. となる. (3) KP 系では室温 $\sim 230^\circ\text{C}$ まで LP, NP 系よりわずかに $\mu_{eff.}$ は低く, 一定の値 5.10 B. M. をとる. 230°C 以上になると, KP 1, KP 2 の $\mu_{eff.}$ の値はそれぞれ 4.45 および 4.85 B. M. と低い値をとる.

以上のことから推測できることは, $\mu_{eff.}$ の減少は $[\text{CoO}_6]$ の数 $N[\text{CoO}_6]$ と $[\text{CoO}_4]$ の数 $N[\text{CoO}_4]$ との比 $N[\text{CoO}_6]/N[\text{CoO}_4]$ の減少に対応しているということである. LP, NP, KP 系ガラスにおいては, P_2O_5 が $50 \text{ mol } \%$ より多いところでは $[\text{CoO}_6]$ 錯体が, 支配的に存在するが $50 \text{ mol } \%$ 以下になると, $[\text{CoO}_6]$ が減って $[\text{CoO}_4]$ が増加し, $[\text{CoO}_4]$ が支配的になる. これは吸光スペクトルの吸収ピークの帰属から結論される事がらと一致している. また約 200°C 以上の高温状態で $[\text{CoO}_6]$ から $[\text{CoO}_4]$ への変化が起こることが, $\mu_{eff.}$ の減少から明らかである. これは肉眼で観察されたピンク色から青色への色調変化と定性的に合致している.

アルカリ濃度が $50 \text{ mol } \%$ より多くなると $[\text{CoO}_4]$ 錯体が存在し, $50 \text{ mol } \%$ 以下では $[\text{CoO}_6]$ 錯体が存在する理由は一応次のように解釈することができる. Co(II) イオンの回りに配位する酸素の数は Co(II) イオンが酸素に及ぼす分極作用に支配される. すなわち酸素が Co(II) イオンの方向に強く分極されれば, 陽イオンをしゃへいする酸素イオンの数は少なくともよく (4 個), 酸素の分極率が弱いと, しゃへい効果は小さくなり, 多くの酸素イオン (6 個) が必要になる. Co(II) の配位子のうちいくつかは, いわゆる非架橋酸素であると考えられる. Co(II) イオンに対するしゃへい効果に大きく寄与するのは, アルカリリン酸塩ガラスにおいては非架橋酸素の他に, リンに単独に結合している酸素であろう. アルカリ濃度が増加すると, リン酸塩ガラスは非架橋酸素の生成を伴って, より短い鎖長の構造に変化する. Westman^{12)~14)}らによると, アルカリリン酸塩ガラスではアルカリ $50 \text{ mol } \%$ 以上になると Alkali-pyro-phosphate が圧倒的に存在するようになる. またアルカリの種類が違ってても, 結果は同じであろう. Co(II) イオンは六配位と四配位をとることができるから, アルカリリン酸塩ガラスにおいてはアルカリ濃度が低い場合は六配位をとるほうが安定であるが, アルカリがふえてくると上述したような理由で, 分極率の高い酸素イオンが多くなるとともに短い鎖長の単位構造が発生し, Co(II) イオンの回りに容易に配位できるので, 配位数の少ない四配位構造をとるものと考えられる. そしてアルカリ濃度 $50 \text{ mol } \%$ を境にして $N[\text{CoO}_6]/N[\text{CoO}_4]$ の値が変わることは pyro-phosphate の存在量と関係があり, それによって $[\text{CoO}_4]$ が安定化されるであろう.

ピンク色を呈する組成のガラスは, 軟化温度以上になると青色を呈するのは, $[\text{CoO}_6] \rightarrow [\text{CoO}_4]$ の変化に基づくことは磁化率の測定からも確認されたのであるが, 理由は, 温度上昇により鎖長の切断が起こり単結合酸素の数が増加し, 酸素の Co(II) イオンに対するしゃへい能力が大になり, $[\text{CoO}_4]$ 錯体を形成するからであると思われる.

