フッ素金雲母組成ガラスの密度

(昭和41年5月30日受理)

住吉義博・田中靖久・後藤信彦・野田稲吉^{*1}

合成雲母融液の過冷却度は熱処理温度、時間とともに増加し、最大に達したのち、ゆるやかに減少することは既に報告された。融液の電気伝導度、粘度、表面張力も融解温度とともに変化し、これは融液の構造の変化によるためと推定されたが、測定精度が不十分であったため明確なことはいえなかった。

本報は融液を急冷して得たガラスの密度を測定し、融解温度による融液の構造の変化を明らかにしようとした。合成雲母結晶を1380~1470°C間で融解、一時間保持し、急冷したのち560°C、16時間焼きなましてひずみを除いた。試料ガラスの密度は浮沈法に準じた方法で測定した。

1380~1400°C間では融解温度が高くなるに従い密度は減少するが、1410°C以上では密度は上昇する傾向が見られた。雲母結晶の構造はすき間の多い板状ケイ酸塩構造で、融解直後の融液の構造はこれに近いものと考えられる。融解温度が上昇するところの構造は崩壊し、Bockrisらの提案した単離錯陰イオンが形成され、さらに高温では単離錯陰イオンは分解して単独イオンの密充填に近い構造となると推定される。

1 は し が き

合成雲母融液を冷却して結晶を得ようとするさい、融液の加熱経歴によって結晶化の過程に変化がある¹⁾。この原因の一つは、融液の熱処理により雲母の芽となるべきケイ酸四面体の六方網目集団の崩壊によると考えられるが、その他に融液の構造変化によると考えられる現象がみられた。フッ素雲母融液の電気伝導度(K)を測定したさい²⁾、 $\log K$ と $1/T$ の関係曲線が1390°C以下とそれ以上で傾斜が異なる傾向が観察されたが、測定中における融液の組成変化も考えられ、確実な結論を得るに至らなかった。融液の粘度測定についても構造の差によるものらしいものを認めたが、融液組成の変化によるあいまいさのため、明らかな結論を得られなかった³⁾。

もし融液の構造に何らかの変化があるならば、融液の密度に変化が現われることが期待される。以前に融液密度の測定を行なったが⁴⁾、測定精度が十分に高くなかったため、熱履歴による密度の差異は認められなかった。それでフッ素金雲母融液を急冷して得られるガラスを十分なまて無ひずみガラスとし、その密度を精密に測定して、融液構造の変化についての知見を得る目的で実験を行なった。

Salmangら⁵⁾はケイ酸ガラスの研究を行ない、1100~1200°Cに加熱した試料を水中に急冷し、その密度を測定して1850°C付近に密度の極大があることを確かめ、ケイ酸融液はその融点以上で二つの変体(α 相と β 相)があるに違いないと推論した。Douglasら⁶⁾も同じ方法で1000~1400°Cに焼きもどし、水中に急冷した試料の密度を測定し、温度は低い方によるがSalmangらと

同様の密度異常があることを示した。Brueckner⁷⁾はケイ酸ガラス融液の挙動を調べ、急冷試料の密度は1100~2000°C間で1550°Cに極大があり、ケイ酸ガラスは SiO_4 四面体の均質な骨組構造ではなくVorordnungsbereichenとNahordnungsbereichenからなっているとしている。

2 実 験 の 部

2.1 試 料

試料ガラスはフッ素金雲母結晶($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)を融解急冷したものを用いた。雲母結晶は内熱式電気融解法で得た結晶集塊を粉碎し、水ヒ(簸)して30~100メッシュの粒度に揃えたものである。蛍光X線分析によると SiO_2 : 42.36 $\pm$ 0.09%, Al_2O_3 : 12.95 $\pm$ 0.17%, MgO : 28.57 $\pm$ 0.35%, K_2O : 11.01 $\pm$ 0.16%であった。フッ素の分析は行っていない。蛍光X線分析ではカリウムの定量が最も精度が高いので、カリウムを1 molと仮定して分析値から分子式を算出すると $\text{K}_{1.0}\text{Mg}_{3.03}\text{Al}_{1.09}\text{Si}_{3.02}\text{O}_{10}\text{F}_{2.19}$ となる。すなわち、フッ素は2 mol近くあると推定される。従来のフッ素雲母結晶の化学分析の経験からしても結晶中にはフッ素は2 mol近く入っている。

