デビトライト(六ケイ酸三カルシウム二ナトリウム) $\text{Ca}_3\text{Na}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ の結晶構造

井原 将 昌・小 谷 和 司・吉田直次郎・福 永 二 郎・瀬戸口正宏*・東 常 行**

(京都工芸繊維大学 工芸学部 無機材料工学科)
*大阪工業技術試験所
**京都大学 薬学部

ソーダ石灰ガラスから失透する鉱物の一つである、デビトライトの結晶構造を単結晶 X 線法で解析した。Na₂MoO₄ を融剤として、白金るつば中で 910°C で 193 時間保持して 1×0.008×0.008 cm の単結晶を作った。この結晶は三斜晶系で空間群は $P\bar{1}$ 、構造式は $\text{Ca}^{[5]}\text{Ca}_2^{[6]}\text{Na}^{[6]}\text{Na}^{[7]}\text{Si}_6^{[4]}\text{O}_{16}$ である。本結晶のケイ酸塩陰イオン群はワラストナイト結晶を構成する 3 個の SiO₄ を周期とする単鎖 4 本が縮合した 4 重鎖である。この 4 重鎖は c 軸方向に並び、各々は Ca²⁺、Na⁺ 両イオンのみで相互に結合している。この結晶は 4 員環、6 員環及び 8 員環を含む。Belov によると、半径の大きい陽イオンや中程度の半径の陽イオンを含むケイ酸塩群中にはこれら 3 種類の環と同等のものがしばしば存在する。SiO₄ 4 面体は少しひずんでおり、Si-O_{nb} 結合が Si-O_b 結合より短い。Ca²⁺ と Na⁺ の陽イオン間距離は 3.5 Å と 4.0 Å の付近に集中している。

(1983 年 11 月 7 日受付)

The Crystal Structure of Devitrite (Disodium Tricalcium Hexasilicate), $\text{Ca}_3\text{Na}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$

Masayoshi IHARA, Kazushi ODANI, Naojiro YOSHIDA, Jiro FUKUNAGA,
Masahiro SETOGUCHI* and Tsuneyuki HIGASHI**

(Department of Inorganic Materials, Kyoto Institute of Technology
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606
*Government Industrial Research Institute, Osaka
**Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University)

Devitrite often crystallizes from soda lime glass in tank furnaces as devitrified stones. It is interesting to know its crystal structure in relation to the structure of soda lime glass. Devitrite crystals up to 10 mm × 0.08 mm × 0.08 mm were grown by the flux method, using sodium molybdate as a flux. Unit cell dimensions with mean standard deviations are $a=10.123\pm0.01$ Å, $b=10.659\pm0.009$ Å, $c=7.117\pm0.005$ Å, $\alpha=109.71\pm0.073^\circ$, $\beta=98.24\pm0.08^\circ$, $\gamma=78.15\pm0.06^\circ$. Intensity data were collected at 2222 reciprocal lattice points by a four-circle single crystal automatic diffractometer, using MoK α radiation. The structure was assumed to belong to the space group of $P1$ or $P\bar{1}$ because the Wilson statistical method failed to confirm the existence of the center of symmetry. The structures were solved by the direct methods, using the MULTAN 78 program system and refined by the method of least-squares using a block diagonal matrix program. The refined structures had the same R value of 0.092 which corresponded to both space groups of $P1$ and $P\bar{1}$. As the structures obtained were similar, the space group $P\bar{1}$ was chosen to represent the structure. The crystal has the structural formula $\text{Ca}^{[5]}\text{Ca}_2^{[6]}\text{Na}^{[6]}\text{Na}^{[7]}\text{Si}_6^{[4]}\text{O}_{16}$, where the coordination numbers are indicated in brackets. The silicate poly-anions in devitrite are one dimensional quadruple chains (the devitrite band) which run parallel to the c-axis and are bonded to each other only by Ca²⁺ and Na⁺ ions. As suggested by Belov for the silicate groups having large and middle size cations, the devitrite band can also be formed by the condensation of wollastonite chains into a structure containing 8-, 6- and 4-membered rings, according to the following equations,

(wollastonite chain → xonotolite band → devitrite band)

Experimental results show that the SiO₄ tetrahedra are somewhat distorted, and Si-O_{nb} bonds are shorter than Si-O_b bonds. The closest separations between cations in the crystal often have the values of about 3.5 Å and about 4.0 Å.

