

# ケイ酸塩ガラス中のアンチモンの局所構造

京都大学化学研究所

酒井英夫・金 基孫・横尾俊信

## The Local Structure of Antimony Ions in Silicate Glasses

Hideo Sakai, Jisun Jin and Toshinobu Yoko

*Institute for Chemical Research, Kyoto University*

### Abstract

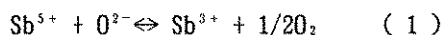
Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-containing sodium silicate glasses have been investigated by X-ray diffraction technique in order to determine the local structure of antimony ions in these glasses. Structural parameters of antimony ions are obtained by comparison of radial distribution functions (RDF) of Sb-containing and Sb-free glasses. The local ordering unit structure of Sb<sup>3+</sup> ion is an SbO<sub>3</sub> trigonal pyramid, and that of Sb<sup>5+</sup> ion is an SbO<sub>6</sub> octahedron. The SbO<sub>3</sub> unit is linked with the SiO<sub>4</sub> units, and the SbO<sub>6</sub> unit is surrounded by sodium ions. A new refining mechanism is proposed based on these structural information.

Key-words : X-ray radial distribution analysis, Refining mechanism, Glass structure, Antimony, Silicate glass

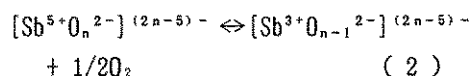
### 1. 緒言

近年、ガラスの高機能化に伴って、ガラス融液の清澄作用の重要性が再認識されつつある。酸化アンチモン(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)はガラス工業において古くから清澄剤としてガラス中に微量添加されてきた。そのメカニズムは次のような古典的清澄理論に基づいて説明されることが多い。高温溶融時には還元種であるSb<sup>3+</sup>が多くなり、そのとき放出される酸素気泡が融体中の微小気泡を取り込み、より大きな気泡を形成し、系外へ放出する。冷却過程または低温溶融時には酸化種

であるSb<sup>5+</sup>が多くなり、微小な酸素気泡を吸収する。この一連のメカニズムについてBaakらは、(1)式のような酸化還元反応式を用いて説明している [1]。



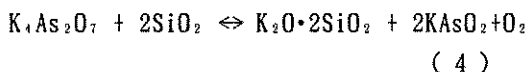
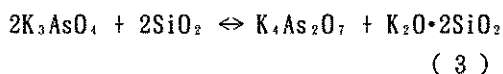
Krolらは、ガラスや融体中でSbイオンが幾つかの酸素を配位していると考え、(1)式はより現実的には(2)式で表現されるものとしている [2]。



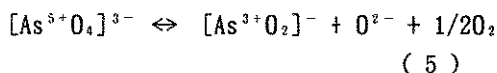
これらの式からはガラスの塩基度が増加し、ガラス融液中の非架橋酸素が増加するとSb<sup>3+</sup>が多

くなると解釈されるが、その一方で、横関らの電気化学的測定などによって塩基度の増大によってSb<sup>5+</sup>が多くなることが実験的に確認されている [3]。すなわち、(1) 式や (2) 式は清澄メカニズムを十分に表現しているとは言いがたい。Sbイオンと同様な清澄作用を持つAsイオンについても同様な矛盾点が指摘されている。

一方、Verweijはラマンスペクトルを用いてK<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系ガラス中のAs<sup>5+</sup>が4配位で[AsO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>または[As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>4-</sup>イオンとして、As<sup>3+</sup>が3配位で[AsO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>イオンとして存在することを示しており [4-6]、その結果に基づいて清澄メカニズムを次のような式で説明している [6]。



これらをまとめると (5) 式を得る。



(5) 式によって上述の矛盾点は解消される。しかし、As<sup>3+</sup>が[AsO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>イオンとして存在するには、単位構造であるAsO<sub>3</sub>三方錐が酸素を介して何らかの原子と結合する必要がある、この点についてはVerweijの研究によっても明らかにされていない。すなわち、(3) 式や (4) 式の正当性を説明するには、ガラス中のAsイオンの局所構造の解析をより詳細に行う必要がある。