この結晶を径5 mm、長さ25 mmの白金カプセルに入れ、一端は溶封した。溶封結晶量は約0.38 gであった。これを白金電気炉中に白金細線でつるし、所定温度に1時間保持し、水中に落下急冷した。電気炉の温度分布をしばしば測定してカプセルが均一な温度範囲にあるように注意した。炉内温度の調節は電子管式温度調節計によって行ない、1400°C付近で $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に保った。

急冷したままの試料ガラスは強いひずみを受けているので、後述のような操作でひずみを取り除き、密度測定を行なった。

2.2 密度測定法

ガラスの密度測定には多数の方法がある。本実験で融液を急冷して得た試料ガラスには多数の亀裂が入るので、亀裂を含まないものとしては径1~3 mmの粒しか得られず、全量も少ないので浮沈法に準じた方法をとった。すなわち、トウレー重液($\text{KI} + \text{HgI}_2$) 100 mlに試料ガラスを入れ、ガラス粒が液中で任意の位

*1 Yoshihiro SUMIYOSHI, Yasuhisa TANAKA, Nobuhiko GOTÔ, Tokiti NODA 名古屋大学工学部応用化学教室：名古屋市中千種区不老町。

1) 中 重治, 野田稲吉, 工化, 63, 232, 777, 946, 950(1960).
2) 住吉義博, 野田稲吉, 工化, 64, 855 (1961).
3) 住吉義博, 野田稲吉, 工化, 65, 150 (1962).
4) 住吉義博, 野田稲吉, 工化, 65, 155 (1962).
5) H. Salmang, F. Gareis, *Sprechsaal*, 68, 439, 467, 479 (1935).
6) R. W. Douglas, J. O. Isard, *J. Soc. Glass Technol.*, 35, 206 (1955).

7) R. Brueckner, *Glastechn. Ber.*, 37, 459, 536 (1964).

置で静止するように重液の密度を調節する。このときの重液の密度を通常の比重ビン法で測定した。恒温水槽の温度変動を 1/100 °C 以下に調節し、重液の蒸発を防ぐため水を含ませたスポンジでふたをし、試料ガラスはアルコール、ベンゼンで十分に洗って測定を行なうなどの注意をすれば、密度測定値は ± 0.0001 の桁での再現性が得られた。

3 実験結果

3.1 ひずみによる変動

急冷したままのガラスの密度を測定したところ、図 1 のように異なる粒についての測定値のバラツキが非常に大きく、平均値をとっても融解温度との間には何らの関係も見出せなかった。これは急冷されたガラスがひずみを受けており、このひずみの入り方は粒によって異なるため、密度のバラツキが非常に大きなものとなったためであることがわかった。

図 1 無処理ガラスの密度と融解温度

ひずみと密度の間の関係を求めるために、試料ガラスの熱処理を行ない、そのひずみと密度の測定を行なった。ガラスのひずみとレターデーション (δ) との間には次の関係が成立する⁸⁾。

$$\delta = l(n_e - n_0) = l \cdot B \cdot F$$

ただし、 l : 試料の厚さ、 B : 比例定数 (光弾性定数)

n_e, n_0 : それぞれ異常光, 正常光の屈折率

F : ひずみにともなう内部応力の大きさ

すなわち、レターデーションを測定するとひずみの大きさを知ることができる。

レターデーションは、相対する二面を平行に研磨した試料ガラスを偏光顕微鏡下で Berek compensator を用いて測定した。400 ~ 600°C 間を 25°C ごとに順次熱処理して、レターデーションと密度の変化を測定した一例を図 2 に示す。400°C に処理したときの密度値を基準にすると $\log(d_t - d_{400})$ とレターデーションとはほぼ直線関係にあり、これからレターデーション 0 のときの密度、すなわち、ひずみが除かれたときの密度値を求めることができる。

図 2 よりフッ素金雲母ガラスの密度として 2.743、ホウ素金雲母

図 2 ひずみとレターデーション

● : ホウ素雲母 2.685, ○ : フッ素雲母 2.743

($\text{KMg}_3\text{BSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) ガラスの密度として 2.685 を得る。しかしこの方法でひずみの無いときの密度を得るには、各粒についてこの操作をする必要があることと、レターデーションの測定精度はほぼ 2 桁しかないため、手数を要する割合に精度のよい値を得られない。

