論文特集「溶融塩の化学」

(日本化学会誌, 1982, (6), p. 1005~1009)

© 1982 The Chemical Society of Japan

Na₂O-B₂O₃-Al₂O₃ 系溶融体における Na₂O の活量¹⁾²⁾

(1981 年 10 月 26 日 受理)

浅井 公一・横川 敏雄*・前川 尚

酸化物溶融体の酸塩基的性質を明らかにするため, Na₂O を含む二元酸化物中の Na₂O の活量を測定してきたが, 今回 Na₂O-B₂O₃ 中の Na₂O の活量に対する Al₂O₃ の効果を調べた。実験方法は濃淡電池の起電力を利用するもので Na₂O·2 B₂O₃ を参照標準とし, B₂O₃/Na₂O モル比 2, 3, 4, 9, 15 に Al₂O₃ を Al₂O₃/Na₂O 比にして 0~1 まで添加した系について 1150 K 付近で行なった。その測定値から Na₂O の部分モル量 (ΔG , ΔH , ΔS) を求めた。その結果 B₂O₃/Na₂O 比 9, 15 を除いて Al₂O₃ は B₂O₃ と同程度に強い酸として作用するが, この比が 9, 15 では Al₂O₃ は B₂O₃ より強い酸として作用していることが示された。このことは水溶液中での作用と異なるが, 電解質のみの系での Al³⁺ の挙動を示すものと考えられ, ¹¹B の NMR や電気伝導度測定とも符号する結果となっている。

1 緒 言

金属製錬用スラグにおいて, CaO/SiO₂ 比で示される塩基度がスラグの化学作用を決める重要な因子になっていることは周知のとおりである。また塩基度がガラスの物性や含有される重金属の酸化数を支配する重要な因子であることも知られている。しかし塩基度の指標の選び方や定量的測定法についてはまだ不十分な状態にある。著者らは Na₂O を含む二元系酸化物溶融体について, Na₂O に関する濃淡電池を組み立て, その起電力から Na₂O の活量を測定した²⁾。図 1 はその結果で Na₂O のモル分率の関数として,

$$2EF = -RT \ln a_{\text{Na}_2\text{O}}/a_{\text{Na}_2\text{O}}^0 \quad (1)$$

で活量の相対値に関係づけられる起電力値を目盛ってある。ここで, $a_{\text{Na}_2\text{O}}^0$ は Na₂O·2 SiO₂ 中の Na₂O の活量である。右側の縦軸は

$$-pO \equiv \log a_{\text{Na}_2\text{O}}/a_{\text{Na}_2\text{O}}^0 \quad (2)$$

により定義した塩基度である。図 1 から, (1) 各種酸性酸化物のうちで P₂O₅ がもっともいちじるしく Na₂O の活量を下げる強い酸であり, MoO₃, B₂O₃ がそれにつぐ。SiO₂ と GeO₂ は同程度である。同じ組成で P₂O₅ と SiO₂ は $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ にして 10¹⁰ の差がある。(2) 組成範囲が十分広くはないが滴定カーブに似た曲線を暗示している。これらのことから Na₂O の活量がこれらの系の塩基度を示す指標の一つになり得ることを示した。

この論文は上記二元系を三元系に拡張するもので Na₂O-B₂O₃ に対する Al₂O₃ の効果を調べた結果について報告する。希薄水

Fig. 1 Emf of the concentration cell and pO as functions of mole fraction of Na₂O in binary oxide melts at 1300 K

溶液中で溶質が水和している場合と異なり, 電解質だけの系において酸塩基の考えをどのように三元系に拡張できるかに注目したものである。

2 実 験

測定法の詳細はすでに述べてあるので大略を述べる³⁾。濃淡電池の原理は

で示される。電極での電位は

$$1/2 \text{O}_2 + 2e = \text{O}^{2-} \quad (3)$$

北海道大学理学部化学科, 060 札幌市北区北10条西8丁目

1) この報文を“溶融酸化物の起電力測定 (第6報)”とする。

2) 前報(第5報), T. Yokokawa, S. Kohsaka, *J. Chem. Eng. Data*, 24, 167(1979)。

3) S. Kohsaka, S. Sato, T. Yokokawa, *J. Chem. Thermodyn.*, 10, 117(1978)。

の反応で決定される。また液間電位は μ を化学ポテンシャルとして

$$E_{lp} = \frac{1}{F} \int \sum \frac{t_{ion}}{z_{ion}} d\mu_{ion} \cong \frac{1}{F} \int d\mu_{Na^+} \quad (4)$$