ところで、酸化物結晶中のSb<sup>5+</sup>はAs<sup>5+</sup>とは異なり4配位ではなく6配位として存在している [7-8]。ガラス中や融体中においても同様な配位状態を取ると考えられるため、SbイオンについてはVerweijの提案したAsイオンの場合とも異なる清澄メカニズムを持つと考えられる。そこで本研究では、ケイ酸塩ガラス中のSbイオンについて配位状態を含む局所構造の変化を実験的に明らかにすることによって、その清澄メカニズムの解明を試みた。

局所構造解析には特定の元素に関する情報が直接得られるEXAFSやX線異常散乱法が用いら

れることが多いが、特殊な線源を必要とし、第一配位圏に関する情報しか得られないなどの欠点を有している。そこで本研究では通常のX線動径分布解析法を用いてSbイオンの局所構造解析を行った。

## 2. 実験

### 2.1 ガラスの調製

出発原料であるSiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を目的組成となるように秤量し、アルミナ乳鉢中で混合した。上述の原料混合物を白金-10%ロジウム坩堝に移し、1400℃で30分間熔融し、融液をステンレス板に流し出すことによりガラス化させた。ケロシンを浸液に用いたアルキメデス法によって、得られたガラス試料の密度を測定した。

### 2.2 Sbイオンの酸化状態分析

ガラス試料中のSbイオンの酸化状態の分析をKMnO<sub>4</sub>を用いた酸化還元滴定によって行った。100メッシュに粉碎したガラス試料0.5gをフツ硫酸溶液に溶解し、H<sub>2</sub>O、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を加えて10分間攪拌した。その後、溶液をpH=1に調節し、0.01N KMnO<sub>4</sub>で滴定することによって、Sb<sup>3+</sup>量を定量した [9]。また、試料を溶解した溶液に亜硫酸水を加えてSb<sup>5+</sup>を全てSb<sup>3+</sup>に還元し、加熱、冷却後、上と同様に滴定することによって全Sbを定量した。

### 2.3 X線動径分布解析

X線散乱強度は、試料水平式ゴニオメータを使用し、MoK $\alpha$  ( $\lambda=0.0709\text{nm}$ ) 線を用いて測定した。測定範囲は $2\theta=4-140^\circ$ で、各点400秒の積算時間で0.5° 間隔のステップスキャンを行った。得られた散乱強度を偏光補正した後、Krogh-Moe、Norman法で規格化した。規格化された強度を用いて、干渉関数を求め、これをフーリエ変換することで動径分布関数(RDF)を求めた。本研究ではSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加によってガラスマトリックスが変化しないとみなし、(6) 式で表される $\Delta$ RDFによってSbの局所構造を議論す

ることとした。

$$\Delta \text{RDF} = \text{RDF}(\text{Sb-containing glass}) - \text{RDF}(\text{Matrix glass}) \quad (6)$$

このような $\Delta \text{RDF}$ を用いた局所構造解析は数多くなされておられ [10-12]、その有効性が示されている。本研究の場合、アンチモンの電子数が系内の他の元素に比べ極端に多く、高いX線散乱能を示すため、上述の方法が特に有効であると考えられる。 $\Delta \text{RDF}$ のピーク位置から原子間距離を、ピーク面積からK近似法によって配位数を求めた。

### 3. 結果

#### 3.1 $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Sb}_2\text{O}_3$ ( $x=0, 1, 2.5, 5, 10$ ) ガラス

$70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $x=0, 1, 2.5, 5, 10$ ) のRDF曲線を図1に示した。どの試料についてもSi-Oの相関は0.165nm付近であり殆ど変化していないが、 $x$ の増加に従って、0.2nm付近及び0.34nm付近の相関が強くなっていることがわかる。前者は第一近接であるSb-Oの相関、後者

