

二三の光學硝子の酸への溶解現象に就て (第3報)

土 橋 正 二

(I) 緒 言

第2報*に於て筆者は第1報と同様の光學的方法に依り光學硝子の酸への溶解現象に就て研究を行つた。其の際には3種類の硝子を使用し且つ侵蝕液を硝酸、硫酸、磷酸とし陰イオンを變へる事に依り反應速度に如何なる影響を與へるかを調査した。

其の結果として此の反應の律速段階は E. Berger の云ふが如き硝子中に於ける硝酸イオン、硫酸イオン、磷酸イオン等の陰イオンの擴散ではない事を結論した。

本報に於ては第2報に使用したると同じ硝子を使用し侵蝕液は硝酸を用ひ一定温度に於て濃度を種々に變ずる事に依り此の反應に如何なる影響が與へられるかを研究せんとしたのである。

(II) 實 驗 材 料

實驗方法は第1報に述べたると同様なる故省略す。

使用せる硝子は BaK-4, F-2, SF-2 にして大體の成分表は第1, 2報に記載せり。

侵蝕液は全部硝酸を使用しその濃度を一定に保ち濃度を種々に變化せしめその時の反應速度に及ぼす影響を調べた。即ち BaK-4 硝子については 40°C に於て夫々硝酸 0.3-N, 0.6-N, 1-N, 1.5-N, 2-N, 3-N, 4-N, 5-N の藥品を使用した。F-2 硝子に就ては 80°C に於て夫々硝酸 1-N, 2-N, 3-N, 4-N, 5-N, 6-N, 7-N の藥品を使用した。SF-2 硝子については同じく 80°C に於て夫々硝酸 0.5-N, 1-N, 2-N, 3-N, 4-N, 5-N, 6-N, 7-N, 8-N の藥品を使用した。

猶實驗中の酸液の濃度變化及び溶出する Ba, Pb 等の微量分析を行つた。その結果は考察と共に次に述べる。

(III) 實驗結果並びに考察

(1) 酸溶液の濃度變化に就て

第1報に於て一寸觸れておいたのであるが酸の溶液をテレツクス硝子容器中に入れて温度を上げ、相當時間放置する際にテレツクス容器中及び支持具等よりアルカリが溶出する事が考へられる。然し乍ら此の實驗に於ては豫めテレツクス硝子製ビーカー及び支持具は充分酸液

* 本誌, 17, 220 (昭和18年)。

を入れて煮沸せる後使用せる故濃度変化は餘りないものと思はれる。

他方に於て酸液が時間の経過と共に蒸發に依り濃度を増す事が考へられるのである。

以上2つの原因に依る濃度変化を調べる目的で下記の如き實驗を行つた。即ちテレツクス製ビーカーに酸液を入れて硝子製支持具のみを浸し夫々の温度に於て各所要時間放置した後に於ける濃度変化を0.1-N NaOHを用ひフェノールフタレインを試示薬とした容量分析法に依り調べたのである。

其の結果は Table 1 及び Fig. 1 に示す如きものであつて分析値としては相當の値であるが本實驗の目的から考へれば殆んど濃度の變化はないと見做し得る程度のものである事が分つた。猶光學硝子を同時に挿入し紫色の干渉色の生じる迄放置した後の濃度變化は高々 0.1-N であつた。更に本報 (4) に於て述べる反應速度恒數と濃度との關係に就て考へて見ても、此の反應中に於ける容器中の酸液の濃度變化はさしたる影響を及ぼさない事が分る。

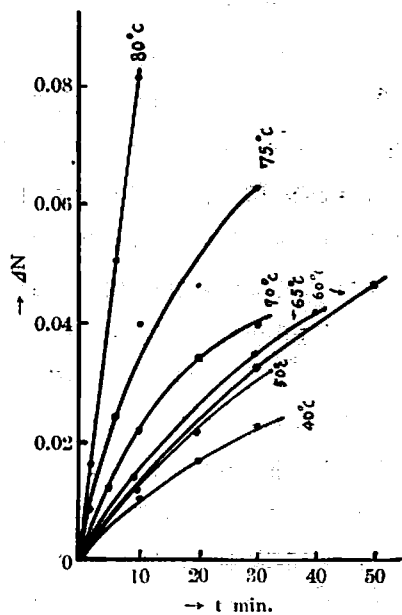


Fig. 1.

