

二三の光學硝子の酸への溶解現象に就て* (第2報)

土 橋 正 二

(I) 緒 言

第1報**に於て筆者は酸の光學硝子に對する侵蝕の極く初期の現象に關して光學的方法に依り研究を行ひ、其の實驗結果に對する反應速度論的考察よりして光學硝子が酸に依り侵蝕される際に極く初期の場合には光學硝子(第1報に於ては特に F-2 硝子を使用したのであるが)中の PbO , K_2O 等が硝酸鹽となつて硝子中より溶出し後に SiO_2 の薄膜が残り PbO , K_2O 等の取れた小さい穴には H_2O が入る如くにして反應が進んで行くのであると推定した。

而して反應量の時間的變化については Fick の diffusion law があてはまる事を述べ更に反應速度恒數と溫度との關係からしても此の反應の速度を支配するのは何物かの diffusion であると考へられる事を示し、此の反應の見掛けの活性化熱を算出したのである。

本研究に於ては第1報にて使用したる硝子と同一又は別種の硝子を用ひ 酸の種類を變へる事に依り diffuse するのは何物であるかについて知見を得んとして試みたのである。

(II) 實 驗 材 料

實驗裝置及び實驗方法に關しては第1報に於て述べたる故に省略す。

侵蝕藥品は硝酸 1-N, 硫酸 1-N, 磷酸 1-N 溶液を使用し溫度を種々に變化せしめた。

使用せる硝子の F-2 以外の硝子の成分は大體第1表に示すが如きものである。

Table 1.
Composition of glass.

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	ZnO	BaO	B_2O_3	Al_2O_3	PbO	As_2O_3	Fe_2O_3
SF-2	40.99	0.61	6.93	0.14				0.04	51.13	0.22	0.02
BaK-4	51.07	4.71	3.59		11.59	20.76	5.45	0.214	2.55	0.42	0.006

(III) 實 驗 結 果

第1報に於て述べたると同様の方法にて干涉色の時間的變化を記すれば F-2, SF-2, BaK-4

* 第1報の表題も第2報と同様に變更する。

** 物理化学の進歩, 17, 105 (昭和18年)。

硝子に就て夫々第2, 3, 4表の如くなり反應量と時間との關係として圖示すれば ($i-t$ 曲線) 夫々 Fig. 1; 2, 3, 4; 5, 6, 7; となる。

更に此の結果を F^2 と t との關係として圖示すれば Fig. 8; 9, 10, 11; 12, 13, 14; となり夫々傾斜の異なる直線となる。但し BaK-4 硝子の硫酸、磷酸に對する場合には黄褐色附近の所迄しか一直線上には乗らない。

Table 2.
F-2 glass. H_3PO_4 -1N.

Interference colour	Time (min.)					Temperature
	90°C	85°C	80°C	75°C	70°C	
Light yellow	6.8	8.7	11.0	18.0	29.0	
Brownish yellow	11.3	15.0	20.9	35.0	57.0	
Yellowish brown	14.0	18.0	27.0	44.5	72.8	
Purple	30.0	42.0	66.0	100.0	170.0	
Dark purple	34.5	47.0	69.5	116.5	197.5	
k	15.07	10.79	7.262	3.882	2.481	

Table 3.
SF-2 glass.
 HNO_3 -1N.

Interference colour	Time (min.)					Temperature
	80°C	75°C	70°C	65°C	60°C	
Light yellow	2.0	3.0	3.8	5.3	7.3	
Brownish yellow	3.5	5.4	7.2	11.0	15.7	
Yellowish brown	4.3	6.5	9.3	14.5	20.2	
Purple	9.5	13.5	20.8	32.2	48.0	
Dark Purple	10.7	16.2	24.3	38.0		
k	47.2	31.1	20.82	13.02	8.89	

H_2SO_4 -1N.

Interference colour	Time (min.)					Temperature
	80°C	75°C	70°C	65°C	60°C	
Light yellow	1.8	3.0	4.0	5.9	8.0	
Brownish yellow	3.5	6.8	9.4	14.0	19.0	
Yellowish brown	5.0	8.8	11.5	17.5	26.5	
Purple	12.5	20.5	28.5	41.2	63.5	
Dark purple	14.7	24.2	33.0	49.2	75.0	
k	31.0	20.1	14.5	9.7	6.2	

H_3PO_4 -1N.