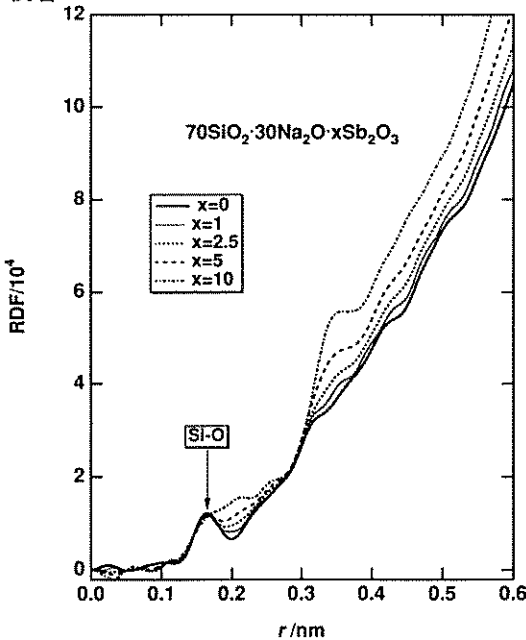


Fig.1 RDF curves of  $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Sb}_2\text{O}_3$  glasses ( $x=0, 1, 2.5, 5$  and  $10$ ).

はSb-SiやSb-Naといった第二近接の相関を表すと思われる。これらの相関の詳細について、図2に示した $\Delta \text{RDF}$ 曲線に基づいて議論することとした。

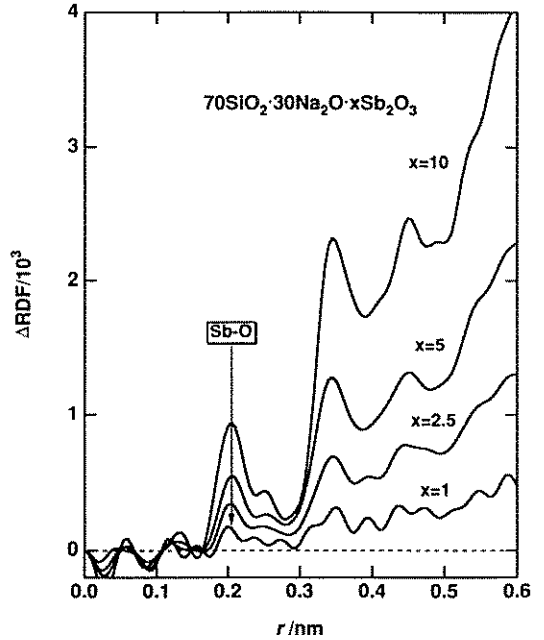


Fig.2  $\Delta \text{RDF}$  curves of  $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Sb}_2\text{O}_3$  glasses ( $x=1, 2.5, 5$  and  $10$ ).

$\Delta \text{RDF}$ 曲線から求めたSb-Oの相関に関する原子間距離及び配位数を表1に示す。Sb-Oのピークはどの試料についても0.205nm付近に見られる。 $x$ が大きく、 $\text{Sb}^{5+}$ が殆ど存在しない場合、Sbイオンの酸素配位数 $n_{\text{Sb-O}}$ はほぼ3となった。

Table 1 Coordination state of Sb ions in  $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Sb}_2\text{O}_3$  glasses melted at  $1400^\circ\text{C}$  for 30min.

$x$	$r_{\text{Sb-O}}/\text{nm}$	$n_{\text{Sb-O}}^{\text{cp}}$	$\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}_{\text{total}}$
10	0.205	2.8	0.95
5	0.206	3.0	0.94
2.5	0.204	3.4	0.88
1	0.201	3.6	0.86

また、 $x$ が減少し $Sb^{5+}$ が増加すると $n_{Sb-O}$ は増加する傾向を示した。

### 3.2 (100-y)SiO<sub>2</sub>·yNa<sub>2</sub>O·2.5Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (y=20, 30, 40) ガラス

(100-y)SiO<sub>2</sub>·yNa<sub>2</sub>O·2.5Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (y=20, 40) のRDF曲線をSb無添加のマトリックスのそれと共に図3に示した。また、図3より求めた $\Delta R$ DF曲線を図4に示した。この $\Delta R$ DF曲線よりSb-Oの相関に関する原子間距離及び配位数を求め、表2に示した。yすなわち塩基度の増加に従って $Sb^{5+}$ の増加が見られ、横関らの電気化学的測定の結果 [3]と一致する傾向を示した。また、 $Sb^{5+}$ の増加に伴って $n_{Sb-O}$ も増加し、3.1で示したSb添加量を変化させた試料と同様の傾向を示した。

