- 8) E.J. Felten, *J. Am. Ceram. Soc.* **44** [8] 381~85 (1961).
- 9) M.S. Kovaltschenko, G.V. Samsonov, *Poroschkoway Metallurgij* **1** [2] (1961).
- 10) E.R. Stover, J. Wulff, *Trans. AIME.* **215**, 127 (1959).
- 11) 仁木栄次, 小原嗣朗, 田尻雅一, 航研集報 **1**, 372(1959).
- 12) H. Palmour III et al., "Materials Science Research 1", Ed. by H.H. Stadelmaier, Plenum Press, N.Y., (1963) p. 158.
- 13) W.D. Kingery, "Introduction to Ceramics", John Wiley, N.Y., (1960) p. 407.
- 14) S.G. Tresvjatskij, *Ogneupory* **25** [2] 70~3 (1960).
- 15) K. Caillat, R. Pointud, "Proceedings of the International Conference on the Peaceful Use of Atomic Energy" **8**, United Nations, N.Y., (1956) p. 600~05.
- 16) 小瀬, 浜野, 窯協, **74** [8] 261~68 (1966).
- 17) F.N. Rhines, C.E. Birchenall, L.A. Hughes, *Trans. AIME.* **188**, 378 (1950).
- 18) R.L. Coble, "Kinetics of High Temperature Processes" Ed. by W.D. Kingery, M.I.T. Technology Press, Mass., (1959) p. 147~63.
- 19) C.A. Bruch, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **41**, 799(1962).
- 20) 浜野, 木下, 窯協, **72** [5] 76~81 (1964).

(8/22/1966 受付)

ネフェリン＝カーネギイト鉱物に関連する ナトリウムアルミノシリケート水和物：結晶 格子間の関連と加熱脱水変化

久保 靖・山口 悟郎・笠原 晃明

(東京大学工学部工業化学科)

22. Hydrated Sodium Aluminosilicates Relating to Nepheline= Carnegieite Minerals: Relations among the Crystal Lattices and Thermal Transformations.

By

Yasushi KUBO, Goro YAMAGUCHI and Komei KASAHARA

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

In relation to three hydrated phases which were obtained by the reactions between the water vapor and the solid phases of nepheline=carnegieite compositions in the foregoing paper¹⁾, attempts were made to establish a correlation between the structure of the starting solid and the product with a hope that the structure of the starting solid might be inherited to the product. Dehydration experiments of the products were carried out also in relation to clarifying their structural relationships.

X-ray powder diffractions of the nepheline hydrate I and the species Y obtained in the previous paper and of the nepheline hydrate II which is of a low-water type closely relating to these hydrates and obtained by hydrothermal reaction after Barrer's method²⁾, were examined and are listed in Table 3~6. All these patterns can be tentatively indexed based on orthorhombic cells which are shown in the tables and also summarized in Table 7. Indexing was made by trial and error based on the available electron diffraction patterns. Some discrepancies, however, are still observed, which may suggest that dehydration occurs to some extent under high vacuum and also by electron bombardment during the electron optical observation.

The high temperature X-ray diffraction patterns and thermal analysis curves are illustrated in Fig. 1~8 for the nepheline hydrate I, the species Y, and the hydroxy-sodalite of the present experiments and for a nepheline hydrate II. It seems that in the former three species, some lattice distortion takes place upon partial dehydration as shown by the splitting of the diffraction peaks. The original structure, however, is nearly resumed by further dehydration and eventually goes to a nepheline structure. At the final stage of dehydration double exothermic effects in D.T.A. curves are characteristic for all of these three hydrated phases, which seems to be due to complicated transformation processes including the formation of intermediate sodium aluminosilicate phases. As compared with these, the thermal

change of nepheline hydrate II is so simple that dehydration brings about the direct formation of nepheline structure as low as at 600°C. Though little can be said of the actual structures of these phases at present, close relationships between the original solid phase and hydrated product can be demonstrated by a comparison between the lattice parameters as illustrated in Fig. 13 and 15. The lattice dimensions suggest that the structural units of aluminosilicate as illustrated in Fig. 14 are inherited throughout the hydrothermal processes.

[Received Oct. 28, 1966]

1. 緒 言

前報¹⁾において、ネフェリン＝カーネギアイト鉱物を水蒸気変成することによって、3種の準長石類水和鉱物（ネフェリンハイドレート I, 結晶種 Y, およびハイドロキシソーダライト）が生成することが示された。これらの相は、この系の安定相として生成したものではなく、出発物質の特性によって支配されるその反応過程において、準安定相として出現したものである。この水熱反応機構を更に追求するためには、先決問題として、まずこれらの水和生成相の結晶格子を決定することが必要である。また、これらナトリウムアルミノシリケート水和物の加熱脱水過程を調べることは、単にこれらの物質の加熱変化特性を知るためばかりでなく、出発物質として用いられたナトリウムアルミノシリケート相との構造的関連を知る上に必要である。