[Received November 7, 1983]

Key-words : Devitrite, $\text{Ca}_3\text{Na}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$, Ca-silicate, Na-silicate, Flux method, Quadruple chain, SiO_4 ring, Single crystal, X-ray, Atomic structure

1. 緒 言

$\text{Ca}_3\text{Na}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ は Na_2O - CaO - SiO_2 系状態図の中で、実用ソーダ石灰ガラスの組成範囲に初相域を有している結晶の一つであり、これらのガラスからしばしば失透 (devitrify) してくる化合物であるから、デビトライト (devitrite) と命名された¹⁾。牧らはデビトライトの Na_2O をその総量の 20 mol% 程度以上 K_2O で置き換えた組成の固溶体は不安定で、固相反応では合成できないが、その固溶体と同一組成のガラスを 1000°C 付近で加熱すると、最初にそのガラスと同一組成のデビトライト固溶体が単一の相として直接晶出し、これが加熱の持続により分解してワラストナイトを析出すると報告している²⁾。デビトライトは、このようにガラスから直接晶出する結晶であるから、その母体ガラスと構造の関連性が大である可能性が高い。そこで、デビトライトの結晶構造を X 線法で解明し、ソーダ石灰ガラスの構造推定の一つの資料にするのが本研究の目的である。

2. 実 験

2.1 単結晶の作製

牧は $\text{Ca}_3\text{Na}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ 組成のガラスを失透させ、X 線研究に使用できる単結晶を育成した³⁾。しかし、詳細な育成条件を報告していない。そこで、失透温度並びに時間を種々変更して、この化合物と同一組成のガラスを結晶させたが、本研究では単結晶構造解析に十分な大きさの良質の単結晶は得られなかった。他方、小谷らは Na_2MoO_4 を融剤として単結晶構造解析に利用可能な大きさの単結晶を得た⁴⁾。小谷の方法に従い、半井化学薬品製の特級試薬の CaCO_3 、 Na_2CO_3 、 SiO_2 を結晶の原料とし、溶媒 Na_2MoO_4 (半井化学薬品、特級) に溶質原料混合物 ($\text{Ca}_3\text{Na}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ 換算) 対溶媒比 1 : 50 でよく混合後、ふたをした白金るつぼ中で 910°C で 193 時間加熱後炉内放冷した。溶媒を水洗除去し、粉末 X 線法で、デビトライト結晶のみが生成していることを確認した。この育成条件ではデビトライト結晶は化学量論比のものとなり、溶媒からの Mo の混入率も 0.1% 以下であることが EPMA 分析で確かめられている⁴⁾。得られたデビトライト単結晶は細長い棒状で、長さ 1 cm 以上に成長した単結晶でも太さは 0.01 cm 以上には成長しない。この結晶は長さ方向に平行な面で容易に劈開し、ほぼ四角形の割れ口を有する小結晶片になりやすいので、これを球形に整形することは困難であった。回折実験には 0.018×0.008×0.008 cm の角柱で、稜のすこし削れた形状の結晶を使用した。

