

光學硝子の酸への溶解現象に就て (第1報)

土 橋 正 二

(I) 緒 言

光學硝子に對する酸の影響に就ては随分古くより學問上の興味及び實際使用の際の耐久度等の關係から澤山の研究が行はれてゐる。

此の内硝子の一部分が酸に溶解する際に溶け出すアルカリの量と作用時間との關係に就ての研究報告は相當多數^{1) 2) 3) 4) 5)}提出せられてゐるが、之等は殆んど皆光學硝子を粉末にして酸液中に浸して溶液中に溶け出るアルカリの量を滴定してゐるのである。而も此の溶出せるアルカリを全部 Na_2O として計算してゐるのであり此の點に相當疑問の餘地があると思はれる。而して粉末にして酸液中に相當時間放置した際には Tieze¹⁾ の指摘してゐる如く硝子の表面に近く存在するアルカリ金屬イオン及びアルカリ土類金屬イオンが溶け出て更に反應が進み表面に残つてゐた SiO_2 の層が剥落する場合が有り反應速度の取扱ひに關して甚だ複雑になる事が考へられるわけである。

其處で筆者は直接に硝子自身より金屬イオンが抜け出た後の SiO_2 層の厚さに依る干涉色の變化から見掛け上の反應速度を知る方法を探つたが、此の方法に於ては反應は硝子の極めて表面に近い一部分のみの金屬イオンが溶け出るのであり SiO_2 の層が剥落する憂は殆んどないのである。此の方法は既に E. Berger³⁾ に依り採用せられてゐるが相當反應が進んだ後の状態に就て考へてゐるのであり、光學硝子研磨面に對する酸の初期の侵蝕作用に就ては述べてゐないし温度の影響及び侵蝕反應の機構に就ては殆んど觸れてゐない様である。

筆者は前述の如き光學的方法に依り光學硝子研磨面に對する酸の初期の侵蝕作用及び温度の影響等に就て反應速度論的に少し調べて見た所が相當興味ある事實が分つた。

未だ結論に到達しないのであるが現在迄に判明した事柄に就て少し報告したいと思ふ。

(II) 實驗裝置及び試料

第1圖の如く容量 100 cc. のテレツクス製 ビーカー中に種々の濃度の酸を入れてガスバー

1) P. Tieze, *Sprechsaal*, 61, 809 (1928); *Glastech. Ber.*, 6, 716 (1928/29).

2) G. Keppeler, *Glastech. Ber.*, 12, 366 (1934); *Chem. Centr. Bl.*, 2062, 1935 [; 527, 1936].

3) E. Berger, *Glastech. Ber.*, 14, 351 (1936); 16, 296 (1938).

4) 森谷太郎, 工業化學雜誌, 43, 884, 886 (昭15).

5) 長枝春平, 大日本窯業協會雜誌, 49, 140 (1941).

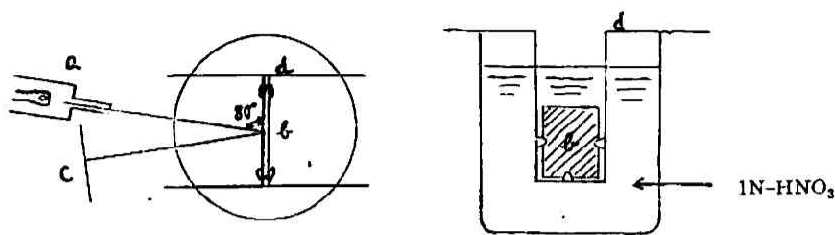


Fig. 1.