により与えられる。 Na^+ が B^{3+} , Al^{3+} , O^{2-} よりいちじるしく大きい輸率を示すと仮定している。(3)と(4)から左極に参照して測定する右極の電位は(1)式により与えられ、 $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ を標準とした右側の融体中の Na_2O の活量が決定される。標準および試料融体はおのおのの白金のつば中で保持し、両者は融体でぬれた再結晶アルミナ製の橋によって連絡されている。電位は白金のつば中央に吊り下げた白金を電極として測定した。電池の寿命を長くするため電極部の融体と液橋部の融体は小孔のあいた白金壁で界されている。

混合融体は H_3BO_3 , Na_2CO_3 , Al_2O_3 (いずれも和光純薬製特級)の試薬を組成比に秤量して混合、熔融し約 1300 K で一昼夜放置し、 H_2O , CO_2 の気体を追い出したのち急冷してガラス試料を得た⁴⁾。電池の形に整えて約 16 時間炉中で放置すると安定した起電力が得られるようになる。以後 10 時間程度温度変化をも含めて測定する。結果から $\Delta G(Na_2O)$, $\Delta S(Na_2O) (\equiv -\{\partial \Delta G(Na_2O)\}/\partial T)$, さらに $\Delta H(Na_2O)$ を決定した。ここに $\Delta G(Na_2O)$ などは $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ 中の Na_2O を標準とした Gibbs の自由エネルギーなどである。

3 結果と考察

測定は組成比 $X_{B_2O_3}/X_{Na_2O}$ が 2, 3, 4, 9, 15 の二元系に Al_2O_3 を加える方法で行なったが組成範囲を図 2 に示す。 $X_{Al_2O_3}/X_{Na_2O} \leq 1$ の範囲にかぎったが、 $X_{Al_2O_3}$ の高い組成は融体の調製上困難であったため測定しなかった。測定結果を表 1 にまとめた。また $\Delta G(Na_2O)$ のほか、最小二乗法で計算した温度の関数としての起電力値から導出した $\Delta S(Na_2O)$, $\Delta H(Na_2O)$ を表 2 に載せてある。なお B_2O_3 - Na_2O 二元系についてはすでに報告している⁵⁾。 $\Delta G(Na_2O)$ の組成変化について今回の値との一致はやや不

Fig. 2 The diagram indication compositions covered in the present measurements

- 4) 得た試料について Al の化学分析を 8-キノリノール錯体抽出法で行なったが、秤込み量との有意差はなかった。
- 5) M. Itoh, S. Sato, T. Yokokawa, *J. Chem. Thermodyn.*, 8, 339(1976).

Fig. 3 The partial molar free energy of Na_2O , referred to $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ melt as functions of logarithm of mole fraction of Na_2O at 1173 K

See Fig. 2 for the symbols.

Fig. 4 The partial molar enthalpy of Na_2O , referred to $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ as function of $X_{Na_2O}/(X_{Na_2O} + X_{B_2O_3})$ and $X_{Al_2O_3}/X_{Na_2O}$

満足であるものの、その温度変化から計算した $\Delta H(Na_2O)$ についての組成変化は満足すべき一致を示している。電池の構造および $\Delta S(Na_2O)$ の絶対値ならびにその組成変化のいちじるしいこの種の系では、この程度の不一致は止むを得ないと判断した。

図 3 には 1173 K における $\Delta G(Na_2O)$ を X_{Na_2O} の対数値に対して目盛ってある。一点鎖線には Na_2O - B_2O_3 二元系で得られた曲線である。この図からつぎのことが示される。

