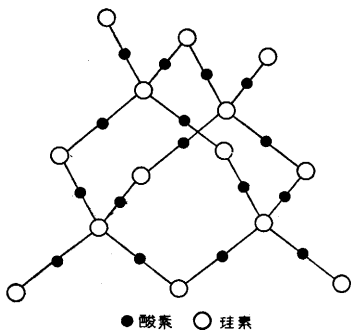


弗化物ガラスについて

今 岡 稔

1. ガラスの構成

ガラスには窓ガラス、ビン、コップなどの容器、食器類、写真機等の光学器械から、さては模造宝石類までいろいろの用途があり、またそれぞれ目的に応じて各種のガラスが作られている。しかしこれを化学成分や構造の上からみてゆくと、おのずから一つの体系がある。まずガラス形成に不可欠な成分がある。かかる成分を Glass former と言う。これは、例えば無水珪酸 SiO_2 、無水硼酸 B_2O_3 などのようなもので、 $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ あるいは $-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{B}-$ といった無限につづく結合の鎖状連続構造を持っていて、それが3次元的に、あるいは2次元的、または1次元的に拡がっている(第1図)。逆にこうした連続的構造を持たないものはガラスになり難い、ともいえる。上にあげた無水珪酸 SiO_2 は、それ



第1図 SiO_2 の3次元的連続構造

を熔融、冷却するといわゆる石英ガラスになるが、この場合 Si は4個の O と結合し、すべての O は2個の Si と結合して、3次元的連続構造を持っている。しかしこれにアルカリを加えてソーダガラスにしてゆくと、 SiO_2 2分子に Na_2O 1分子加えたところで連続構造は2次元的になる。すなわち Si に結合している4個の O のうち、3個は隣りの Si と結合しているが、残る1個は Na と結合しており、Na によってその連続結合が断ち切られる。したがって Si は3つの $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ の鎖で2次元的につながっている。しかしさらに Na_2O を加えてゆき SiO_2 とのモル比が1に近づくと、Si に結合している O がさらに1つ Na と結びついて切れ、Si はただ2個の O で隣りの Si とつながっているに過ぎず、連続構造は1次元的になる。そしてこの点が $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ 系でのガラスの限界点で、これ以上 Na_2O を加えるとその1次元的連続構造も断ち切られてしまい、結晶してガラスにはならない。

このような連続構造が、熔融状態から冷却してゆく過程で結晶化を妨げ、ガラス状態に持ちこむと想像される

が、結合の性格から次のようなこともいわれる。すなわち Glass former の結合は共有結合とイオン結合の中間状態である。共有結合の特徴は強固な結合と結合の方向性であり、それなしにはこうした連続構造はあり得ない。しかしそれだけではダイヤモンドや炭化物、窒化物のような硬い結晶になる。ガラスの場合、そうした結合が幾分ゆるい、無方向性のイオン結合を含むため、原子配列がひずみやすくなり、ガラス化すると考えられる。事実

第1表 週期律表

族	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	
	Li	Be	B										C	N	O	F
	Na	Mg	Al										Si	P	S	Cl
	K	Ca		Ti	V	Cr				Zn			Ge	As	Se	
	Sr			Zr		Mo				Cd			Sn	Sb	Te	
	Ba			Hf		W				Hg	Tl	Pb	Bi			

└ の右が非金属、左が金属、大字の元素が Glass former

多くの酸化物ガラスのガラス形成元素をみると、いずれも金属と非金属の境界線上の元素である(第1表)。前者は酸素とイオン結合を、後者は共有結合をとる。

ガラス成分の第2の部分は Modifier といわれ、陽イオンとなって連続構造の空隙に入る。前例 $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ 系では Na がそれである。これらはガラスにいろいろの性質を与えるのに役立つが、ガラスの連続構造には関与しないから、ガラス形成には役立たない。したがって Modifier はガラスの十分条件であっても、必要条件ではない。なおこの他に以上2つの中間に位するものがある。例えばアルミニウム Al、ベリリウム Be、チタン Ti などで、それ自身ガラス形成の能力はないがガラス中に入り、しばしば Modifier の位置よりむしろ Glass former を置換して、その連続構造の一部になるものである。

このようにガラスは大体連続構造を形成する Glass former と、その空隙を充填する Modifier からなるが、今日広く実用されているガラスは主として珪酸塩ガラスで、それに硼酸、磷酸などが加わっている。すなわち Glass former は Si および B、P であり、またこれらは酸化物ガラスである。しかし Glass former を Si から他のものに変えることによって違った性質を持ったガラスが得られるように、構成陰イオンの酸素を他の弗素や窒素に置換えて、弗化物ガラスや窒化物ガラスを作ってゆくこともまた考えられてよい。事実弗化ベリリウム BeF_2 や硫化砒素 As_2S_5 がガラス化することが知られて