ナーに依り温度を上げた。此の際温度調節は適當に行ふならば $\pm 1^\circ\text{C}$ の誤差の範囲内で一定にする事が出来た。

此の液中に同じくテレスクス硝子にて作りたる硝子支持具 d に研磨せる光學硝子試片 b を支持せる物を浸し、此の表面に光源 a より光を當て、此の反射光をスクリーン c に受けて此のスクリーン上の光の變化を時間的に記録する方法を取つた。

使用せるテレスクスピーカー及び支持具は共に酸液中にて充分煮沸せる物を使用した。

猶硝酸溶液は市販の純硝酸を 1N に薄めたものを使用し、且つ一回毎に新しい物と取りかへた。(之は硝酸溶液の濃度の變化を恐れたためであり一回の實驗中には殆んど濃度の變化を考へなくとも良い事は後に述べる。)

試料硝子は同一の塊りより切斷したものを同一條件にて研磨したる $24 \times 20 \times 2$ mm. の F-2 (フリント硝子) 硝子試片である。

(III) 實驗操作及び結果

本實驗を行ふ際に特に反應初期に關する事柄を取扱ふ關係上硝子表面の清淨度は相當問題になるのであり此の事に關しては別に發表したのであるが、⁶⁾ 今回は研磨せる光學硝子試片をアルコールにて清浸したる後 60°C の苛性曹達 0.5-N の溶液中に一分間浸し更に蒸溜水にて充分洗滌し、直ちに恒溫にせる硝酸液中に浸すと云ふ方法を取つた。

其の後溫度に注意しながら干涉色の變化を記録して行く。此の變化は薄黃、黃、薄黃褐、黃褐、橙、赤紫、紫と變化し一定の暗紫色になつた時に反應を止める如くした。

此の操作を種々の溫度に於て繰り返へして行つた時に各溫度に於て反應の進む條件を時間と干涉色に依り記したのが第一表である。

所で Newton ring の際に表はれる干涉色と空氣層の厚さとの關係は第二表⁷⁾ の第 1, 2 行の如くである。

6) 土橋正二, 大日本窯業協會雜誌, 50, 448 (1942).

7) Müller-Pouillet, *Lehrbuch d. Physik*, 11. Optik 693.

第 一 表
F-2 1N-硝酸

干 渉 色	時 間 (分)							
	温 度	60°C	63°C	66.5°C	70°C	75°C	80°C	84.5°C
	圖形對照 番 號	1	2	3	4	5	6	7
極 薄 黄		5	3	3	2	1.5	1	1
薄 黄		12.5	10	7.5	5.0	3.8	2.4	2
薄 黄 褐		26	20	13	9.5	7	5	3.5
黄 褐		33	26	16	12	9	6	4.5
薄 橙		43						
橙		50	36	21	17	11	8	5.5
赤		70.5	52.7	34.5	25.3	18.2	12	8.2
紫		77.75	58	37.6	28	20	13	9
暗 紫		91	67.8	44	32.5	23	15	10.2

第 二 表
Newton ring に於ける干渉色と薄膜との關係

干 渉 色	Phase の變化を考 慮に入れない場合	Phase の變化を考 慮に入れたとき	屈折率の補正 を加へたとき	光線投射角の補 正を加へたとき
薄 黄	0.000114 mm.	507 Å	347.1 Å	262.3 Å
薄 煮 褐	0.000148	740	506.5	374.0
黄 褐	0.000168	840	575.5	424.5
赤	0.000245	1225	839.0	619.0
紫	0.000257	1285	880.3	651.3
暗 紫	0.000276	1380	945.5	696.3

此の際注意せねばならぬ事は Newton ring の際は第2圖に示した如く光は密→疎→密と通るわけであつて、反射光線の干渉が起るのは密→疎へ行くときの反射光線と疎→密へ行くときの界面の反射光線との干渉である故に phase が $1/2 \lambda$ 変化する事を考慮に入れねばならない。

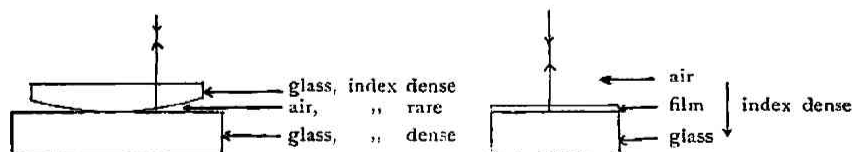


Fig. 2.

