

珪酸鹽網目構造 : 結晶製造 및 特性

정 수 진

서울대학교 공대 요업공학과
(1978년 2월 10일 접수)

Tetrahedral Framework of Silicate: Synthesis and Properties of Compounds.

Su-Jin Chung

Dept of Ceramic Engin. Seoul National Univ.

(Received Feb. 10, 1978)

ABSTRACT

Some compounds with tetrahedral framework structures are synthesized and the general methods of synthesis are discussed.

There exist tridymite-, cristobalite-, Icmn-, Immm-, beryllonite-, feldspar-, and paracelsian-structure type in the group of compounds. Their lattice constants and space groups are summarized and given in a table.

1. 緒 論

網目構造를 갖는 珪酸鹽은 現今까지의 鑛物分類上 網目骨造內의 空間에 alkali 이온만 들어있는 長石類, 準長石類, 음이온이 들어있는 cancrinite, sodalite 類等 과 물이 들어있는 zeolite 類로 大別하나 本論文에서는 alkali 이온이 들어있는 構造를 다루었다.

이들의 化學一般式은 $A_n[(B, C)X_4]_n$ 으로 表示할 수 있고 주기율표에 따라 다음의 조합이 可能하다.

A=Na, K, Rb, NH₄, Cs, N₂H₅, Ca, Sr, Ba, Pb.

B=Li, Be, Mg, Zn, Al, Ga, Fe, Cr,

C=Be, Al, Ga, Si, Ge, P, As, S, Se, Cr, Mo, W

X=O, F

이群의 化合物中 現在까지 大략 100 여종이 알려져 있으며 이들을 또한 Tridymite—構造形, Cristobalite—構造形, Icmn—構造形, Immm—構造形, Beryllonite—構造形, Feldspar—構造形, Paracelsian—構造形等으로 나눌 수 있다(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12).

이 類의 총괄적인 研究는 대단히 광범위하며 밝혀지지 않은 많은 問題點들을 갖고 있다.

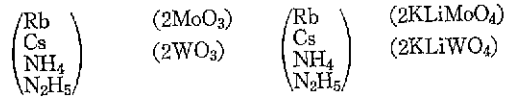
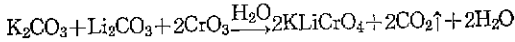
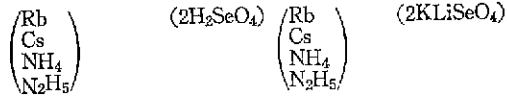
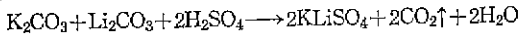
本研究는 이 分野中 一部分에 限하여 몇개의 化合物을 合成하여 그 構造 및 特性을 研究함으로써 網目構造珪酸鹽의 一般的 체계화에 기여하고자 시도된 것이며 지금까지의 종합적인 研究結果와 함께 全般的으로 使用되었던 合成法을 요약하여 記述한다.

2. 結晶의 合成 및 成長

珪酸鹽은 溶融點이 높고 粘性이 강한 化合物로서 이의 製造도 여러難點을 수반한다. 一般的으로 自然生成을 再現하여 熱水高壓合成이 잘 알려져 있으나 實驗器具의 高價로 大單晶을 必要로 할 時에 使用되며 손쉬운 高溫乾式反應이나 高溫爐에서 溶融體로부터 徐冷法이 주로 使用된다.

緒論에서 주어진 原子의 조합중 比較的 原子價가 적은 原子들로서 이루어진 化合物은 格子에 너지가 적으므로 比較的 낮은 溫度에서 溶解되며 水溶液에도 잘 녹기 때문에 珪酸鹽構造研究에 많이 利用되며 이와같은 化合物을 model substance 라고 한다. 이 model substance 에 屬하는 化合物은 大部分 水溶液에서 合成하며 炭酸鹽, 酸化物을 原料시약으로 使用하여 酸 또는

물에 反應 시킨다.



이때 생기는 흰 침전물을 乾燥시켜 酸과 CO₂가 증발된 후에 증류수에 完全히 透明하게 녹인 다음 水槽에서 約 50°C~70°C를 유지하며 徐徐히 증발시키면 많은 種子晶이 亂生하며 이중 가장 순수한 것을 골라 실에 메어 단 후 溶液을 교반시키며 계속 成長 시킨다.

