(日本化学会誌, 1980, (9), p. 1339~1344)

© 1980 The Chemical Society of Japan

フッ素ケイ酸雲母-フッ素ゲルマニウム酸雲母系 における固溶体の生成

(1980年3月19日受理)

平 尾 穂*

フッ素ケイ酸雲母とフッ素ゲルマニウム酸雲母とを端成分とする2種類の系〔フッ素金雲母 ($\text{KMg}_3\text{-AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ (F-ph))-ゲルマニウムフッ素金雲母 ($\text{KMg}_3\text{AlGe}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ (G-ph)) 系, フッ素四ケイ素雲母 ($\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ (TSM))-フッ素四ゲルマニウム雲母 ($\text{KMg}_{2.5}\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ (TGM)) 系〕の固溶体の合成を溶融法により行ない, 得られた両系の固溶体を粉末X線回折法および赤外吸収スペクトル法により検討した。さらに固溶体の屈折率および比重を調べ, 以下の結果を得た。

(1) 両系における固溶体の格子定数はフッ素ゲルマニウム酸雲母 (G-ph, TGM) の含有量が増すにつれて連続的に増し, その変化は直線的であった。このことは両系の端成分間におけるすべての組成が完全固溶体 [$\text{KMg}_3\text{Al}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{10}\text{F}_2$, $\text{KMg}_{2.5}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{10}\text{F}_2$, $0 \leq x \leq 1$] を形成することを示す。(2) F-ph-G-ph 系の端成分間における格子定数 a , b および c の変化率はそれぞれ 2.3, 1.8 および 3.3%, TSM-TGM 系における変化率は 2.8, 3.0 および 3.5% であった。(3) 両系における固溶体の赤外吸収スペクトルはほとんど雲母の結晶構造における四面体配位の金属-酸素結合に関する振動に帰属されるが, 各吸収帯は両系ともにフッ素ゲルマニウム酸雲母の含有量が増すにつれて低波数側へ連続的に移行する。また, TSM-TGM 系の中間組成にだけ認められる $625\sim 645\text{cm}^{-1}$ 領域の吸収帯は Si-O-Ge 伸縮振動のものと推定される。(4) 両系の固溶体の屈折率および比重もモル組成と一次関数の関係があり, フッ素ゲルマニウム酸雲母の含有量の増すにともない, それぞれ大きくなる。

1 緒 言

フッ素雲母の化学式は一般に $\text{X}_{0.5-1}^{1-2}\text{Y}_{2-3}^{2-3}\text{Z}_{4-6}^{4-6}\text{O}_{10}\text{F}_2$ で表わされる¹⁾。ここで, Xは配位数12の層間をしめる陽イオンを, Yは配位数6の八面体席をしめる陽イオンを, Zは配位数4の四面体席をしめる陽イオンを表わす。また, 肩付きの数字はその位置におけるイオンの正電荷数であり, 下付きの数字は原子またはイオンの数である。この一般式における X, Y, Z 位置のイオンを結晶化学的性質の似た各種イオンで置換することにより, きわめて多種類の雲母が溶融法および固体間反応による方法で得られている²⁾³⁾。この同型置換した雲母群は一般にフッ素雲母と呼ばれ, その中でフッ素金雲母がもっともよく知られている。この雲母は一般式の $\text{X}=\text{K}$, $\text{Y}=\text{Mg}$, $\text{Z}=\text{Al}+3\text{Si}$ の場合に相当する。