これらの水和生成相のうち、ハイドロキシソーダライト ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{NaOH} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ $x \sim 0.2$, $y \sim 1.5$) は、立方晶系のソーダライト型構造を有しており、すでに Borchert & Keidel²⁾によって回折パターンの指数づけが行なわれている。ネフェリンハイドレート I ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) は、Barrer & White³⁾の合成研究によってはじめて見出されたものであるが、以後の多くの研究でナトリウムアルミノシリケートゲルの水熱結晶化においてきわめて普遍的に生成する相であることが明らかになった。結晶格子の決定と、回折パターンの指数づけは Edgar⁴⁾によってなされた。その結果は表-2 に引用されているが、この指数づけでは、その他実際に出現する多くの回折線がぬけており、再検討されるべき問題を含んでいる。

結晶種 Y は、前報¹⁾の研究で新たに見出された相で、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1.33 \sim 1.5\text{H}_2\text{O}$ の組成を有するものである。その回折パターン（粉末 X 線）は、次に述べるネフェリンハイドレート II にきわめて共通性を有する。

これ等前報で生成した水和物相に関連する相が、その他いくつか知られている。その1つはネフェリンハイドレート II ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) で、やはり Barrer & White³⁾ によってはじめて合成されたものである。含水量は上の3種と比べて極めて低い。この相の粉末 X 線回折パターンは、上に述べたように、結晶種 Y と類似性を示すが、その結晶格子は未だ明らかにさ

れていないので、本論文では上の3種の相に加え、この相についても同様の研究を行なった。

その他、素姓はあまりはっきりしないが、やはり Barrer 等⁵⁾ により報告されたネフェリンハイドレート III ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) があり、また近年 Vydrevich⁶⁾によって報告されたネフェリンセスキハイドレート組成を有する相 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, その回折パターンを表-1 に引用する) があるが、これ等は回折パターンから見て、本研究には直接に関係しないので、ここに紹介するとどめる。

Table 1. X-Ray data for $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
(According to E.Z. Vydrevich (1963))

$d \text{ \AA}$	I	$d \text{ \AA}$	I
8.0	w	2.35	vw
5.5	vw	2.30	vw
4.5	vs	2.20	m
3.45	vs	2.17	vw
2.98	vs	2.07	vw
2.75	w	1.97	vw
2.60	s	1.865	m
2.43	vs	1.80	w

以下の研究では、上の4種（ネフェリンハイドレート I, 結晶種 Y, ハイドロキシソーダライト, およびネフェリンハイドレート II）の相の粉末 X 線回折パターンを検討し、また利用しうる電子線回折パターンを参照して試論的な結晶格子（真の格子に対応しているかどうかには問題がある）が決定され、それに基づく回折パターンの指数づけが行なわれた。

また高温 X 線回折および熱分析手段によって、加熱脱水によるナトリウムアルミノシリケート相への転移過程が観察された。これ等の結果に基づいて、ナトリウムアルミノシリケート出発物質と、その水和生成相との構造上の関連が示され水熱反応過程を支配する構造的要因が検討された。

2. 実験方法

2.1 試料の合成

ネフェリンハイドレート I, 結晶種 Y およびハイドロキシソーダライトの試料としては、前報の方法で合成されたものを用いた。すなわち、ネフェリンハイドレート I に対しては $2\text{NaAlSiO}_4 \cdot 0.50\text{Na}_2\text{O}$ の 900°C の焼成物（ネフェリン相）、結晶種 Y に対しては、 $2\text{NaAlSiO}_4 \cdot 0.75\text{Na}_2\text{O}$ の 800°C の焼成物（高温型カーネギアイト (L) とネフェリンとの混合相）、ハイドロキシソー

ダライトに対しては $2\text{NaAlSiO}_4 \cdot 0.75\text{Na}_2\text{O}$ の 1000°C 焼成物 (高温型カーネギアイト (H) 相) のそれぞれの固体粉末を、 310°C 、 100 kg/cm^2 の水蒸気圧下で変成せしめた。

この方法で生成したネフェリンハイドレート I と結晶種 Y は、 $0.5 \sim 2\mu$ 位の大きさの、長方形板状の結晶で、電子線回折パターンの測定を行なうことが出来た。

ネフェリンハイドレート II は、Barrer & White³⁾ によって記された方法に従って、シリカアルミナ水和ゲルを 420°C で水熱処理して合成された。

2.2 結晶格子の決定

ディフラクトメータを用い、粉末 X 線回折パターンを $\text{CuK}\alpha$ 線で、 $0.5^\circ/\text{min}$ の走査速度で測定した。ここに得られた回折線の全部を説明しうるように、試謬法によって結晶格子を決定した。可能なものには、電子線回折パターンの測定を行なって、粉末 X 線回折パターンから得られた結晶格子と比較した。

2.3 加熱相変化の観察

高温 X 線回折装置を用いて、 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の平均加熱速度および $2^\circ/\text{min}$ の走査速度で、加熱脱水による相変化を追跡した。

また、DTA および TGA 曲線を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で、同時に測定した。各反応段階の脱水量の正確な値は、別に 110°C で 24 時間乾燥した試料を白金坩堝にとり、電気炉中で加熱したものについて正確な秤量を行なって決定した。