크롬, 셀렌, 폴리브렌, 베릴륨플루오라이드 등의 化合物도 同一한 方法으로 成長시킨다.

Fig. 1의 KLiSO₄ 및 Fig. 2의 N₂H₅LiSO₄ 結晶이 이와 같이 成長시킨 것이다.

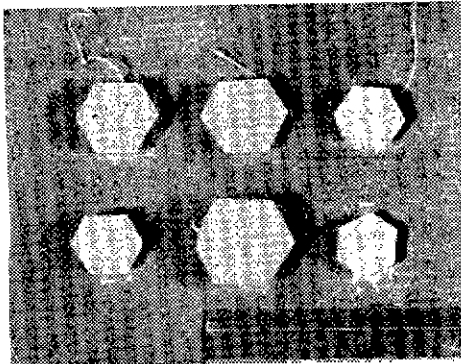


Fig. 1 Single crystals of KLiSO₄

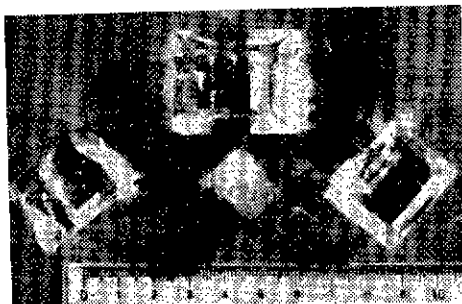
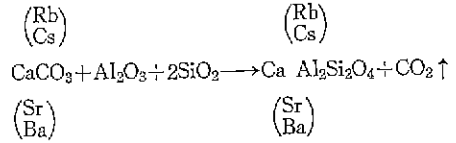
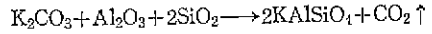


Fig. 2 Single crystals of N₂H₅LiSO₄ (7)

高溫乾式反應法은 역시 炭酸鹽과 酸化물을 原料試藥으로 使用하여 오랫동안 微粉碎하여 壓縮시킨다음 CO₂를 증발시킨 후 溶融點보다 약간 낮은 溫度에서 長時

間 소결시키거나 일단 溶解시켜 溶融體를 徐徐히 冷却시키거나 또는 溶融點으로부터 一定한 溫度로 일단急冷시킨 후 徐徐하는 등의 여러 方法을 使用하였다.



이 때 알칼리이온의 증발로 인한 減量을 測定하여야 하며 이를 考慮하여 알칼리이온을 1.2倍程度 다소 과량을 첨가한다. 約 0.03mm 以上の 單晶粒자를 얻기 위하여는 10時間以上 數日間 充分히 加熱하여야 한다.

KAISiO₄는 1300°C에서 16時間 加熱하여 單斜晶系의 結晶을 얻었고 CaAl₂Si₂O₈는 (21)에서 1400°C에서 急冷시켜 1000°C가 된 후 4°C/時間의 徐冷으로 750°C까지 冷却시켜 Immm—構造形의 結晶을 얻었으며 本實驗에서는 坩式으로 1300°C에서 2日間 加熱하여 長石構造形을 얻었다. 熱水高壓法은 口徑 20mm, 길이 12cm 程度의 오토클레이브로 300°C~600°C, 200~1500 氣壓의 범위에서 實驗되었으며 주로 450°C~550°C, 500氣壓이 使用되었다.

國內에서의 實驗에서는 아직 適當한 것이 없이 교반기가 부착된 300氣壓限度의 300cc 오토클레이브로 시도

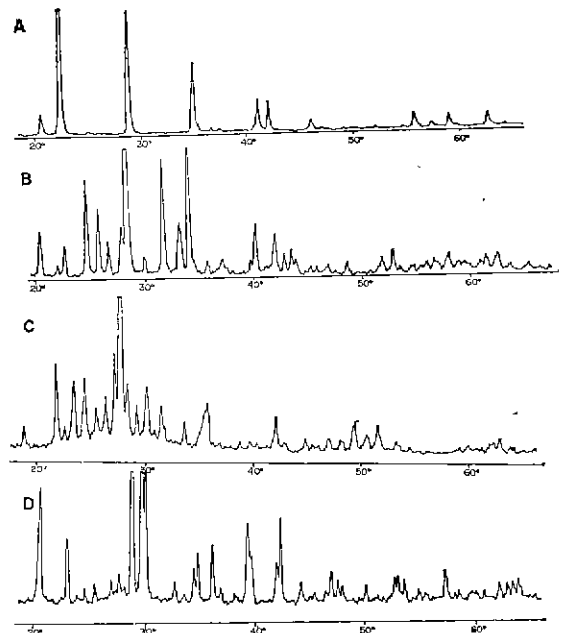


Fig. 3 X-ray powder patterns A; KLiSO₄ B; KAISiO₄ C; CaAl₂Si₂O₈ D; KLiCrO₄

하고 있으며 이 방법은 正確한 結晶構造解析을 爲한 比較的 순결한 試料의 晶片을 얻기 爲하여도 必要하다.