(1) X_{Na_2O} の高い (したがって $X_{B_2O_3}/X_{Na_2O}$ の小さい) ところでの▽印が示すように、 Al_2O_3 の添加は a_{Na_2O} に対して初めは B_2O_3 ほどの効果を示さないが、やがて B_2O_3 と同程度になり一点鎖線に一致する。

(2) $X_{B_2O_3}/X_{Na_2O}$ が 3~4 の範囲では三元系の値は二元系の値に重なり、 Al_2O_3 が B_2O_3 と同程度の影響を Na_2O に与えることがわかる。

(3) $X_{B_2O_3}/X_{Na_2O}$ が 9~15 であるとき Al_2O_3 の添加はいちじるしく a_{Na_2O} を下げる。後に述べる $\Delta S(Na_2O)$ も大きな組成変化をするので $\Delta G(Na_2O)$ のこの傾向は高温では逆転する可能性がある。

$\Delta H(Na_2O)$ の結果を図 4 に示す。 $X_{Na_2O}/(X_{Na_2O} + X_{B_2O_3})$ および $X_{Al_2O_3}/X_{Na_2O}$ の比の関数として目盛ってある。この図から

Table 1 Emf values in equation (1) for $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ system, referred to $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ melt

Temp./K	emf/mV	Temp./K	emf/mV	Temp./K	emf/mV	Temp./K	emf/mV
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$							
$x=0.4$		1147	8.6	1114	69.1	1131	120.7
1172	6.0			1138	61.8		
1201	3.0	$x=0.6$		1146	59.8	$x=1.0$	
1219	1.4	1127	65.8			1175	129.5
1166	6.5	1142	60.4	$x=0.8$		1148	137.0
1141	9.4	1166	54.9	1220	97.7	1120	143.4
1114	12.0	1191	53.8	1195	103.1	1130	141.1
1130	11.0	1214	51.8	1179	107.6		
1184	3.9	1201	52.7	1150	115.2		
1155	7.2	1174	56.1	1140	118.5		
$\text{Na}_2\text{O} + 3\text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$							
$x=0$		$x=0.4$		$x=0.6$		1214	267.7
1131	130.4	1218	176.5	1184	221.7	1206	269.8
1113	131.3	1178	186.7	1209	213.1	1176	278.9
1169	126.5	1150	192.2	1120	246.0	1149	289.0
1214	127.9	1127	197.9	1136	239.0		
1203	128.5	1142	194.2	1153	233.1	$x=0.9$	
1197	128.1	1159	189.4	1172	227.6	1158	295.0
1188	129.4	1167	188.2	1190	221.9	1132	304.9
				1217	214.0	1111	310.7
$x=0.2$		$x=0.5$		1200	219.7	1138	302.3
1213	157.2	1160	222.7	1177	227.4	1170	291.0
1187	159.2	1134	224.0			1199	284.0
1169	162.9	1159	219.5	$x=0.8$		1231	275.6
1144	168.4	1177	217.7	1200	273.6		
1130	171.7	1205	215.9	1168	282.7	$x=1.0$	
1136	170.9	1227	202.3	1140	293.0	1215	305.5
1154	167.4	1195	209.5	1130	297.4	1192	308.5
1163	163.1			1159	288.2	1169	306.7
				1186	277.5	1140	312.2
						1127	313.1
$\text{Na}_2\text{O} + 4\text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$							
$x=0$		1141	325.0	1118	369.4	1182	366.1
1184	304.9	1191	307.8	1141	357.2		
1215	296.3	1180	311.6	1207	332.2	$x=0.9$	
1094	336.2	1209	303.1	1195	339.5	1155	418.2
1111	327.2	1162	311.3	1186	343.9	1133	419.9
1173	309.0			1179	346.7	1156	414.5
1201	300.8	$x=0.375$		1134	367.1	1174	413.1
1125	324.2	1121	373.8	1160	356.4	1212	406.9
1166	311.5	1111	377.2	1169	351.9	1193	411.9
1141	317.9	1141	366.3	1127	368.1	1183	414.3
1155	312.9	1214	334.1				
		1201	341.4	$x=0.7$		$x=1.0$	
$x=0.25$		1189	343.9	1130	386.6	1104	416.8
1219	298.5	1173	350.3	1114	394.8	1126	414.0
1210	302.7			1126	383.6	1188	407.5
1135	329.1	$x=0.5$		1214	360.8	1199	406.2
1118	334.2	1197	332.1	1199	364.1		
$\text{Na}_2\text{O} + 9\text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$							
$x=0$		$x=0.4$		1133	607.4	1204	599.6
1228	491.2	1217	531.8	1189	584.9		
1201	501.7	1172	551.9	1200	579.0	$x=1.0$	
1176	514.7	1127	571.9	1177	587.8	1163	672.8
1148	523.8	1110	583.4	1169	591.1	1208	643.3
		1120	579.8			1226	627.6
$x=0.2$				$x=0.8$		1190	653.0
1133	527.2	$x=0.6$		1218	596.1	1181	658.3
1126	532.4	1242	565.3	1198	604.5	1174	662.5
1114	541.5	1209	575.0	1141	632.5	1125	693.0