### 3.3 Sb<sup>5+</sup>の影響

$Sb^{5+}$ 含有量の増加に伴って生じる相関を帰属するため、70SiO<sub>2</sub>·30Na<sub>2</sub>O·2.5Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスを

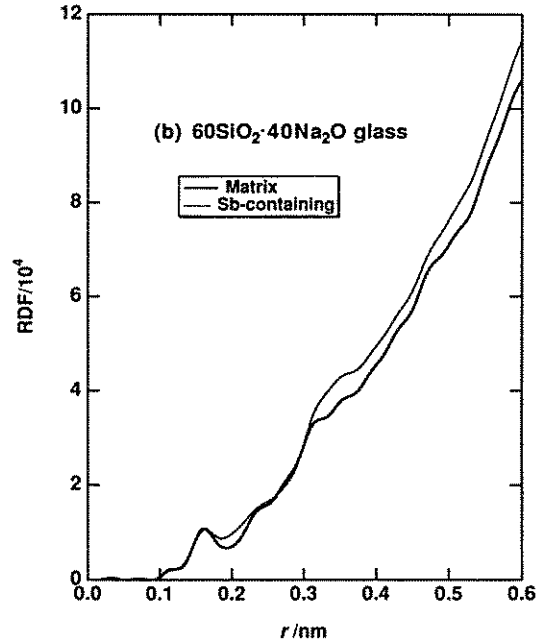


Fig. 3(b) RDF curves of 60SiO<sub>2</sub>·40Na<sub>2</sub>O·2.5Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass and 60SiO<sub>2</sub>·40Na<sub>2</sub>O matrix glass .

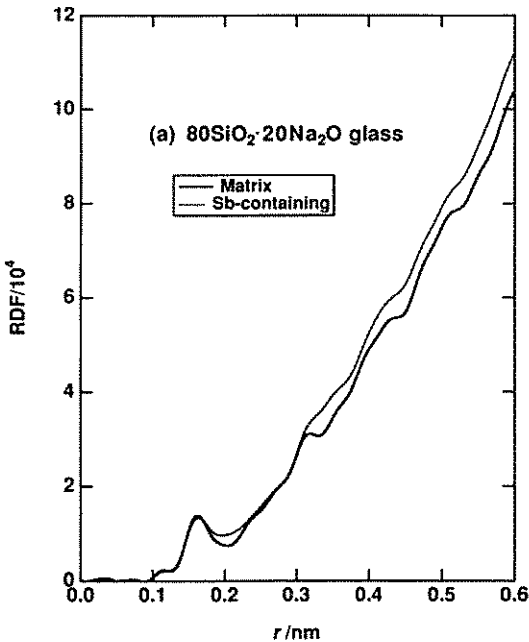


Fig. 3(a) RDF curves of 80SiO<sub>2</sub>·20Na<sub>2</sub>O·2.5Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass and 80SiO<sub>2</sub>·20Na<sub>2</sub>O matrix glass .

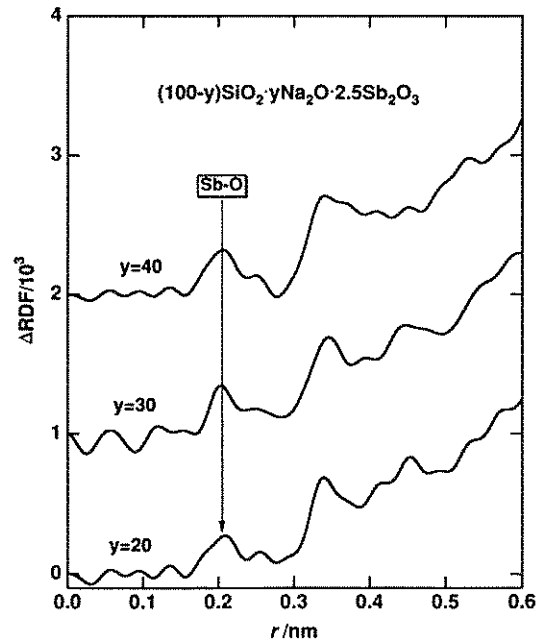


Fig. 4  $\Delta R$ DF curves of (100-y)SiO<sub>2</sub>·yNa<sub>2</sub>O·2.5Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses (y=20, 30 and 40).