Table 1.
Concentration change of nitric acid (ΔN).

Time (min.)	Temperature						
	80°C	75°C	70°C	65°C	60°C	50°C	40°C
0	0	0	0	0	0	0	0
2	0.0165-N	0.0085					
5			0.0121				
6	0.0506	0.0243					
10	0.0814	0.0396	0.0220	0.0141	0.0143	0.0118	0.0101
20		0.0462	0.0341	0.0217		0.0219	0.0166
30		0.0627	0.0396	0.0347	0.0321	0.0327	0.0226
40				0.0418			
50					0.0465		

(2) 光學硝子中より溶出する Pb^{++} 及び Ba^{++} に就て

光學硝子が酸に依り侵蝕を受ける際には第1報に於て述べたる如く現象論的に考へるならば光學硝子中の Na_2O , K_2O , BaO , PbO 等が酸と反應して酸液中に溶出するのである。従つて侵蝕液中には Na^+ , K^+ , Ba^{++} , Pb^{++} 等が認められる筈である。然し乍ら反應を極く初期に止めてゐる故に溶液中に存在する Na^+ , K^+ , Ba^{++} , Pb^{++} 等は上記の濃度變化より考ふる

も甚だ微少であらう。然し此の量がどの位の程度のものであるかについては研究を行つて見る必要があるので BaK-4 硝子については Ba^{++} を, F-2, SF-2 硝子については Pb^{++} を調べて見たのである。

(イ) Ba^{++} の微量分析

第1報に述べたる方法にて光學硝子 BaK-4 を酸に浸し紫色の干渉色が生じたる時に反応を止めたる溶液に就て Ba^{++} の増加を調べんとしたのである。

方法は光學硝子中より溶出する Ba^{++} が甚だ微少なるために普通の方法にては定量出來ざる故、ロヂゾン酸ソーダを使用する微量斑點反應*を採用した。

Ba^{++} の既知濃度試料に依る豫備實驗の結果より Ba^{++} は 0.01 c.c. 中に 0.25 γ 迄は検出可能なる事を確かめて後本試料を溶解せしめたる酸液について Ba^{++} を検出せんとしたが検出不可能であつた。即ち唯一回の前述の如き侵蝕にては 0.01 c.c. 中に 0.25 γ も Ba^{++} が出ないと云ふ事を示してゐる。従つて硝子の酸への溶解現象の初期過程を溶出する Ba^{++} に依つて追跡する事は不可能である。

(ロ) Pb^{++} の微量分析

(イ)と同様の趣旨に依り SF-2 硝子を侵蝕せしめたる溶液について Pb^{++} を定量せんとしたのである。方法は Dithizone を用ひる微量斑點反應**を採用した。既知濃度試料に依る豫備實驗の結果 1 c.c. 中に 0.04 γ 迄検出可能なる事を確かめた。

先づ光學硝子を挿入せずして支持具のみを酸液中に浸し、次の實驗の場合と同一時間放置したる後の溶液について檢したるに 1 c.c. 中に 0.4 γ の Pb^{++} を認めた***。

更に新しい酸液に光學硝子を同時に入れて紫色の干渉色が出る迄反應を行はしめたる後の溶液について Pb^{++} を調べた所が 1 c.c. 中に 0.45 γ 存在する事が分つた。

故に前實驗の 0.4 γ を引いた値として光學硝子より溶出せる Pb^{++} は高々 0.05 γ である事を知つた。

従つて(イ)と同様に F-2 及び SF-2 硝子の酸への溶解現象の初期過程を溶出する Pb^{++} に依つて追跡する事は不可能である。

此の事から考へても光學硝子研磨面の酸への溶解現象を第1報より述べたる如き光學的方法

* 石橋雅義著; 定性分析化學(上巻), 90 P (昭16)。

** 石橋雅義著; 定性分析化學上巻, 443 P (昭16)。

II. Fisher; *Z. anorg. Chem.* 50, 919-38 (1937)。

*** 但し此の際は共存する $\begin{Bmatrix} Fe^{++} \\ Fe^{+++} \end{Bmatrix}$ が同じ様な呈色反應をする故に甚だ注意を要すべきであり、本實驗に於て Pb^{++} として 0.4 γ を檢したが或ひは此の 0.4 γ なる値は $Pb^{++} + Fe^{++}$ or Fe^{+++} としての値であるかも知れない。