おり、またいろいろな弗化物が従来のガラスの成分として加えられた場合も少くない。しかし窒化物ガラスなどは未だ知られていない。

2. 弗化物ガラスの性格

さて、酸化ガラスに対比して弗化物ガラスはどのようなものであろうか。まず Glass former はベリリウム Be で、その弗化物 BeF_2 は無水珪酸 SiO_2 にまさに対比される。すなわち Be は 4 個の F と結合し、F は 2 個の Be と結合している。しかし酸素の 2 価に対し弗素は 1 価であることから、この Be—F 結合は Si—O 結合に比し遙かに弱いと想像される。したがってこれら弗化物ガラスは酸化ガラスに比して軟かく、低融点で水にも侵され易く、また低屈折率であると思われる。また弗素は酸素より陰性の元素であり、ベリリウムは珪素、硼素より陽性の元素であることから、またその結合構造が弗素の原子価 (1 価) よりも 1 つ多い 2 配位の Be—F—Be であることから、かなりイオン結合に偏っていて、珪酸塩ガラスのように広い領域で安定なガラスが得られることはとうてい期待できない。事実 Be に代る Glass former は見当たらない。わずかにアルミニウムがその連続構造を置換して、ガラス化を助けるのが見られる位である。

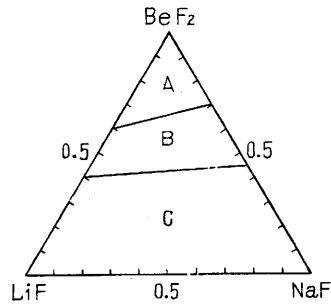
そこでこの弗ベリル酸ガラスがどのような Modifier をとり、どのような性質を示すか、著者の実験を中心に述べてみよう。しかし性質はその光学的特性 (屈折率の小さい点) に着目していたので、それが中心となっている。

a) リチウム Li, ナトリウム Na, カリウム K これら弗化物とのガラスは概して吸湿性が著しく、デシケーター中でも数日で表面が曇ってしまう。Li が最もはなはだしく、Na, K と幾分少なくなる。これは弗化ベリリウムが吸湿性であるというより、アルカリの弗ベリル酸塩が吸湿性であるためである。

弗化ベリリウムは加水分解を受けやすく、加熱脱水の過程で一部が酸化物になるので、ガラスの原料としては弗化アンモニウムとの複塩 $\text{BeF}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ を使った。これを他の弗化物と一緒に白金のつぼ中で加熱すると、 $100^\circ \sim 200^\circ\text{C}$ でまず水分がとび、 $200^\circ \sim 300^\circ\text{C}$ で弗化アンモニウムが分解してゆき、 $500^\circ \sim 600^\circ\text{C}$ で完全に熔融する。しかし高温では弗化物の揮発がはげしく、また BeF_2 は徐々に分解して酸化物に変りやすいので、必要以上に高温に長時間置くことは好ましくない。なお白金のつぼでの一回の熔融量は屈折率測定用のもので 5~10 g である。また屈折率の測定にはプルフリッヒの屈折計を用いた。

それで BeF_2 とアルカリ弗化物の 2 成分系でのガラス化範囲は、LiF では BeF_2 が 60~40% (mol %), NaF

では 70~45%, KF では 60~45% の部分であった。例えば $\text{BeF}_2\text{—LiF—NaF}$ の 3 成分系では第 2 図のようになり、B が透明なガラス化部分である。なお A はガラス状ではあるが不透明な乳白化した部分で、C は結晶化部分である。



第 2 図 $\text{BeF}_2\text{—LiF—NaF}$ 系のガラス化範囲 (mol %)

この結果を珪酸塩ガラスに対比してみると、弗化物ガラスでのアルカリ弗化物の役割は、珪酸塩ガラスでのアルカリとは対応せず、カルシウムやバリウムのアルカリ土類に相当していることがわかる。

すなわち $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O}$ 系では前述のようにガラス化範囲は SiO_2 100% から 50% ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$) までで、B および C 領域だけである。ところが、例えば $\text{SiO}_2\text{—CaO}$ 系では SiO_2 が 60~40% でガラス化し、100~60% の部分は A 領域に相当して乳白濁する。これは 2 価のカルシウムが CaO 構造の 8 配位を要求して、ガラス中に均一に分散できず分離を起すためと説明されている。またガラス化範囲がナトリウムの場合と異なり、 SiO_2 50% 以下の部分にまで及んでいることは、—O—Ca—O— 結合が切れ切れの —Si—O— 構造をつなぐからだといわれている。このことは、 SiO_2 と BeF_2 の対応する原子価が、後者は前者の半分であることから、前者におけるアルカリ土類元素が、後者のアルカリ金属に対応するのも理由なしとしない。いずれにしても元素 1 価の弗素やアルカリ金属が、2 価元素と同様なふるまいをすることは面白い。