Table 2 Coordination state of Sb ions in  $(100-y)\text{SiO}_2 \cdot y\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.5\text{Sb}_2\text{O}_3$  glasses melted at 1400 °C for 30min.

y	$r_{\text{Sb-O}}/\text{nm}$	$n_{\text{Sb-O}}^{\text{exp}}$	$\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}_{\text{total}}$
20	0.206	3.1	0.99
30	0.204	3.4	0.88
40	0.205	4.1	0.79

1000°Cで12時間保持した後、坩堝を水冷することによって $\text{Sb}^{5+}$ を増加させたガラス試料を作製した。

その結果、部分的に結晶化した試料が生成し、X線回折によって析出した結晶相はイルメナイト型 $\text{NaSbO}_3$ 結晶であることが明らかになった。

## 4. 考察

### 4.1 Sb-Oの相関

酸化アンチモン結晶中のSbイオンの配位多面体は表3に示したように  $\text{SbO}_3$ 三方錐、 $\text{SbO}_4$ 三方両錐、 $\text{SbO}_6$ 八面体の三種類がある [7-8, 13-14]。 $\text{Sb}^{3+}$ が多い場合、 $n_{\text{Sb-O}}$ はほぼ3であり、表3より考えて $\text{Sb}^{3+}$ は $\text{SbO}_3$ 三方錐として存在することが示唆される。また、 $\text{Sb}^{5+}$ の増加に伴う $n_{\text{Sb-O}}$ の増加は、 $\text{Sb}^{5+}$ が6配位の $\text{SbO}_6$ 八面体として存在するためであると考えられる。これは、3.3で $\text{SbO}_6$ を含むイルメナイト型 $\text{NaSbO}_3$ 結晶が析出したことから妥当であると判断できる。

また、 $\text{Sb}^{3+}$ が3配位、 $\text{Sb}^{5+}$ が6配位であると仮定して、化学分析の結果からそれぞれの試料の平均酸素配位数を見積もる (表4)と、この値は実験値と良い対応を示しており、このことも

Table 3 Coordination state of antimony ions in antimony oxide crystals.

Crystal	Valence	$r_{\text{Sb-O}}/\text{nm}$	Coordination state	$n_{\text{Sb-O}}$
$\text{Sb}_2\text{O}_3$ (senarmonite)	3+	0.198	trigonal pyramid	3
$\text{Sb}_2\text{O}_3$ (valentinite)	3+	0.201	trigonal pyramid	3
$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$	3+	0.212	trigonal bipyramid	4
	5+	0.199	octahedron	6
$\text{Sb}_2\text{O}_5$	5+	0.199	octahedron	6

Table 4 Comparison of measured and calculated coordination numbers of Sb ions in  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3$  glasses.

Composition	$n_{\text{Sb-O}}^{\text{exp}}$	$n_{\text{Sb-O}}^{\text{cal}}$	$\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}_{\text{total}}$
$70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Sb}_2\text{O}_3$			
x = 10	2.8	3.2	0.95
x = 5	3.0	3.2	0.94
x = 2.5	3.4	3.4	0.88
x = 1	3.6	3.4	0.86
-----			
$(100-y)\text{SiO}_2 \cdot y\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.5\text{Sb}_2\text{O}_3$			
y = 20	3.1	3.0	0.99
y = 30	3.4	3.4	0.88
y = 40	4.1	3.6	0.79