註 ロヂゾン酸ソーダ 5%溶液及びディチゾンの四鹽化炭素溶液は共に不安定にして、黒色瓶に保存するも約2日間放置すれば明かに變質する故、實驗の度毎に新しく調製使用する必要がある。

法に依り研究する事の甚だ有利なる點が實證されると思ふ。

(3) 反應量の時間的變化に就て

種々の濃度の硝酸中に於ける硝子表面の干渉色と時間の關係は Table 2 に示す如きもので更に反應量と時間の關係として圖示すれば Fig. 2, 3, 4 の如くなり、更に之を $F-t$ の關係として圖示すれば Fig. 5, 6, 7 に見られる如く F と t とは直線關係を示してゐる。

Table 2.
BaK-4 glass. 40°C HNO₃.

Interference colour	Time (min.)								Concentration of HNO ₃ (N)
	0.3	0.6	1	1.5	2	3	4	5	
Light yellow	9.6	9.3	8.8	8.2	8.9	9.6	13.0	20.8	
Brownish yellow	13.0	12.0	11.5	10.5	11.2	12.5	20.4	37.0	
Yellowish brown	15.2	13.6	12.4	11.9	13.1	15.0	25.0	46.5	
Purple	26.2	23.0	21.2	19.5	21.3	26.0	50.5	102.0	
k	19.29	23.10	25.87	28.31	26.02	19.48	9.20	4.26	

F-2 glass. 80°C HNO₃.

Interference colour	Time (min.)							Conc. of HNO ₃ (N)
	1	2	3	4	5	6	7	
Light yellow	4.5	4.05	3.85	3.70	4.05	4.30	4.8	
Brownish yellow	6.8	5.9	5.7	5.50	6.00	6.35	7.6	
Yellowish brown	8.1	7.0	6.75	6.5	7.05	7.75	9.0	
Purple	15.8	13.4	12.70	12.1	13.58	14.7	18.5	
Dark purple	17.9	15.2	14.50	13.80	15.30	17.0	20.85	
k	30.95	37.3	39.55	41.8	37.15	33.0	26.08	

SF-2 glass. 80°C HNO₃.

Interference colour	Time (min.)									Conc. of HNO ₃ (N)
	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	
Light yellow	1.34	0.96	0.79	0.7	0.60	0.55	0.60	0.71	0.8	
Brownish yellow	2.30	1.5	1.1	1.0	0.9	0.82	0.9	1.05	1.18	
Yellowish brown	2.93	1.82	1.34	1.18	1.05	1.0	1.04	1.25	1.4	
Purple	6.10	3.9	2.6	2.3	2.05	1.9	2.04	2.45	2.8	
Dark purple		4.25	2.93	2.5	2.25	2.08	2.21	2.68	3.1	
k	56.9	121.3	185.6	219.8	246.2	269.1	255.3	210.1	175.6	

註 Table 2, 3, 4 に於て 1N の場合の値が第1報及び第2報に於ける値と多少異つてゐるが硝子塊の異なるため熱的履歴等の差異に依り止むを得ないと思はれる。(但し同一硝子塊を同一條件で研磨した場合は同様の値になる)。

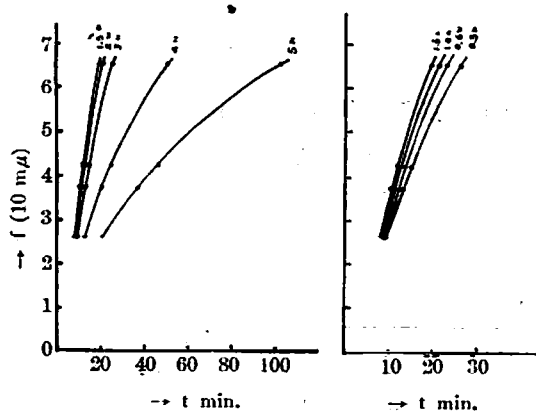


Fig. 2. BaK-4 40°C.