3.2 熱処理によるひずみの除去

上記のように試料ガラスのひずみは熱処理によって除去できることは明らかであるが、フッ素金雲母組成ガラスは失透しやすいので、ひずみを完全に除去するが失透をおこさない程度に熱処理を行なわねばならない。

フッ素金雲母組成ガラスの熱的性質を知る目的で自作熱膨張計⁹⁾を用いて試料ガラスの熱膨張曲線を測定して図 3 の結果を得た。すなわち、試料ガラスの軟化温度は 620 ~ 650°C で、転移温度は 550 ~ 600°C の間にある。軟化温度以上で長時間保持すると

図 3 雲母ガラスの熱膨張曲線

8) 成瀬 省, “ガラス工学”, 共立出版 (1962) p. 168.

9) 住吉義博, 野田稻吉, 工化, 66, 2095 (1966).

結晶の発生が始まるが、550～600℃ 間に保持したガラスは失透もなく、偏光顕微鏡でみてもひずみによる着色もみられなかった。

それで試料ガラスはすべて 560℃ で 16 時間熱処理を行なった。これらの試料ガラスはいずれもひずみは除かれており、X線回折図もガラスの図形のみで、結晶によるピークはみられなかった。

3.3 密度測定結果

各試料の密度測定値を表 1 に示す。平均値の信頼限界は推計学の方法により不偏分散を求め、95% の信頼度で求めた。なお不偏分散の値 (u^2) も表 1 に示した。

表 1 試料ガラスの密度測定値

融解温度 (℃)	測定個数	密度平均値	信頼限界 (95%)	u^2
1384	12	2.6936 ₄	0.0004 ₄	1444 × 10 ⁻¹⁰
1391	19	2.6933 ₆	0.0000 ₆	332.4 //
1400	7	2.6931 ₁	0.0001 ₆	94 //
1410	21	2.6933 ₆	0.0000 ₆	153.6 //
1420	12	2.6930 ₂	0.0002 ₆	1919 //
1433	4	2.6933 ₈	0.0001 ₆	108 //
1439	16	2.6933 ₆	0.0002 ₇	2466 //
1461	11	2.6934 ₈	0.0000 ₆	80 //
1470	21	2.6938 ₆	0.0003 ₄	5387 //

密度と融解温度の関係を図 4 に示す。

密度平均値の信頼限界には大きな差があるが、バラツキの大きい 1380℃ と 1420℃ の値の間につき、推計学による検定を行なってみると、95% の信頼度で有意の差があるといえる。また 1420℃ と 1470℃ の間の検定でも 95% の信頼度で有意の差がある。

図 4 雲母ガラスの密度と融解温度

3.4 実用ガラスの密度

実用ガラスを本実験と同様の操作をした場合、どのような挙動を示すかを知るため、実験室ガラス細工用ガラス棒（ソーダ石灰系ガラス）を 1200～1400℃ で試料作製と同様に白金カプセル中で融解し、急冷したものを 560℃ で 16 時間熱処理を行ない、密度を測定した。ガラス融液に構造の変化がなければ熱膨張によってのみ密度が変化するはずであり、融液から急冷したガラスも熱処理すれば密度に差があることはないであろう。固体ガラスの線膨張係数は室温付近で 7×10^{-6} 程度で、この値を融解状態のガラスの線膨張係数をするにはできないが、大ざっぱな計算で 200℃ の温度差があれば 0.01 程度の密度差となるはずである。測定結果は表 2 に示すように 1200～1400℃ で融解、急冷

表 2 実用ガラスの融解温度と密度

融解温度 (℃)	密度
1200	2.5304 ₆
1300	2.5305 ₆
1400	2.5304 ₆

し、熱処理した実用ガラスには密度の差異はほとんど認められない。

4 考 察

フッ素金雲母組成ガラスの密度は図 4 の鎖線で示したように、融解直後から 1400℃ あたりまでは融解温度とともに密度は減少し、さらに融解温度が高くなると、密度は逆に大きくなる傾向がみられる。雲母結晶の密度は常温では 2.88¹⁰⁾ で、熱膨張係数は 10×10^{-6} 程度⁹⁾ として概算すると、mp 1375℃ 付近では 2.76 ぐらいの密度となる。結晶の融解直後の融液の密度はほぼこれに近い値であろう。1380～1400℃ ぐらいまでの間は、融液の熱膨張のため密度は徐々に小さくなると考えられる。この傾向が続けば高温で融解したものほど密度は小さくなるはずであるが、雲母組成ガラスの場合に 1410℃ 以上になると密度が再び大きくなるのは、融液構造に何らかの変化を生ずるものと考えざるを得ない。3.4 で述べたように、実用ガラスでは 200℃ の温度範囲をとってもほとんど密度に差は認められなかった。

