

669.046.58 : 543.713 : 546 - 128 : 543.51

S 406

(74) Pt-Rhフィラメント上の溶融けい酸塩から、真空中で放出される正負イオンについて

70074

早稲田大学 工学部 ○大内 義昭  
加藤 栄一

1. 緒言 製錬反応においてその役割が不可欠であるスラグは多元系のけい酸塩である。このスラグからの蒸気種については従来報告はほとんど見られない。本報告はいくつかの合成スラグをPt-Rhフィラメントに塗布し真空中で加熱溶融した時放出されるイオンについて質量分析計を用いて測定した結果を述べるものである。

2. 実験方法 用いた質量分析計は日立RMU-6単収束90度型である。イオン源内で試料を保持し溶融するためのコイル状フィラメントとしてPt-Rh10%線を使用した。試料は $Li_2O-SiO_2$ ,  $K_2O-SiO_2$ ,  $Ca_2O-SiO_2$ ,  $PbO-SiO_2$ ,  $Li_2O-PbO-SiO_2$ ,  $K_2O-PbO-SiO_2$ であった。実験はフィラメントに付着させた試料(40~60mg)を溶融し、各温度において放出された正イオンあるいは負イオンについて質量分析を行なった。マススペクトルはマスナンバー(M/e:質量/電荷)1~300の範囲について測定しビジグラフによって記録させた。1回の所要時間は約2分であった。イオン種はマスナンバーおよび同位元素存在比の検討を行なって決定した。また測定は光高温計によった。

3. 結果  $Li_2O-SiO_2$ および $K_2O-SiO_2$ において得られた正イオンの結果を表1に示した。 $Ca_2O-SiO_2$ (1:1)においても同一種類の正イオンが得られた。 $PbO-SiO_2$ (2:1)においては $Pb^+$ が得られたのみであった。 $Li_2O-PbO-SiO_2$ (2:1:1, 1:1:2)においては $Li_2O-SiO_2$ において得られた正イオンに加えて $LiPb^+$ ,  $PbO^+$ ,  $Li_2PbO^+$ ,  $Li_2PbO^+$ が得られた。一方 $K_2O-PbO-SiO_2$ (2:1:3)に関しては $K_2O-SiO_2$ の場合とほぼ同一であった。負イオンの結果の一例を表2に示した。表中の相対イオン強度は表1の場合と同一基準によっている。 $Li_2O-SiO_2$ (2:1, 3:1),  $Ca_2O-SiO_2$ (1:1),  $Li_2O-PbO-SiO_2$ (2:1:1)において見出された負イオンは、強度は低下していたが $K_2O-SiO_2$ (1:1)において得られた負イオンのKをLiあるいはCsに置換えた場合とほぼ一致した。 $PbO-SiO_2$ (2:1),  $Li_2O-PbO-SiO_2$ (1:1:2)においては負イオンは見出されなかった。

以上のような正負イオンの生成機構としては、①イオンとしての直接蒸発、②中性の蒸気のPt-Rh表面での表面電離などが考えられるが、現在のところいずれとも断定できなかった。またイオン性融体とされている溶融けい酸塩の構造のこれらの正負イオンとの関連も今後の問題として残された。

表1 溶融けい酸塩より放出された正イオン種とその相対強度(1200°C) M=K, Li

イオン種	$M^+$	$M^{2+}$	$M_2^+$	$M_2O^+$	$M_3O^+$	$O^+$	$O_2^+$	$M_3SiO_3^+$	$Si^+$	$SiO^+$	$M_2OH^+$	$OH^+$
$Li_2O-SiO_2$ (2:1)	$>8 \times 10^4$	—	31	29	2800	45	170	41	36	7.1	210	—
$K_2O-SiO_2$ (1:1)	$7.3 \times 10^7$	37	97	75	—	42	320	—	320	—	640	54

表2 溶融けい酸塩より放出された負イオン種とその相対強度

イオン種	$O^-$	$O_2^-$	$SiO_2^-$	$Si_2O_3^-$	$Si_2O_4^-$	$KS_2O_3^-$	$RhO_2^-$	$RhO_3^-$	$P_2O_2^-$	$OH^-$
$K_2O-SiO_2$ (1:1) 1300°C	1200	42	—	2600	—	14	190	9	75	660
$K_2O-PbO-SiO_2$ (2:1:3) 1250°C	$4.2 \times 10^4$	3000	73	$4.3 \times 10^4$	25	1100	$1.8 \times 10^5$	$5.8 \times 10^4$	$3.8 \times 10^4$	5300