第 2 表 $\text{BeF}_2\text{—RF}$ 系ガラスの屈折率

組成 (mol%)			分析値 (Wt%)			屈折率			比重
BeF_2	LiF	NaF	BeF_2	LiF	NaF	n_d	n_e	ng	
50	30	20	58.4	18.2	23.2	1.3182	1.3189	—	2.322
50	20	30	55.3	14.5	30.8	1.3152	1.3163	—	2.399
55	30	15	60.6	18.7	14.5	1.3375	1.3390	1.3423	2.309
55	20	25	62.9	10.7	27.0	1.3408	1.3417	1.3452	2.341
55	10	35	58.5	4.5	36.1	1.3387	1.3399	1.3440	2.412
BeF_2	LiF	KF	BeF_2	LiF	KF				
45	30	25	45.5	18.2	33.6	1.3454	1.3464	1.3503	2.334
50	30	20	54.9	19.5	25.8	1.3443	1.3452	1.3480	2.317
50	20	30	50.3	10.5	37.1	1.3435	1.3442	1.3474	2.330
55	30	15	60.4	17.1	24.2	1.3415	1.3419	1.3472	2.295
55	20	25	57.5	9.1	32.7	1.3448	1.3458	1.3463	2.329
60	20	20	59.6	11.7	23.3	1.3407	1.3416	1.3448	2.316
BeF_2	NaF	KF	BeF_2	NaF	KF				
55	20	25	52.0	17.0	27.8	1.3431	1.3451	1.3498	2.428
55	10	35	50.1	5.7	43.1	1.3446	1.3462	1.3500	2.474

次にこれらのガラスの屈折率であるが、第 2 表にかかげた測定値が示すように非常に小さく、水のそれにほぼ等しい。このことは構造からの予測とも一致している。また分散率 (Abbe 数) は 100~110 位である。しかしこれらのガラスはその吸湿性のために、まず実用は困難

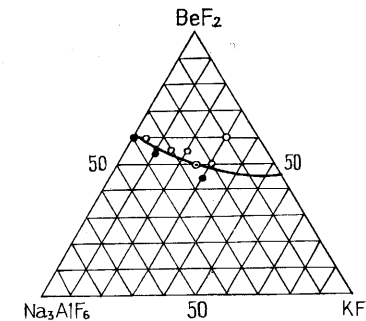
であろう。

b) アルミニウム Al アルカリ弗化物の次に当然アルカリ土類弗化物を取上げるべきであるが、それらとの間には透明なガラスは得られていない。また珪酸塩ガラスとの対応を考えてみると、それらは4価のチタン、ジルコンなどに相当するわけで、それから考えれば透明ガラスの得られないわけもなすける。

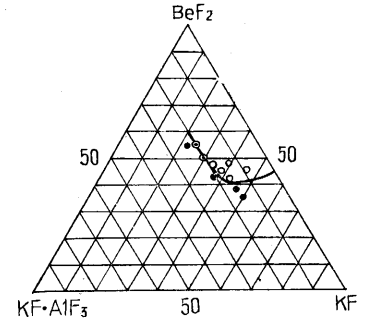
次に弗化アルミニウムであるが、もとより弗化ベリリウムとの2成分系ではガラスは得られない。しかしそれにアルカリ弗化物が入るとガラス化し、そのアルカリは一部アルカリ土類弗化物とも置換される。この場合弗化アルミニウムは氷晶石 ($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$)、または低融混合物 $\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ として加えた。熔融温度は $600 \sim 700^\circ$ で、ガラスの吸湿性はかなり減少し、特に弗化カルシウムの多いものは室内でも変化しない程度である。しかし水にはある程度溶ける。

これらの成分系のガラス化範囲を調べた結果は第3～6図に示した。なおこの場合ガラス化範囲の上側の線は省略されている。

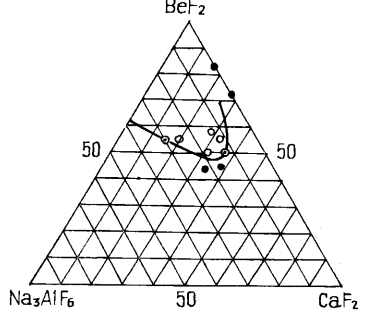
これらの成分系のガラス化範囲を調べた結果は第3～6図に示した。なおこの場合ガラス化範囲の上側の線は省略されている。BeF₂ の多い側は吸湿性が強く、実用性も乏しいと考えたからである。ここで注目されるのは、弗化アルミニウムが入ることによって、弗化ベリリウムだけでは透明なガラスを作り得なかったアルカリ土類弗化物が入ったこと、また第7図 (BeF₂—AlF₃—RF系, R=Na, K) からもわかるように、弗化アルミニウムが入ることによって、ガラス化範囲が弗