Temp./K	emf/mV	Temp./K	emf/mV	Temp./K	emf/mV	Temp./K	emf/mV
1167	505.5	1161	593.0	1115	645.5	1134	684.7
		1111	613.6	1127	640.0		
		1121	610.1	1185	609.7		
$\text{Na}_2\text{O} + 15\text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$							
$x=0$		1170	639.9	1224	633.9	1169	699.0
1172	608.0	1137	654.2	1197	649.4	1140	715.1
1196	599.5	1119	660.5	1169	663.0	1113	729.4
1216	591.7	1147	646.7			1129	723.3
1189	602.3	1182	629.2	$x=0.6$		1157	708.5
		1211	613.9	1156	665.0	1186	691.9
$x=0.2$				1130	675.2	1212	674.1
1197	606.7	$x=0.4$		1112	683.0		
1171	613.7	1188	653.3	1137	672.1	$x=1.0$	
1143	622.1	1160	669.9	1164	659.7	1127	780.4
1114	633.8	1133	677.5	1191	645.1	1134	776.5
1104	636.7	1123	684.4	1221	631.2	1143	769.4
		1150	671.3			1171	751.0
$x=0.3$		1178	655.9	$x=0.8$		1197	733.5
1238	600.5	1205	642.6	1197	678.3		

Table 2 Relative partial molar quantities of Na_2O in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ system at 1173 K, referred to $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ melt