2.2 回折強度の測定

大阪工業技術試験所の理学電機製自動 4 軸型回折計で、上記結晶の各網面よりの回折強度を $\text{MoK}\alpha$ 線を用いて測定した。各原子の質量吸収係数から計算した線吸収係数は 16 cm^{-1} であるから、ほとんど吸収補正の必要がないと考えられるが、この結晶を半径 0.004 cm、長さ 0.018 cm の円筒形と仮定し、更にこれを 320 個の小片にわけて吸収量を計算し強度補正を行った。結晶の b 軸が 4 軸型回折計の ϕ 軸にほぼ一致するように取り付け、赤道面反射法を用いたが、吸収補正前後それぞれの回折強度に基づく結晶構造は同類のものとなり、また吸収補正は最終の信頼度因子、 R にはほとんど影響しなかった。更に、常法によりローレンツ因子及び偏光因子に対する補正を行った。4 軸型回折計による格子パラメーター測定値は、 $a=10.097 \text{ \AA}$ 、 $b=10.656 \text{ \AA}$ 、 $c=7.118 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=109.73^\circ$ 、 $\beta=98.21^\circ$ 、 $\gamma=78.15^\circ$ となり、先に小谷ら⁴⁾が粉末 X 線回折法で精密化した格子パラメーター値 $a=10.123 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 、 $b=10.659 \pm 0.009 \text{ \AA}$ 、 $c=7.117 \pm 0.005 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=109.71 \pm 0.073^\circ$ 、 $\beta=98.24 \pm 0.08^\circ$ 、 $\gamma=78.15 \pm 0.06^\circ$ と良い一致を示した。このパラメーターで指数付けした回折点には、回折点の規則的消滅は見いだされない。これらの回折強度から規格化構造因子、 E を計算し、Wilson 統計法で対称心の有無を調べた。 $\langle |E| \rangle = 0.867$ 、 $\langle |E|^2 - 1 \rangle = 0.804$ で、対称心のある場合、ない場合のいずれの理論値とも一致せず、この結果からは対称心の有無を決定できなかった。

2.3 結晶構造の解析

前述のごとく Wilson 統計法で対称心の有無が判断できぬので、 $P1$ と $P\bar{1}$ の両空間群それぞれの場合に対して結晶構造を調べた。

2.3.1 空間群を $P\bar{1}$ とした場合

Woolfson らによって開発された MULTAN 78 プログラムを用い⁵⁾、タンジェント式を用いる多重解法で直接に構造因子の位相を推定した。2.2 節で求めた規格化構造因子、 E にこれらの位相を付けてフーリエ合成を行って非対称単位内で E -マップの組を作った。まず、絶対有効因子の最も大きい E -マップを選びピークを調べたが、この結晶は外殻電子数の差の小さい原子種で構成されているために強度の似たピークが多数存在し、それらの数も必要原子数の 2 倍以上であった。このため、各ピークに原子を対応させて適当な構造モデルを直ちに決めることは困難であった。そこで、非対称単位中に存在する Ca 原子数は 3 個であるが、 E -マップのピークのうち最大の群に属する 5 個すべてに Ca 原子を対応させ、この原子による位相を用いてフーリエ合成を行って電子密度を求めた。電子密度ピークのうち大きいものは

Table 1. Final atomic parameters for $R = 0.092$. Temperature factors are of the form $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + \beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$, and the values for anisotropic thermal parameters are multiplied by 10^4 . Estimated standard deviations are given in parentheses.

