$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ と $K_2O \cdot Al_2O_3$ について

山口 明 良

(名古屋工業大学)

On the Compound $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ and $K_2O \cdot Al_2O_3$

By

Akira YAMAGUCHI

(Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan)

著者は前報¹⁾でムライトおよびコランダム K_2CO_3 蒸気による侵蝕について報告した際、アルミン酸カリが生成することを報告した。しかしながら図-1に示した(a)コランダムが $1200^\circ C$ の K_2CO_3 蒸気によって侵蝕されたものおよび(b)ムライトが $1100^\circ C$ の K_2CO_3 蒸気で侵蝕されたものそれぞれの粉末X線分析結果を詳細に検討すると、アルミン酸カリと同定したものの回折図形に相違のあることがわかった。しかるにムライトが K_2CO_3 蒸気によって侵蝕されたものには $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ およびそれと $K_2O \cdot Al_2O_3$ の固溶体が生成していることが予想されたので、本実験はこれらのことについて明らかにするために行った実験である。

$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ について Weyberg²⁾が最初にその存在を報告し、その後 Schairer と Bowen³⁾が $K_2O \cdot SiO_2$ と Al_2O_3 の混合物から合成を試み、 $1700^\circ C$ 以上の高融点を有して均一相を得るのが困難であることおよび八面体に結晶し、屈折率は1.540であることを報告している。

一方、 $K_2O \cdot Al_2O_3$ について Brownmiller⁴⁾が $7.69 \text{ \AA}$ の格子定数の等軸晶系であり、約1.605の屈折率を有することを、また Schairer と Bowen は $1650^\circ C$ で分離することを報告している。

本実験は $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (c.p)を約 $800^\circ C$ に煅焼して完全に無水物にしたものと SiO_2 (沈降製無水珪酸特級試薬)とを混合し、 $K_2O \cdot Al_2O_3$ と $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ の種々の割合のもの、すなわち SiO_2 の混合率が23.4 wt% ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$), 18%, 12%, 6% および3%のものを用意した。そしてこれらの混合物をプレス成形し $1300^\circ C$ で15時間焼成して、再度粉砕プレス成形し $1300^\circ C$ で5時間焼成した後徐冷したものを試料とした。

上記生成化合物はいずれも複屈折はなく、またX線分析結果からも等軸晶系であることを示した。

図-2に各試料の 2θ ($Cu K\alpha$) が $19 \sim 44^\circ$ の範囲の粉末X線回折図形を示した。 $K_2O \cdot Al_2O_3$ は Brownmiller が記述しているように、非常に吸湿性に富み、結晶の表面に変質相を生成したために不明な弱い回折線を認めているが、本実験においても SiO_2 含有率の低い試料では不明な弱い回折線が認められるが、これは $K_2O \cdot Al_2O_3$ の場合と同様に吸湿性のために結晶表面が変質したためと考えられる。しかし SiO_2 の含有率の高いものほど吸湿性は少なくなっていた。また SiO_2 含有率が高くなるに従って(hkl=211), (300), (310), (311)などの各面の回折線は弱くなるかあるいは消滅する。一方新たに $K_2O \cdot Al_2O_3$ には現われない(111)面の回折線 ($2\theta =$

Co: corundum, M: mullite, K: kalsilite

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the corundum attacked by K_2CO_3 vapor at $1200^\circ C$ (a), and the mullite by K_2CO_3 vapor at $1100^\circ C$ (b).

(a) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (by Brownmiller)
 (b)~(d) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ solid solution
 (b) 3 wt% SiO_2 (c) 6 wt% SiO_2 (d) 18 wt% SiO_2
 (e) 23.4 wt% SiO_2 ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, and their solid solution.

20° 付近) が現われ、また (222) 面の回折線は強くなる。そしてすべての回折線は高角側にずれを生じ、格子定数の変化を求めると図-3 のように直線的に変化する (ただし $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ および 3 wt% SiO_2 含有率試料の値は吸湿性が特にあり、水和物の回折線も認められ、純粋にその組成のものとは言い難い)。これより $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ は面心立方でその格子定数は $7.650 \pm 0.005 \text{ \AA}$ であり、一方 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の格子定数は外挿して求めると、

Fig. 3. Lattice constants of $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ solid solution.

$7.720 \pm 0.005 \text{ \AA}$ となり Brownmiller が求めた $7.69 \text{ \AA}$ よりも高い値を示した。

別に、 SiO_2 含有率が 25 wt% のものについて同様な実験を行なった結果は新たに斜方カリオフィライトの回折線が現われていた。

以上のことにより $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ が結晶として存在し、それは $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と完全な固溶体を形成し、 KAlSiO_4 とは固溶しないことが判った。すなわち $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は、Barth⁵⁾ および Burger⁶⁾ の報告にあるように、高温型クリストパライトの誘導体であり、 KAlSiO_4 は高温型トリディマイトの誘導体であるが $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ は $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と完全な固溶体を作ることから考えて、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と似た構造を有すると考えられ、トリディマイト誘導体の KAlSiO_4 とは固溶しないものと考えられる。

これらのことから図-1 に示す生成物 (○, ● の記号をつけたもの) を同定すると、(a) は $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ であり、(b) は $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体であった。そしてムライトが K_2CO_3 蒸気によって侵蝕される場合生成する $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体は、格子定数の変化から求めると侵蝕が進むに従って $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 成分の多い固溶体が生成した。

文 献

- 1) 山口明良, 大河原晋, 山中昭広, 窯協 77 [11] 357-66 (1969).
- 2) Weyberg, Z., Neues Jahrb., Centralbl., 326-30 (1908); J.F. Schairer and N.L. Bowen, *Am. J. Sci.*, 253, 734 (1955).
- 3) J.F. Schairer and N.L. Bowen, *ibid.*, 253, 681-746 (1955).
- 4) L.T. Brownmiller, *Am. J. Sci.*, 26, 260-77 (1935); Tom. F.W. Barth, *J. Chem. Phys.*, 3, 323-25 (1935).
- 5) Tom. F.W. Barth, *ibid.*
- 6) M.J. Burger, *Am. Mine.*, 39, 600-14 (1954).

(9/24/1969 受付)