Interference colour	Time (min.)					Temperature
	80°C	75°C	70°C	65°C	60°C	
Light yellow	2.8	4.5	7.0	9.0	12.0	
Brownish yellow	8.8	11.4	16.5	23.0	32.0	
Yellowish brown	11.3	15.5	25.2	33.0	48.0	
Purple	29.2	39.3	63.0	87.0	125.0	
Dark purple	34.5	46.5	73.3	102.4	148.0	
k	13.26	10.0	6.29	4.46	3.10	

Table 4.

BaK-4 glass.

 HNO_3 -1N.

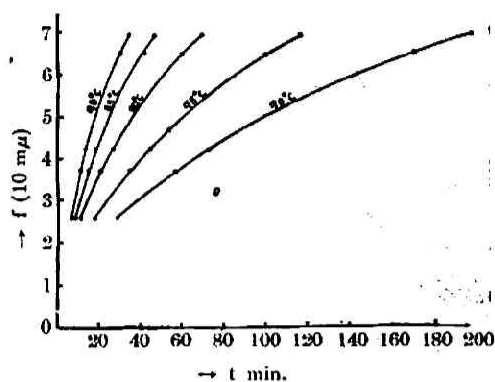
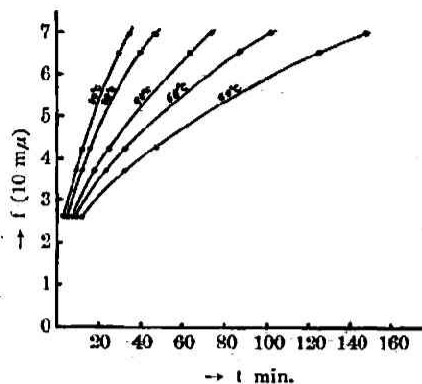
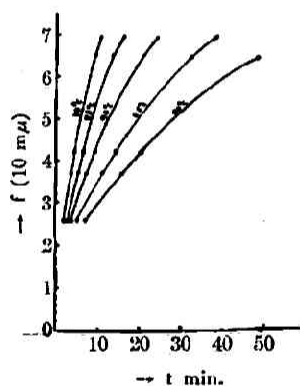
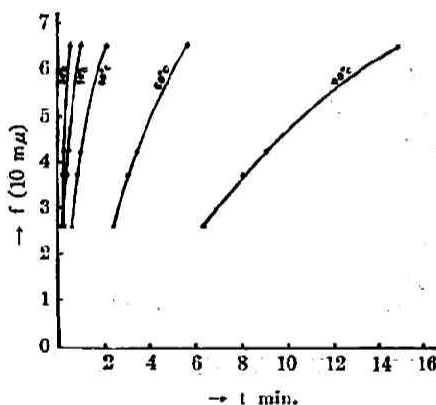
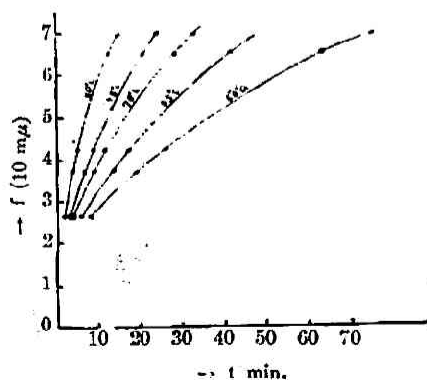
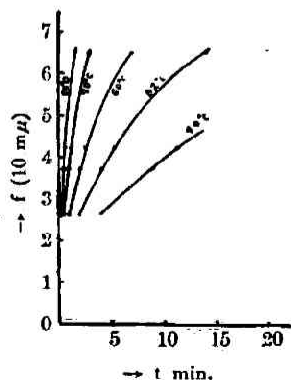
Interference colour	Time (min.)					Temperature
	80°C	70°C	60°C	50°C	40°C	
Light yellow	0.13	0.19	0.6	2.4	6.29	
Brownish yellow	0.2	0.3	0.88	3.04	8.00	
Yellowish brown	0.25	0.46	1.0	3.46	9.1	
Purple	0.5	0.96	2.1	5.63	15.0	
k	1000	454.5	217.9	106.5	42.2	