ATOM	X	Y	Z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
CA(1)	0.1529(3)	0.5135(3)	0.4190(4)	31(3)	40(3)	44(6)	-25(2)	-14(3)	20(3)
CA(2)	0.1339(3)	0.8879(3)	0.3513(4)	26(3)	33(3)	40(6)	-17(2)	-7(3)	18(3)
CA(3)	0.1241(3)	0.8793(3)	0.8447(4)	26(3)	41(3)	45(6)	-20(2)	-11(3)	21(3)
NA(1)	0.1346(6)	0.5201(6)	0.9170(9)	35(6)	44(7)	65(12)	-20(5)	-4(7)	24(7)
NA(2)	0.4194(7)	0.1736(7)	0.8218(12)	44(7)	43(7)	205(19)	-15(6)	23(9)	31(9)
SI(1)	0.1273(4)	0.2314(4)	0.5506(6)	18(3)	30(4)	35(7)	-17(3)	-11(4)	16(4)
SI(2)	0.1330(4)	0.2312(4)	0.9815(6)	26(4)	30(4)	29(7)	-19(3)	-10(4)	12(4)
SI(3)	0.3140(4)	0.0751(4)	0.2272(6)	23(4)	30(4)	28(7)	-18(3)	-10(4)	11(4)
SI(4)	0.4018(4)	0.6270(4)	0.8145(6)	33(4)	29(4)	30(7)	-23(3)	-10(4)	15(4)
SI(5)	0.3996(4)	0.6390(4)	0.2538(6)	29(4)	30(4)	34(7)	-18(3)	-8(4)	13(4)
SI(6)	0.4156(4)	0.8503(4)	0.6482(6)	20(3)	26(4)	33(7)	-18(3)	-12(4)	13(4)
O(1)	0.0217(10)	0.1280(10)	0.4518(14)	32(10)	35(10)	27(19)	-23(8)	-2(11)	12(11)
O(2)	0.2663(10)	0.1757(12)	0.4418(14)	31(10)	60(13)	20(20)	-19(9)	-2(12)	11(12)
O(3)	0.1821(10)	0.2376(11)	0.7775(14)	35(10)	51(12)	20(19)	-31(9)	-10(11)	17(12)
O(4)	0.0658(12)	0.3822(12)	0.5554(16)	58(12)	48(12)	66(23)	-8(10)	9(13)	43(14)
O(5)	0.0231(10)	0.1304(11)	0.9327(15)	29(10)	50(11)	65(22)	-30(9)	-10(12)	38(13)
O(6)	0.2764(10)	0.1655(11)	0.0770(16)	31(10)	43(11)	76(23)	-15(9)	-22(12)	42(13)
O(7)	0.0870(11)	0.3820(11)	0.1100(15)	36(11)	38(11)	65(22)	-18(9)	-10(12)	14(13)
O(8)	0.2505(9)	0.9408(10)	0.1463(14)	15(9)	42(11)	50(21)	-23(8)	-7(11)	19(12)
O(9)	0.4788(10)	0.0418(10)	0.2601(14)	27(10)	24(10)	38(20)	-19(8)	-9(11)	3(11)
O(10)	0.4996(13)	0.5089(13)	0.2928(17)	69(13)	67(14)	92(26)	-10(11)	-2(15)	66(16)
O(11)	0.2471(11)	0.6304(12)	0.7458(16)	39(11)	70(14)	76(23)	-37(10)	-21(13)	44(15)
O(12)	0.4398(11)	0.6509(11)	0.0506(14)	51(11)	35(11)	22(19)	-21(9)	-1(12)	12(12)
O(13)	0.4585(11)	0.7478(11)	0.7784(16)	44(11)	46(12)	102(25)	-31(9)	-21(13)	53(14)
O(14)	0.4520(10)	0.7698(11)	0.4203(15)	35(10)	48(12)	55(21)	-26(9)	-5(12)	23(13)
O(15)	0.2635(10)	0.9206(11)	0.6565(16)	32(10)	52(12)	74(23)	-16(9)	12(13)	31(14)
O(16)	0.2429(11)	0.6404(11)	0.2587(16)	36(11)	51(12)	75(23)	-33(9)	-8(12)	31(13)

90個あった。これらを“原子”と呼ぶ。これらの“原子”のうちで約1.6 Å付近に他“原子”が4個配位し、更にこれら4個の配位“原子”相互間距離がすべてほぼ2.5 ÅであるものをSi原子とした。また、後者の配位“原子”をO原子とした。次に、ピークの大きい“原子”のうちで、2 Å以内に他“原子”の存在しないものをCa原子とした。

これらのCa, Si及びO原子による位相を用いて再度フーリエ合成を行い、得られた電子密度ピークに対し上記と同様の操作を繰り返し、6個全部のSiO₄4面体とそれら同士の連結の様子及びCa原子の位置を見いだした。SiO₄4面体の大きさ、それら同士の連結状態及びCa-O間距離が適当であると判断できたので、この構造の原子パラメーターをブロック近似最小二乗法により精密化しNa原子の位置も確定した。原子構造因子はNa, Ca, Si, O原子の値を使用した⁷⁾。計算に用いた回折斑点は2222個である。原子パラメーターの変化が誤差の範囲に入ったところで精密化を終了した。信頼度因子は、 $R=0.092$ となった。このときの原子パラメーターを表1に、また、実測構造因子及び表1の原子パラメーターに基づく計算構造因子を別表に示す*。