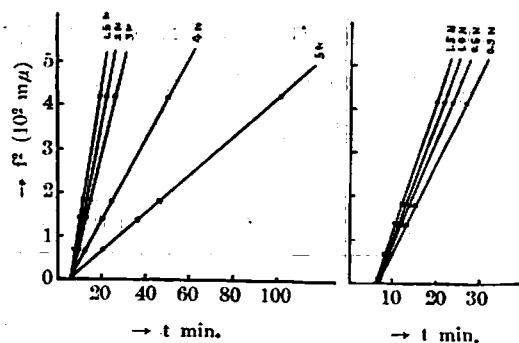


Fig. 5. BaK-4 40°C.

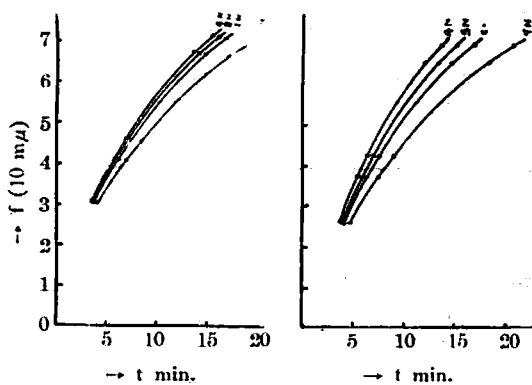


Fig. 3. F-2 80°C.

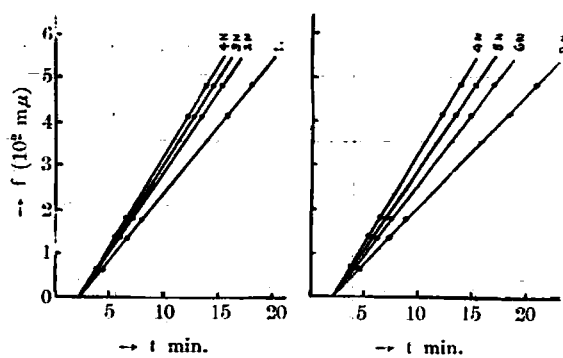


Fig. 6. F-2 80°C.

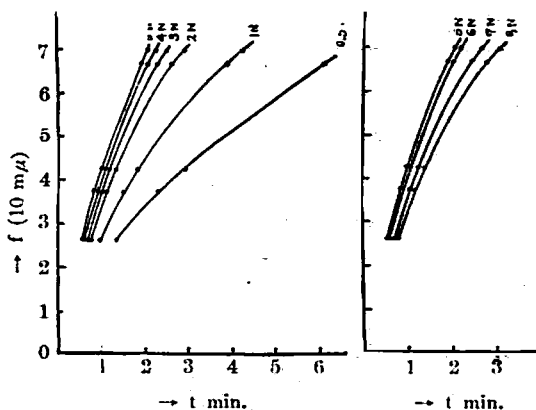


Fig. 4. SF-2 80°C.

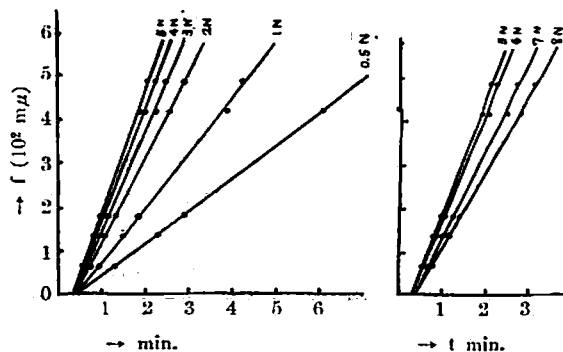


Fig. 7.

即ち濃度を種々に變化せしめても第1, 2報と同様に

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

なる關係式が成立し Fick の diffusion law があてはまる事を示してゐる。而して此の直線の傾斜より算出せられたる k の値を Table 2 の最下段に記す。

(4) 反應速度恒數と酸液濃度との關係

(3)に依り知り得たる k と酸液濃度との關係を圖示すれば Fig. 8, 9, 10 の如く夫々反應速度恒數に極大の存する事は注目すべきである。此の原因について少しく考察して見よう。

(a) 曲線上昇部分に就て

第1報に於て著者は光學硝子の酸への溶解現象の現象論的考察より此の反應の一過程として光學硝子中の Na_2O , K_2O 及び BaO , PbO 等と硝酸との化學反應を考へたのである。斯くの如き反應に際しては Na_2O , K_2O , BaO , PbO 等に対して硝酸の濃度を増大すれば反應速度恒數が大になる事は自然に考へられるのである。