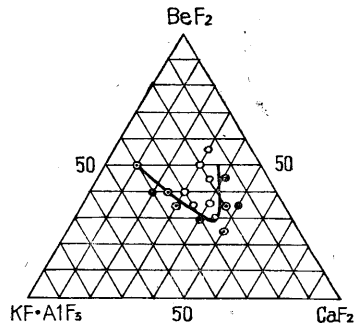
第3図 BeF₂—Na₃AlF₆—KF 系のガラス化範囲 (mol %)



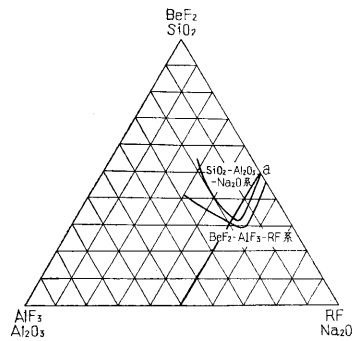
第4図 BeF₂—KF·AlF₃—KF 系のガラス化範囲 (mol %)



第5図 BeF₂—Na₃AlF₆—CaF₂ 系のガラス化範囲 (mol %)



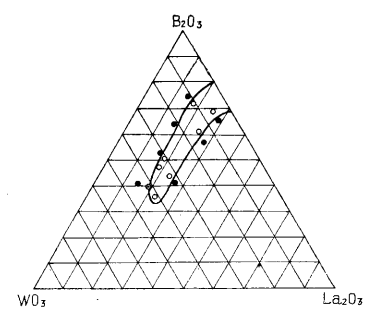
第6図 BeF₂—KF·AlF₃—CaF₂ 系のガラス化範囲 (mol %)



第7図 BeF₂—AlF₃—RF 系及び SiO₂—Al₂O₃—Na₂O 系のガラス化範囲 (mol %)

いることが解る (第7図)。しかしアルミニウムは Glass former ではないから、Al₂O₃—Na₂O 線上でガラス化は起らず、それは途中までで消えてしまっている。したがって弗化物ガラスにおけるアルミニウムの役割も、珪酸塩や硼酸塩ガラスの場合とほぼ同じであることが想像できる。

一方またアルカリ土類弗化物の入ることについて考える前に、また珪酸塩ガラスとの対比をみてみよう。AlF₃ に対応する酸化物は MO₃ で、M はクロム Cr, モリブデン Mo, タングステン W などである。B₂O₃—WO₃—



第8図 B₂O₃—WO₃—La₂O₃ 系のガラス化範囲 (mol %)

化ベリリウムのさらに少ない部分にまで達していることである。後の点については、例えば SiO₂—Na₂O (または B₂O₃—Na₂O) 系のガラスに Al₂O₃ が入った場合にもみられるところで (第7図)、前述のようにアルミニウムは、カルシウムなど以上に積極的に Si を置換して Si—O 連続構造に入るから、ガラス化範囲が a 点から SiO₂—Al₂O₃ 線に平行して下にのびて

La₂O₃ 系のガラス化範囲をみると、タングステンが連続構造に入ってガラス化領域を拡げているのをみないでもないが (第8図)、この場合両者をすっかり対応させて考える

のは無理で、むしろ弗化物ガラス個々の現象とみたい。元来ベリリウムとアルミニウムは、原子価は違いが化学的性質のよく似た元素で、化学分析上分離のやっかいな

ものの一つである。ともに両性元素で電氣的陰性度が近いことは (Pauling の計算値はともに 1.5), 弗化アルミニウムも Glass former としての条件を, ある程度満足していると想像できる。したがって珪酸ガラスとか磷珪酸ガラスといった型の, 珪酸塩ガラスとは違った連続構造をもつものと考えらるべきであろう。事実ある場合には, 完全にアルミニウムがベリリウムに代って Glass former の位置にたつこともある (後出)。それ故弗化ベリリウム系ではガラス化しなかったアルカリ土類弗化物が, ここではガラス化を助けたとしてもへんではない。なおアルカリ土類元素の内では, イオン半径の小さなカルシウムが一番入りやすく, バリウムが最も入り難い。

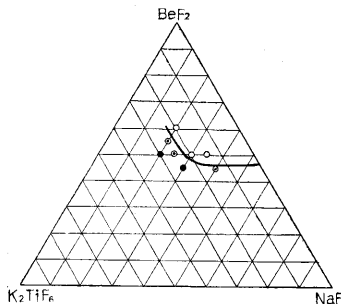
第 3 表 BeF_2 - AlF_3 - RF , $\text{R}'\text{F}_2$ 系ガラスの屈折率