従つて本實驗に於けるが如く干渉する光は共に疎→密へ行く時の界面の反射光である場合に第二表を利用して第一表の膜の厚さを決定しようと思へば、第二表の2行目の値の $1/2$ 即ち第3行目の値を採用せねばならないわけである。

更に Newton ring の際は硝子と硝子との間にある層は空気である故に大體 1 と考へて良いが、即ち光學的厚さ nt (n は屈折率, t は膜の眞の厚さ) に於て $n=1$ であるが、本實驗に於ては n は 1 ではなく大體 1.46 (fused quartz の屈折率) と考へられる。⁸⁾ 故に此の屈折率の補正を加へたものが第 4 行目に記した値である。

更に Newton ring の際には光線は垂直に當つてゐるが本實驗の場合は第 1 圖に記した如く投射角 80° で當つてゐる。故に此の補正を加へたのが第 5 行目に記した數値である。

かくの如くにして決定した膜の厚さと時間の關係を圖示したのが第 3 圖である。圖中の番號は夫々第一表の番號と對照とす。

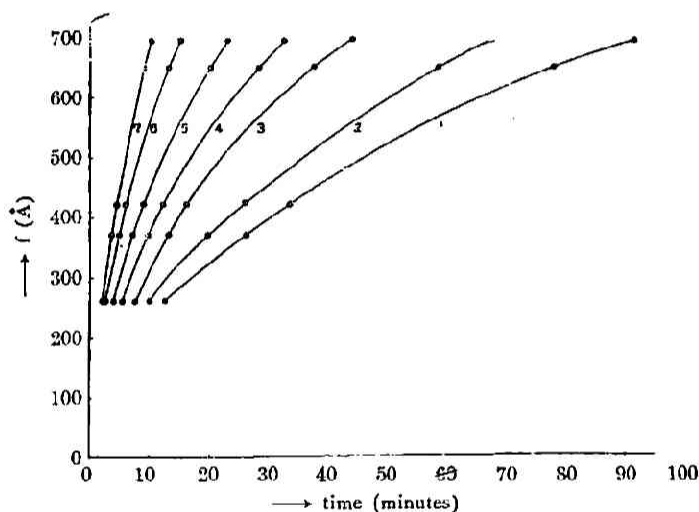


Fig. 3.

猶使用せる F-2 硝子の成分表を附加すれば第三表の如くである。⁹⁾

第 三 表
F-2 硝子 成分表

成 分	SiO ₂	PbO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	As ₂ O ₃
%	44.74	46.23	0.076	0.004	痕 跡	痕 跡	0.21	8.84	0.24

(IV) 考 察

(1) 反應の現象論的考察

8) K. B. Blodgett, *Phys. Rev.*, 55, 391 (1939).

9) 新海重行・岡本 憲, マツダ研, 16, 277 (1941).

本実験に於て光學硝子を酸に浸して時間的的变化を見てみると、硝子表面の反射光線が順次に變化して行くのは硝子表面に基底硝子と屈折率の異なる被膜が出來て行くと云ふ事を示してゐるわけであり、此の被膜は K. B. Blodgett 其他の人々の研究に依つても分る如く SiO_2 の膜である。

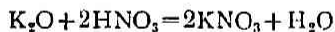
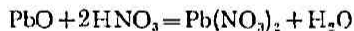
普通のソーダ石灰硝子を酸にて處理した際には硝子表面に光を當てゝゐても一向に反射光に變化が起らないのであるが、溶液中にはアルカリがどんどん溶出して行く事を考へると硝子中のアルカリ成分が溶出すると同時に SiO_2 の skeleton も崩れて取れてしまふのだと考へられる。

更に KF-2 の如き光學硝子を硝酸に浸してその経過を見てみると、或る一定の干渉色(橙色)迄行くと元の無色に返へり再び干渉色の變化を生じて橙色迄行くと亦元の無色になると云ふ現象を繰り返へす。之は一定量のアルカリが取れるともはや SiO_2 の skeleton がお互の結合が弱くなるために残り得ずに崩れて取れ、始めの状態に戻るのだと考へられる。

然るに此の F-2 硝子の場合には*どんとどんと干渉色の變化を續行して行くと云ふ事は、硝子成分中の SiO_2 以外のものが取れても後に SiO_2 の skeleton が安定に存在してゐる事を示してゐるわけである。