斯くの如き考へ方よりすれば Fig. 8, 9, 10 の各曲線が濃度の小なる所より大になるに従つて上昇する事がよく説明出來ると思はれる。

(b) 曲線下降部分に就て

或る一定濃度以上になつて曲線が下降する、即ち濃度が大になるに従つて反應速度恒數が小になると云ふ事は如何なる意味を有してゐるか？

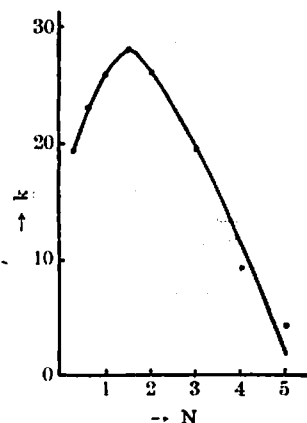


Fig. 8. BaK-4 40°C.

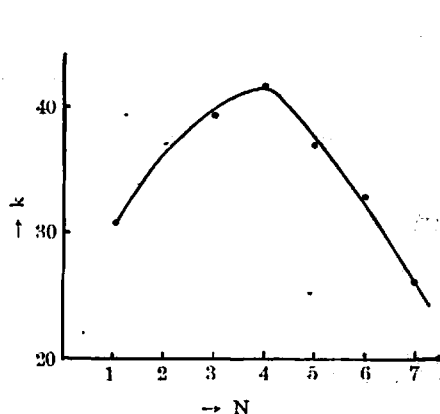


Fig. 9. F-2 80°C.

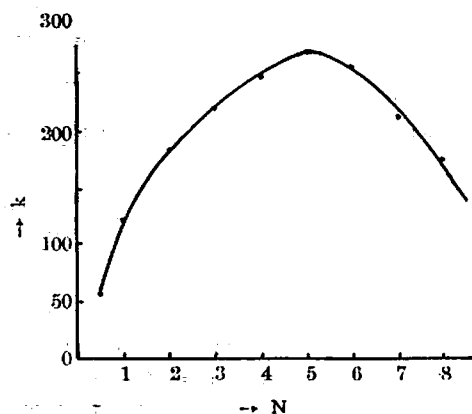


Fig. 10. SF-2 80°C.

之に對しては次の二つの原因が考へられる。

- (1) 反應機構の相違。
- (2) 反應生成物が反應を抑制する。

先づ (1) の場合について考へて見るに Fig. 8 に於て極大は 1.5-N 邊にあるが Fig. 2, 3 に就て 1.5-N 邊より濃度小なる方に於ても大なる方に於ても、共に反應速度を支配するのは何物かの diffusion であつて其の間に反應機構の相違があるとは考へ難いのである。他の二種類の硝子についても同様である。

しからば (2) の場合、即ち反應生成物が反應を抑制すると云ふ事については如何であらうか？

Masson¹⁾, Fricke²⁾, Green^{3) 4)} 等の研究に依れば硝酸の濃度が大になるに従つて $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の溶解度が甚だ小になる事が示されてゐる。その一例として J. Masson¹⁾ の研究結果を Table 3 に示す。

Table 3.
The solubility of barium nitrate in solutions of nitric acid. ($t=30^\circ\text{C}$)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (%)	HNO_3 (N)	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (%)	HNO_3 (N)
10.25	0	2.08	1.47
8.89	0.12	1.45	1.97
5.91	0.47	0.79	2.97
4.39	0.79	0.51	4.00
3.33	0.97	0.33	5.02
2.59	1.20		

此所に於て Fig. 8 即ち BaK-4 硝子に於ける場合に就て考へて見る。

BaK-4 の成分及び第 1 報に於て述べたる現象論的考察よりすれば BaK-4 硝子中の BaO が酸と反應し得る成分として最大のものである事は明かなる故に上記の Masson 等の研究結果を参照して考へれば、本實驗に於ても硝酸の濃度が大になるに従つて反應速度恒数が小になる事は次の如く解釋出来る。即ち反應に依り生じたる $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の溶解度が硝酸の濃度の増大と共に減少するために反應に依り生成した $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ が爾後の反應を妨げるとして説明出来ると思はれる。

従つて (a), (b) の兩原因に依る結果として反應速度恒數に極大が生じたのであると解釋するのが妥當であらう。

- 1) J. Masson; *J. Chem. Soc. (Lond)* 99, 1132 (1911).
- 2) R. Fricke und F. Brummer; *Z. anorg. Chem.*, 213, 319 (1933).
- 3) C. H. Greene; *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1186 (1937).
- 4) Seidell; *Solubility of inorganic and metal organic compounds*. Vol. I, 3rd Ed. 170 P (1940).