組成 (mol%)				分析値 (Wt%)				屈折率			Abbe 数	
BeF_2	Na_2AlF_6	KF		BeF_2	AlF_3	NaF	KF	n_d	n_o	n_f	ν	
*50	10	40		44.3	10.5	15.6	30.2	1.3615	1.3594	1.3632	95	
*50	20	30		36.0	20.8	32.2	10.8	1.3497	1.3488	1.3522	100	
*55	25	20		36.1	22.0	33.5	8.3	1.3479	1.3473	1.3506	105	
*55	30	15		35.3	18.1	27.2	19.4	1.3448	1.3443	1.3475	100	
*65	30	5		35.8	24.7	36.4	3.0	1.3563	1.3539	1.3576	100	
BeF_2 - KF - AlF_3 - KF				BeF_2	AlF_3	KF						
55	15	30		38.4	18.4	40.1	—	1.3645	—	—	—	
50	15	35		35.8	18.8	44.7	—	1.3681	1.3662	1.3697	105	
45	15	40		32.6	19.0	47.5	—	1.3689	1.3675	1.3711	105	
BeF_2 - Na_2AlF_6 - CaF_2				BeF_2	AlF_3	CaF_2	NaF					
50	15	35		31.0	13.8	31.4	22.7	1.3793	1.3771	1.3809	140	
50	20	30		26.0	18.0	27.2	29.7	1.3741	1.3721	1.3756	105	
55	15	30		33.8	15.1	28.4	23.7	1.3721	1.3701	1.3740	95	
55	20	25		29.1	18.4	20.5	31.0	1.3695	1.3674	1.3712	100	
BeF_2 - KF - AlF_3 - CaF_2				BeF_2	AlF_3	CaF_2	KF					
*30	20	45		30.1	20.3	43.5	14.6	1.3937	1.3972	1.4017	85	
40	30	30		22.7	27.9	28.8	20.2	1.3849	1.3825	1.3869	85	
45	20	35		28.1	21.4	35.5	14.8	1.3952	1.3930	1.3978	85	
*50	30	20		33.8	28.6	17.7	19.0	1.3777	1.3755	1.3794	100	

*は組成より過剰に BeF_2 を加えて再熔融したもの

屈折率の測定値は 1.36~1.40 を示し (第 3 表), BeF_2 - RF 系のそれより多少大きくなっている。一方 Abbe 数は 100~90 で, その光学的性質は人造結晶を造って使われている弗化リチウム ($n_d=1.392$ $\nu=98.4$), 弗化カルシウム ($n_d=1.434$ $\nu=95.4$) より低屈折率で, しかも吸湿性が相当改善されている点, この系統で最も実用性のあるものの一つではないかと思う。

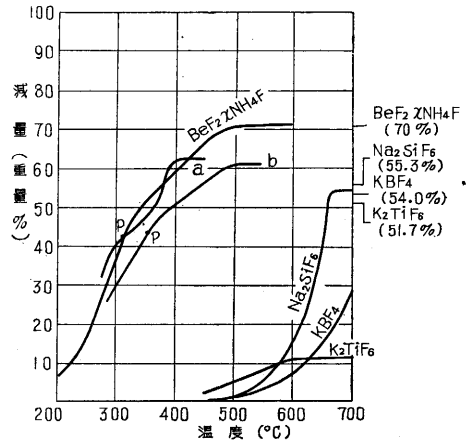
c) チタン Ti その他 弗化チタンは揮発性であるが, 弗化アルミニウムが弗化ナトリウムと氷晶石をつくるように, 弗化アルカリと弗チタン酸塩 R_2TiF_6 を作る。しかし氷晶石とは異なり高温で分解し, 弗化チタンは揮発し去る。珪



第 9 図 BeF_2 - K_2TiF_6 - NaF 系のガラス化範囲 (mol%)

弗化アルカリ R_2SiF_6 , 硼弗化アルカリ RBF_4 などと似ている。弗チタン酸カリウム K_2TiF_6 を氷晶石の代りに使って, ガラス化範囲を調べたところ,

第 9 図にみるような氷晶石と類似した結果を得たが, これらは相当吸湿性が強く, また弗チタン酸が多少とも分解している危険性があり, 余り追求してしなかつた。ただ K_2TiF_6 はもとより, Na_2SiF_6 , KBF_4 などの分解温度は, 必ずしもガラスの熔融温度以下ではないにもかかわらず, 弗化ベリリウムと混合して加熱するとき, 分解温度がかなり引下げられるのは不思議である (第 10 図)。結局 BeF_2 に KF または NaF がうばわれて, TiF_4 , SiF_4 , BF_3 などが追出されるわけで, 丁度無水珪酸 SiO_2 と炭酸ナトリウム Na_2CO_3 とを加熱すると, Na_2O と SiO_2 と