2.3.2 空間群をP1とした場合

大略の構造を知る目的で、吸収補正を行っていない回折強度に基づいて予備的な構造解析を行ったとき、この空間群でも前項の構造と同類の構造となったので、今回

は構造解析の初めの部分を省略し、前項の $P\bar{1}$ の場合の原子パラメーターに $\bar{1}$ で生ずる原子のパラメーターを加えてP1空間群で精密化を行った。しかし精密化は進まず、信頼度因子も0.092より向上しなかった。そこで、本報告では対称性の高い $P\bar{1}$ 空間群の場合について結晶構造を記述する。なお、本章の計算には京都大学薬学部で作製したKPAX結晶構造解析用プログラム集⁶⁾を利用し、京都大学共同利用FACOM M-190電算機で計算処理を行った。

3. 考 察

3.1 Ca₃Na₂Si₆O₁₆の結晶構造

表1の原子座標値に従って各原子を単位格子中に配置し、これをa軸に沿って投影したものが図1で、b軸に沿って投影したものが図2である。SiO₄4面体の連結状態を示すため、隣接する単位格子中の原子も一部追加した。単位格子は細線で示す。図1及び図2中の番号は表1、表2及び表4と共通である。各図で、大円はO原子、小円はSi原子、中円で点模様を有するものはCa原子、中円白丸はNa原子をそれぞれ示す。この結晶は、 β -ワラストナイト結晶⁸⁾の骨組をなしている3個のSiO₄4面体を周期とする単鎖(ワラストナイト鎖と呼ぶ)が4本縮合して4重の複鎖(デビトライト帯と呼ぶ)となり、これがc軸方向に並んだ構造を有している。a軸、b軸方向ではこれらデビトライト帯同士はSi-O-Si結合によっては結ばれていない。c軸方向に伸びた4本のワラストナイト鎖のうち中央の2本はSiO₄4面体の4員環と6員環を形成する。図1ではこれら両環の構成を示すため中央の2本の鎖に含まれる原子並び

* Final observed and calculated structure factors have been deposited with The Ceramic Society of Japan. Copies may be obtained through the Executive Secretary, The Ceramic Society of Japan, 2-22-17, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 160 Japan.

Fig. 1. Projection of the structure of $\text{Ca}_3\text{Na}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ along the a -axis. Right hand axes. The small, boldly lined, dotted and large circles represent silicon, sodium, calcium and oxygen atoms, respectively. The unit cell is indicated by a parallelogram. Four wollastonite chains condense into a quadruple chain (the devitrite band). 4- and 6-membered rings of SiO_4 tetrahedron formed by the inner two chains in the band are shown by bold lines. The numbering of atoms is consistent with those of Tables 2 and 4. The devitrite bands run parallel to the c -axis and are bonded to each other only by Ca^{2+} and Na^+ ions. $\bar{1}$ indicates the atoms translated by the symmetry operation.

Fig. 2. Projection of $\text{Ca}_3\text{Na}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ along the b -axis. Right hand axes. Atoms are shown by the same kinds of circles as in the Figure 1. The unit cell is indicated by a parallelogram. Both outside chains are shown by bold lines and are bonded to an inside double chain by the $\text{Si}(3)\text{-O}(9)\text{-Si}(6)\bar{1}$ or by the $\text{Si}(3)\bar{1}\text{-O}(9)\bar{1}\text{-Si}(6)$ bridge at every third SiO_4 tetrahedra, forming 8-membered rings. $\bar{1}$ indicates the atoms translated by the symmetry operation.