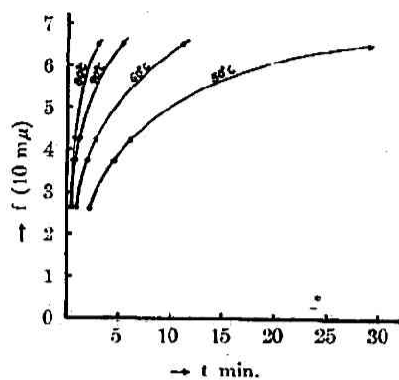
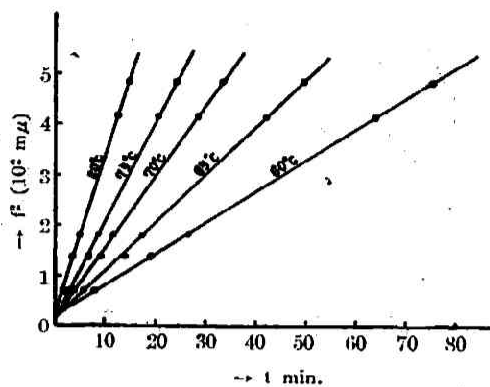
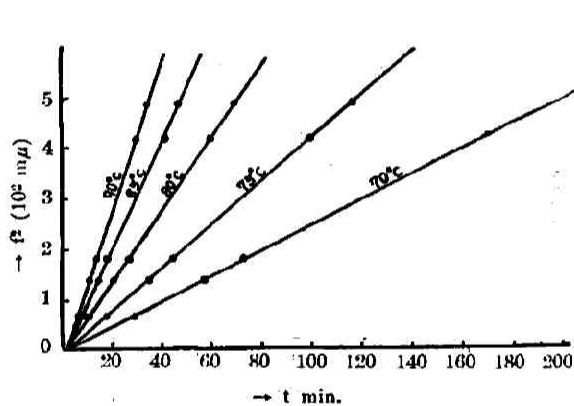
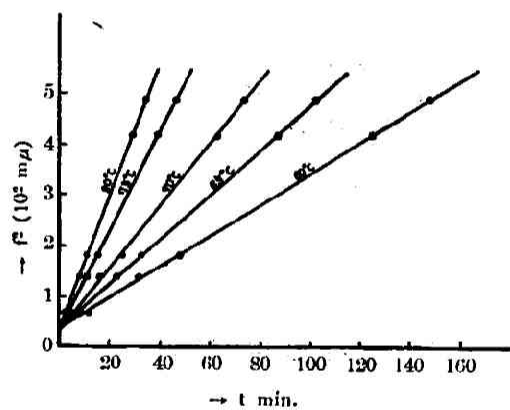
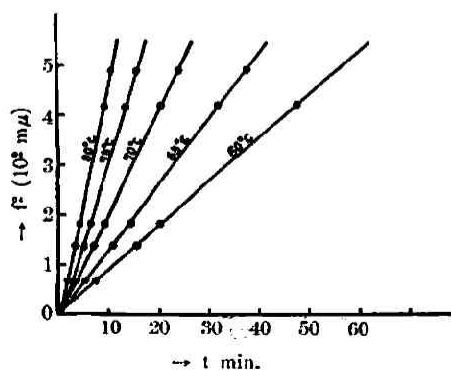
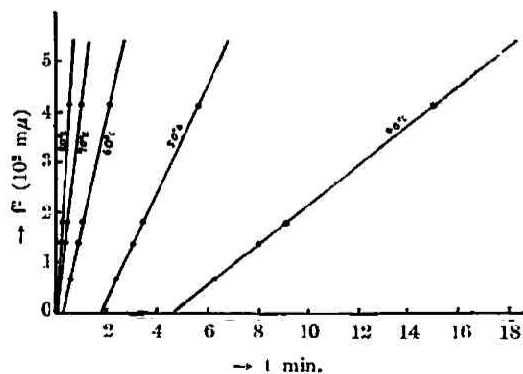
 H_2SO_4 -1N.