F-2 硝子の成分より考へて硝子中の PbO 又は K_2O が取れて SiO_2 の skeleton が残り、その隙に H_2O が置き換つて入ると解釋される。従つて干渉色の變化は SiO_2 膜の厚さの變化を表はしてゐるのであり同時に PbO 又は K_2O が硝酸と反應して取れる割合を表はしてゐるわけである。

従つて現象的に考へれば下記の如き反應が起つてゐるのである。



然し乍ら PbO , K_2O は勿論硝子中にて單なる固體として存在してゐるのではなく、夫々他の原子及び分子と或る結び付きを有してゐるのであり、而も酸に溶解するにつれて其の量が徐々に變化し且つ表面に SiO_2 層が出來て行くと云ふ如き狀況である故に其處に反應の複雑性が考へられるのである。

* F-2 硝子と同様に SiO_2 の skeleton が安定に存在する光學硝子は現在迄に入手調査した範囲内では次の種類のものがある。

BaK-1, BaK-4 (バリウムクラウン硝子)。

BK-7 (硼珪酸硝子)。

SK-4, SK-5 (重バリウムクラウン硝子)。

F-1, F-2, F-3, F-5 (フリント硝子)。

SF-2 (重フリント硝子)。

(2) 反応量の時間的変化について

- 反応量と時間との関係は第3圖を見れば分る如く大體拋物線的に進む様に思はれる。

E. Berger³⁾ は層の厚さが $300 \text{ \AA} \sim 15000 \text{ \AA}$ に到る間の反応の進行状態について調べた結果見掛け上の反応速度を支配するものは硝子中の硝酸の擴散であると考へて(此所で硝子中の硝酸の擴散と云ふ考へ方については多少疑問の餘地があり、此の點については次報で觸れる積りである。) 反應速度は SiO_2 層の厚さの逆數に比例するとして次の (1) 式を考へた。

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{f} \quad (1)$$

此所に f は厚さを干涉色から $\text{m}\mu$ を單位として表はした數値である。

(1) 式を積分すれば (2) 式の如くなり f^2 と t と

$$f^2 = 2ct \quad (c \text{ は或る恒數}) \quad (2)$$

の關係は直線的とならねばならない。實際に得られた結果に就て f^2 と t との關係を調べると豫期の如く殆んど直線となる 故に硝子が酸に溶ける現象の反應進行状態を左右するのは硝子中の硝酸の擴散だと述べてゐる。

然し乍ら本實驗の如く $1000 \text{ \AA}$ 以下の如き反應初期に於ても、やはり parabolic law が成立するか否かは分らなく且つ Berger の實驗で膜の厚さを干涉色から如何にして決定したか不明である。

若し本實驗に於けるが如く反應の初期に於てもやはり何等かの物質の擴散が反應速度を支配するのだと假定すれば Berger の場合と同様にして (3) 式が成立せねばならぬ筈である。

$$f^2 = kt + k' \quad (3)$$

(k は反應速度恒數、 k' は或る比例常數を表はす。)

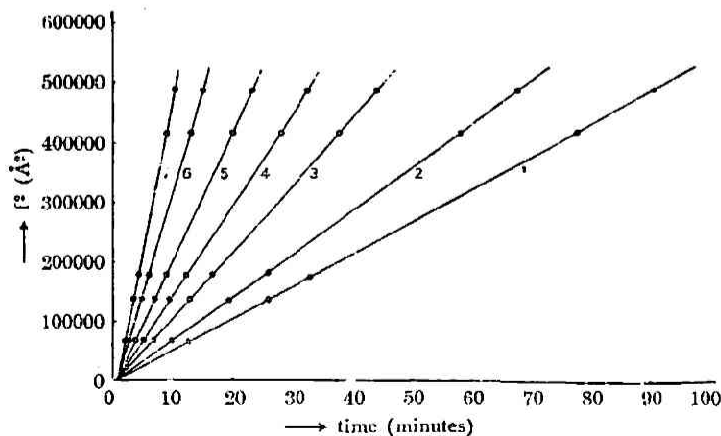


Fig. 4.