更に F-2 及び SF-2 硝子の場合、即ち Fig. 9, 10 に於ても反應速度恒数と濃度との關係を表はす曲線に極大の生ずるのは上に述べた BaK-4 硝子の場合と同様に解釋せられると思ふ。

次に注目すべき事は F-2 (Fig. 9), SF-2 (Fig. 10) を比較して極大の位置が SF-2 の方が F-2 よりも濃度大なる方にずれてゐる事である。兩硝子に於て酸と反應する成分を比較して見る時に Na_2O , K_2O は F-2 の方が大であるが、 Na_2O , K_2O は第1報に於て觸れた如く容易に硝子中より溶出する故反應速度恒数には餘り大きい影響を持たないと思はれる。

PbO は SF-2 の方が F-2 に比較して、PbO として約5%程多量に含まれてゐる。従つて最初の曲線上昇部分について述べたる見解を再度考へ合はせるならば此の極大のずれは PbO の成分の差異によるものだと考へても差支へがない様に思はれる。

以上の結果より考へるに上記の如き光學硝子の酸への溶解現象の初期過程に際しての律速段階に對しては光學硝子中の PbO 及び BaO 等の存在及び分量が決定的な要素となる如く思はれるのである。

(IV) 結 語

(1) 第2報に使用したると同じ硝子を用ひ光學的方法に依り光學硝子の酸への初期の溶解現象に於ける侵蝕液の濃度の影響を調査した。

(2) 實驗中の酸液濃度の變化について容量分析法に依り研究し、濃度變化は殆んど無視し得る程度のものである事を知つた。

(3) 光學硝子中より溶出する Ba^{++} 及び Pb^{++} を微量斑點反應に依り調べ殆んど實驗データにかゝらない程の微量である事を示し光學的方法の有利なる點を明かにした。

(4) 反應量の時間的變化については第1,2報と同じく diffusion law の成立する事を示した。

(5) 反應速度恒数と侵蝕液の濃度との關係を表はす曲線に極大の表はれる事を示し、その原因に就て少しく考察を加へた。

(6) F-2, SF-2 硝子を比較して反應速度恒数と侵蝕液の濃度との關係を表はす曲線の極大の位置がずれる事を示しその原因について考察を加へた。

(7) 上記の如き光學硝子の酸への初期の溶解現象に際しての律速段階に對しては硝子中の PbO 及び BaO の存在が決定的な要素となる事を明かにした。

終りに臨み本研究を行ふに當り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。猶微量斑點反應分析法に關し御教示を頂きました石橋教授に厚く感謝致します。三橋千之助君が熱心に實驗に助力せられた點を併せて感謝す。

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

By SHOJI TUTIHASI.

(Abstract)

1) The effect of the acid concentration on the dissolution phenomenon of optical glass in an acid was studied by using the same kind of glass as mentioned in Report II.

2) The change of the concentration of the acid used is examined by the volumetric analysis and is found to be quite negligible for the present investigation (Fig. 1).

3) The amounts of Ba^{++} and Pb^{++} dissolved in the acid from optical glass are examined by the spot reaction method and found to be quite undetectable. It is pointed out that optical examination agrees quite well with such a finding.

4) For the change of the amount of reaction with the time there holds a diffusion law as given in Reports I and II (Figs. 5, 6 and 7).

5) In the curve expressing the relation between the reaction velocity constant and the initial concentration of the solution, there appears a maximum point, the cause of which is discussed.

6) As seen in Figs. 10 and 11, with F-2 and SF-2 optical glass, the disparity of the maximum points of the curves expressing the relation between the reaction velocity constant and the initial concentration is due to the amount of PbO contained in each optical glass.

7) It is made clear that for the rate determining stage of this reaction in the initial dissolution phenomenon the amounts of PbO and BaO in the glass play an important part.

Research Institute,

Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Kawasaki.

(Sep. 15, 1943)