フッ素雲母間における固溶関係を検討したものにつぎのような研究がある。すなわち松下⁴⁾は, フッ素金雲母の結晶構造中の

陽イオンを12種類の他のイオンで置換した雲母につき, 格子定数を測定し格子定数に対する置換イオンの影響を, また北島⁵⁾はフッ素金雲母 ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)-バリウムフッ素金雲母 ($\text{Ba}_{0.5}\text{-Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) 系の固溶体について研究し, 層間イオン $\text{K} \rightleftharpoons \text{Ba}$ 置換による固溶関係について報告している。また著者らはフッ素金雲母 ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)-フッ素四ケイ素雲母 ($\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) 系焼結体⁶⁾⁷⁾の焼結性に両雲母間における固溶性が重要な役割を果たしていると考え, 両雲母を端成分とした系の固溶性について検討し, その結果から, この系は完全固溶系であること⁸⁾, と同系の固相反応は拡散律速で進むこと⁹⁾を明らかにした。さらにゲルマニウムフッ素金雲母 ($\text{KMg}_3\text{AlGe}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)-フッ素四ゲルマニウム雲母 ($\text{KMg}_{2.5}\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) 系の固溶関係についても報告¹⁰⁾している。

上に述べたフッ素雲母固溶系に関する従来の研究は, ほとんどフッ素ケイ酸雲母系ならびにフッ素ゲルマニウム酸雲母系についてのもので, 本研究のような固溶系に関する報告は見あたらない。

* 信州大学工学部工業化学科, 380 長野市若里

- 1) H. R. Shell, K. H. Ivey, "Fluorine Micaceous", U. S. Bur. Mines., No. 647, p. 145 (1969).
- 2) 大門信利, 工化, 55, 322, 326, 344, 382, 694, 696 (1952).
- 3) R. A. Hatch, R. A. Humphrey, W. Eitel, J. E. Comefero, U. S. Bur. Mines. Rept of Investigations, No. 5337, p. 58 (1957).
- 4) 松下 徹, 鹿内 聰, 工化, 74, 839 (1971).

- 5) 北島 園夫, 工化, 74, 1792 (1971).
- 6) 平尾 穂, 大門信利, 工化, 73, 829 (1970).
- 7) M. Hirao, *Am. Ceram. Soc., Bull.*, 55, 788 (1976).
- 8) 平尾 穂, 日化, 1972, 1381.
- 9) 平尾 穂, 小林 孝, 日化, 1978, 1623.
- 10) 平尾 穂, 小林 孝, 酒井康司, 川浦 昇, 日化, 1979, 727.

なお、北島らはフッ素膨潤性層状鉱物における四配位の Si の $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ge}$ 置換の影響を膨潤特性と関連させて報告している¹¹⁾。著者らは雲母の結晶構造における四配位の Si の $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ge}$ 置換による固溶関係を調べる目的で、フッ素ケイ酸雲母とフッ素ゲルマニウム酸雲母とを端成分とする 2 種類の系 {フッ素金雲母 ($\text{KMg}_3\text{-AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)-フッ素ゲルマニウム雲母 ($\text{KMg}_3\text{AlGe}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)、フッ素四ケイ素雲母 ($\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)-フッ素四ゲルマニウム雲母 ($\text{KMg}_{2.5}\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)} の固溶体の合成を溶融法により行ない、得られた両系の固溶体を粉末 X 線回折法および赤外吸収スペクトル法により検討し、さらに固溶体の屈折率および比重を調べ、その結果、両系における固溶関係を明らかにすることができたので報告する。

2 実験方法

2.1 試料の調製

2.1.1 端成分の雲母の合成：実験に用いたフッ素ケイ酸雲母はフッ素金雲母 (以下 F-ph と略記する) およびフッ素四ケイ素雲母 (以下 TSM と略記する) で、またフッ素ゲルマニウム酸雲母はフッ素ゲルマニウム金雲母 (以下 G-ph と略記する) およびフッ素四ゲルマニウム雲母 (以下 TGM と略記する) である。これらの雲母の合成および精製については、既報⁹⁾¹⁰⁾ で詳細に述べたので、ここでは簡単に記述する。フッ素ケイ酸雲母は内熱溶融法により、またフッ素ゲルマニウム酸雲母は白金ルツボを用いる溶融法によりそれぞれ合成した。得られた各雲母の結晶塊を粉碎したのち、水ひして、所定の雲母を得た。このようにして得た各雲母結晶を X 線回折法および顕微鏡観察により調べ、雲母であることを確認した。