本實驗に於ける結果から f^2 と t との關係を圖示すれば第4圖の如く、反應を行つた溫度に應じて夫々傾斜の異なる多くの直線として表はされる故に反應は拋物線的に進むと云へる。

即ち光學硝子の酸への溶解現象の初期の進行狀態は拋物線的に進むのであり、此の反應速度を支配するものは何等かの物質の擴散速度であると云へると思ふ。

(3) 反應速度恒數と溫度との關係

前述の(3)式について k の有する意味を考へて見ると k なる恒數は勿論反應の進行の模様を表はす恒數であるが、次の三つの條件に依り左右される恒數である。即ち(1)溫度、(2)反應が起る時の表面の狀態、(3)藥品の種類及び濃度。

其所で先づ同一藥品、同一濃度の酸を使用し溫度の影響を調べて見たのである。反應が起る時の表面の狀態については之を論議する充分の根據はないが、或る一定の同じ干涉色を呈する時には表面の狀態は同じであると考へられる故に溫度の變化に應じて反應の進行する模様は何れの溫度に於ても同じ表面狀態を取りつゝ變化しながら進行して行くと考へられる。

故に第4圖の直線の傾斜より知り得た各溫度に對する反應速度恒數 k の對數と絕對溫度の逆數との關係を記せば第4表の如くなり、之を圖示すれば第5圖の如く直線となる。

此の關係を數式的に表はせば(4)式の如く Arrhenius 式と同様の式になる。

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

之は擴散恒數の溫度變化を表はす式と全く同

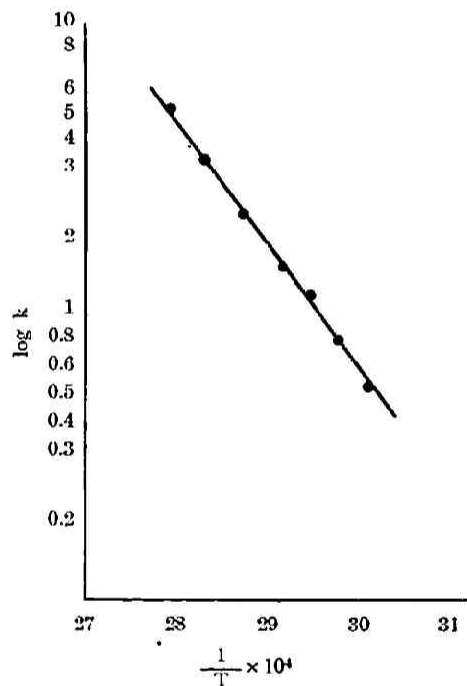


Fig. 5.

第 四 表

溫 °C 度	T	$\frac{1}{T} \times 10^4$	k
60	333	30.03	0.544
63	336	29.75	0.798
66.5	339.5	29.45	1.120
70	343	29.15	1.402
75	348	28.72	2.169
80	353	28.31	3.306
84.5	357.5	27.95	5.000

じであり、此の點からも反應速度を支配するものは何等かの物質の擴散であると云ふ考へ方をしても良いと思ふ。

第5圖より (4) 式の E にあたる數値即ち見掛けの活性化熱を計算すれば 19.35 Kcal となる。

(V) 要 約

(1) 光學硝子研磨面に對する酸の初期の侵蝕作用について光學的方法を用ひて反應速度論的立場より研究を行つた。

(2) 光學硝子研磨面に對する酸の初期の侵蝕作用について現象論的の考察を行ひ、F-2 硝子の如き場合には普通のソーダ石灰硝子等の場合と異り硝子表面より金屬酸化物が溶け出た後に SiO_2 の skeleton の層が残ると云ふ事を知つた。

(3) 酸の硝子研磨面に對する初期の侵蝕は拋物線的に進行する事を示した。

(4) 酸の硝子研磨面に對する侵蝕反應の速度恒數と溫度との關係については Arrhenius の

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

式が成立する事を示し、此の反應の場合の見掛けの活性化熱として 19.35 Kcal である事を示した。

終りに臨み種々御便宜を計つて頂いた研究所長不破橋三博士に感謝すると共に色々御指導を頂きました恩師堀場信吉先生並びに御討論を頂きました田村博士、川北博士、志田學士に厚く感謝致します。

東京芝浦電氣株式会社

綜 合 研 究 所

(昭和18年2月20受領)

DISSOLUTION PHENOMENON OF OPTICAL GLASS IN AN ACID. (I)

By SHOJI TSUCHIHASHI.