3. 実験結果

3.1 結晶格子

ネフェリンハイドレート I、結晶種 Y、ハイドロキシソーダライトおよびネフェリンハイドレート II の粉末 X 線回折データを、表-3~6 に与えた。ディフラクトメータによる回折図は、それぞれ図-1~4 中に見ることが出来る。

試謬法によって、これらの相の試論的な結晶格子が各表中に与えたように求められた (これらはまた、表-7 に

Table 2. Indexed d values for nepheline hydrate I (According to A.D. Edgar (1964))

d (obs)	d (calc)	hkl	I
8.19	8.19	100	60
7.49	7.49	010	50
5.53	5.47	110?	20
4.397	4.398	101	100
3.432	—	?	15
3.408	3.407	120	100
2.960	2.959	211	35
2.850	2.853	121	10
2.607	2.608	002	10
2.445	2.442	221	10
2.420	2.419	301	5
2.303	2.302	311	5

System: Orthorhombic

Lattice parameters: $a=8.20$, $b=7.50$, $c=5.22\text{ \AA}$

その組成と共に、総括して示されている)。面間隔の実測値 (表の第 1 欄) と計算値 (第 2 欄) との一致は満足すべきものである。

表-3 中、印をつけた低角度における 2 本の回折線は、

Table 3. Indexed powder pattern of nepheline hydrate I

d (obs)	d (calc)	hkl	I	d (obs)	d (calc)	hkl	I
8.19	8.20	002	86	2.72	2.73	006	4
	8.14	111			2.73	401	
7.46	7.44	012	63	2.64	2.64	420	2
6.36	6.36	121	5		2.64	244	
5.53	5.53	200	19		2.63	045	
	5.53	031		2.61	2.61	026	1
4.70	4.72	113	11		2.61	421	
	4.69	220			2.60	154	
4.40	4.41	040	42		2.60	260	
	4.39	132		2.57	2.59	063	4
4.31	—	※	2		2.56	261	
4.17	—	※※	6	2.53	2.52	163	1
4.10	4.10	004	13		2.52	070	
	4.09	140			2.52	351	
	4.07	222			2.51	422	
3.83	3.85	104	12	2.49	2.50	430	2
	3.80	213			2.49	071	
3.67	3.69	300	11		2.47	262	
	3.66	142		2.44	2.45	206	24
3.61	3.62	232	2		2.44	413	
	3.61	310		2.40	2.39	064	4
	3.60	301		2.36	2.38	423	3
3.40	3.43	043	100		2.36	226	
	3.40	320		2.34	2.34	263	5
	3.37	241			2.34	007	
3.26	3.29	204	21		2.34	440	
	3.28	005		2.30	2.32	441	8
	3.24	052			2.30	360	
3.00	3.00	044	18		2.29	404	
2.96	2.96	125	41	2.275	2.274	117	3
	2.96	053			2.274	146	
	2.94	060			2.265	027	
2.88	2.90	144	9	2.207	2.203	080	11
	2.89	061		2.182	2.189	065	3
	2.87	234			2.184	081	
2.86	2.87	035	13	2.123	2.128	082	3
	2.86	153			2.114	405	
	2.82	205		2.088	2.096	227	1
2.76	2.77	400	6	2.075	2.069	047	3
	2.77	062					
2.056	2.056	425	6	1.741	1.747	603	4
	2.051	008			1.739	267	
	2.047	280			1.737	285	
1.979	2.000	461	3	1.705	1.701	640	5
	1.986	282		1.691	1.692	641	3
1.928	1.938	247	2		1.687	442	
	1.917	283		1.674	1.680	2,10,0	6
1.892	1.899	426	5		1.678	0,10,3	
1.875	1.878	228	22		1.671	2,10,1	
1.852	1.859	048	5	1.615	1.621	466	7
	1.844	600			1.619	428	
1.816	1.829	085	3		1.619	0,10,4	
1.807	1.808	464	5		1.609	268	
	1.805	620		1.568	1.573	2,0,10	10
1.791	1.799	602	3		1.571	644	
	1.794	621		1.559	1.562	660	2
	1.788	407			1.555	661	
1.767	1.763	622	6		1.554	2,10,4	
	1.763	0,10,0			1.553	0,10,5	
	1.762	248					

System: Orthorhombic

Lattice Parameter: $a=11.06$, $b=17.63$, $c=16.41\text{ \AA}$ ($\pm 0.5\%$)