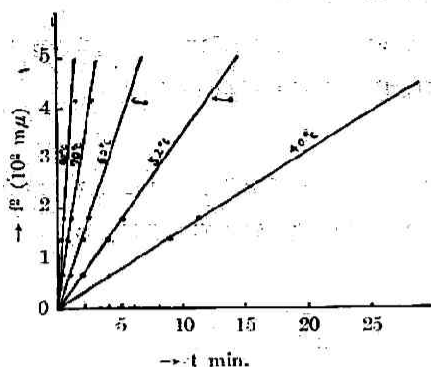
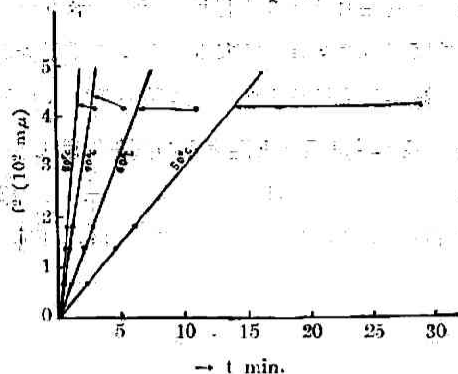
Interference colour	Time (min.)					Temperature
	80°C	70°C	60°C	52°C	40°C	
Light yellow	0.2	0.3	1.0	2.0	4.0	
Brownish yellow	0.3	0.8	2.0	4.0	9.0	
Yellowish brown	0.5	1.1	2.51	5.25	11.25	
Purple	1.5	2.8	6.85	14.0		
k	400	178.2	77.1	35.2	16.0	

 H_3PO_4 -1N.

Interference colour	Time (min.)					Temperature
	80°C	70°C	60°C	50°C	40°C	
Light yellow	0.3	0.4	1.0	2.2	8.0	
Brownish yellow	0.5	0.85	2.0	4.5	16.0	
Yellowish brown	0.7	1.2	2.8	6.0	20.0	
Purple	3.0	5.3	11.0	29.0		
k	246.3	159.4	68.1	30.5	9.43	

Fig. 1. F-2 H_3PO_4 -1N (f - t curve).Fig. 4. SF-2 H_3PO_4 -1N (f - t curve).Fig. 2. SF-2 HNO_3 -1N (f - t curve).Fig. 5. BaK-4 HNO_3 -1N (f - t curve).Fig. 3. SF-2 H_2SO_4 -1N (f - t curve).Fig. 6. BaK-4 H_2SO_4 -1N (f - t curve).

Fig. 7. BaK-4 H_3PO_4 -1N (f - t curve).Fig. 10. SF-2 H_2SO_4 -1N (f^2 - t curve).Fig. 8. F-2 H_3PO_4 -1N (f^2 - t curve).Fig. 11. SF-2 H_3PO_4 -1N (f^2 - t curve).Fig. 9. SF-2 HNO_3 -1N (f - t curve).Fig. 12. BaK-4 HNO_3 -1N (f - t curve).

Fig. 13. BaK-4-1N H_2SO_4 (f^2 - t curve).Fig. 14. BaK-4 H_3PO_4 -1N (f^2 - t curve).

(IV) 考 察

(1) 反應量の時間的變化に就て

反應量と時間との關係に就ては Fig. 1~7 迄の曲線は大體拋物線になる如く思はれるが更に f^2 と t との關係として圖示した Fig. 8~14 に見られる如く f^2 と t とは BaK-4 硝子の特殊の場合を除き直線關係を示してゐる。

即ち何れの場合にても第1報に於て述べたる如き

$$f^2 = kt + k'$$

なる關係式が成立し Fick の diffusion law に従ふ事を示してゐる。而して各 F-2, SF-2, BaK-4 硝子に對する k の値は夫々 Fig. 8~14 迄の直線の傾斜より知り得るのであり此の値を夫々 Table 2, 3, 4 の最下段に記した。

(2) BaK-4 硝子の硫酸、磷酸溶液に於ける特殊性に就て

F-2, SF-2 硝子に於ては干涉色が暗紫色を呈するに到る迄 diffusion law があてはまる、即ち f^2 - t の關係は一直線になるのであるが BaK-4 硝子に於ては硫酸、磷酸を使用したる際には相當反應が進めばもはや f^2 と t とは直線關係にならないと云ふ事が Fig. 13, 14 より分る。

斯くの如き現象を生ずるのは BaK-4 硝子中の酸化バリウムと硫酸及び磷酸の反應のために生じた硫酸バリウム及び磷酸バリウムの溶解度が甚だ小*なるために硝子表面に厚い膜となつて附着し、此の被膜が更に反應の進行するのを非常に防げる故に反應の遅れを來し、その結

