Na₂O-CaO-SiO₂ 三成分系のメタ珪酸塩

牧 巖・杉 村 隆

(名古屋工業大学)

19. Metasilicates in Ternary System Na₂O-CaO-SiO₂

By

Iwao MAKI and Takashi SUGIMURA

(Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan)

Two metasilicates, Na₂O·2CaO·3SiO₂ and 2Na₂O·CaO·3SiO₂, were studied by means of thermal analysis, powder X-ray diffraction, and infrared absorption spectra.

Na₂O·2CaO·3SiO₂ shows a reversible phase transition at about 485°C. The low-temperature modification has the hexagonal primitive cell with $a=10.471$, $c=13.174$ Å, $Z=6$ (room temperature). Above the transition temperature, however, the hexagonal cell becomes triply primitive or rhombohedral-centered, and the reflections for which the algebraic sum $-h+k+l$ is not divisible by 3 are extinguished in the powder X-ray diffraction pattern. The cell constants at 550°C are $a=10.57$, $c=13.24$ Å, $Z=6$, and the corresponding rhombohedral cell constants are $a=7.53$ Å, $\alpha=89^{\circ}07'$, $Z=2$.

2Na₂O·CaO·3SiO₂ has the cubic primitive cell with $a=15.10$ Å, $Z=16$. From the comparison of both X-ray diffraction patterns and infrared absorption spectra of these two metasilicates, the structure of 2Na₂O·CaO·3SiO₂ is considered to be closely related to that of Na₂O·2CaO·3SiO₂.

It was found, from the phase study on the system Na₂O·2CaO·3SiO₂-2Na₂O·CaO·3SiO₂, that solid solutions are formed between Na₂O·2CaO·3SiO₂ and Na₂O·CaO·2SiO₂. Na₂O·CaO·2SiO₂ is isomorphous with the high-temperature modification of Na₂O·2CaO·3SiO₂, and no phase transition is observed for solid solutions rich in Na₂O. Na₂O·CaO·2SiO₂ and 2Na₂O·CaO·3SiO₂ are immiscible.

[Received Oct. 11, 1967]

1. 緒 言

Na₂O-CaO-SiO₂ 三成分系の相平衡は G.W. Morey および N.L. Bowen¹⁾, E.R. Segnit²⁾ らによって研究された。この系はソーダ石灰ガラスの基礎的な系であるためとくにガラス工学上重要であり、この方面に関する研究は少なくない。この系の化合物については、周辺の CaO-SiO₂, Na₂O-SiO₂ 両二成分系における化合物がいずれもかなり詳しく研究されているのに対し、三成分化合物はそのあるものについて Morey および Bowen³⁾ の検鏡による記載や、R.W.G. Wyckoff および G.W. Morey⁴⁾ の X線的研究が行なわれているが、なお諸データはきわめて不十分で系統的研究は今後にまたなくてはならない。この系の化合物はそれらがイオン半径の大きい Na や Ca の珪酸塩であり変化の多い構造が期待されるなど、珪酸塩結晶化学の対象としても興味あるものと思われる。

本研究では三成分化合物のうち、G.H. Frischat および H.J. Oel⁵⁾ によりはじめて転移が見出された Na₂O·2CaO·3SiO₂, およびこれと構造の上で密接な関係をも

つと推定される 2Na₂O·CaO·3SiO₂ の2種のメタ珪酸塩について、熱分析・粉末X線回折ならびに赤外線吸収スペクトルなどによる検討を行なった。

これらメタ組成の珪酸塩は Zachariasen-Warren のガラスに対する三次元網目構造モデルの見地からは、組成上この系のガラス化限界に位置し、一方 H.J.L. Trap および J.M. Stevels⁶⁾ の逆性ガラス (invert glass) のモデルに対しても、修飾イオンの種類が乏しいなどガラス形成条件を十分には満たしていないと考えられるにもかかわらずガラス化する上、そのガラスには種々特殊な性質がみられるのでガラス構造上においても興味もたれる。たとえば Frischat らは Na₂O·2CaO·3SiO₂ のガラスと結晶両状態における Na イオンの自己拡散係数が状態の相違にもかかわらず類似の値を示し、その活性化エネルギーも両状態ではほぼ同じであることを示した。こうしたイオン移動の見地などから Frischat らは、Na₂O·2CaO·3SiO₂ 組成のガラス および同組成の結晶における Na イオンの分布、近距離規則領域での欠陥構造の類似を結論している。このようにこれらメタ珪酸塩