2.1.2 固溶体の合成：上記の 4 種類の雲母を端成分とする 2 種類の系 (F-ph-G-ph 系および TSM-TGM 系) の固溶体の合成は既報¹⁰⁾ と同様な方法で行なった。得られた合成物は板状結晶の塊であった。この結晶塊を粉碎し、これを以下に述べる測定用の試料とした。なお、両系における端成分の雲母の融点はそれぞれ異なるので、このことを考慮して、F-ph-G-ph 系の溶融温度は $1400\sim 1340^\circ\text{C}$ 間で、TSM-TGM 系のそれは $1240\sim 1190^\circ\text{C}$ 間で雲母の配合組成に応じて調節した。すなわち、両系の端成分において、F-ph および TSM の含有量が多い組成のものほど溶融温度を高くした。

2.2 測定

合成した試料の同定は理学電機製 X 線回折装置を用いて $\text{CuK}\alpha$ 線で行ない、格子定数は (200), (201), (202), (020), (060), (005), (006), (007) および (008) の各回折線を用いて算出した。反射線の指数付けは F-ph¹²⁾ および G-ph¹³⁾ に準じて行なった。なお内部標準としては高純度のケイ素を用いた。

赤外吸収スペクトルは島津製 430 型赤外分光計を用い、KBr 錠剤法によって $330\sim 5000\text{cm}^{-1}$ の範囲で測定した。

屈折率は浸液法で、比重はピクノメーター法でそれぞれ測定した。

Fig. 1 Lattice constants of solid solutions in the systems

$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2\text{-KMg}_3\text{AlGe}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ and $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2\text{-KMg}_{2.5}\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$

○ : $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2\text{-KMg}_3\text{AlGe}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$

● : $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2\text{-KMg}_{2.5}\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$

3 実験結果および考察

3.1 粉末 X 線回折

粉末 X 線回折図形は、調製した試料のすべてが単一雲母相であることを示した。なお、X 線回折図形における (003) 回折線の両側には (112) および $(11\bar{2})$ 回折線が対称的に認められることから¹⁴⁾、合成した雲母固溶体は多形としては 1M (単層斜角晶系) 型のものと判定した。

図 1 は F-ph-G-ph および TSM-TGM 系固溶体の格子定数の変化を示す。なお、軸角 (β) は F-ph-G-ph 系では $99.93\sim 100.05^\circ$ 、TSM-TGM 系では $99.93\sim 100.07^\circ$ 間でほぼ直線的に変化したが、図には省略した。両系の端成分の雲母において、F-ph の結晶構造は McCauley ら¹⁵⁾ によって、G-ph、TSM および TGM は Toraya ら^{16)~18)} によってそれぞれ解析されている。図 1 に示す各固溶系の端成分組成の雲母の格子定数は、上述の文献のそれぞれ対応する雲母の格子定数と比較的よく一致する。

図 1 から明らかなように、両系ともにフッ素ゲルマニウム酸雲母 (G-ph または TGM) の含有量が増大するにともない、格子

14) 須藤俊男, “粘土鉱物”, 岩波 (1967) p. 245.

15) J. W. McCauley, R. E. Newnham, G. V. Gibbs, *Am. Mineral.*, 58, 249 (1973).

16) H. Toraya, S. Iwai, F. Marumo, M. Hirao, *Mineral. J.*, 9, 221 (1978).

17) H. Toraya, S. Iwai, F. Marumo, N. Daimon, R. Kondo, *Zeit. Cryst.*, 144, 42 (1976).

18) H. Toraya, S. Iwai, F. Marumo, M. Hirao, *ibid.*, 148, 65 (1978).

11) K. Kitajima, N. Daimon, R. Kondo, *Clay Mineral.*, 13, 167 (1978).

12) F. D. Bloss, G. V. Gibbs, D. Cummings, *J. Geol.*, 71, 537 (1963).

13) J. L. Miller, M. V. Denny, H. R. Shell, U. S. Bur. Mines. Rept., No. 6443 (1964).