Intensity: Diffractometer

指数づけすることが出来ないが、これらはちょうど、結晶種 Y およびハイドロキシソーダライトの強い回折線に当たっているので、これらの相の混在によるものと思われる。

Table 4. Indexed powder pattern of species Y

<i>d</i> (obs)	<i>d</i> (calc)	<i>hkl</i>	I	<i>d</i> (obs)	<i>d</i> (calc)	<i>hkl</i>	I
11.1	11.00	200	2	2.175	2.175	417,425	15
6.33	6.338	010	55		2.175	616	
5.49	5.499	400	5		2.174	026	
	5.491	210		2.113	2.114	624	34
4.675	5.687	402	77		2.113	030,018	
	5.682	212		2.028	2.032	914	8
	5.632	211			2.030	318,330	
4.395	4.399	500	14		2.024	10,1,2	
	4.391	104			2.023	822	
4.15	4.153	410	18		2.022	426	
	4.150	204		1.973	1.974	10,0,4	4
3.77	3.768	412	5		1.972	430,418	
3.66	3.666	600	74	1.881	1.885	10,1,4	14
	3.659	140			1.884	824	
3.41	3.410	413	22		1.883	234	
	3.408	205		1.846	1.849	334	6
	3.393	602		1.806	1.807	10,2,0	16
3.24	3.221	305	100		1.805	434	
3.04	3.046	414	5		1.805	20,10,228	
	3.045	220		1.760	1.761	12,1,0	20
3.01	3.002	215,221	8	1.704	1.706	10,1,6	10
2.87	2.883	222,206	11		1.705	826	
	2.871	321,315			1.704	236	
2.85	2.837	604	5		1.703	925,917	
2.75	2.749	800	48	1.667	1.668	10,0,7	6
	2.745	420			1.668	832	
2.62	2.628	802	26		1.667	249	
	2.625	422		1.638	1.639	12,1,4	6
2.585	2.587	024	34		1.637	628,60,10	
2.52	2.522	810	7	1.589	1.592	931	19
	2.519	224			1.591	3,0,11	
2.425	2.428	812	38	1.568	1.571	14,0,0	5
	2.425	416			1.570	10,0,8	
	2.421	901			1.569	834	
2.35	2.358	902	5		1.568	2,2,10	
	2.343	804			1.565	14,0,1	
	2.341	424		1.501	1.503	14,1,2	16
2.265	2.262	911	20		1.501	442	
	2.259	317,325			1.499	343	
1.459	1.461	15,0,1	16	1.222	1.224	4,1,14	16
	1.461	836			1.222	18,0,0	
1.434	1.437	245	9	1.202	1.202	15,3,1	2
	1.436	642			1.201	9,0,13	
	1.434	13,1,6			1.200	18,1,0	
1.420	1.422	339,345	3	1.018	1.019	20,1,6	4
	1.419	12,0,8			1.018	9,0,16	
	1.417	638			1.018	21,1,3	
1.351	1.355	3,0,13	12		1.018	364	
	1.351	6,1,12			2.017	15,33,15,27	
1.327	1.329	940	12		1.017	8,3,14	
	1.329	16,1,2					
	1.327	15,2,1					
1.299	1.299	15,2,3	6				
	1.298	943					
1.267	1.268	6,2,12	6				
	1.268	17,1,0					
	1.267	050					
	1.267	13,3,4					
1.251	1.250	9,1,12	5				
	1.249	350					
	1.249	16,0,6					
	1.248	14,3,2					

System : Orthorhombic
Lattice Parameter : $a=21.99$, $b=6.338$, $c=17.93 \text{ \AA}$ ($\pm 0.1\%$)
Intensity : Diffractometer

Table 5. Indexed powder pattern of hydroxy-sodalite (According to Borchert and Keidel (1947))

<i>d</i> Å	I	<i>hkl</i>	<i>d</i> Å	I	<i>hkl</i>
6.28	80	110	1.337	30	622
4.44	30	200	1.308	5	631
3.97	5	210	1.281	5	444
3.63	100	211	1.208	30	721,633
3.13	5	220	1.187	5	642
2.81	60	310	1.166	10	730
2.56	80	222	1.127	10	732,651
2.37	30	321	1.092	10	811,741
2.09	80	411,330	1.078	5	644,820
1.989	5	420	1.018	10	662
1.888	5	332	0.933	10	840
1.814	30	422	0.957	5	921,761
1.737	40	510,431	0.934	5	930,851
1.623	5	521	0.853	5	10,22,666
1.573	30	440	0.847	5	10,31,952
1.523	30	530,433	0.832	5	871,855
1.480	30	600,442	0.824	5	10,40,864
1.439	30	611,532			
1.402	5	620			
1.371	30	541			