x	$\frac{\Delta G(\text{Na}_2\text{O})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H(\text{Na}_2\text{O})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta S(\text{Na}_2\text{O})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$			
0.4	-1.1 ± 0.2^a	-25 ± 3	-21 ± 2
0.6	-10.9 ± 0.9	-48 ± 10	-32 ± 8
0.8	-21.1 ± 0.3	-81 ± 4	-51 ± 4
1.0	-25.1 ± 0.5	-82 ± 11	-49 ± 9
$\text{Na}_2\text{O} + 3\text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$			
0	-24.9 ± 0.7	-32 ± 8	-6 ± 7
0.2	-31.5 ± 0.6	-74 ± 8	-36 ± 7
0.4	-36.1 ± 0.3	-88 ± 5	-44 ± 4
0.5	-41.9 ± 1.5	-91 ± 21	-42 ± 18
0.6	-43.6 ± 1.2	-116 ± 13	-62 ± 11
0.8	-54.4 ± 0.5	-133 ± 7	-67 ± 6
0.9	-56.3 ± 0.6	-123 ± 6	-57 ± 5
1.0	-59.6 ± 1.1	-79 ± 17	-16 ± 14
$\text{Na}_2\text{O} + 4\text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$			
0	-59.6 ± 0.4	-131 ± 11	-61 ± 3
0.25	-60.8 ± 0.5	-140 ± 4	-67 ± 4
0.375	-67.8 ± 0.4	-163 ± 7	-81 ± 6
0.5	-67.8 ± 0.4	-165 ± 4	-83 ± 4
0.7	-71.6 ± 1.7	-145 ± 21	-62 ± 17
0.9	-79.9 ± 0.8	-113 ± 14	-29 ± 12
1.0	-78.9 ± 0.2	-104 ± 3	-21 ± 2
$\text{Na}_2\text{O} + 9\text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$			
0	-99.2 ± 1.5	-185 ± 26	-81 ± 21
0.2	-96.7 ± 1.0	-249 ± 20	-130 ± 18
0.4	-106.6 ± 1.4	-216 ± 16	-93 ± 14
0.6	-110.0 ± 0.6	-197 ± 5	-74 ± 6
0.8	-119.0 ± 0.7	-231 ± 7	-96 ± 6
1.0	-128.0 ± 1.2	-272 ± 14	-122 ± 12
$\text{Na}_2\text{O} + 15\text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$			
0	-117.3 ± 0.2	-194 ± 6	-72 ± 5
0.2	-118.4 ± 0.8	-193 ± 11	-64 ± 9
0.3	-122.4 ± 1.1	-239 ± 12	-100 ± 11
0.4	-127.4 ± 0.8	-239 ± 10	-95 ± 8
0.6	-126.4 ± 0.7	-235 ± 8	-93 ± 7

0.8 -134.5 ± 1.1 -266 ± 12 -112 ± 11
 1.0 -144.6 ± 0.4 -297 ± 7 -130 ± 6

a) Figures after $\pm$ denote the widths of the 95 per cent confidence limit.

Fig. 5 Contour lines of partial molar entropy ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) of Na_2O referred to $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ drawn on the composition diagram

つぎのことがわかる。

(1) $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}/X_{\text{Na}_2\text{O}}=0$ の二元系で $X_{\text{Na}_2\text{O}}=0.1$ 付近に $\Delta H(\text{Na}_2\text{O})$ の極小があるが、これは B_2O_3 の網目構造が Na_2O の添加により修飾されるさい、100% B_2O_3 付近と Na_2O が 10% 程度以上溶けた融体では状況が異なること、および四配位の B の生成のためと考えられている。この極小は Al_2O_3 の添加とともに $X_{\text{Na}_2\text{O}}$ の小さい方に移りやがてなくなる。

(2) $X_{\text{Na}_2\text{O}}$ の等しいところをたどるとほぼ全域で $\Delta H(\text{Na}_2\text{O})$ は Al_2O_3 で B_2O_3 を置換するほど高い値になる。

(3) 図の左奥の場所であり、負の大きい値になっている。

る。

また図5は Na_2O の部分モルエントロピーを $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ との相対値として目盛ったものである。その組成変化はほぼ ΔH (Na_2O) と対応している。なお図中点線は Na_2O のエントロピーが低くなっているところを沢づたいに結んだもので構造的にもこのような傾向があるのかも知れない。

Na_2O の部分モル量のみ、しかも ΔH , ΔS とともに複雑な組成変化を示す実験結果から構造について論ずるのは危険であろう。しかしこの系についての他の実験データと比較することによりいくつかの興味ある知見が得られる。 $\Delta H(\text{Na}_2\text{O})$ の項で述べたように、 Al_2O_3 の添加は $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ に見られる Boron anomaly を解消する作用をし、 $\Delta G(\text{Na}_2\text{O})$ では B_2O_3 の濃度の高いところで B_2O_3 よりも Na_2O の活量をより強く低下させる。すなわち Al_2O_3 の方がより強い酸であるように振舞う。Gresch と Müller-Warmuth⁶⁾ はこの系の ^{11}B -NMR の研究から BO_4^- の形成が添加した Al_2O_3 による AlO_4^- の形成に負けることを見いだしていて、今回の $\Delta G(\text{Na}_2\text{O})$ の挙動とよく符合する。すなわち $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ に関する Yun と Bray⁷⁾ の研究では BO_4^- の割合 N_4 は X_{SiO_2} の小さいところでは $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3}$ だけの関数であったのに対し、この系では N_4 は Al_2O_3 の添加とともに小さくなる。換言すると Al_2O_3 の Al^{3+} は Na_2O の O^{2-} を奪って (中和して) AlO_4^- をつくり、残余の Na_2O が B_2O_3