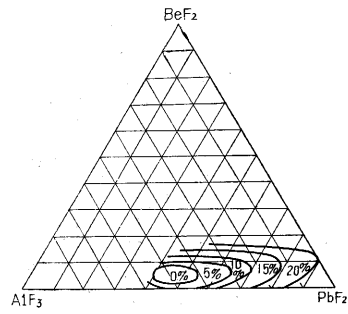
第 10 図 ガラス成分の加熱減量 a, b 曲線は $\text{BeF}_2 \cdot x\text{NH}_4\text{F}$ と Na_2SiF_6 , KBF_4 の混合物の加熱減量曲線で, $\text{BeF}_2 \cdot x\text{NH}_4\text{F}$ の分解は P 点で終了している。したがってこれに引続いて起る減量は Na_2SiF_6 および KBF_4 の分解である。

が反応して, 炭酸ナトリウムの分解温度以下で炭酸ガス CO_2 が追出されるのに相当している。したがって BeF_2 は一種の酸性物質といいうる。

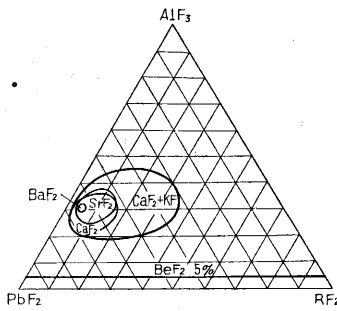
珪弗化アルカリや硼弗化物は低屈折率であり (例えば Na_2SiF_6 は 1.31, KBF_4 は 1.32), しかも弗化ベリリウムのように吸湿性もないから, これらの入ったガラスは面白いと思うが, 前述のように分解し易いため成功しなかつた。

d) 鉛 Pb 以上問題にしてきた幾つかの元素は, いわゆる a 族元素である。これに対して鉛は b 族元素で, 前者とは異なる点が少なくない。まず珪酸塩や硼酸塩ガラスでも, a 族元素は SiO_2 - Na_2O 系のようにガラス化範囲の下限は 50 mol% で, カルシウムなどにしてもそれを多少出る程度であるのに, SiO_2 - PbO , B_2O_3 - PbO 系の下限は PbO 80 mol% にも達する。一般に b 族元素は 50 mol% の線より下側にもガラス化領域をもつものが多い。これらの構造について, 例えば鉛は $-\text{O}-\text{Pb}-\text{O}-$ といった結合が, 珪酸や硼酸の連続構造をつないでいるからだ, と説明されている。

弗化ベリリウムと弗化鉛の 2 成分系では, 透明なガラスは得られない。ところが弗化アルミニウムを加えたる



第11図 BeF₂-AlF₃-PbF₂ のガラス化範囲 (mol %) (なお SiO₂ 5, 10, 15, 20% 添加した場合のガラス範囲を示す)

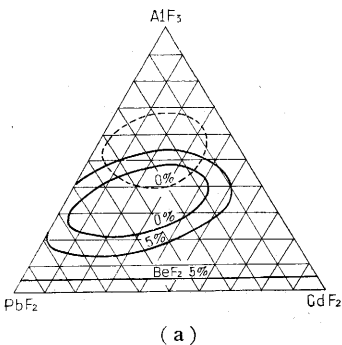


第12図 BeF₂-AlF₃-PbF₂ 系で Pb を Ca, Sr, Ba 及び Ca+K で置換した場合のガラス化範囲 (Wt %)

ミニウムより多く、後者ではその逆である。そのことは鉛とカルシウムのイオン半径の差によるのではないだろうか。

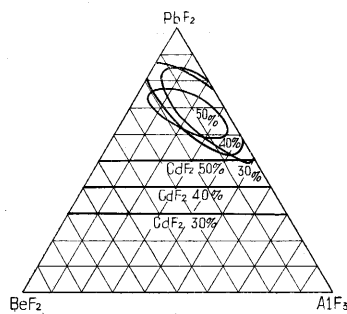
弗化鉛ガラスは珪酸や硼酸系の鉛ガラスと比較すると、著しくガラス化範囲も小さく、その位置も Glass former 50 mol % 以上の所で、余り対応性はみられない。ただこの BeF₂-AlF₃-PbF₂ 系は第11図にみるように、無水珪酸を加えることによって、特に PbF₂ の多い側でガラス化が容易になり、PbF₂ それ自身さえ 30 mol % 程度の SiO₂ が入ることによってガラス化する。しかし SiO₂-PbF₂ 系のガラス化範囲は余り大きくない。

この系統のガラスは BeF₂ の含有量が少ないため、吸湿性はほとんどない。また屈折率は 1.6 位もあり相当大きいが、対応する珪酸、硼酸系鉛ガラスの値よりは小さい。しかしこれに SiO₂ を加えたものは 1.7 程度の高屈折率で、分散率が従来のものよりも小さい特色をもつ。