3. X-線測定 및 結晶構造解析

粉末 diagram 은 30mA, 30KV 의 Cu-K α 線을 使用하여 合成如否와 分相에 依한 他晶의 含有無를 檢査하고 순수한 單相일때 內部標準으로 NaCl 을 섞어 格子常數를 計算하고 least-squares computer program 으로 精算했다.

前報(6)에서 記述한바와 같이 長石構造類外에 Tridymite-, cristobalite-, Iemm-, Immm-, paracelsian-, beryllonite-構造類는 全部 六環構造로 되어있고 格子常數의 一部 또는 全部가 서로 近似하여 粉末 diagram 에서 그 構造를 識別하기는 困難하고 單結晶사진에서 復格子點의 分布 및 空間群을 算出하여야 한다.

Fig. 3 은 tridymite 構造類의 KLiSO₄ 와 beryllonite 構造類로 생각되는 KAlSiO₄ 및 KLiCrO₄ 와 乾式反應에서 얻어진 CaAl₂Si₂O₈의 粉末 diagram 을 比較한 것이다. 이 그림에서 長石類의 CaAl₂Si₂O₈의 reflex 의 分布가 다른 構造類와 현저하게 다른 것을 알 수 있다.

X-線單晶사진은 20mA, 40KV 로 Weissenberg 사진은 Cu-K α 로 precession 사진은 Mo-K α 로 촬영했으며 이들의 格子常數, 空間群, 構造形 및 合成方法을 他文獻과 함께 Table 1에 종합하여 記述하였다. 이중 몇 個의 化合物에 對하여는 X-線強度를 測定하여 構造도 精算하였으나 이는 차후에 記述코져 한다.

tridymite 構造類에는 nepheline, kalsilite 등의 自然 鑛物이 屬하여 있으며 理想構造는 六方單位胞內에 4 個의 四面體 착이온이 들어있고 p6₃/mmc 의 下群의 空間群을 나타내며 單斜晶系로 까지 分布되어 있어 各方向으로 單位胞의 확대를 보인다. Al 과 Si 는 規則적인 配列을 하고 있고 KAlGeO₄ 의 空間群 p6₃22 는 雙晶에 依한 잘못으로 思料되나 이는 再確認實驗을 하여야 될 것이다. 이 構造類의 雙晶에 對하여는 X-線 topogram 으로 한 實驗結果를 차후에 記述하고져 한다.

Icmm- 및 Immm-構造는 參考文獻(2)에서 처음 명명된 것이며 前報(6)에서 나타난 그림과 같이 사면체 착이온의 頂點의 配列이 tridymite 와는 달라 比較的은 空間을 갖고 있으며 斜方 내지 單斜의 空間群을 갖고 있다.

beryllonite 構造類에는 trimerite, esperite 등의 鑛物이 屬하여 있으며 tridymite 構造類보다 적은 이온이

Table 1
Tridymite-type

compound	lattice constant				space group or symmetry	method of synthesis	literature
	a	b	c	γ			
SiO ₂ (Tridymite)	8.71 8.74	5.03 5.04	8.22 8.24		P6 ₃ /m mc C222		
	2×9.27	5.00	3×7.94	105.7°	Cc, C2/c		
NaAlSiO ₄	2×8.648 2×8.70	2×4.993 2×5.03	8.33 3×8.63		hex. P6 ₁	hydrothermal 450°C, 500atm	(9)
	8.66	3×4.98	3×8.38		orth. P	"	(9)
KAlSiO ₄	9.0	5.2	8.8		P6 ₃	"	(13)
	"	"	"		P6 ₃ mc	nepheline+KCl $\xrightarrow{800^\circ\text{C}}$	(14)
Na ₃ K(AlSiO ₄) ₄	2×8.885	2×5.005	8.64		P6 ₃		(15)
KAlGeO ₄	9.26 2×9.18	3×5.399 6×5.30	8.636 8.576		orth P6 ₃ 22	hydrothermal 450°C, 500atm	(9)
BaAl ₂ O ₄	9.048	5.224	8.795		"		
KLiSO ₄	8.909	5.114	8.630		P6 ₃	solution 60°C(evaporation)	(1), (2), (3)
KLiBeF ₄	8.781	5.070	8.566		"	"	(1), (2), (3)
RbLiBeF ₄	8.980	5.185	8.751		"	"	(1), (2), (3)
RbLiSeO ₄	9.37	5.41	9.16		"	"	(1), (2), (3)
TiLiBeF ₄	9.047	5.224	8.762		"		