に Si-O 間の結合を太線で示した. 図 2 では逆に両端の鎖に関連するもののみを太線で示す. 両端の 2 本の鎖はそれぞれ中央の 2 重鎖と SiO_4 4 面体 3 個目ごとに連結して, SiO_4 4 面体の 8 員環を作っている (図 2). この連結は, 結合 $\text{Si}(3)\text{-O}(9)\text{-Si}(6)\bar{1}$ 及び結合 $\text{Si}(3)\bar{1}\text{-O}(9)\bar{1}\text{-Si}(6)$ のところで起こる (図 1 及び図 2). ここで, $\bar{1}$ は対称操作で別の非対称単位に移った原子を示す. 牧³⁾はデビトライトの c 軸の長さが β -ワラストナイトの b 軸の長さとはほとんど等しいことから, デビトライト結晶中にはワラストナイト鎖が 2 本縮合した 2 重複鎖があると推定した.

本結晶は, 牧の推定どおり縮合したワラストナイト鎖を含むが, ただ 2 重複鎖ではなく 4 重複鎖である. Belov⁹⁾は, 例えば Ca^{2+} や Na^+ などのような半径の大きい陽イオンや中程度の半径の陽イオンを含むケイ酸塩では単純鎖が縮合し, 6 員環のみの複鎖を生ずる小さい陽イオンの場合とは異なり, 4 員環, 6 員環, 8 員環やまれには 5 員環を含む複鎖となり, 更に縮合が進めばこれら各種の環で構成される 2 次元的無限網目構造を生ずることを発見した. Belov は図 3 a のワラストナイト鎖が 2 本縮合するとき, 繰り返し単位 2 個当たり O が 1 個余り式, $2[\text{Si}_3\text{O}_9]_{\infty}\text{-O}=[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_{\infty}$ に従って, 図 3 b のゾノトライト帯 (Xonotlite band) (ゾノトライト: $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$) *を生ずることを示した⁹⁾. 本報のデビトライト帯の構成はこのゾノトライト帯 2 本が過程, $2[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_{\infty}\text{-O}=[\text{Si}_{12}\text{O}_{33}]_{\infty}$ に従って形成したもの, すなわち, 図 3 b から図 3 c が形成したものと考えられる. 次に, c 軸に沿った投影を図 4 に示す. 図 4 で, 4 本のワラストナイト鎖が S 字形に連結してデビトライト帯を形成すること及び独立のデビトライト帯が Ca^{2+} 及び Na^+ イオンで相互に結合されることが分る.

各原子間距離を表 2 及び表 4 に示す. 各 SiO_4 4 面体

Fig. 3. Condensation of wollastonite (pyroxenoid) chains into devitrite bands with 4-, 6-, and 8-membered rings by the Belov rule⁹⁾ for silicate groups with large and middle size cations such as Ca^{2+} and Na^+ . The devitrite type band will be composed of xonotlite type bands according to the formula $2[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_{\infty}\text{-O}=[\text{Si}_{12}\text{O}_{33}]_{\infty}$. a: Wollastonite chain, $[\text{Si}_3\text{O}_9]_{\infty}$; b: Xonotlite band, $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_{\infty}$; c: Devitrite band, $[\text{Si}_{12}\text{O}_{33}]_{\infty}$.

Fig. 4. The structure of $\text{Ca}_3\text{Na}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$, viewed in parallel to $[001]$. The unit cell is indicated by a parallelogram. Only the Na and Ca atoms are shown by open and dotted circles, respectively. The remainder of the structure is shown in tetrahedral representation. Wollastonite chains condense into a band which is bent in S-shape. The band is bonded to each other only by Na^+ and Ca^{2+} cations.

Table 2. Interatomic distances in devitrite.

SiO_4 Tetrahedron

(* shows non-bridging oxygen.)