(Abstracts)

Many studies have been made concerning the effect of acid on optical glass from the stand point of scientific research or practical use. And there are numerous reports on the relation between the amount of the alkali dissolved and the time in the case of dissolution. In most of those experiments was used powdered glass, and the alkali dissolved in an acid solution by immersing the sample in it was titrated. In such cases, as pointed out by P. Tieze, it happens frequently, that the metal ions present near the surface at first may dissolve without being peeled off of the SiO_2 film, but with the progress of the reaction the SiO_2 film formed on the surface is peeling off. Therefore, the reaction velocity is hard to measure.

The author adopted the method of measuring the apparent velocity through the change of interference colour caused by the thickness of the SiO_2 film formed after the escape of metal ions from glass. For in this method the SiO_2 film is not peeled off and so it is very advantageous to the observation of the erosive action of an acid for the polished surface of glass.

Experimental

The apparatus used is shown in Fig. 1. A polished sample of optical glass, b, supported by a Terex glass holder, d, was washed with alcohol, immersed for 1 minute in a 0.5-N solution of caustic soda, and washed again thoroughly with distilled water. Immediately after this treatment, it was immersed in a nitric acid solution kept at a constant temperature. After that, with much attention paid to the change of the temperature, the reflection of the light radiated from the light source, a, was caught on a screen, c and the change of the interference colour with the time observed at a desired temperature.

The change thus observed was examined from the relation between the interference colour in the case of Newton ring and the thickness of a film and is graphically shown in Fig. 3 as the relation between the thickness of a film and the time. The samples used are some plates ($24 \times 20 \times 2$ mm.) of F-2 (Flint) glass, which have been cut from the same lump glass and polished under the same condition. Their component are tabulated in Table 3.

Consideration.

When optical glass is immersed in an acid, the reflection from its surface gradually changes. This is ascribed to the formation of a film on the glass surface which differs from

the base glass itself in the index of refraction, and the film formed is a SiO_2 film, as clear from the studies of K. Blodgett and others.

In the case of ordinary soda-lime-glass, the immersion in an acid solution does not cause variation in the interference colour, but alkali is dissolved in the solution. In the case of KF-2 glass, after it has shown a certain interference colour, it becomes colourless. This indicates that the film remains without being peeled off to a certain thickness and then all is peeled off. In the case of F-2 glass, the interference colour is gradually changed, which indicates that the SiO_2 film is not removed.

Therefore, it is phenomenologically inferred that PbO and K_2O present in the glass, reacting with nitric acid to be $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and KNO_3 , are removed and then the skeleton of SiO_2 remains with the water interposed.

The relation between the amount of reaction and time, as shown in Fig. 3, is generally parabolic. If the diffusion of something is supposed to be the factor for this reaction, the following equation is to be established:

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{f} \quad (1)$$

where f is the numerical value of the thickness of the film represented by a unit, $\text{\AA}$. By integrating equation (1), it becomes (3),

$$f^2 = kt + k' \quad (3)$$

and the relation between f and t (time) should be linear. From this point of view, the relation between f and t given in Fig. 3 is shown in Fig. 4, being revised as that between f^2 and t . As is clear from the figure, the relation represents itself as a straight line, each different in inclination for varied temperatures. This justifies the above presumption. It is concluded that the dissolution phenomena of optical glass in an acid is parabolic at its initial stage, and its reaction velocity is dominated by the diffusion of some substance.

In Fig. 5 showing the relation between the reaction velocity k in equation (3) and the temperature, the relation between $\log k$ and $\frac{1}{T}$ is linear and there holds the following equation:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

This equation is quite the same as that expressing the temperature change of the diffusion constant. This may properly show that the reaction velocity is dominated with the diffusion of some substance.

From the inclination of this straight line, the numerical value corresponding to E in equation (4), i.e. the apparent heat of activation, is calculated and found to be 19.35 Kcal.

Research Institute,

Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Kawasaki.

(Feb. 20, 1943)