定数 a , b , c はそれぞれ連続的に増し, その変化は一次関数的である。この結果から, 両系の固溶関係はいずれも完全固溶系であることを示し, 両端成分の雲母は任意の割合に混合し, 均一な組成のゲルマノケイ酸雲母固溶体 $[\text{KMg}_3\text{Al}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{10}\text{F}_2]$, $\text{KMg}_{2.5}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ (ただし $0 \leq x \leq 1$) を生成することが明らかとなった。

なお, 一般の固溶系において, 格子定数と濃度との間には直線関係が成立せず, 多少彎曲し, 格子の大きさがその組成に対する比例値よりも若干収縮し, Vegard の法則からずれる場合もあるが¹⁹⁾, 本固溶系における格子定数の変化はこの法則にきわめてよく適合している。フッ素ゲルマニウム酸雲母の含有量の増大にともなう格子定数の増大の原因はイオン半径²⁰⁾ ($\text{Si}^{4+}=0.26 \text{ \AA}$, $\text{Ge}^{4+}=0.390 \text{ \AA}$) ならびに各雲母の四面体における金属-酸素結合の平均距離 {F-ph; $(\text{AlSi})-\text{O}=1.642 \text{ \AA}$ ⁵⁾, G-ph; $(\text{AlGe})-\text{O}=1.744 \text{ \AA}$ ⁶⁾, TSM; $\text{Si}-\text{O}=1.625 \text{ \AA}$ ⁷⁾, TGM; $\text{Ge}-\text{O}=1.757 \text{ \AA}$ ⁸⁾} および酸素-金属-酸素の平均結合角 {F-ph; $\text{O}_a-(\text{AlSi})-\text{O}_b=110.1^\circ$, G-ph; $\text{O}_a-(\text{AlGe})-\text{O}_b=111.5^\circ$, TSM; $\text{O}_a-\text{Si}-\text{O}_b=111.78^\circ$, TGM; $\text{O}_a-\text{Ge}-\text{O}_b=114.3^\circ$ } から大略推定することができる。

また, F-ph—G-ph 系の端成分間における格子定数 a , b および c の変化率はそれぞれ 2.3, 1.8 および 3.3% であり, a および b 軸方向 (層へ平行方向) にくらべて c 軸方向 (層へ垂直に近い方向) の方がかなり大きな変化率を示すとともに, $b < a < c$ 軸方向の順に大きくなる。他方, TSM—TGM 系におけるこれらの変化率はそれぞれ 2.8, 3.0 および 3.5% であり, $a < b < c$ 軸方向の順に変化率は大きくなるが, 上記の系におけるよりも, 三軸方向に対して等方的である。この両者の変化率の違いを端成分の雲母の結晶構造から比較検討すると, 各雲母はいずれも単層単斜晶系であり, きわめてよく類似した構造であるが, フッ素ゲルマニウム酸雲母 (G-ph および TGM) はフッ素ケイ酸雲母 (F-ph および TSM) のケイ酸四面体の Si を Ge で置換したものである。

一方, F-ph および G-ph は天然の雲母のように四面体席に Al を含んでいるが, TSM および TGM は前二者の四面体配位の Al がすべて Si および Ge にそれぞれ置換されたものである。したがって, TSM および TGM の八面体席には空孔が存在する。このような結晶構造の雲母を端成分とする両系の固溶関係はいずれも四配位の Si の $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ge}$ 置換によるものと考えられるが, F-ph—G-ph 系では四面体席に Al を含んだ場合の置換 ($\text{AlSi}_3 \rightleftharpoons \text{AlGe}_3$) であり, TSM—TGM 系では四面体席に Al がなく, 八面体席に空孔をもつ場合の置換 ($\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{Ge}_4$) である。すなわち, F-ph—G-ph 系と TSM—TGM 系との端成分間における各格子長の変化率の差異はおそらく上に述べた端成分の雲母の結晶構造の相違に基づいているものと考えられる。