BOND	Å	BOND	Å
Si(1)-O(1)*	1.610(11)	Si(2)-O(3)	1.626(13)
Si(1)-O(2)	1.606(11)	Si(2)-O(5)*	1.623(13)
Si(1)-O(3)	1.615(11)	Si(2)-O(6)	1.635(2)
Si(1)-O(4)*	1.590(13)	Si(2)-O(7)*	1.567(4)
Si(3)-O(2)	1.615(10)	Si(4)-O(10) $\bar{1}$	1.595(14)
Si(3)-O(6)	1.626(14)	Si(4)-O(11)*	1.566(11)
Si(3)-O(8)*	1.583(11)	Si(4)-O(12)	1.614(4)
Si(3)-O(9)	1.628(10)	Si(4)-O(13)	1.618(14)
Si(5)-O(10)	1.620(14)	Si(6)-O(9) $\bar{1}$	1.628(4)
Si(5)-O(12)	1.608(13)	Si(6)-O(13)	1.617(14)
Si(5)-O(14)	1.623(11)	Si(6)-O(14)	1.614(10)
Si(5)-O(16)*	1.584(12)	Si(6)-O(15)*	1.564(10)

CaO_6 Polyhedron

BOND	Å	BOND	Å
Ca(1)-O(4)	2.311(15)	Ca(2)-O(1) $\bar{1}$	2.479(3)
Ca(1)-O(4) $\bar{1}$	2.262(3)	Ca(2)-O(1) $\bar{1}$	2.315(4)
Ca(1)-O(7)	2.265(10)	Ca(2)-O(5) $\bar{1}$	2.363(3)
Ca(1)-O(11)	2.401(10)	Ca(2)-O(8)	2.270(12)
Ca(1)-O(16)	2.408(14)	Ca(2)-O(15)	2.328(11)
Ca(3)-O(1) $\bar{1}$	2.382(3)	Ca(2)-O(16)	2.538(11)
Ca(3)-O(5)	2.554(3)		
Ca(3)-O(5) $\bar{1}$	2.361(4)		
Ca(3)-O(8) $\bar{1}$	2.297(3)		
Ca(3)-O(11)	2.590(12)		
Ca(3)-O(15)	2.272(13)		

NaO_6 Polyhedron

BOND	Å	BOND	Å
Na(1)-O(3)	2.793(12)	Na(2)-O(2)	2.922(13)
Na(1)-O(4)	2.573(11)	Na(2)-O(3)	2.359(12)
Na(1)-O(7)	2.475(8)	Na(2)-O(6)	2.510(9)
Na(1)-O(7) $\bar{1}$	2.277(6)	Na(2)-O(9) $\bar{1}$	2.228(7)
Na(1)-O(11)	2.463(16)	Na(2)-O(12) $\bar{1}$	2.433(8)
Na(1)-O(16)	2.543(6)	Na(2)-O(13) $\bar{1}$	2.852(8)
		Na(2)-O(14) $\bar{1}$	2.585(9)

$\bar{1}$ indicates the atoms translated by the symmetry operation.

Table 3. Si-O distances in some simple silicates (after Balt¹¹⁾).

Component	Distance Å	
	Si-O(b)	Si-O(nb)
α -quartz	1.62	---
α -cristobalite	1.62	---
α - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1.63	1.578
β - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1.639	1.580
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1.672	1.592
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1.655	1.598

b:bridging oxygens.

nb:non-bridging oxygens.

Table 4. Interatomic distances between cations ($<5 \text{ Å}$).

Bond	Å	Bond	Å
Na(1)-Na(1) $\bar{1}$	3.272(7)	Na(1)-Ca(1) $\bar{1}$	3.484(6)
Na(1)-Na(2)	4.107(9)	Na(1)-Ca(1)	3.552(8)
		Na(1)-Ca(1)	3.575(7)
Ca(1)-Ca(1) $\bar{1}$	3.543(4)	Na(1)-Ca(3)	4.009(8)
Ca(2)-Ca(3)	3.560(5)	Na(1)-Ca(2)	4.090(6)
Ca(3)-Ca(3) $\bar{1}$	3.589(3)		
Ca(2)-Ca(2) $\bar{1}$	3.615(3)	Na(2)-Ca(2) $\bar{1}$	4.703(4)
Ca(2)-Ca(3) $\bar{1}$	3.678(3)	Na(2)-Ca(2)	4.770(3)
Ca(1)-Ca(3)	4.034(4)	Na(2)-Ca(3)	4.804(4)
Ca(1)-Ca(2)	4.140(5)	Na(2)-Ca(3) $\bar{1}$	4.890(3)

$\bar{1}$ indicates the atoms translated by the symmetry operation.

