

問題 7. カオリナイトとソーダライト

(ここでは、ケイ酸塩とゼオライトの知識が必要になるが、この問題限りである。本大会ではこれ以上の知識を必要としない。)

カオリナイトは天然に存在する重要な粘土鉱物である。カオリナイトは熱水変質（訳注：熱水中で組成や構造が変化すること）や風化、堆積などの様々な地質作用によって生成する。セラミックス産業における最も重要な原料のひとつとして、中国江西省景德鎮で産出するカオリナイトは品質の高さで知られている。カオリナイトという国際的な名前は、景德鎮北部の高嶺（カオリン）村の近くにある山になぞらえて 1867 年につけられた。カオリナイトは陶土（china clay）とも呼ばれる。景德鎮で生産される磁器は、中国の陶磁器の品質の高さを象徴していた。

カオリナイトの化学式は $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ （または $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）である。構造的には、 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ 四面体層と $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 八面体層によって構成され、1:1 型の層状ケイ酸塩に分類される。図 7.1a に示すように、すべての SiO_4 の四面体は 3 つの頂点を共有し、二次元の層を形成している。この層には、特徴的な六角形の環が含まれており、頂点として共有されていない酸素原子はすべて同じ方向を向いている（訳注：この図 7.1a では紙面の手前方向）。図 7.1b に示すように、アルミニウムと酸素の八面体層には、最密構造に近い配列の酸素の層が 2 つあり、アルミニウムイオンが酸素原子によってつくられる八面体型間隙の $2/3$ を占有するハニカム様（ハチの巣状）の構造をとっている。ケイ素と酸素の $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ 四面体層と、アルミニウムと酸素の $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 八面体層は、四面体層において同じ方向を向いた酸素原子を共有し、カオリナイトの複合層を形成している（図 7.1c と d 参照）。八面体層の残りの酸素原子が水素イオンと結合することで、鉱物の電気的中性が保たれている。

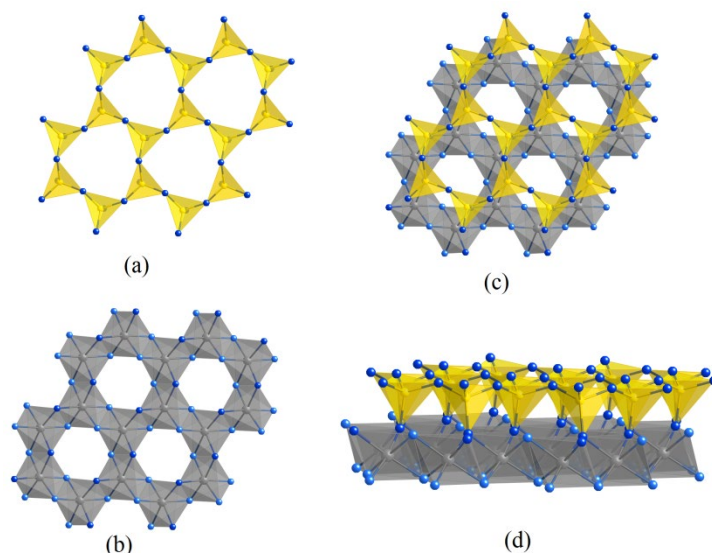


図 7.1: カオリナイトの構造

(a) $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ の四面体層, (b) $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^{2-}$ の八面体層, (c)と(d) 複合層

長石（訳注: 鉱物のグループのひとつ）が風化すると、カオリナイトが効果的に生成する。例えば、カリ長石 ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$) は H_2O と CO_2 の両者の作用によってカオリナイトへと変質する。

7-1 上記の変質反応に対する化学反応式を書け。

カオリナイトの八面体層の Al^{3+} イオンと八面体間隙が Mg^{2+} イオンによって置換されると、クリソタイル（白石綿）と呼ばれる別の 1:1 型の鉱物が得られる。

7-2 クリソタイルの化学式を書け。

カオリナイトを加熱したときの変化は、次の三つの段階で進行する:

段階 1: $550\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ で水を完全に失い、メタカオリナイトに変化する。

段階 2: メタカオリナイト 2 当量が $900\sim 960\text{ }^\circ\text{C}$ で反応し、アルミノケイ酸塩相 (**S**) と活性シリカが等物質量生成する。**S** は欠陥のあるスピネル構造をとっている。理想的なスピネル構造の原型は MgAl_2O_4 であり、スピネル構造の化合物の一般式は AB_2O_4 と表される。ここで、**A** は四面体サイトに位置する陽イオンを表し、**B** は八面体サイトに位