Sbイオンがガラス中で上述の構造を取ることを示す有力な証拠となっている。

#### 4.2 Sb<sup>3+</sup>の第二近接

含有するSbイオンが殆どSb<sup>3+</sup>として存在する80SiO<sub>2</sub>・20Na<sub>2</sub>O・2.5Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスについてΔRDF/r曲線の第二近接をピーク分離すると、図5のような結果が得られた。0.335nmの相関はSb-Siペアを表すと考えられる。すなわち、Sb<sup>3+</sup>の構造単位であるSbO<sub>3</sub>三方錐はケイ酸塩ガラス中で図6に示すようにガラスマトリックスであるSiO<sub>4</sub>四面体と酸素を介して結合しており、ガラス中や融体中で[SbO<sub>3-n/2</sub>]<sup>(3-n)-</sup> (n=1, 2, 3)として存在すると考えられる。ここでnはSbO<sub>3</sub>三方錐と結合しているケイ素の数である。

#### 4.3 Sb<sup>5+</sup>の第二近接

(100-y)SiO<sub>2</sub>・yNa<sub>2</sub>O・2.5Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスについて、y=40のΔRDFからy=20のΔRDFを引いた結果を図7に示した。この図から、Sb<sup>5+</sup>の増

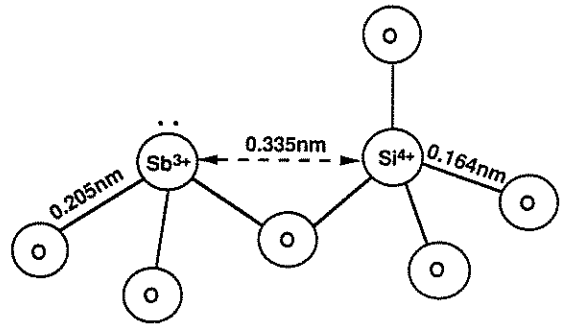


Fig. 6 Linkage model of SbO<sub>3</sub> trigonal pyramid and SiO<sub>4</sub> tetrahedron.

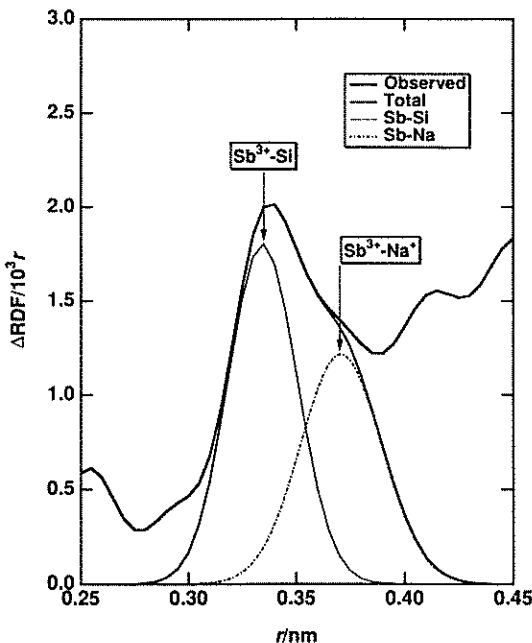


Fig. 5 Peak deconvolution profile of ΔRDF/r curve for 80SiO<sub>2</sub>20Na<sub>2</sub>O 2.5Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass.

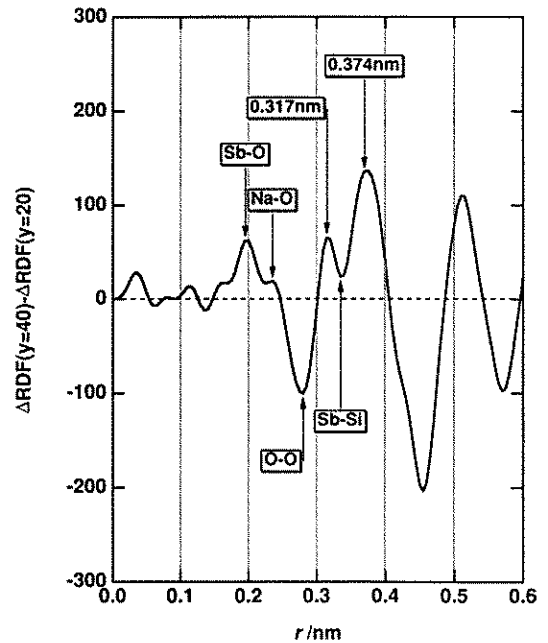


Fig. 7 Difference between ΔRDF(y=40) and ΔRDF(y=20).