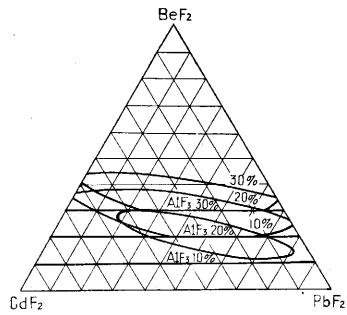


(a)

成分系では、第11図にみられるように小さなガラス化部分ができる。その点で2個のアルカリ土類との関係とよく似ている。事実この弗化鉛をアルカリ土類弗化物で一部置換して、ガラス化範囲を拡げることができる。さらに弗化カリウムが入ると、ガラス化範囲は一層拡大する(第12図)。しかし BeF₂-AlF₃-KF (CaF₂) 系と BeF₂-AlF₃-PbF₂ (CaF₂, KF) 系とは、連続的につながらないようである。前者では常にバリウムの方がアル

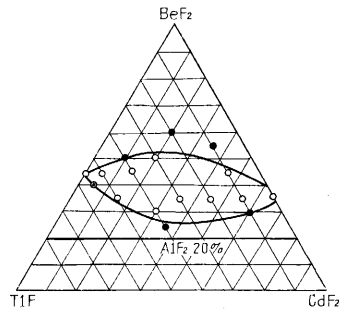


(b)

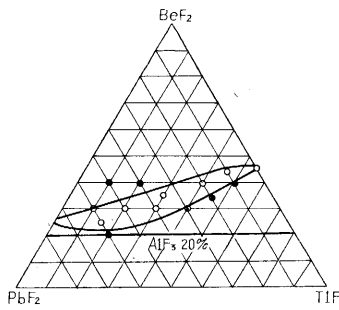


(c)

第13図 BeF₂-AlF₃-PbF₂-CaF₂ 系のガラス化範囲 (Wt %) (破線 mol %)



第14図 BeF₂-AlF₃-CaF₂-TlF 系のガラス化範囲 (Wt %)

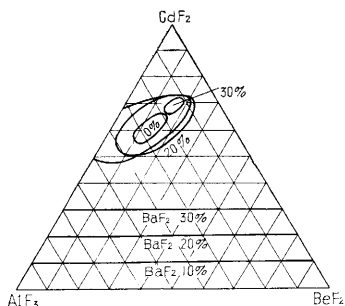


第15図 BeF₂-AlF₃-PbF₂-TlF 系のガラス化範囲 (Wt %)

例えばまた BeF₂-AlF₃-PbF₂-CdF₂ 系で、陽イオンは Glass former に入る Be と Al および Modifier に入る Pb と Cd の2組に分けられるが、Pb の多い時には Be が少なく、逆に Cd が多い時には Al が少なくなっ

e) 亜鉛 zn, カドミウム Cd, 水銀 Hg, タリウム Tl 鉛に近いこれら 1~2 個の b 族元素の弗化物について、BeF₂-AlF₃ 系のガラス化を調べたところ、カドミウム、タリウムについては第 13~15 図に示すように、鉛に匹敵するガラス化能力があり、それら相互間に広いガラス化部分を得られたが、亜鉛、水銀についてはみるべきものはなかった。

この結果は、他の場合にも例外的傾向の濃い水銀を除いて、ある一定の電気的陰性度以下の陽性元素が有効であることを示しているようにみえる。バリウムは BeF₂-AlF₃-KF (NaF) 系でも、また BeF₂-AlF₃-PbF₂ 系でも余りガラスには入り難かったが、BeF₂-AlF₃-CdF₂ 系では最もよく入り(第16図)、逆にカルシウムが悪くなっている。これらの関係はイオンの大きさの相



第16図 BeF₂-AlF₃-CdF₂-BaF₂ 系のガラス化範囲 (Wt %)

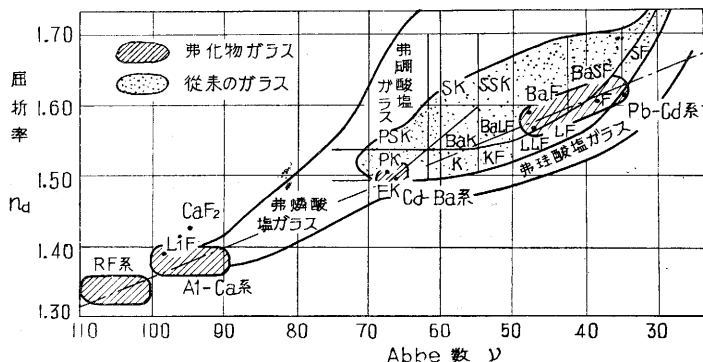
が、弗化タリウム系のは著しく吸湿性である。これらのガラスの屈折率、分散率については第4表に示したように、 $n_d=1.5\sim 1.6$ $\nu=35\sim 70$ の値をとり、この範囲は従来の珪酸塩系光学ガラスの領域と重なり、その点では特筆すべきものはない。