Icmm—type

compound	lattice constant				space group or symmetry	method of synthesis	literature
	a	b	c	γ			
RbAlSiO ₄	9.207	5.345	8.741		orth, P	hydrothermal 450°C~550°C 300~900atm	(1)
CsAlSiO ₄	9.226	5.337	8.741		Pc2 ₁ n	"	(10)
	9.419	5.425	8.856		orth, P	"	(1)
RbAlGeO ₄	9.443	5.435	8.892		Pc2 ₁ n	"	(10)
	9.251	5.339	8.875	90°	mono	solid reaction	(1)
CsAlGeO ₄	9.242	5.391	8.847		Pc2 ₁ n	hydrothermal 450°C~550°C 300~900atm	(10)
	9.161	5.497	2×8.847	90°	mono	"	(10)
CsLiSO ₄	9.518	5.498	8.815		orth, P	solid reaction	(1)
RbLiSO ₄	9.443	5.451	8.810		Pcmm, Pc2 ₁ n	solution 60°C(evaporation)	(2)
NH ₄ LiSO ₄	9.105	5.288	8.731	89°53'	P2 ₁ /n	"	(2)
NH ₄ LiSO ₄	9.140	5.280	8.786		Pc2 ₁ n	"	(6), (7)
N ₂ H ₅ LiSO ₄	9.94	5.18	8.99		"	"	(7)
CsLiBeF ₄	9.306	5.383	8.738	89°45'	P2 ₁ /n	"	(1), (3), (4)
NH ₄ LiBeF ₄	9.012	5.288	8.623		Pc2 ₁ n	"	(1), (3), (4)

Immm—type

compound	lattice constant				space group or symmetry	method of synthesis	literature
	a	b	c	β			
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	8.228	8.621	4.827	90°	P2 ₁	slow cooling from melts	(21)
NaAlGe ₃ O ₈					Pnam	"	(22)
NaGaGe ₃ O ₈					Pnam	"	(22)

Cristobalite—type

compound	lattice constant	space group	method of synthesis	literature
SiO ₂ (high Cristobalite)	7.13	Fd3m		
CsLiCrO ₄	8.09	F43m	solution 70°C(evaporation)	(8)
CsLiMoO ₄	8.335	"	"	(8)
CsLiWO ₄	8.342	"	"	(8)
Rb ₂ Al ₂ O ₄	7.88	Fd3m	solid reaction	(19)
Rb ₂ ZnSiO ₄	7.89	F43m	"	(19)
Cs ₂ ZnSiO ₄	8.12	"	"	(19)
Rb ₂ MgSiO ₄	7.59	"	"	(19)
Cs ₂ MgSiO ₄	8.12	"	"	(19)
Cs ₂ MgGeO ₄	8.22	"	"	(19)

Beryllonite-type

compound	lattice constant				space group or symmetry	method of synthesis	literature
	a	b	c	β			
CaMn ₂ (BeSiO ₄) ₃	2×8.005	7.60	2×13.928	90	mono. P		
NaBePO ₄	8.098	7.613	14.065	90	P2 ₁ /n		
Ca ₃ Pb(ZnSiO ₄) ₄	2×8.814	8.270	2×15.26	90	"		
NaAlSiO ₄	8.589	8.146	15.033	89.89	"	hydrothermal 450°C~ 550°C 500~700atm	(9)
NaAlGeO ₄	8.766	8.237	15.387	90.62	"	"	(9)
NaGaSiO ₄	8.655	8.175	15.198	89.87	"	"	(9)
NaGaGeO ₄	8.849	8.249	15.574	90.14	"	"	(9)
KNa ₂ (AlGeO ₄) ₃	8.851	8.306	15.480	90	"	"	(10)
KNa ₂ (GaSiO ₄) ₁	—	—	—	—	"	"	(9)
KAlSiO ₄	9.052	8.577	15.722	90	"	solid reaction	(18)