さきに中ら¹⁾ はフッ素金雲母組成融液の熱処理時間と過冷却度の関係を研究したさい、融液の熱履歴により大きく結晶核生成の関係が変化し、熱処理をますと過冷却の増加する A 領域、結晶化のみられなくなる B 領域、さらに高温で再び結晶化のみられる C 領域を区別し、C 領域の存在する原因として融液の構造変化があったのではないかと推論した。著者らもフッ素雲母融液の電気伝導度測定^{のさい}、1390℃ 以下とそれ以上で log K と 1/T の関係曲線の傾斜が異なり、異なる活性化エネルギーを得たが、これらの事実は本実験の密度変化の生ずる温度領域とよく対応している。

近年、融解状態にあるケイ酸塩の粘性、電気伝導度、熱膨張などの物理化学的測定が進歩し、融液の構造についての種々のモデルが提案されている。ことに $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 2 成分系やアルカリ土類金属酸化物-ケイ酸系については Bockris やその共同研究者により詳しく研究された¹¹⁻¹⁴⁾。

それによると、これら 2 成分系ケイ酸塩融液では金属酸化物含有量が 10～20 mol% を境として熱膨張挙動、粘性の活性化エネルギーの値が異なる事実から、10～20% 以下では融液は無水ケイ酸融液と同一無規則網目構造であるが、10～20% 以上から正ケイ酸塩組成に相当する 60% までの間では、融液中に種々の単離錯陰イオン (discrete anion) が存在するというイオンモデル説が提案された。単離錯陰イオンとしては金属酸化物の含有量により $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{6-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{4-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{4-}$, $\text{Si}_2\text{O}_8^{4-}$, $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$, $\text{Si}_2\text{O}_5^{4-}$ などが考えられている。たとえば $\text{M}_x\text{O}_y \cdot 2\text{SiO}_2$ の 2 成分ケイ酸塩融液中には $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{6-}$, $\text{Si}_2\text{O}_8^{4-}$ イオンが主として存在し、融液が冷却されてガラス状になったときでも、無規則網目構造になる

10) J. A. Kohn, R. A. Hatch, *Am. Mineralogist*, **40**, 10 (1955).

11) J. O'M. Bockris, D. C. Lowe, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 226**, 423 (1954).

12) J. O'M. Bockris, J. D. Mackenzie, J. A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1734 (1955).

13) J. W. Tomlinson, M. S. R. Heynes, J. O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1822 (1958).

14) J. D. Mackenzie, "Modern Aspects of the Vitreous State", Butterworths, London (1960) p. 188.

よりは単離錯陰イオンが凍結されたような構造をとるとしている。

雲母融液の金属酸化物含有量は 50 mol% 近いので、上記イオンモデル説によると、融液中には $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ 、 $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ イオンが存在することになる。

雲母結晶はケイ酸塩四面体の板状構造よりなり、すき間の多い構造で、融解直後の融液構造は結晶の構造に近いものであろうが、1400°C 付近までの密度は熱膨張のため融解温度が高くなると順次小さくなる。中らりの測定にさいし観察された A 領域は、雲母構造に近い構造が残っている 1380~1400°C 間に対応するであろう。

融解温度が 1400°C 以上になると融液中の雲母構造は次第に崩壊し、上記のような単離錯陰イオンが形成されるとすれば密度は

むしろ増加するであろう。このような単離錯陰イオンの形成は雲母への結晶化を困難にすると考えられる。この状態は B 領域に対応するが、2・1 で述べたように本実験の融解保持時間は 1 時間であるので 1410°C 以上のものは既に C 領域にも入っていると思われる。すなわち 1410°C 以上では単離錯陰イオンはさらに分解して単独のイオンとなり、これの密充填に近い融液となれば、この状態はすき間の多い板状構造のものよりは密度は大きく、また単離錯陰イオンの状態よりは雲母への結晶化は容易となると推察される。この状態は C 領域に対応するものと考えられることができるであろう。