第4表 BeF₂-AlF₃-MF₂ 系ガラスの屈折率

BeF ₂	分析値 (Wt %)					屈折率 Abbe 数	
	AlF ₃	PbF ₂	CdF ₂	BaF ₂		n_d	ν
10.2	27.6	28.7	32.8	—		1.5617	—
3.9	18.3	45.6	30.1	—		1.5619	47.4
—	21.6	46.4	32.5	—		1.5944	48.7
—	13.5	53.1	32.4	—		1.6157	34.5
4.9	18.1	66.3	10.1	—		1.6108	38.7
(13.6)	(18.2)	—	(50.0)	(18.2)		1.4956	66.6
(10)	(30)	—	(60)	—		1.5024	67.3
(10)	(30)	—	(50)	(10)		1.4849	—

3. 弗化物ガラスの位置と今後の問題

以上 10 数種の金属弗化物について、弗化ベリリウム(弗化アルミニウム)とのガラス化範囲と屈折率などを調べたが、次のようなことがいわれる。



第 17 図 光学ガラスの領域と弗化物ガラスの位置

ているようである。しかしこの関係は BeF₂ の構造と AlF₃ の構造との問題でもあって、構成陽イオンの大きさだけで説明はできない。

鉛の場合と同様、弗化ベリリウムの少ないものには吸湿性はない

アルカリ弗化物系のを除いて、弗化物ガラスの Glass former はベリリウム-アルミニウム系で、それぞれ単独では透明なガラスになり難い。また Modifier としては、弗化ベリリウム系では 1 価、弗化ベリリウム-アルミニウム系では 1 価および 2 価イオンが入り、電気的陰性度の小さいことと、イオン半径が適当であることの 2 つの条件が含まれている。ベリリウム系弗化物は珪酸塩の結晶構造をつくるため、珪酸塩類の研究の手段であるが、弗化物ガラスの研究もまた同様に、珪酸塩ガラスの構造の問題などとの関連においても興味深い。

ここではガラスを Glass former と Modifier とからなるものとして考えていったが、こうしたガラスの構造について、もう少しはっきりした理論をたて、新しいガラスを理論的に追求してゆきたいものである。しかしそのためには珪酸塩、硼酸塩、燐酸塩、弗化物ガラスなど、それぞれについてまずよく把握され、統一的に理解されてゆかなければならない。この仕事にもその方向への一歩が含まれている。

弗化物ガラスの光学的性質は成分元素の種類によって大きく変化するが、 n_d と ν との関係は第 17 図にみるように、大体一直線上にのっている。その一部は従来の光学ガラスの領域に入っているが、特に低屈折率、高分散率の領域は弗化物ガラス独特の分野である。しかし第 17 図にもみるように、珪酸塩、硼酸塩、燐酸塩ガラスとの混合系において、またそれぞれ新しい領域を拡げている。やはりガラス化能力の劣る弗化物系ガラスは、それ単独ではこれ以上のものは余り期待できないのではないか。

弗化物ガラスの吸湿性は主として BeF₂ によるが、2 価イオンの弗ベリリ酸塩は吸湿性がない故、1 価イオンを 2 価のものでも置換えると著しく吸湿性が改善される。それにしてもこの水に弱い点と、原料のベリリウムの高価な点はこの系統のガラスの実用上の障害である。

(1954. 12. 20)

文 献

G. Heyne, Angew. Chem.' 1936 46 473
 W. A. Weyl, J. Chem. Education, 1950, 27 520
 今岡・水沢 窯業協会誌 1953 61 13
 今岡. 同上 1954 62 24
 K. H. Sun, Chem. Abst. 1949, 43, 5156, 1950, 44, 8611

東京大学生産技術研究所報告第 4 巻第 3 号予告

藤森栄二著 (英文)

有機蛍光及び感光物質に関する研究

Organic Fluorescent and Photosensitive Substance

本報告は、最近 π 電子の研究と共に分析化学・光化学・染料及び高分子化学・生体化学等諸領域でその特異性が注目されてきた有機蛍光および感光物質の製法・理論・応用に関する系統的基礎研究に関するもので

ある。まず、いくつかの蛍光及び感光物質の作製・合成が記され、その蛍光および感光性と反応性を一般的に考察し、蛍光と光化学反応性の関連を示す実験が示されている。ついで電子移動、複合体形成による励起エネルギーの移動実験・縮合反応や水素結合による蛍光活性・不活性の諸型式が示され、併せてスペクトル構造・反応速度等分子論・反応論的考察を行い、諸々の有機化合物の蛍光分析の応用を展開する。更に蛋白質・アミノ酸と感光物質との複合体の感光性とクロフィルの光増感酸化還元反応に関する新しい実験結果が記述されている。