の構造・物性両面の解明は、ガラス構造論上にも少なからず意義を有するものと考えられる。

2. 実験と実験結果

2.1 試料

試薬特級炭酸ナトリウム、炭酸カルシウムおよび沈降性シリカをそれぞれ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ のモル比になるよう配合し、十分混合したものを白金坩堝の中で 1400°C において熔融した。こうした組成のガラスは通常大きい失透傾向を示すので、熔融物を急冷することによりガラスを作製した。このガラスを 1100°C において加熱・結晶化し、対応する組成の結晶試料をえた。

2.2 熱分析

図-1 は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ の結晶について示差熱分析を行なった結果である。加熱および冷却の過程で 485°C 附近にそれぞれ明瞭な吸熱および発熱が観察される。また図-2 は同じく結晶について熱膨脹測定を行なった結果である。DTA におけると同様、熱膨脹曲線に

Fig. 1. Differential thermal analysis traces of crystalline $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Arrows show the heating and cooling cycles. Endothermic reaction lies below the base-line level.

Fig. 2. Thermal expansion curve of crystalline $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

も 485°C 附近において約 0.04% の異常膨脹がみられる。熱膨脹係数は変化の前後で大差はなく 110×10^{-7} 程度である。 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ には熱的な変化はみとめられなかった。

2.3 X線回折

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ の 485°C 附近における熱変化は結晶の転移によるものと考えられるが、この転移の前後における結晶構造上の差を知るため室温と 550°C において粉末X線回折を行ない、その結果について比較・検討を試みた。

2.3.1 室温における $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ のX線回折

Wyckoff および Morey によれば、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ は $a=7.56 \text{ \AA}$ の擬立方晶である。また N. Köppen および N.N. Padurov⁷⁾ はこれに $a=7.41 \text{ \AA}$, $\alpha=89^\circ 42'$ の立方格子にきわめて近い菱面体格子を与えている。これらはいずれもこの物質に転移が見出される前に報告されたものであるが、この転移は可逆的であつ速やかに起こるので室温安定形の結晶データと解される。しかしながら Köppen らの格子定数にもとづく計算比重は 2.89 であって、われわれの実測値 2.82 との間にはかなりの差があり、また実測・計算の回折線の位置にも系統的な差がみとめられるため格子定数の再検討を行なった。

室温におけるこの物質の自記X線回折計による回折図形を図-3 (a) に示す。Wyckoff らの指摘したようにこれは擬立方の性格をもつもので、実際に立方格子の菱面体的ひずみを仮定して Köppen らの与えたものと類似の菱面体格子が導かれた。菱面体格子は単純六方格子における (000) のほかに、その $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3})$, $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3})$ にも格子点を有する六方格子 (hexagonal non-primitive) によっても記載されるが、この non-primitive の六方格子においては $-h+k+l \equiv 3n$ (n : 整数) の指数を有する反射は消滅するので、空間格子に対する消滅則のない単純六方格子とは容易に区別される。本実験においても指数配当の便宜上さきに導いた菱面体格子を六方格子に変換し、これにより一応すべての回折線に指数を与えることができた。しかし消滅則を考慮してこれらの指数をみると、表-1 の左端の列に示すように主要な回折線を含む大部分の回折線に対しては $-h+k+l=3n$ の指数が配当できるが、強度の大きくない回折線の中には $-h+k+l \equiv 3n$ の指数を付さなければ指数づけのできないものが含まれている。このためさきの六方格子は菱面体格子と同価な複合六方格子ではなく、単純六方格子と考えなくてはならない。

この単純六方格子にもとづいて、高角度側のよく分離した幾本かの回折線をえらび高純度 Si を角度補正物質として fixed time step scanning の方法により回折角を精密に測定し、最小二乗法により処理してえられた格

Table 1. Indexing of the powder diffraction pattern of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (room temperature).Hexagonal cell : $a=10.471$, $c=13.174$ Å, $Z=6$ Rhombohedral cell : $a=7.472$ Å, $\alpha=88^\circ 58'$, $Z=2$