の Si-O 間距離はどれも他のケイ酸塩結晶中での値¹⁰⁾, 1.59~1.63 (± 0.04) Å によく一致する. Balt¹¹⁾らはケイ酸及び簡単な組成のアルカリ及びアルカリ土類ケイ酸塩においては, SiO_4 4 面体の Si-O 間距離が非架橋酸素の場合に架橋酸素の場合よりかなり短く, 更に 4 面体 1 個当たりの非架橋酸素数が 1 個から 2 個に増すと Si-O 間距離が全体的に伸びることを紹介した(表 3)¹¹⁾. 本結晶の場合にも, 表 2 中で * 印を付して示した非架橋酸素からの Si-O 間距離が架橋酸素からのそれよりかなり短いので, 表 3 の簡単なケイ酸塩の場合と同様に, この結晶の SiO_4 4 面体はいずれも正 4 面体ではない. 一般に, Ca, Na 原子とこれらに配位する O 原子との距離は酸素配位数で多少変化するが, Ca 原子の場合に 2.29~3.01 Å, Na 原子の場合には 2.22~2.75 Å の範囲にある¹⁰⁾. そこで, 各 Ca 及び Na 原子から 3.0 Å 以内にある O 原子を配位酸素と考え, これらへの Ca-O, Na-O 間距離を表 2 に示す.

これらの距離は上記の値とよく合致している. 表 2 からこの結晶の構造式は $\text{Ca}^{[5]}\text{Ca}_2^{[6]}\text{Na}^{[6]}\text{Na}^{[7]}\text{Si}_6^{[4]}\text{O}_{16}$ となる(大括弧内は酸素配位数を示す). 本結晶の Ca^{2+} と Na^+ の陽イオン間距離で 5 Å 以下のものを表 4 に示す. 各陽イオン間の距離がほぼ 3.5 Å 付近と 4.0 Å 付近に集中している.

4. 総 括

Na_2MoO_4 を融剤としてデビトライトの単結晶を合成し, X 線回折法によって構造を解析した. この結晶中

ではワラストナイト鎖が4本縮合して1次元の4重鎖を形成している。これをデビトライト帯と名付けた。デビトライト帯はc軸方向に並び、 Ca^{2+} 及び Na^{+} イオンで相互に結合されている。本結晶は半径の大きい陽イオンや中程度の半径の陽イオンを含むケイ酸塩で、単純鎖から始まりこれが縮合してゆき最後に2次元網目構造を形成するケイ酸塩群の一員であり、これらの群のものによくみられる4員環、6員環及び8員環を有している。

謝 辞 研究費の一部として日本板硝子(株)材料工学助成金を使用致しましたことを記し、深謝致します。

文 献

- 1) G.W. Morey and N.L. Bowen, *J. Soc. Glass Techn.*, 226-30 (1925).
- 2) 牧 巖, 杉村 隆, 窯協, 76, 204-06 (1968).
- 3) I. Maki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 76, 203 (1968).
- 4) 小谷和司, 京都工芸繊維大学卒業論文 (1981).
- 5) P. Main, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq and M.M. Woolfson, MULTAN 78, "A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data", Univ. of York, Engl and and Louvain, Belgium.
- 6) KPAX Program System, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto Univ.
- 7) International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974) p.71.
- 8) R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structure", Vol. 4, John Wiley (1968) p.314.
- 9) V.N. Belov, "Crystal Chemistry of Large-cation Silicates", (Acad. Sci. URSS, Moscow, 1961), English translation: Consultants Bur., NY. (1962) Cited in J. Zarzycki, "Physics of Non-crystalline Solids", J.A. Prins Editor, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1965) p.525-48.
- 10) International Tables for X-ray Crystallography Vol. III, Kynoch Press, Birmingham (1962) p.258-64.
- 11) P. Baltă and E. Baltă, "Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State", Abacus Press, England (1976) p.152.