System : Cubic, Lattice parameter : $a=8.860 \text{ \AA}$
Intensity : Visual

Table 6. Indexed powder pattern of nepheline hydrate II

<i>d</i> (obs)	<i>d</i> (calc)	<i>hkl</i>	I	<i>d</i> (obs)	<i>d</i> (calc)	<i>hkl</i>	I
11.0	11.0	100	1	2.34	2.34	040	53
6.38	6.37	020	24		2.34	331	
5.50	5.51	200	12		2.33	421	
4.99	5.05	201	8	2.31	2.31	205	29
4.69	4.68	020	23		2.31	403	
4.31	4.31	120	29		2.30	041	
4.18	4.16	202	67	2.28	2.29	233	7
4.06	4.08	112	4		2.28	140	
3.84	3.86	013	80	2.18	2.195	042	3
	3.80	212			2.19	125	
3.67	3.67	300	93		2.18	134	
	3.65	113		2.159	2.153	142	7
3.27	3.30	311	87		2.152	240	
3.20	3.18	004	3	2.122	2.122	006	20
	3.18	302			2.122	241	
3.04	3.06	104	27		2.114	511	
	3.03	031		2.088	2.092	305	13
	3.02	123			2.083	106	
3.00	3.01	014	100	2.079	2.082	404	9
	3.01	312			2.081	502	
	3.00	130			2.073	333	
2.88	2.89	320	49		2.072	225	
2.75	2.76	204	54		2.071	423	
	2.75	400		2.030	2.039	242	3
2.63	2.64	214	9		2.037	431	
	2.64	410			2.034	116	
	2.63	024			2.032	414	
	2.63	322			2.031	512	
2.59	2.59	411	16	1.983	1.992	520	9
2.57	2.56	124	31		1.980	206	
2.53	2.55	005	7	1.928	1.937	216	13
	2.53	402			1.932	026	
	2.51	033			1.920	243	
2.49	2.50	232	17	1.886	1.885	044	9
	2.48	105			1.884	342	
2.43	2.44	412	13	1.850	1.856	433	5
2.40	2.40	304	19		1.851	051	
2.39	2.40	115	1				
	2.39	323					
1.838	1.837	306	8	1.591	1.596	154	7
	1.835	600			1.591	008	
	1.833	415			1.591	541	
1.812	1.819	007	5		1.590	604	
	1.816	601		1.576	1.581	426	2
	1.811	504			1.581	630	
1.789	1.795	107	5		1.575	108	
	1.795	052			1.573	700	
	1.788	343			1.571	037	
	1.785	017			1.571	046	

	1.783	611		1.559	1.561	701	20
	1.783	244			1.559	345	
	1.782	440			1.559	060	
1.765	1.781	531			1.556	146	
	1.765	441	7		1.555	137	
	1.763	602			1.555	542	
	1.762	117			1.555	444	
1.713	1.716	442	4	1.546	1.551	710	10
	1.712	053			1.551	353	
	1.710	326			1.548	254	
	1.708	620			1.547	450	
	1.706	252			1.547	061	
1.692	1.698	217	3		1.544	160	
	1.695	029			1.540	711	
	1.693	621		1.508	1.511	237	10
	1.692	153			1.511	246	
	1.689	524			1.509	218	
1.672	1.680	406	4		1.508	516	
	1.676	344			1.508	055	
	1.675	127			1.507	712	
	1.671	236			1.507	028	
	1.666	505			1.505	624	
1.631	1.635	253	7		1.503	452	
	1.630	307		1.467	1.470	615	12
1.613	1.620	227	5		1.469	535	
	1.613	054			1.463	063	
	1.612	352					

System : Orthorhombic,

Lattice Parameter : $a=11.01$, $b=9.354$, $c=12.73$ Å ($\pm 0.5\%$)

Intensity : Diffractometer

Fig. 1. Thermal change of nepheline hydrate I followed by high-temperature X-ray diffraction.

ネフェリンハイドレート I の Edgar⁴⁾ による指数づけを、参照のため 表-2 に示した。

3.2 加熱変化

ネフェリンハイドレート I 高温 X 線回折による加熱変化を 図-1 に示す。熱分析の結果は 図-5 に示してある。図-5 に見られるように 400°C 位までゼオリティックな脱水が見られる。

DTA 曲線で 300°C あたりに吸熱変化が見られ、TGA 曲線には屈曲が認められる。これは高温 X 線回折図で示されている第 2 の相への転移に対応している。600°C あたりにおいて、再びもとの相と類似した回折パターンを与える相に変化する。この段階での脱水量は 3.42% で全脱水量の 57.2% にあたる。600~750°C の間で、更に 1.26% の脱水が起こり、図-1 の回折パターン上にも変化が見られる。800°C 位で、更にもう一段の脱水 1.29% が行なわれて脱水が完了し、ネフェリンへの転移が行なわれる。総脱水量は 5.97% である。この段階で DTA 曲線には、2 段の発熱変化が見られる。

Fig. 2. Thermal change of species Y followed by high-temperature X-ray diffraction.

Fig. 3. Thermal change of hydroxy-sodalite followed by high-temperature X-ray diffraction.

結晶種 Y 加熱変化に対する高温 X 線回折図および熱分析曲線は、それぞれ図-2および図-6に与えられている。図-6 で 650°C 位までの間に、ゼオリティックな脱水と、複雑な熱効果が観察される。

300°C で第2の相に変化し、この相の回折パターンはもとの相と大勢はかわらないが、回折線の分裂と、相対強度分布の変化が見られる。この相は 650°C 位まで保たれる。650°C~700°C の間で更に 3.03% の脱水が起り、第3の相に変化する。この相の回折パターンはもとの相のそれと相対強度分布はかなり異なるが、殆んど同一の格子を示している。格子の大きさには、急冷物について測定して 0.4% ほどの膨脹が見られた。

800°C~850°C で、X 線回折強度は極めて低下し、ほとんどアモルファスになる。ここでもう 1 段の脱水 1.04% が行なわれて脱水が完了する。総脱水量は 8.29% である。この段階で DTA 曲線に 2 段の発熱変化が見られる。900°C では、ネフェリンの回折パターンが十分に発達している。

ハイドロキシソーダライト 加熱変化に対する高温 X 線回折図および熱分析曲線を、それぞれ図-3および

Fig. 4. Thermal change of nepheline hydrate II followed by high-temperature X-ray diffraction.