以上の結果から雲母構造の四面体席に Al を含む系 (F-ph—G-ph) の $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ge}$ 置換は a および b 格子長にくらべ c 格子長にかなり大きな影響をもたらす, また四面体席に Al がなく, 八面体席に空孔をもつ系 (TSM—TGM) の $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ge}$ 置換は三軸方向へほぼ等方的に影響を与えることが判明した。

Fig. 2 Infrared spectra of the micas $\text{KMg}_3\text{Al}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{10}\text{F}_2$

3.2 赤外吸収スペクトル

F-ph—G-ph 系: この系における固溶体の赤外吸収スペクトルを図2に示す。同図における端成分の雲母のおもな吸収帯を従来の合成雲母^{21)~23)} および層状鉱物²⁴⁾ における赤外吸収スペクトルと比較し類推すると, 各吸収帯はつぎのように帰属される。すなわち, F-ph ($x=0$) における 1015 cm^{-1} の強い吸収ピークは Si-O 結合の伸縮振動のものであり, この結合の変角振動は 465 cm^{-1} に強い吸収ピークとして認められる。また, $600 \sim 840 \text{ cm}^{-1}$ の帯域の一連の弱い吸収帯において, 685 , 720 および 805 cm^{-1} の吸収ピークはそれぞれ Si-O-Si, Si-O-Al および Al-O-Al の伸縮振動のものと思われる。他方, G-ph ($x=1$) における Ge-O 伸縮振動の吸収帯は対応する Si-O のそれよりも低波数側へ 165 cm^{-1} 移行して 850 cm^{-1} に, 変角振動の吸収帯は 70 cm^{-1} 移行

- 21) M. A. Plastinina, E. S. Lugovskaya, E. G. Kukovskii, *Mineralog. Sb., L'vovsk*, 23, 314(1969).
- 22) M. A. Plastinina, V. D. Tokachenko, E. G. Kukovskii, *ibid.*, 23, 405(1969).
- 23) R. M. Barrer, L. W. R. Dicks, *J. Chem. Soc.*, 1966, 1379.
- 24) たとえば,
 - a) V. C. Farmer, "The Infrared Spectra of Minerals", Mineralogical Society, London., edited by V. C. Farmer (1974) p.331.
 - b) V. Stubican, R. Roy, *Z. Kristallogr.*, 115, 200 (1961).
 - c) V. Stubican, R. Roy, *Am. Mineral.*, 46, 32(1961).
 - d) B. Velde, *ibid.*, 63, 343(1978).
 - e) M. Sayin, H. G. Von Feichen bach, *Clay Mineral.*, 13, 241(1978).
 - f) 西山 勉, 生沼 郁, 下田 右, 鉱物学雑誌, 13, 45(1977).

19) 仁田 勇, "X線結晶学(上)", 丸善 (1959) p.438.

20) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 32, 751 (1976).

Fig. 3 Position of the absorption bands in the infrared spectra of the micas $\text{KMg}_3\text{Al}(\text{Ge}_{1-x})_3\text{O}_{10}\text{F}_2$

して 395cm^{-1} にそれぞれ強い吸収ピークとして認められる。また 615 および 550cm^{-1} の吸収ピークはそれぞれ Ge-O-Al , Ge-O-Ge の伸縮振動に帰属されるものと思われる。

すなわち、この系の両端成分の雲母の赤外吸収スペクトルは主として雲母の結晶構造における四配位の金属-酸素結合についてのものであるが、 Ge-O 結合の吸収帯は Si-O 結合のものよりも、対応する伸縮および変角振動の吸収帯が全体的に低波数側へ移行する。このことは、 Ge の原子量は Si の 2.5 倍であり、また Si-O 結合にくらべて Ge-O 結合の方が結合強度が弱いことに起因するものと考えられる。なお、一般に赤外吸収スペクトルにおける吸収波数は質量効果および結合強度に依存し、結合強度が弱いものほど、また結合強度は変わらなくとも結合にあずかる原子の質量の大きいものほど、より低波数側に現われる。