* 磷酸バリウムの硝酸に對する溶解度に比較して硫酸バリウムの硫酸に對する溶解度及び磷酸バリウムの磷酸に對する溶解度が甚だ微小なる事は A. Seidel; Solubilities of inorganic and metal organic compounds, Vol. I, 3rd Ed. (1940), 170 P, 180 P, 184 P を参照する事に依つて知り得る。

果として直線上の点より右側にずれて来るのであると考へられる。

實際反應が段々進んで来るに従つて硝子表面は白い被膜で蔽はれる事が肉眼で認められ更に此の被膜が硫酸バリウム、磷酸バリウムである事は電子廻折法に依り確認した。

(3) 反應速度恒数と温度との關係に就て

第1報に於けると同じく $\log k$ と $\frac{1}{T}$ との關係として實驗結果を圖示すれば夫々の硝子に就て Fig. 15, 16, 17 の如くなる。但し Fig. 15 に於ける硝酸の値は第1報記載のものである。

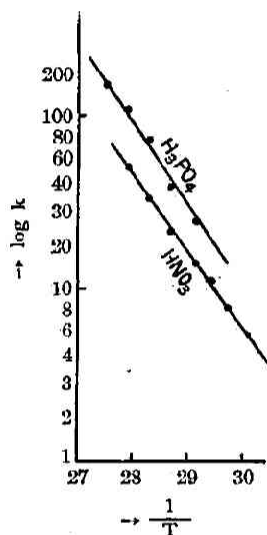


Fig. 15. F-2.*

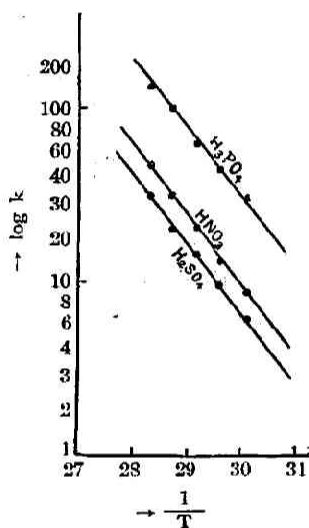


Fig. 16. SF-2.*

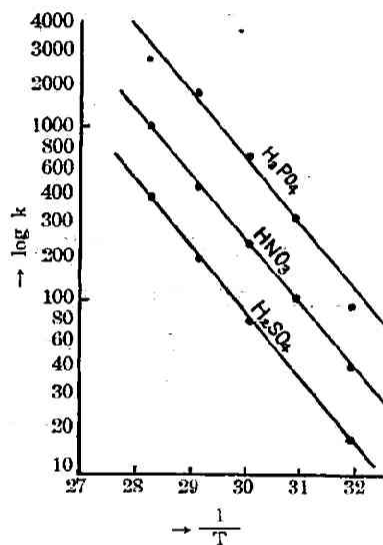


Fig. 17. BaK-4.*

Table 5.
Apparent Heat of Activation.

Glass	Acid	Heat of activation
F-2	H ₃ PO ₄	21.53 Kcal
	HNO ₃	19.35 "
SF-2	H ₃ PO ₄	17.97 "
	H ₂ SO ₄	18.36 "
	HNO ₃	18.36 "
BaK-4	H ₃ PO ₄	17.32 "
	H ₂ SO ₄	16.78 "
	HNO ₃	17.18 "

* H₃PO₄ の $\log k$ の値は Fig. 15, 16, 17 共に10倍になつてゐる。従つて實際は此の 1/10 と見なして頂きたい (Table 2, 3, 4 参照)。

3之等の圖より分る如く硝酸、硫酸、磷酸を使用せるものは殆んど皆平行にずれた直線となるのは注目に値する事であり其の各々の場合の見掛けの活性化熱は夫々 Table 5 に示せる如く BaK-4 硝子に於ては約 17 Kcal, SF-2 硝子に於ては約 18 Kcal, F-2 硝子に於ては約 20 Kcal となる。

(4) 硝酸イオンの硝子中への擴散に就て

E. Berger¹⁾ は光學硝子が酸に依り侵蝕される場合の反應速度を支配するのは硝子中に於ける硝酸イオンの擴散であると述べてゐる。然し乍ら此の考へ方には次の如き缺點を指摘し得る。

即ち第一に NO_3^- イオンの大きさから考へて硝子中の穴を通つて NO_3^- イオンが中へ入つて行く事は甚だ困難に思はれる。但し BaO 、及び PbO 等の抜け出た穴の中へ HNO_3 が H_2O と共に入つて行くと云ふ様な意味に於ける NO_3^- イオンの擴散と云ふ如き現象なれば想像し得られる。斯の如き考へ方については後報に於て述べる積りである。