Fig. 5. Thermal analyses of nepheline hydrate I. Heating rate: 5°C/min. In air.

図-7 に示す。

図-7 で 400°C までの間に、ゼオリティックな脱水と、複雑な熱効果が見られる。300°C で第2の相に変化し、この相の回折パターンは、もとの相のそれと大勢はかわらないが、回折線の分裂と相対強度分布の変化が起

Fig. 6. Thermal analyses of species Y. Heating rate: 5°C/min. In air.

Fig. 7. Thermal analyses of hydroxy-sodalite. Heating rate: 5°C/min. In air.

Fig. 8. Thermal analyses of nepheline hydrate II. Heating rate: 5°C/min. In air.

っている。温度の上昇と共に、分裂した回折線のうち一方が徐々に低下して、700°C では再び立方晶の相が形成される。相対強度分布は、もとのハイドロキシソーダライトとはかなり異なる。

800~900°C でもう 1 段の脱水 ~ 1% が見られ、脱水は完了する。総脱水量は ~10% である。この段階では DTA 曲線に 2 段の発熱変化が見られ、高温 X 線回折図には、カーネギアイトの生成を経て、ネフェリンへの変化が行なわれていることが認められる。

ネフェリンハイドレート II 加熱変化に対する高

温 X 線回折図および DTA 曲線を、それぞれ図-4 および図-8 に示す。

この相の加熱変化は、前 3 者に比べて極めて単純であった。600°C 位までは X 線回折パターン上大きな変化は起らず、600°C 以上ではネフェリンへの転移が徐々に起った。DTA 曲線上も、ここに吸熱変化が認められるのみであった。

3.3 電子線回折

短冊状の明瞭な結晶外形を示すネフェリンハイドレート I と結晶種 Y について制限視野回折法による電子線回折パターンの測定を行なった。

ネフェリンハイドレート I の電子線回折パターンとそれに対応する結晶外形とを、それぞれ図-9 および図-10 に示した。図-9(a) と (b) には結晶の伸長方向を共通にして 2 つの異なる方向からの回折パターンが示されているが、(c) には、この消滅点に回折スポットが現われて

Fig. 9. Electron diffraction patterns observed on nepheline hydrate I, in two different directions showing the periodicities of (a) 5.5 Å and 4.4 Å; (b) 5.5 Å and 8.0 Å; and (c) 5.5 Å and 16 Å corresponding to the super-structure pattern of (b), respectively. Elongation direction; 5.5 Å.

Fig. 10. (a), (b) and (c) The shapes of the crystals giving the electron diffraction patterns of Fig. 9 (a), (b) and (c), respectively. ($\times 24,000$)

Fig. 11. Electron diffraction patterns observed on species Y, (a) showing the periodicities of 6.3 Å and 15.2 Å (very weak spots); and (b) and (c) showing the periodicity of 6.3 Å in one direction, and uninterpreted series of diffraction spots in the direction perpendicular to it, in two different modes. Elongation direction; 6.3 Å.

Fig. 12. (a), (b) and (c). The shapes of the crystals giving the electron diffraction patterns of Fig. 11 (a), (b), and (c), respectively. (×14,400)

いる超格子が示されている。これらの回折パターンはすべて長方形のネットを示しており、その基本周期は図-9 (a) で 5.5 Å と 4.4 Å, (b) で 5.5 Å と 8.0 Å, および (c) で 5.5 Å と 16 Å であって、先に粉末 X 線回折から決定された斜方格子の格子定数と一致した、もしくは整数分の一の値に対応している。

結晶種 Y の電子線回折パターンとそれに対応する結晶外形とは、それぞれ図-11, 12 に示した。図-11 (a) は、基本周期 6.3 Å および 7.6 Å の長方形ネットを示している。図-11 (b) と (c) では、結晶の伸長方向に対応する 6.3 Å 周期の層線は示されているが、この層線上の回折スポットは非常にこまかく複雑に現われており、明瞭な層線が認められない。しかも、この層線上の回折スポットの間隔は簡単な整数比にはなっておらず、この回折パターンの解釈はなされ難い。更にまた、図-11 (a) で示されている 7.6 Å の周期は、粉末 X 線回

折によって求められた斜方格子の格子定数によって説明し得ない。一つの考えられる可能性は、電子顕微鏡観察によって試料の変質が起っていることであるが、この実験ではまだ確証されていない。

ネフェリンハイドレート I および結晶種 Y の各加熱脱水段階の試料の電子線回折は、まだ十分系統的になされていないが、750°~800°C の最終脱水段階では、ネフェリンおよびカーネギアイトのいずれとも異なる回折パターンが得られ、高温 X 線回折では十分に検出し得なかった中間相の生成を示している。

4. 考 察

4.1 結晶格子の試験性

ここで求められた試験的結晶格子(表-7 に組成と共に総括して示す)は、粉末 X 線回折パターンに対しては一応かなり良い一致を示している。またその格子定数も、利用しうる電子線回折パターンに認められる斜方晶系の周期性と一致、もしくはその整数倍に相当している。

Table 7. Compositions and Tentative Lattice Parameters of Hydrated Aluminosilicate Phases.