つぎに、上に述べた両端成分の雲母の各吸収帯の波数に基づいて、中間組成における各吸収帯の振動様式を類推し、これから組成の変化による吸収帯の移行を調べ、結果を図 3 に示す。同図からは、各吸収帯は組成とともに明瞭な変化を示すことがわかる。すなわち、図 2, 3 から各吸収帯の変化をみると、まず $x=0$ (F-ph) の各吸収帯は全般的に Ge (G-ph) の含有量が増すにつれて連続的かつ直線的に低波数側にシフトしながら次第に弱い吸収となり、 $x=0.6\sim 1$ の組成では認められなくなる。

一方、 $x=1$ (G-ph) における各吸収帯は全般的に Ge (G-ph) の含有量が減少するにつれて、直線的に高波数側にシフトしながら次第に弱い吸収となり、 $x=0.0\sim 0.4$ 付近の組成のものでは認められなくなる。なお、この系の固溶関係をもっとも適切に示す Si-O-Ge の吸収帯が中間組成における $600\sim 700\text{cm}^{-1}$ の領域に出現することを予期したが、この領域における各吸収帯は種々な結合の振動様式をもつ吸収が相互に干渉しあうと、吸収が弱くかつブロード化するため、その吸収帯を明確に帰属させることはきわめて困難であった。

Fig. 4 Infrared spectra of the micas $\text{KMg}_{2.5}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{10}\text{F}_2$

Fig. 5 Position of the absorption bands in the infrared spectra of the micas $\text{KMg}_{2.5}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{10}\text{F}_2$

TSM-TGM 系：この系の固溶体の赤外吸収スペクトルを図 4 に、固溶体の組成変化による吸収帯の移行を図 5 に示す。これらの図における両端成分の雲母の各吸収帯は前に述べた文献からの類推により帰属させた。すなわち TSM ($x=0$) における 1120 お

Fig. 6 Refractive indices of solid solutions in the systems $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{KMg}_3\text{AlGe}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ and $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{KMg}_{2.5}\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$

○ : $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{KMg}_3\text{AlGe}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$
● : $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{KMg}_{2.5}\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$

Fig. 7 Density of solid solutions in the systems $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{KMg}_3\text{AlGe}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ and $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{KMg}_{2.5}\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$

○ : $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{KMg}_3\text{AlGe}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$
● : $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{KMg}_{2.5}\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$

および 980cm^{-1} の吸収ピークはそれぞれ $\text{Si-O}_{(\text{a})}$, $\text{Si-O}_{(\text{b})}$ 伸縮振動, 470cm^{-1} の吸収ピークは Si-O 変角振動, 705cm^{-1} の吸収ピークは Si-O-Si 伸縮振動のものである。他方, TGM ($x=1$) における Ge-O 伸縮および変角振動の吸収帯は F-ph-G-ph 系の場合と同様に, Si-O のそれよりもいじりしく低波数側に移行し, それぞれ 805 および 395cm^{-1} に強い吸収ピークとして認められる。また 535cm^{-1} の吸収ピークは Si-O-Si 伸縮振動に対応する Ge-O-Ge のものであろうと思われる。

なお, この系の中間組成における赤外吸収スペクトルは全体的には F-ph-G-ph 系の場合とほとんど同様な変化を示し, 各吸収帯は Ge (TGM) の含有量の増大にともないほぼ直線的に低波数側へ移行する。しかし, 図 4 における中間組成の $600\sim 800\text{cm}^{-1}$ 領域の吸収帯に注目すると, 各吸収帯は F-ph-G-ph 系における同領域の吸収帯にくらべてかなり鮮明である。とくに $x=0.2\sim 0.8$ の組成だけに認められる $625\sim 645\text{cm}^{-1}$ 領域における吸収帯はこの吸収帯の高および低波数側の吸収帯が Si-O-Si および Ge-O-Ge 結合のものであることから判断すると, おそらく Si-O-Ge 伸縮振動の吸収であることは間違いないであろう。