合成フッ素金雲母結晶の蛍光 X 線分析は当研究室の諏訪佳子助手によって行なわれた。記して感謝の意を表する。

p -キシレンの液相酸化におけるナフテン酸金属塩 2 種混合触媒系の 活性と異常濃度効果および相乗効果^{*1,2}

(昭和 41 年 7 月 15 日 受理)

加々美 兼 吉^{*3}

p -キシレンの酸化における 2 種のナフテン酸金属の混合触媒 (Co+Mn, Co+Ni, Co+Cu, Co+Cr, Mn+Ni, Mn+Cu, Cr+Cu, Ni+Cu) の濃度と活性および異常濃度効果 (ある限界濃度以上の触媒を用いるときに現われる 酸化活性に対する負の効果) について研究した。

異常濃度効果はすべての 2 種混合触媒の場合に現われ、しかも各々単独に使用する場合よりも濃度の低いところから現われ酸化速度を減少せしめたが、誘導期の長さには影響を与えなかった。Mn+Ni 混合触媒では濃度の低いところに最高活性点があり、相乗効果が認められた。なお Mn+Ni 混合系について Mn/Ni の使用比と活性の関係を調べたが、Mn/Ni (原子比) が 1 のときに最高活性点があった。

1 緒 言

液相酸化における金属塩触媒の濃度の影響については従来あまり研究されていない。例えば George ら¹⁾は酸化速度は触媒のある濃度範囲内では触媒濃度に関係しないと説明している。Brook ら²⁾は銅塩および鉄塩を用いる潤滑油の液相酸化において、酸化速度は銅塩の濃度を増大すると極大値に到着し、つぎに減少する。これは銅塩が濃度の高いときに不活性なミセル構造を形成するからであると説明した。その他太田ら³⁾は銅塩について濃度を高くすると酸化の起こらなくなる濃度限界のあることを報告した。著者⁴⁾は第 1 報において、金属塩触媒の濃度の高いところにおける

活性の減少、さらに濃度の高いときは酸化が起こらなくなることを銅塩以外の金属塩触媒について認め、この現象を金属塩触媒の異常濃度効果と呼んで報告してきた。その後太田ら⁵⁾および山口ら⁶⁾は他の液相酸化において触媒濃度を高くすると酸化速度が小さくなることを認めた。Kamiya ら⁷⁾はテトラリンの液相酸化の動力学的研究について数多くの成果をあげている。またごく最近臭化コバルトによるエチルベンゼン酢酸溶液の自動酸化速度は、コバルト塩について 2~1 次であり、濃度が高くなるほど次数が減少したと報告している。著者は第 1 報に続いて今回はナフテン酸金属塩の 2 種混合触媒 (原子比にて 1:1) について濃度の影響および異常濃度効果を調べ若干の知見を得たので報告する。

2 実 験

反応器、 p -キシレン、酸素、実験操作、生成物の分析などは第 1 報に準ずる。反応条件は反応温度 136~137°C、酸素の流通速度 12 l/ p -キシレン mol/hr、反応時間 4 時間である。

2・1 触 媒

触媒の製法は第 1 報に準ずる。本報に用いた金属塩触媒中の金

*1 本報を「金属塩触媒による炭化水素の液相酸化 (第 2 報)」とする。

*2 第 1 報は有機合成化学, 20, 284(1962); 東工試, 57, 573 (1962)。

*3 Kanekichi KAGAMI 工業技術院東京工業試験所: 東京都渋谷区本町。

1) P. George, A. Robertson, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 217 (1946)。

2) J. H. T. Brook, J. B. Matthews, *Discus. Faraday Soc.*, 10, 298 (1951)。

3) 太田, 東工試, 51, 215 (1956)。

4) 加々美, 有機合成化学, 20, 284 (1962); 東工試, 57, 573 (1962)。

5) 太田, 山口ら, 工化, 66, 44 (1963)。

6) 山口, 砂岡, 太田, 日化 16 年会。

7) Y. Kamiya, *Can. J. Chem.*, 41, 2020, 2034 (1963); 42, 1027, 2424 (1964); 工化, 69, 897 (1966)。