Phase	Composition	Lattice parameters (Å)
Nepheline Hydrate I	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Orthorhombic $a=11.06$ $b=17.63$ $c=16.41$
Species Y	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1.43\text{H}_2\text{O}$	Orthorhombic $a=21.99$ $b=17.93$ $c=6.338$
Hydroxy Sodalite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{NaOH} \cdot y\text{H}_2\text{O}$	Cubic $a=8.86$
Nepheline Hydrate II	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	Orthorhombic $a=11.01$ $b=9.354$ $c=12.73$

しかし、電子線回折パターンとの間には、次のような矛盾も存在している。図-9 (b) のネフェリンハイドレート I の電子線回折パターンは、 $h+l=2n$ の回折線のみが現われている b-面心格子を示しているが、図-9 (c) では、 $h+l=2n+1$ の回折点も現われて来て超格子線に相当する $h+l=2n+1$ の回折強度はきわめて弱いはずであるが、表-3 の粉末 X 線回折パターンにおいては、043 が最強となっている。この矛盾を解決する指数づけは見出されておらず、その理由もまだ明らかでない。

従って、ここに与えられた格子が真の結晶格子に当たっているかどうかには、大きな疑点が残されており、真の結晶格子と、ある一定の関係にある試験的格子と考えられるべきである。

4.2 関連相間の格子の関係

図-13 には、カオリナイト、ナトリウムアルミノシリケート相(ネフェリンおよび高温型カーネギアイト)および準長石類水和相(ネフェリンハイドレート I, 結晶種 Y, ハイドロキシソーダライトおよびネフェリンハイドレート II およびハイドロキシカンクリナイト)の

Fig. 13. Relationships among the lattices of starting phases and product hydrate phases. Abbreviations: Ka=kaolinite; Ne=nepheline; H-C=high-carnegieite; HS=hydroxy-sodalite; NH-I=nepheline hydrate I; Y=species Y; and NH-II=nepheline hydrate II.

格子をいろいろな方向から見て、それらの間の関連を示してある。

ネフェリンハイドレート I の格子 (G) は、ネフェリンのそれ (B) ときわめて密接な関連にあることがうかがわれる。

結晶種 Y の格子 (H) は、高温型カーネギアイトの三方 (対角線) 方向から見た格子 (C) とやはり密接な関連にある。

結晶種 Y の他の方向から見た格子 (I) はまた、菱面格子にとったハイドロキシソーダライトのそれ (E) とも共通している。

ハイドロキシソーダライトの格子と、高温型カーネギアイトのそれとは図-15 に示したような関連にある。

ネフェリンハイドレート II の格子 (J) は、結晶種 Y の格子 (I) と、紙面垂直方向の 1 軸の長さのみを異にしている。

4.3 格子定数とアルミノシリケート構造単位との関連

上に示された格子にはいずれ $\sim 11 \text{ \AA} \times \sim 9 \text{ \AA}$ の大きさの長方形格子の存在が示されている。この長方形格子は、アルミノシリケートの図-14 に示されたような構造単位に関連している。これらのアルミノシリケート構造

単位は、いろいろな程度にゆがめられ、またいろいろな方式で相互に連結されているが、アルミノシリケートの結晶構造中にかなり普遍的に存在しているものである。形式 A の構造単位はマイカ、粘土鉱物などのフイロシリケートに

共通に見られるものであり、形式 B はネフェリン=カーネギアイト構造中に存在し、形式 C はソーダライト型構造とある種のゼオライト構造にきわめて共通に存在する。

本研究における準長石類水和相においても、これらの構造単位が存在することは、その格子に明らかに表現されている。このことは水熱変成過程を通じてこれらの構造単位が保存され継承されて来たことを意味するものであることは、推論に難くない。

4.4 加熱脱水による相変化

結晶種 Y およびハイドロキシソーダライトの加熱脱水変化には、極めて共通した様相が見られる。まず 300°C 位でゼオライト水のかかなりがぬけ出たところで一つの相変化が見られる。この相変化に際して粉末 X 線回折パターンは、その大勢はかわらないが回折線の分裂が見られ、もとの結晶格子の対称性が低下した相が生成したことを示している。DTA 曲線にはかなり大きな吸熱変化が見られる。この相は、温度上昇と共に再びもとの相と同様の回折パターンを与える相 (相対強度分布は異なる、格子には 0.4% 位の膨脹が見られる) に変化する。