次にアルカリの原子番号が増加すると, 同じアルカリ濃度においては Table II に示したように $[\text{CoO}_6]$ 錯体による吸収帯の位置が短波長側に移動することは次のように解釈できる. 配位子場理論によると吸収ピークの波長の変化は, 配位子場の強度 Δ に依存するから, アルカリが $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb}$ の順に変るとピークが短波長側に移行することは, 配位子場の強度の増加, すなわち $\text{Co(II)}-\text{O}$ 間の距離の減少の結果である. $\text{Co(II)}-\text{O}$ 間距離は, 酸素イオンに結合アルカリイオンの場の強度に依存するが, Li イオンはアルカリイオンの中では最もイオンの場の強度が大きいので, 酸

素イオンは他のアルカリイオンより強く Li イオンの方向に分極し, Co(II) の回りの酸素イオンによる配位子場の強度を減少させる. アルカリイオンの場の強度は, 原子番号の増加とともに小さくなるから, 上の場合と逆に配位子場の強度は原子番号の順に大きくなると考えられる.

4 結 論

コバルトイオンを含むアルカリリン酸塩ガラスの吸光スペクトルおよび磁化率の測定を行ない, 次のような結果および結論を得た.

(1) アルカリ濃度 50 mol % 以下では Co(II) は主として $[\text{CoO}_6]$ 錯体を形成しており, ピンク色を呈し, Co(II) の有効磁気モーメントは 5.1~5.15 B. M. である.

(2) アルカリ濃度 50 mol % 以上になると, Co(II) は $[\text{CoO}_4]$ 錯体を形成し $[\text{CoO}_6] \rightarrow [\text{CoO}_4]$ に移行し, 色調は青色であり Co(II) の有効磁気モーメントは 5.0 B. M. 以下になる.

(3) 室温でピンク色を呈する組成のガラスは軟化温度の近くになると青色を呈する. Co(II) の有効磁気モーメントは 4.8 B. M. またはそれ以下になる. 室温で青色を呈するガラスは温度を上げてもし色調の変化は見られない.

(4) アルカリイオンを原子番号の増加する順に置換すると, 吸収ピークは短波長側へ移動し, ケイ酸塩, ホウ酸塩, ゲルマニウム酸塩ガラスの場合と逆である.

磁化率の測定についてご指導, ご助力をいただいた本学理学部高木教授, 目片氏に厚く感謝いたします.

参 考 文 献

- 1) Bates, T., "Modern Aspect of the Vitreous State" 2 (ed. J. D. Mackenzie), p. 195 (1962) Butterworths, London.
- 2) Bates, T., and R. W. Douglas, Trans. Soc. Glass Tech., **43**, 289 (1959).
- 3) Juza, R., H. Seidel, and J. Tiedmann, Angew. Chem., **78**, 41 (1966).
- 4) Bamford, C. R., Phys. Chem. Glasses, **3**, 189 (1962).
- 5) Dietzel, A., and M. Goen, Glastechn. Ber., **34**, 2 (1961).
- 6) Tanabe, Y., and S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 753 and 766 (1954).
- 7) McClure, D. S., State Physics, **9**, 399 (1959).
- 8) Aglan, M. A., and H. Moore, Trans. Soc. Glass Tech., **39**, 351 (1959).
- 9) Penny, W. G., and R. Schlapp, Phys. Rev., **41**, 194 (1932); **42**, 666 (1932).
- 10) Elliott, N., J. Chem. Phys., **22**, 1924 (1954).
- 11) Gordenough, J., "Magnetism and the Chemical Bond" (1963) Interscience.
- 12) Westman, A. E. R., and J. T. Growther, J. Amer. Ceram. Soc., **37**, 420 (1954).
- 13) Westman, A. E. R., and Gartaganis, J. Amer. Ceram. Soc., **40**, 293 (1957).
- 14) Westman, A. E. R., "Modern Aspect of the Vitreous State", **1**, (ed. J. D. Mackenzie), p. 63 (1960) Butterworths, London.