$$Q=1/d^2=4 \sin^2\theta/\lambda^2$$

Hexagonal cell indices					Rhombohedral cell indices
$h\ k\ l$	Q_{calc}	Q_{obs}	$d_{\text{obs}}\ \text{\AA}$	I_{rel}	$H\ K\ L$
1 0 0	0.01216	0.0120	9.12	5	---
1 0 1	0.01792	0.0179	7.47	15	1 0 0
0 1 2	0.03521	0.0351	5.34	5	1 1 0
1 1 0	0.03648	0.0363	5.25	2	1 0 $\bar{1}$
1 1 1	0.04225	0.0422	4.87	9	---
0 0 3	0.05185	0.0518	4.395	30	1 1 1
1 0 3	0.06402	0.0638	3.958	6	---
2 0 2	0.07169	0.0716	3.737	40	2 0 0
1 2 0	0.08513	0.0849	3.431	10	---
1 1 3	0.08834	0.0883	3.365	50	2 1 0
2 1 1	0.09089	0.0908	3.319	60	2 0 $\bar{1}$
2 0 3	0.10050	0.1003	3.155	3	---
1 0 4	0.10435	0.1043	3.095	5	2 1 1
1 2 2	0.10817	0.1080	3.041	4	2 1 $\bar{1}$
3 0 0	0.10945	0.1092	3.027	7	2 $\bar{1}$ $\bar{1}$
3 0 1	0.11525	0.1150	2.949	5	---
1 1 4	0.12867	0.1285	2.790	4	---
1 2 3	0.13698	0.1369	2.702	10	---
0 2 4	0.14083	0.1408	2.665	100	2 2 0
2 2 0	0.14593	0.1458	2.619	90	2 0 $\bar{2}$
2 2 1	0.15170	0.1515	2.569	6	---
0 1 5	0.15620	0.1560	2.532	10	2 2 1
1 3 0	0.15810	0.1579	2.516	4	---
3 0 3	0.16131	0.1614	2.490	3	3 0 0
1 3 1	0.16386	0.1637	2.471	4	2 1 $\bar{2}$
2 1 4	0.17731	0.1770	2.377	3	3 1 0
3 1 2	0.18114	0.1810	2.351	10	3 0 $\bar{1}$
2 0 5	0.19271	0.1925	2.279	4	3 1 1
4 0 1	0.20034	0.2001	2.236	6	3 $\bar{1}$ $\bar{1}$
0 0 6	0.20742	0.2074	2.196	6	2 2 2
1 3 3	0.20995	0.2103	2.181	3	---
0 4 2	0.21763	0.21765	2.1435	9	2 2 $\bar{2}$
1 2 5	0.22917	0.22907	2.0893	5	3 2 0
3 2 1	0.23682	0.23654	2.0561	4	3 0 $\bar{2}$
1 1 6	0.24390	0.24373	2.0256	3	3 2 1
1 3 4	0.25028	0.25039	1.9984	6	3 2 $\bar{1}$
1 4 1	0.26115	0.26115	1.9568	5	---
4 0 4	0.28676	0.27687	1.8671	45	4 0 0
1 0 7	0.29448	0.29454	1.8426	7	3 2 2
1 4 3	0.30724	0.30712	1.8045	9	3 2 $\bar{2}$
4 1 3	0.30979	0.30963	1.7971	9	4 0 $\bar{1}$
0 5 1	0.30979	0.30963	1.7971	9	2 2 $\bar{3}$
3 3 0	0.32835	0.32825	1.7458	4	3 0 $\bar{3}$
0 2 7	0.33096	0.33077	1.7387	10	3 3 1
1 4 4	0.34757	0.34741	1.6966	5	---
2 1 7	0.36745	0.36744	1.6497	9	4 2 1
3 0 7	0.39177	0.39218	1.5968	4	---
1 5 2	0.40004	0.39992	1.5813	4	3 2 $\bar{3}$
2 0 8	0.41739	0.41743	1.5478	10	4 2 2
2 4 4	0.43270	0.43251	1.5206	12	4 2 $\bar{2}$
6 0 0	0.43780	0.43778	1.5114	6	4 $\bar{2}$ $\bar{2}$
3 2 7	0.51339	0.51333	1.3957	8	5 2 0
5 2 3	0.52614	0.52614	1.3786	8	5 0 $\bar{2}$
2 5 3	0.52614	0.52614	1.3786	8	4 2 $\bar{3}$
0 4 8	0.56332	0.56338	1.3323	7	4 4 0
4 4 0	0.58374	0.58387	1.3087	6	4 0 $\bar{4}$

子定数を次に示す.

$$a=10.471 \pm 0.001 \text{ Å}$$

$$c=13.174 \pm 0.001 \text{ Å}$$

$$Z=6, \rho_{\text{obs}}=2.817, \rho_{\text{calc}}=2.822$$

かりにこの六方格子が non-primitive であり, 菱面体格子に変換できるものとすれば, これは $a=7.472$ Å, $\alpha=88^\circ 58'$, $Z=2$ の格子定数を有する. この対応する菱面体格子による指数を参考までに表-1 の右端の列に示す.