に作用して BO_4^- を形成すると解釈できる。

また Owen⁸⁾ は $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスの電気伝導度測定から、 CaO を添加したときに BO_4^- や AlO_4^- を形成することにより網目構造が破壊されない領域と、さらに CaO を加えらるといには網目構造が修飾されて非橋かけ酸素が生成し、電気伝導度も増大する領域にわけられることを見いだしている。前者の蓄積域 (Accumulation region) と呼ばれる領域は図5で点 a, b, c, d で囲まれる部分であるが、 $\Delta S(\text{Na}_2\text{O})$ の点からも $-40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ をこえて負になる範囲という共通性があるのは興味あることである。de Waal⁹⁾ によるこの系は膨張率の測定も Boron 異常が Al_2O_3 の添加で B_2O_3 の高濃度に移ることを見いだしていて今回の $\Delta H(\text{Na}_2\text{O})$ と符号する。

他方、蛍光X線分析による $\text{AlK}\alpha$ の化学シフト¹⁰⁾は Al_2O_3 が B_2O_3 より弱い酸であることを暗示しており、この系に関する完全な理解にはなお研究が残されているように思われる。

結論として、水溶液では両性の水酸化物になる Al_2O_3 が溶媒のない融体中では、むしろ強い酸として働くような結果が得られた。 Al_2O_3 には B_2O_3 のような異常性がなく、 Al_2O_3 の高い組成ではガラス化が困難など他の性質を考慮すると Al^{3+} はかなりイオン性が高く、共存する他の酸化物の種類と組成に応じて酸素との配位状況を広く変化させるように思われる。

8) A. E. Owen, *Phys. Chem. Glasses*, 2, 87(1961).

9) H. de Waal, *ibid.*, 10, 101(1969).

10) 前川 尚, 横川敏雄, 日化, 1982, 900.

6) R. Gresch, W. Müller-Warmuth, *J. Non-Cryst. Solids*, 21, 31(1976).

7) Y. H. Yun, P. J. Bray, *ibid.*, 27, 363(1978).

Special Articles on Molten Salt Chemistry

Thermodynamic Activity of Na_2O in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ Melts†

Kohichi ASAI, Toshio YOKOKAWA* and Takashi MAEKAWA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido
University; Kita-ku, Sapporo-shi 060 Japan

In the previous studies the acid-base characters of binary oxide melts containing Na_2O as the basic partner have been investigated (Fig. 1). The work was extended to the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ternary system. The emf method of a concentration cell of the type;

was employed. The measurement was performed in the concentration range shown in Fig. 2 at ca. 1150 K. The measurement of the emf as a function of temperature allows the evaluation of the partial molar free energy $\Delta G(\text{Na}_2\text{O})$, entropy $\Delta S(\text{Na}_2\text{O})$, and enthalpy $\Delta H(\text{Na}_2\text{O})$, referred to the corresponding quantities in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ shown in Fig. 3~5.

Al_2O_3 neutralizes Na_2O more strongly than B_2O_3 at the B_2O_3 -rich side, while Al_2O_3 behaves like B_2O_3 in the other composition ranges covered in this work. Values of $\Delta G(\text{Na}_2\text{O})$, $\Delta H(\text{Na}_2\text{O})$, and $\Delta S(\text{Na}_2\text{O})$ are consistent with the data of ^{11}B -NMR study, the electric conductivity measurement and so on. In conclusion, Al^{3+} is not less acidic than B^{3+} without solvent molecule like H_2O , which is contrary to amphoteric behavior of $\text{Al}(\text{OH})_3$ in the aqueous solution.

† EMF Measurements of Molten Oxide Mixtures. VI.