加に伴って生じる局所構造の変化を知ることができる。0.2nm付近にSbO<sub>3</sub>八面体の生成に伴うSb-Oの相関の増加が見て取れる。また、第二近接に相当する0.317nm及び0.374nmの相関も増加している。

ところで、NaSbO<sub>3</sub>の結晶学データ [15] に基づいて原子間距離を算出すると表5の結果を得る。表5のSb-Na距離と図7で示されているSb

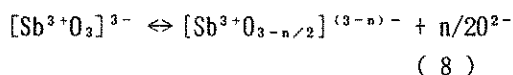
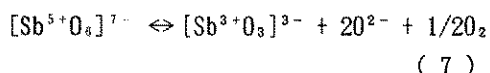
Table 5 Sb<sup>5+</sup>-O, Sb<sup>5+</sup>-Sb<sup>5+</sup> and Sb<sup>5+</sup>-Na<sup>+</sup> distances in NaSbO<sub>3</sub> crystal and silicate glass.

Atomic pair	NaSbO <sub>3</sub> crystal	Silicate glass
	r/nm	r/nm
Sb <sup>5+</sup> -O	0.197~0.206	0.198
Sb <sup>5+</sup> -Sb <sup>5+</sup>	0.307	-----
Sb <sup>5+</sup> -Na <sup>+</sup>	0.322	0.317
	0.372~0.382	0.374

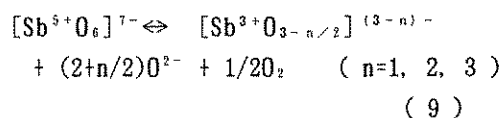
S<sup>5+</sup>の増加によって新たに生じた相関の距離とは良く一致しており、これらの相関がSb<sup>5+</sup>-Na<sup>+</sup>であると帰属できる。すなわち、Sb<sup>5+</sup>の増加に伴ってガラス中にNaSbO<sub>3</sub>結晶に近い局所構造が形成され、SbO<sub>6</sub>八面体はNa<sup>+</sup>に囲まれていることが示唆された。すなわち、SbO<sub>6</sub>八面体はガラス中や融体中において[SbO<sub>6</sub>]<sup>7-</sup>イオンとして存在し、その電荷を周囲のNa<sup>+</sup>によって補償していると考えられる。

#### 4.4 清澄メカニズムとの関連

本研究で得られた結果から(7)、(8)式のような二段階の清澄メカニズムを考えた。



すなわち、実際の溶存酸素気泡のやりとりは(7)式中に示した[Sb<sup>5+</sup>O<sub>6</sub>]<sup>7-</sup>や[Sb<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>といった単独で存在するイオン間で行われ、(8)式は[Sb<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>とガラスマトリックス間の相互作用を表している。さらに(7)、(8)式をまとめると(9)式を得る。

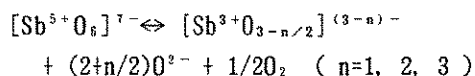


(9)式によって、非架橋酸素の増加に伴う酸化種の増加を矛盾なく説明することができる。

#### 5. 結論

X線動径分布解析によってSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するケイ酸塩ガラスについて、Sbイオンの局所構造を調べ、清澄メカニズムとの関連について議論した。その結果、以下のような知見が得られた。

- (1) ケイ酸塩ガラス中でSb<sup>3+</sup>はSb<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>三方錐、Sb<sub>5</sub>はSb<sup>5+</sup>O<sub>6</sub>八面体なる単位構造を持つ。
- (2) Sb<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>三方錐はガラスマトリックスであるSiO<sub>4</sub>四面体と酸素を介して結合している。
- (3) Sb<sup>5+</sup>O<sub>6</sub>八面体はガラス中及び融体中でほぼ単独で存在している。
- (4) 以上の結果から、