Feldspar-type

compound	lattice constant						space group or symmetry	method of synthesis	literature
	a	b	c	α	β	γ			
NaAlSi ₃ O ₈	8.138	12.789	7.156	94°19'	116°34'	87°39'	C $\bar{1}$		
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	8.177	12.877	14.169	93°10'	115°51'	91°13'	P $\bar{1}$		
KAlSi ₃ O ₈ (sanidine)	8.56	13.03	7.175		115°59'		C2/m		
KFeSi ₃ O ₈	8.68	13.12	7.32		116.06		mono		
BaAl ₂ Si ₂ O ₈	8.65	13.13	2×7.30		115.02		I2/c		
NaBSi ₃ O ₈	7.85	12.38	6.81	93.27	116.23	91.57	C $\bar{1}$		
NaAl ₂ PSiO ₈	8.164	13.019	7.139	94.00	116.61	89.85	P $\bar{1}$	hydrothermal 445°C, 1Kbar	(20)
KAl ₂ PSiO ₈	8.261	13.084	7.203		115.99		mono	"	(20)
SrAl ₂ Si ₂ O ₈	8.328	12.980	7.136		115.6		C2/m	slow cooling from melts	(11)
SrGa ₂ Si ₂ O ₈	8.486	13.141	14.446		115.46		I2/c	"	(11)
BaGa ₂ Si ₂ O ₈	8.7262	13.212	14.600		115.06		"	"	(11)
BaGa ₂ Ge ₂ O ₈	8.893	13.525	14.908		114.80		"	"	(11)

Paracelsian-type

compound	lattice constant				space group	method of synthesis	literature
	a	b	c	β			
BaAl ₂ Si ₂ O ₈	8.58	9.58	9.08	90°	P2 ₁ /a		
SrGa ₂ Si ₂ O ₈	9.001	9.484	8.399	90.68°	P2 ₁ /a	slow cooling from melts	(12)
SrGa ₂ Ge ₂ O ₈	9.206	9.660	8.583	90.43°	P2 ₁ /a	"	(12)

공간내에 들어 있을 때 나타나며 KLiSeO₄, KLiCrO₄, KAlSiO₄의 粉末 diagram 및 單品사진으로 이 化合物도 이에 屬하는 것으로 思料된다. 이 化合物들은 또한 tridymite 構造로도 알려져 있기 때문에 (1) 이 두 構造

群사이에 同質異相의 關係가 있는 것으로 생각된다.

Fig. 4.에 beryllonite 構造를 다시 나타내었다.

以上の KLiSeO₄, KLiCrO₄, KAlSiO₄의 確實한 構造는 構造解析에서 밝혀질 것이며 KLiSeO₄의 單品에 對

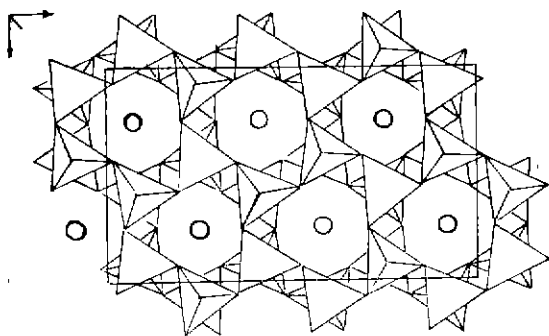


Fig. 4 KLiSeO_4 , KLiCrO_4 , and monoclinic KAlSiO_4 structure

하여는 現在까지 強度測定을 완료하였다.

4. 結 論

以上の 論文에서 比較的 간단한 化學式을 갖는 化合物中 網目構造를 갖는 sulfate, chromate, aluminate, germanate, silicate 등의 全般的 實驗合成法을 略述하였고 이들의 結晶 data를 比較하였다. 이외에도 數種의 다른 構造類와 지금까지 알려진 많은 다른 化合物全部를 記해하지는 못하였다.

tridymite—, cristobalite—, I_{cmm} —構造類의 大部分은 本 研究 結果이며 長石構造類와 paracelsian—構造類의 化合物들은 文獻에서 參考하였다.