このことは, この系が置換型の固溶系であることを明瞭に示している。なお, この系の $600\sim 800\text{cm}^{-1}$ 帯域の各吸収帯が F-ph-G-ph 系における同帯域の吸収帯にくらべて鮮明になるのはつぎのように説明される。すなわち, この系の場合には四面体配位の Al の関与した結合による振動様式の吸収がなく, 比較的単純な振動様式のものだけであることから, 各吸収帯における相互干渉の程度が小さくなるためと考えられる。

以上のように, F-ph-G-ph および TSM-TGM 系の固溶体の赤外吸収スペクトルの変化は両系の固溶関係を如実に表わしており, 3.1 で述べたと同様に説明することができる。

3.3 屈折率および比重

屈折率: 雲母のように劈開性のいい鉱物の劈開片における屈折率は浸液法により主屈折率よりも簡易に定めることができる²⁵⁾。劈開面 (001 面) には二つの屈折率 ($n_1=\beta$, $n_2=\gamma$) が

あるが, ここでは F-ph-G-ph 系および TSM-TGM 系固溶体の劈開片における屈折率 β を測定し, 結果を図 6 に示す。4 種類の端成分雲母の屈折率 (β) は, F-ph= $1.549^{26)}$, G-ph= $1.645^{14)}$, TSM= $1.519^{26)}$ および TGM= $1.618^{10)}$ の値が報告されている。図 6 における各端成分の雲母の屈折率の測定値はいずれも上に述べた文献値とよく一致する。なお各種フッ素雲母における屈折率 β と γ はほぼ近似した値が報告されている²⁷⁾。

図 6 から明らかなように, 固溶体の屈折率は両系ともにフッ素ゲルマニウム雲母の含有量が増すにつれて直線的に増し, その変化は実験式 (1) および (2) で表わされる。

$$\text{F-ph-G-ph 系: (R. I.)} = 1.545 + 0.061x \quad (1)$$

$$\text{TSM-TGM 系: (R. I.)} = 1.521 + 0.098y \quad (2)$$

ここで, x は G-ph, y は TGM のモル分率を示す。

比重: 図 7 には両系の固溶体の実測比重の測定結果を示す。両系における端成分の雲母の格子定数から求めた計算 (理論) 比重は F-ph= $2.870^{14)}$, G-ph= $3.520^{15)}$, TSM= $2.83^{16)}$ および TGM= 3.72g/cm^3 の値が報告されており, 図 7 における各端成分の雲母の実測比重はどれも上に述べた文献値とよく一致する。

図 7 から明らかなように, 固溶体の実測比重は両系ともにフッ素ゲルマニウム雲母の含有量が増すにつれて連続的に増し, その変化は実験式 (3) および (4) で表わされる。

$$\text{F-ph-G-ph 系: (M. D.)} = 2.84 + 0.71x \quad (3)$$

$$\text{TSM-TGM 系: (M. D.)} = 2.83 + 0.88y \quad (4)$$

ここで, x は G-ph, y は TGM のモル分率を示す。

なお, 実測比重と格子定数から計算した比重の値は, きわめてよい一致がみられた。

以上のように, F-ph-G-ph および TSM-TGM 系固溶体の屈折率および比重の測定結果も両系がともに完全固溶系であることを示すものと考えられる。

26) J. A. Kohn, R. A. Hatch, *Am. Mineral.*, 40, 10(1955).

27) 大門信利, 工化, 55, 696(1952).

25) 坪井誠太郎, “偏光顕微鏡”, 岩波書店 (1968) p.238.

4 結 言

フッ素ケイ酸雲母とフッ素ゲルマニウム酸雲母とを端成分とする2種類の系〔フッ素金雲母 ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ (F-ph))—ゲルマニウムフッ素金雲母 ($\text{KMg}_3\text{AlGe}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ (G-ph)) 系, フッ素四ケイ素雲母 ($\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ (TSM))—フッ素四ゲルマニウム雲母 ($\text{KMg}_{2.5}\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ (TGM)) 系〕の固溶体の合成を熔融法により行ない, 得られた両系の固溶体を粉末X線回折法および赤外吸収スペクトル法により検討した。さらに固溶体の屈折率および比重を調べ, 以下の結果を得た。