この現象は次のように説明される。すなわちもとの結晶中では、OH イオンの方向が、ゼオライト水が沢山つまっているため、ランダムな方向をとって固定されているが、このゼオライト水がかなりにぬけてしまうと、OH イオンは自由を得て有利な分極方向をとりうるようになる。この OH イオンの配向によって、結晶の対称性は低下する。しかし温度が更に上ると、OH イオンは熱運動によって再びランダムな方向をとるようになり、もとの結晶と同じような格子を与えるようになるものであろう。

ネフェリンハイドレート I の場合は、 300°C 位でやはり一つの相変化が見られるが、回折パターン上の変化の傾向は前述の 2 種と異なり、回折線の出現および消滅が見られる。しかし、 600°C 位になると再びもとの相とほ

Fig. 14. Relation between lattice dimension and structural unit in aluminosilicates structures.

ば同じ格子を回復することは、前述の2種とまったく同様である。

従って、この3種の水和物相は、アルミノシリケート骨格構造の結合様式にやや差異はあるが、OHイオンおよび水分子の包含様式はきわめて類似したものであることが推定される。

水和物相からアルミノシリケート相へ脱水転移する最終段階においては、DTA 曲線には共通して特徴ある変化が見られる。すなわちいずれにおいても2段の発熱反応が見られる。

高温 X 線回折パターン上では、いずれの相もネフェリンに変化するが、その過程は、ネフェリンハイドレート I においてはむしろ直接的に、結晶種 Y においてはアモルファス状態を経て、ハイドロキシソーダライトにおいてはカーネギアイトを経て、ネフェリンに変化するといううちがいが見られる。しかし、この段階の試料の電子線回折パターンによると、問題はこれほど単純ではなく、これらのネフェリン=カーネギアイト鉱物への転移は決して直接的に行なわれておらずに、これに先立って他の中間相が生成している複雑な過程であることが認められる。DTA 曲線もこれらの事情を反映しているものであろう。

これらの観察は、この3つの水和物相のアルミノシリケート結合様式と、ネフェリン=カーネギアイト鉱物とのそれとの間には、乾式反応では直接的に変化しにくい懸隔があることを示している。このへだたりの様相は構造がすでにわかっているハイドロキシソーダライトとカーネギアイトの場合について、その間の構造上の関係を考えて見れば、具体的に理解することが出来る。図-15に、ソーダライト型構造の[110]方向の原子配列とカーネギアイト型構造の[111]方向の原子配列との関係を示した。

図には、両相の構造の密接な関連が示されているが、ハイドロキシソーダライト→カーネギアイトの相変化のために必要な陰陽イオンの配置換は、乾式反応においては、結晶内の各イオンの拡散という形で行なわれなければならない。

これに対し水熱変成による逆の相変化では、アルミノシリケート結合が保たれたある構造単位の組み変えという再編成方式がとられることを考えれば、この乾式および水熱変成の両反応による構造関連性の差異が理解されよう。

一方、低含水量の相のネフェリンハイドレート II においては事情はかなり異なり、高温 X 線回折によれば600°C 位から極めて直接的にネフェリンへ移り変る。この場合は、乾式反応でも直接的な変化が行なわれるほど、ネフェリンの構造と近いことを示している。

Fig. 15. Comparison between atomic arrangements in [110] direction of hydroxy-sodalite and in [111] direction of high-carnegieite. Hydroxyl groups and waters in hydroxy-sodalite are not shown. Hydroxyl groups lie on the 4O-4 Na layer of hydroxy-sodalite.

5. 総 括

前報で、ネフェリンカーネギアイト鉱物を水熱変成して得られた3種の準長石水和物、“ネフェリンハイドレート I”、“結晶種 Y”、および“ハイドロキシソーダライト”およびこれと密接な関連を有する斜方格子を示した。

高温 X 線回折および熱分析による加熱脱水過程の追跡によって、これらの水和物の、特徴ある部分脱水相の生成と、最終段階としてのネフェリンカーネギアイト鉱物への転移過程とが示された。

これらの結果をもとに、これら準長石水和物とネフェリン=カーネギアイト鉱物の構造上の関連と、それらの間の水熱変成反応および加熱脱水反応による相変化の機構が考察された。

文 献

- 1) 久保 靖, 山口悟郎, 笠原晃明, 窯協., 7 [5] 140-46 (1967).
- 2) W. Borchert and J. Keidel, *Heidelberg. Beitr. Mineral. u. Petrog.* 1, 2-16 (1947). Seen only in abstract: C.A. 5789-90 (1948).
- 3) R.M. Barrer and E.H.D. White, *J. Chem. Soc.*, 1561-71 (1952).
- 4) A.D. Edgar, *Am. Mineral.* 49, 1139-41 (1964).
- 5) R.M. Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, and W.M. Meier, *J. Chem. Soc.*, 195-208 (1959).
- 6) E.Z. Vydrevich, *Zh. Prikl. Khim.* 36, 47-55 (1963). (10/28/1966 受付)