雙晶現象이 이 化合物群에서 흔하며 이의 說明과 變形, 同質多相 및 相變化, 結晶構造精解에 關하여 계속하여 차후 記述코져 한다.

本 研究은 Deutsche Forschungsgemeinschaft와 本 科 部 연구비 지원에 依하여 이루어진 것이다.

參 考 文 獻

- (1) S. J. Chung, Tetraedergerüste bei Fluoberyllaten und Sulfaten, Dissertation TH Aachen (1972)
- (2) Th. Hahn, G. Lohre and S. J. Chung, A new tetrahedral framework structure in sulfates and fluoberyllates, *Naturwissenschaften* **56**, 459 (1969)
- (3) S. J. Chung and Th. Hahn, Sulfates and fluoberyllates: tetrahedral frameworks and polymorphism, *Acta Cryst* **A28** s57 (1972)
- (4) S. J. Chung and Th. Hahn, Tetrahedral-framework structures of $\text{NH}_4\text{LiBeF}_4$ and CsLiBeF_4 ,

- Mat. Res. Bull.* **7**, 1209 (1972)
- (5) S. J. Chung and Th. Hahn, possible and existing tetrahedral frameworks, *Acta Cryst* **31**, s1 (1975)
- (6) 정수진, 珪酸鹽 網目構造: 構造의 誘導, 요업학회지 *Vol. 14, No. 4*, 242 (1977)
- (7) E. Himmerich, Neue Verbindungen des Typs AlSiO_4 and AlLiSeO_4 mit komplexen Kationen A, Diplomarbeit TH Aachen (1977)
- (8) H. H. Höfer, Tetraedergerüste bei Chromaten, Molybdaten und Wolframaten, Diplomarbeit TH Aachen (1975)
- (9) K. H. Klaska, Strukturuntersuchungen an Tridymitabkömmlingen, Dissertation, Uni. Hamburg (1974)
- (10) R. Klaska, Hydrothermalsynthesen und Strukturuntersuchungen zu Kationenabhängigen Veränderungen von aufgefüllten Tetraedergerüsten aus dem Bereich der Feldspäte und seiner Vertreter, Dissertation, Uni. Hamburg (1977)
- (11) H. Kroll, M. W. Phillips & H. Pentinghaus, The structures of ordered synthetic feldspars $\text{SrGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$, *Acta Cryst* **B34**, 359 (1978).
- (12) M. W. Phillips, H. Kroll & H. Pentinghaus, The structures of synthetic paracelsian analogs, $\text{SrGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and $\text{SrGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$, *Am. Mineral.* **60** 659 (1975)
- (13) A. J. Perrotta and J. V. Smith, The crystal structure of kalsilite, KAlSiO_4 , *Min. Mag* **35**, 588 (1965)
- (14) W. A. Dollase & W. P. Freeborn, The structure of KAlSiO_4 with $p6_3mc$ symmetry, *Am. mineral.* **62**, 336, (1977)
- (15) Th. Hahn and M. J. Buerger, The detailed structure of nepheline, $\text{KNa}_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$, *Z. Krist* **106**, 308 (1955)
- (16) W. A. Dollase, NH_4LiSO_4 ; A variant of the general tridymite structure, *Acta Cryst.* **25**, 1823 (1969)
- (17) 朴大鎬, KLiSO_4 , NH_4LiSO_4 의 結晶成長 및 X-線測定, 서울工大卒業論文 (1978)
- (18) 鄭成穆, KAlSiO_4 의 X-線測定, 서울工大卒業論文 (1978)
- (19) Th. Hahn, und S. J. Chung DFG Forschungsbe-

- richt (1974)
- (20) D.R. Simpson, Aluminium phosphate variants of feldspar, *Am. Mineral* **62**, 351 (1977)
- (21) Y. Takeuchi and N. Haga, The crystal structure of monoclinic $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: a case of monoclinic structure closely simulating orthorhombic symmetry *Z. Krist* **137**, 380 (1973)
- (22) H. Penninghaus, Polymorphie in den feldspathoidenden Systemen $\text{A}^{1+}[\text{T}_3^{3+}\text{T}_3^{4+}\text{O}_8]$ und $\text{A}^{2+}[\text{T}_2^{3+}\text{T}_3^{4+}\text{O}_8]$ *Z. Krist.* **137** 458 (1973)