(1) 両系における固溶体の格子定数はフッ素ゲルマニウム酸雲母 (G-ph, TGM) の含有量が増すにつれて連続的に増し, その変化は直線的であった。このことは, 両系の端成分間 [$\text{KMg}_3\text{Al}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{10}\text{F}_2$, $\text{KMg}_{2.5}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{10}\text{F}_2$, $0 \leq x \leq 1$] の全組成にわたり固溶体を形成することを示す。

(2) F-ph—G-ph 系の端成分間における格子定数 a , b および c の変化率はそれぞれ 2.3, 1.8 および 3.3% で, TSM—TGM 系におけるこれらの変化率はそれぞれ 2.8, 3.0 および 3.5% であった。

(3) 両系における固溶体の赤外吸収スペクトルはほとんど雲母の結晶構造における四面体配位の金属—酸素結合に関する振動に帰属されるが, 各吸収帯は両系ともにフッ素ゲルマニウム酸雲母 (G-ph, TGM) の含有量が増すにつれて低波数側へ連続的に移行する。また TSM—TGM 系の中間組成にだけ認められる $625 \sim 645 \text{ cm}^{-1}$ 領域の吸収帯は Si—O—Ge 伸縮振動のものと推定される。

(4) 両系の固溶体の屈折率 (R. I.) および比重 (M. D.) もともにモル組成と一次関数の関係があり, その変化はつぎの実験式 (1), (2), (3) および (4) に記載される。

$$\text{F-ph—G-ph 系: (R. I.)} = 1.545 + 0.061x \quad (1)$$

$$(\text{M. D.}) = 2.84 + 0.71x \quad (2)$$

$$\text{TSM—TGM 系: (R. I.)} = 1.521 + 0.098y \quad (3)$$

$$(\text{M. D.}) = 2.83 + 0.88y \quad (4)$$

ここで, x は G-ph, y は TGM のモル分率を示す。

本研究に協力された本学工学部工業化学科酒井康司技官に謝意を表する。

Formation of Solid Solutions in the Systems Fluor-Silicic Mica—Fluor-Germanic Mica

Minoru HIRAO

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Shinshu University; Wakasato, Nagano-shi 380 Japan

The syntheses of solid solutions in two systems consisting of fluor-silicic mica and fluor-germanic mica as end members has been performed by means of melting method: one system was composed of fluor-phlogopite [$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$; (F-ph)] and germanium fluor-phlogopite [$\text{KMg}_3\text{AlGe}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$; (G-ph)] and another of fluor-tetrasilicic mica [$\text{KM}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$; (TSM)] and fluor-tetragermanic mica [$\text{KM}_{2.5}\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$; (TGM)]. The resultant solid solutions has been investigated by X-ray powder diffraction and infrared spectra. Further, their refractive indices and densities have been examined.

The results are summarized as follows: (1) The lattice constants of solid solutions in both the systems increase continuously with increasing amounts of fluor-germanic micas (G-ph, TGM) and the variation was found to be linear. This finding indicates that all compositions between the end members in both systems forms complete solid solution of [$\text{KMg}_3\text{Al}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ and $\text{KMg}_{2.5}(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})_4\text{O}_{10}\text{F}_2$]. (2) The rates of change in lattice constant, a , b and c are 2.3, 1.7 and 3.3%, respectively, for the F-ph—G-ph system and 2.8, 3.0 and 3.5%, respectively, for the TSM—TGM system. (3) The infrared spectra of the solid solutions in both systems are mostly assignable to vibrations in relation to the linkage between tetrahedrally coordinated metal and oxygen in the crystal structure of mica, and each absorption band shifts toward the lower frequencies with increasing amounts of fluor-germanic micas. The absorption bands observed only for intermediate compositions of TSM—TGM system in the range of to 625 to 645 cm^{-1} are attributed to Si—O—Ge vibration. (4) The refractive indices and densities of the solid solution in both systems bear linear relations to the molar compositions, and each of them increases with increasing amounts of fluor-germanic micas.