次に NO_3^- イオンが擴散するものだと考へれば本實驗の如く陰イオンを變化した場合には Berger の考へ方を採用すれば夫々 NO_3^- , SO_4^{--} , PO_4^{---} イオンの擴散が反應速度を支配するものと考へられる故に當然 $\log k$ と $\frac{1}{T}$ との關係を表はす直線の傾斜はずれて來なければならぬわけである。

然るに本實驗の如く HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 の各々に對して $\log k$ と $\frac{1}{T}$ との關係を表はす直線が大體平行關係にあると云ふ事は擴散するものは NO_3^- , SO_4^{--} , PO_4^{---} 、各イオンではないと云ふ風に考へる方が妥當である。むしろ陰イオンを如何に變化しても擴散するものは同一の物である事が考へられるのである。

此の擴散するものは何であるかに就ては現在迄の實驗に於ては結論し得ない故に今後の研究結果より更に論じたいと思ふが少くとも此の反應の律速段階は Berger の云ふが如き硝子中に於ける NO_3^- イオンの擴散ではない様に思はれる。

(V) 結 語

(1) 第1報と同様の方法にて光學硝子の研削面に對する酸の初期の侵蝕作用に就て研究した。

(2) 第1報にて使用したる硝子及び他の二種類の硝子を使用し藥品を變化せしめた時もやはり酸の硝子に對する侵蝕は拋物線的に進行する事を示した。

(3) BaK-4 硝子の硫酸、磷酸に於ける特殊性は夫々甚だ溶解度の小なる硫酸バリウム、磷酸バリウムの生成のためである事を確認した。

1) E. Bergen: *Glastechn. Ber.* 12, 189 (1934).

(4) 反応速度恒数と温度との関係に就ては第1報と同様に Arrhenius の式が成立する事を示し夫々の場合の見掛けの活性化熱を計算した。

(5) 上記の考察よりして此の反応の律速段階は硝子中に於ける硝酸イオン(或る場合には硫酸イオン, 磷酸イオン)の擴散ではない事を推論した。

終りに臨み本研究を行ふに當り 種々御便宜を計つて頂いた 不破所長に感謝すると共に種々御討論御批判を頂いた堀場先生, 川北博士に厚く感謝致します。猶電子廻折法に依り調査を願つた鴨川浩氏に感謝します。

東京芝浦電気株式会社

綜合研究所

(昭和18年9月15日受領)

訂 正

土橋正二：光學硝子の酸への溶解現象に就て (第1報) Vol. 17, 105~114

111頁: Fig. 5 の $\log k$ の値

誤	10	8	6	5	4	3	2	1	0.8	0.6	0.4	0.3	0.2
正	100	80	60	50	40	30	20	10	8	6	4	3	2

第四表 の最後の k の値

誤	正
0.544	5.44
0.798	7.98
1.120	11.20
1.402	14.02
2.169	21.69
3.306	33.06
5.000	50.00

DISSOLUTION PHENOMENON OF SOME OPTICAL GLASS IN AN ACID. II.

By SHOJI TUTIHASHI.

(Abstract)

1) The initial dissolution phenomenon in an acid of polished surfaces of three kinds of optical glass (BaK-4, F-2, and SF-2) was studied by the same method as mentioned in the preceding report.

2) With 1-N nitric acid, 1-N sulphuric acid and 1-N phosphoric acid, the dissolution of glass is found to proceed parabolically (See Fig. 1-14).

3) Some peculiarity of BaK-4 glass for sulphuric acid and phosphoric acid giving the observed values that do not fall on a straight line as in Figs. 13 and 14, is experimentally ascribed to the formation of barium sulphate and barium phosphate.

4) It is found that between the reaction velocity constant and temperature there holds the Arrhenius formula as given in Report I (See Figs. 15, 16 and 17); and the apparent heat of activation is measured.

5) It is concluded from the above consideration that the rate determining stage of this reaction is not caused by the diffusion of the nitric acid ions, and in some cases of the sulphuric acid and phosphoric acid ions.

Research Institute,

Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Kawasaki.

(Sept. 15, 1943)