なる清澄メカニズムを提案することが出来る。

#### 参考文献

1. T. Baak and E. J. Hornyak, *Glass Ind.*, 47, 374-77, 418-20, 455-58 (1966)
2. D. M. Krol and P. J. Rommers, *Glass Tech.*, 25, 115-18 (1984)
3. 横関誠、森安高敬、山下浩、前川尚、第35回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集、105-6 (1994)
4. H. Verweij, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 450-55 (1979)
5. H. Verweij, *J. Non-Cryst. Solids*, 38-39, 885-90 (1980)
6. H. Verweij, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 493-98 (1981)

7. G. Thornton, *Acta Cryst.*, B33, 1271-73 (1977)
8. V. M. Jansen, *Acta Cryst.*, B35, 539-42 (1979)
9. P. Close, H. M. Shepherd and C. H. Drummond, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41, 455-60 (1958)
10. M. Magini, A. F. Sedda, G. Licheri, G. Paschina, G. Piccluga, G. Pinna and G. Cocco, *J. Non-Cryst. Solids*, 65, 145-59 (1984)
11. A. Musinu, G. Piccaluga and G. Pinna, *J. Non-Cryst. Solids*, 122, 52-58 (1990)
12. G. Ennas, A. Musinu and G. Piccaluga, *J. Non-Cryst. Solids*, 125, 181-85 (1990)
13. C. Svensson, *Acta Cryst.*, B30, 458-61 (1974)
14. C. Svensson, *Acta Cryst.*, B31, 2016-18 (1975)
15. 熊田伸弘、木野村暢一、武藤文夫、日本セラミックス協会学術論文誌、98、384-88 (1990)

(26頁からの続き)

ので、<sup>11)</sup> 酸素分圧0.2~1気圧付近ではほとんどのパラジウムは還元される。図のように空気雰囲気では酸素活量の時間変化はほとんど認められなかったが、窒素雰囲気では数時間過ぎた後に酸素活量の減少が始まった。これはパラジウムの還元反応が遅いか、酸素の拡散と同時にCeの還元が起こってこの反応が完了してから酸素活量の減少が始まるためではないかと考えられる。

#### 4. おわりに

以上述べたように、レドックス元素を含むガラス系については研究が進められているが、含まない系についてはまだ不明の点が残されているように思われる。電気化学測定では何らかの数値は容易に出てくるが、実験を注意深く行わなければ再現性の乏しい結果となってしまう。得られた結果と泡発生現象を結び付けるためには、酸素ガスの溶解量等の他の物性を併せて測定する必要がある。

#### 参考文献

- 1) 後藤和弘、雀部実、川上正博、染野檀、松下幸雄、*鉄と鋼*、55、1007 (1969).
- 2) 雀部実、後藤和弘、染野檀、*鉄と鋼*、59、715 (1973).
- 3) 川上正博、後藤和弘、*鉄と鋼*、59、196 (1973).
- 4) R. Pyare, S. P. Singh, A. Singh and P. Nath, *Phys. Chem. Glasses*, 23, 158(1982).
- 5) H. A. Schaeffer, T. Frey and I. Löh, F. G. K. Baucke, *J. Non-Cryst. Solids*, 49, 179 (1982).
- 6) V. A. Lenhart and H. A. Schaeffer, *Glastech. Ber.*, 58, 139 (1985).
- 7) E. Freude and C. Rüssel, *Glastech. Ber.*, 60, 202 (1987).
- 8) C. Rüssel, R. Kohl and H. A. Schaeffer, *Glastech. Ber.*, 61, 209 (1988).
- 9) C. Rüssel and G. Sprachmann, *J. Non-Cryst. Solids*, 127, 197 (1991).
- 10) H. Yamanaka, J. Nishii, T. Akai, M. Yamashita and H. Wakabayashi, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII*, ed. T. Murakami and R. C. Ewing (Mater. Res. Soc. Proc. 353, Pittsburgh, PA 1995), p. 199.
- 11) H. D. Schreiber, T. R. Harville and G. N. Damron, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1435 (1990).