2.3.2 550°C における $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ の X 線

回折 転移点以上の 550°C において行なった $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ の高温 X 線回折の結果を図-3 (b) に示す. 550°C における粉末回折図形と室温におけるそれとはきわめてよく類似し, 主な回折線についてはたがいに対比させることができる. ただし 550°C における回折図形には室温のそれにあらわれる $-h+k+l \equiv 3n$ の回折線に対応するものはみられず, その回折図形は表-1 において $-h+k+l=3n$ の指数であらわされる回折線に対応するものからのみ成っている. これは $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ の高温形構造の空間格子が non-primitive の六方格子であることを示すもので, この六方格子の格子定数は $a=10.57$, $c=13.24$ Å, $Z=6$ (550°C), 対応する菱面体格子のそれは $a=7.53$ Å, $\alpha=89^\circ 07'$, $Z=2$ であらわされる.

Fig. 3. Powder X-ray diffraction patterns of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. An asterisk (*) indicates the reflections for which the sum $-h+k+l$ is not divisible by 3.

以上この物質の転移における空間格子型の移行について述べたが, その結晶構造は現在不明で構造にもとづく相転移の解明は将来の問題である. しかし室温と 550°C における粉末 X 線回折図形の類似, および低温形においてみられる $-h+k+l \equiv 3n$ の指数をもつ反射の強度がいずれも大きくないことなどから, 基本的な構造は転移によって変わらないと推定される. また転移の熱変化が可逆的でかつ速やかなことや, 転移の前後で熱膨脹係数にほとんど差のみられないことも上の推定を裏付けるものであろう.

Fig. 4. Powder X-ray diffraction pattern of $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

2.3.3 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ の X 線回折

Wyckoff および Morey によれば, この物質は $a=7.562$ Å の立

方格子をもっている。しかしこの立方格子では指数の付かない反射が数多く存在する。本実験ではこの2倍の周期をもつ単純立方格子を考えてすべての回折線に指数を与えることができた(図-4)。格子定数は $a=15.10 \text{ \AA}$ で $Z=16$ である。この $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ の立方格子はまた $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ の擬立方格子のほぼ2倍の周期を示すものでもあり、両者の粉末回折図形の間にも類似がみとめられるので、なんらかの構造上の関連が推定される。

Fig. 5. Infrared absorption spectra of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ and $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

2.4 赤外線吸収スペクトル

2つのメタ珪酸塩の赤外線吸収スペクトルを図-5に示す。試料は KBr 錠剤法により作製し、スペクトルの測定は日立 EPI-G 回折格子型赤外分光光度計により行なった。両者のスペクトルにおける主要吸収帯はほぼ一致を示し、X線回折の結果と同じく両メタ珪酸塩における構造単位の類似を示唆している。メタ組成の珪酸塩における Si 四面体の結合様式には鎖状または環状のものが考えられるが、赤外データからはこのいずれとも判定できない。また現在までにこれらのメタ珪酸塩と類似の珪酸塩で構造が解析された例もみあたらない。P.J. Launer⁶⁾ は三員環を有するベニトアイト (benitoite, $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$) が、 13μ (770 cm^{-1}) 附近に他の珪酸塩にはみられない大きい特徴的な吸収を示すことを報告しているが、両メタ珪酸塩にはこれに対応する吸収はみとめられない。

2.5 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ - $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 系の相研究

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ の CaO の半分を Na_2O で置き換えると組成上 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ がえられる。両メタ珪酸塩はこうした組成上だけでなく、X線回折・IR スペクトルにおいても類似を示すため、さらにこの系について検討を試みた。図-6 は両化合物を結ぶ三成分系相平衡状態図の断面を示す。これによれば $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ は 1141°C で分解し、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ と液相を生ずる。

急冷により作製したこの系のガラスを、固相域である $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ において24時間加熱してえられた結晶生成物を表-2に示す。晶出する結晶はガラスの熱処理温

度には関係しない。

Fig. 6. Phase equilibrium diagram for the system $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (after Morey and Bowen).

Table 2. Crystallization of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ - $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ glasses*.