置する陽イオンを表す。**S**においては、四面体サイトの占有率は3/4であり、八面体サイトの占有率は2/3である。そして、酸素の位置は完全に占有されている。

段階 3: 1000~1100 °C で **S** はさらに分解して、ムライト ($\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$) とクリストバライト (SiO_2) が生成する。

7-3-1 **S** の組成式を書け。

7-3-2 カオリナイトを加熱した際に起こる 3 段階の変化について、それぞれ化学反応式を書け。

カオリナイトは、ゼオライトの合成に用いるための二酸化ケイ素と酸化アルミニウムの原料としても用いることができる。カオリナイトをひとつの出発原料として水熱条件で反応させることで、**FAU**、**LTA**、**SOD** の骨格コードをもつゼオライトを得ている（訳注：骨格コードはゼオライトの骨格構造を表す）。これら三つの型の骨格構造はいずれも、ソーダライトの籠状構造（ソーダライトケージ）をもつという特徴がある。

通常ゼオライトは、頂点を共有した TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) の四面体からなる剛直な骨格をもつアルミノケイ酸塩結晶である。その骨格をトンネル状の孔や特徴的な細孔が貫いており、外部のイオンや分子が結晶の表面から中に入り込むことができる。イオンや分子の吸着・脱離によって結晶の骨格構造が変化することはない。典型的な SiO_4 の Si-O の結合長と O-Si-O の結合角はそれぞれ 162 pm と 109.5° であるが、ゼオライト中の Si-O-Si の結合角はすべて約 145° である。この角度が多孔質の構造が構成されるうえで重要な要因であると考えられている。

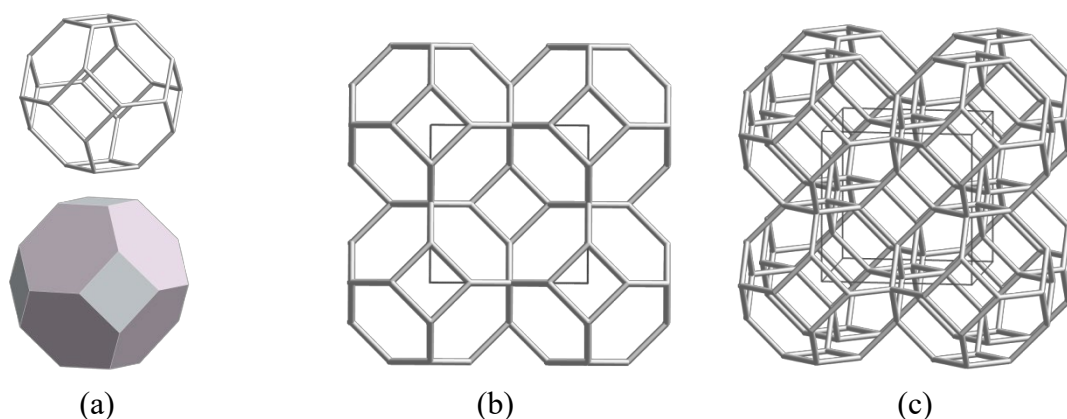


図 7.2 ソーダライトケージの骨格構造

(a) ソーダライトケージ; (b) と (c) 異なる方向から見た SOD の骨格。単位格子が細い実線で囲まれている。

(訳注: 骨格の一辺は Si-O-Si(Al) を表しており、頂点に SiO_4 , AlO_4 が位置している)

ゼオライトが多孔質であるという特徴についてより深く考えるために、ケイ素の結合に着目して骨格構造を考えていく。ソーダライトは典型的な化学式 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ をもつ有名なゼオライトのひとつである。その骨格構造はソーダライトケージによって構成されている。ソーダライトケージ (β -ケージとも呼ばれる) は、図 7.2a に示されているように、頂点部分を切り取った八面体と見なすことができる。ソーダライトの骨格中において、ソーダライトケージは図 7.2b と図 7.2c の通り、四員環や六員環を共有して互いにつながり、三次元方向に広がっていて、立方体型の骨格を形成している。

7-4-1 ソーダライトケージ 1 個の組成を、純粋なポリケイ酸塩として書け。

7-4-2 ソーダライト (化学式 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) の単位格子の組成を書け。