Specimen No.	chemical composition (wt%) Na_2O	CaO	SiO_2	Products (room temperature)
1	14.61	34.38	51.01	low- $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ + $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
2	17.49 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$)	31.65	50.86	low- $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$
3	18.92	30.29	50.79	} isomorphous with low- $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$
4	20.35	28.93	50.72	
5	23.19	26.23	50.58	} isomorphous with high- $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$
6	26.02 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$)	23.54	50.44	
7	28.83	20.87	50.30	} $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ + $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$
8	31.62	18.21	50.17	
9	33.02	16.88	50.10	
10	34.40 ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$)	15.57	50.03	

* Glass of each composition was heat-treated at $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ for 24 hrs.

表-2の試料3,4は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ に近い組成で、そのX線回折図形は低温形 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ のそれと同じである。ただし Na_2O の増加にともなって、 $-h+k+l \equiv 3n$ の反射はしだいにその強度を減ずる。試料5,6においてはこれらの反射は消失し、回折図形は高温形の $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ と同じく、 $-h+k+l=3n$ の反射だけから成っている。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ よりも Na_2O の多い試料にあってはすべて $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ による回折線がみとめられる。つぎにこの系のガラスの失透生成物について示差熱分析を行なった結果を図-7に示す。X線回折の結果から室温で低温形 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ と同形と考えられる試料3,4には、DTA曲線に高温形への転移を示す熱変化があらわれる。転移による熱変化は Na_2O の増加とともにしだいに小さく不明瞭となり転移温度も降下する。一方室温で高温形 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ と同形と考えられる試料5,6のDTA曲線には全く熱変化はあらわれない。このように $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 系のX線回折、示差熱分析にみられる変化はたがいによく対応している。

Fig. 7. Differential thermal analysis traces arising from devitrification products of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses. Each figure on the curve indicates the corresponding specimen in Table 2.

以上この系の固相領域におけるX線回折ならびに示差熱分析の実験結果を要約すれば、次のようにいえるであろう。すなわち高温においては $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ と $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ の間に同形の固溶体が形成されるが、この構造は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 側の組成ではそのまま室温まで安定に保持されるのに対し、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 側の組成では温度の降下により低温における安定形に転移する。この転移は可逆的で転移温度は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ に近いものほど高くなる。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ と $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ の間には固溶体はできない。

試料1は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ より僅かに $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 寄りの組成で、X線的にウォラストナイトの生成が明瞭にみとめられるが、DTAにおける転移温度は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ よりさらに 10°C ばかり高い。これは前記の組成と転移温度の関係から、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ における Na_2O をごく僅かながら CaO が置き換えている結果と考えられる。

3. 総 括

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 三成分系における2つのメタ珪酸塩 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ と $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ について、熱分析・粉末X線回折ならびに赤外線吸収スペクトルなどによる研究を行なった。

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ は 485°C 附近において可逆的な相転移を示す。その低温形の六方格子は $a=10.471$, $c=13.174 \text{ \AA}$, $Z=6$ (室温) の単純格子であるが、高温形は $a=10.57$, $c=13.24 \text{ \AA}$, $Z=6$ (550°C) の non-primitive の六方格子、あるいは $a=7.53 \text{ \AA}$, $\alpha=89^\circ 07'$, $Z=2$ の菱面体格子を有する。 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ は $a=15.10 \text{ \AA}$, $Z=16$ の立方晶であるが、構造的には $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ と密接な関係をもっているものと考えられる。

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ - $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 系の固相域における相研究の結果、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ と $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ の間に固溶体が形成されることが見出された。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ は高温形 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ と同形であり、相転移はみられない。

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ および $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ の構造は現在不明で、構造にもとづく転移の説明および両メタ珪酸塩の構造上の関係を明らかにすることは今後の問題である。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ についてはその単結晶がえられており、現在構造解析が進行中である。

文 献

- 1) G.W. Morey and N.L. Bowen, *J. Soc. Glass Tech.* **9**, 232 (1925).
- 2) E.R. Segnit, *Am. J. Sci.* **251**, 590 (1953).
- 3) G.W. Morey and N.L. Bowen, *Trans. Soc. Glass Tech.* **9**, 226 (1925).
- 4) R.W.G. Wyckoff and G.W. Morey, *Am. J. Sci.* **12**, 419 (1926).
- 5) G.H. Frischat und H.J. Oel, *Glastech. Ber.* **39**, 50 (1966).
- 6) H.J.L. Trap and J.M. Stevels, *Glastech. Ber. Sonderband 32 K*, VI/31 (1959).
- 7) N. Köppen und N.N. Padurov, *Naturwiss.* **45**, 622 (1958).
- 8) P.J. Launer, *Am. Min.* **37**, 764 (1952).

(10/11/1967 受付)