

KRYSTALIZACE TŘÍSLOŽKOVÉ SLOUČENINY V SOUSTAVĚ $K_2O-B_2O_3-SiO_2$

JAN VOLDÁN

Státní výzkumný ústav sklářský, 501 92 Hradec Králové,
Škroupova 957

Došlo 4. 4. 1978

Bylo zjištěno, že v uvedené soustavě dochází ke krystalizaci třísloužkové sloučeniny o složení $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4 SiO_2$. Tato fáze je analogická leucitu a byla nazvána boroleucit. Krystaluje v kubické soustavě a její mřížkový parametr $a = (12,615 \pm 0,003) \cdot 10^{-10}$ m. Od leucitu se liší tím, že u ní nedochází k modifikační změně při vyšších teplotách; také její prostorová grupa je jiná. Dospělo se k závěru, že u draselnoboritokřemičitých skel se bór vyskytuje v koordinaci $[BO_4]$ při podstatně vyšší koncentraci, než se původně předpokládalo u boritokřemičitých skel. Tento závěr je v soulase s výsledky studia struktury za použití moderních strukturních metod.

ÚVOD

Při studiu odmísení a vlastností skel v soustavě $K_2O-B_2O_3-SiO_2$, u níž dosud není znám rovnovážný fázový diagram [1], jsme zjistili výraznou krystalizaci skel v oblasti složení 15—30 % K_2O , 15—30 % B_2O_3 a 50—70 % SiO_2 (hmot. %). Vylučovaná fáze se podle rentgenografického rozboru neshodovala s žádnou binární fází uvedených složek, ani s žádnou dosud známou krystalickou fází. Značný podíl vyloučené krystalické fáze svědčil o vylučování ternární krystalické fáze, což je dosti pozoruhodné vzhledem k tomu, že v analogických známých ternárních alkalickoboritokřemičitých soustavách $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$, popř. $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$, zatím nebyla identifikována žádná ternární sloučenina, získaná krystalizací suché taveniny. Pouze Morey [2] uvádí, že se mu podařilo hydrotermálně připravit sloučeninu $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2 SiO_2$.

MIKROSKOPICKÝ POPIS

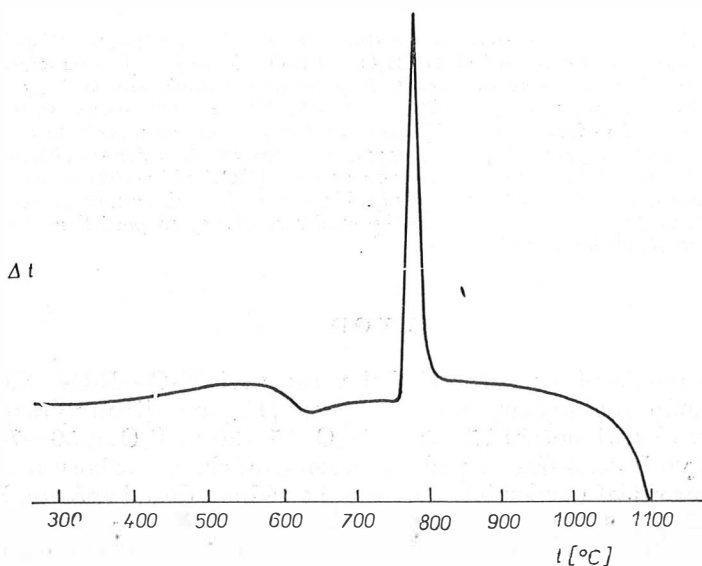
Krystalizace skel uvedeného složení počíná sice od povrchu, ale pak proběhne poměrně rychle v celé hmotě vzorku za jeho současné deformace. U některých vzorků dochází v oblasti intenzivní krystalizace za vyšších teplot k značnému smršťování a uvnitř krystalujícího skla se vytvářejí dutinky. Ze zkoušek krystalizace v gradientové píce vyplynulo, že sledovaná skla krystalují v poměrně širokém rozsahu teplot 650—1100 °C. Při nejvyšších teplotách vylučování (v oblasti nad 1000 °C) jsou krystalky velmi nepatrné a nelze je dobře studovat v optickém mikroskopu. Při teplotách nad 850 °C se vylučují bezbarvé krystalky tvaru jemných šupinek (obr. 1*). V oblasti 800 °C se projevuje výrazná dendritická krystalizace spočívající v řadě vedle sebe nakupených větvičkovitých krystalků délky až 0,5 mm s velmi malým podílem zbytkového skla (obr. 2),

*) Obr. 1, 2, 3, 5, 6 viz příloha.

při nižších teplotách (pod 700 °C) se vytvářejí radiálně paprskovité sférolity (obr. 3). Index lomu zkrystalovaného skla je poněkud vyšší než 1,54.

DTA

Termogram vzorku výchozího skla, jehož složení je uvedeno v tab. I, je zachycen na obr. 4. Měření bylo provedeno na přístroji Derivatograph, typ OD 102 (fa MOM Budapest) za těchto podmínek: zrnění skla 0,1 až 0,064 mm, rychlost zahřívání 6 °C/min, citlivost 1 : 10.



Obr. 4. Termogram základního skla.

Termogram se vyznačuje pozorovatelným transformačním minimem v oblasti teplot 500—620 °C a výrazným krystalizačním maximem v oblasti teplot 750—820 °C, které svědčí o rychle probíhající krystalizaci a o značném krystalizačním teple. Při teplotě cca 1100 °C dochází k tání vyloučené fáze. Tento průběh křivky DTA se zásadně liší od průběhu typických křivek DTA v oblasti odmísení, kde se žádná ostrá maxima nevyskytují.

CHEMICKÉ SLOŽENÍ VYLUČOVANÉ FÁZE

Ježto vyloučené krystalky v těchto sklech jsou velmi nepatrné, popř. dendritické, a pokusy oddělit je od zbytkové skelné fáze se zatím nepodařily, vyšli jsme při určování chemického složení krystalické fáze ze složení výchozího skla, které vizuálně i podle maxima DTA vykazovalo největší podíl krystalické fáze. S přihlédnutím ke značnému těkání B_2O_3 a k částečnému těkání K_2O při tavení skla nebylo pro nás rozhodující výchozí složení vsázky, nýbrž složení utaveného skla, jehož chemický rozbor ve hmotových i molárních % spolu s mo-

Tabulka I

Chemický rozbor výchozího skla obsahujícího vysoký podíl krystalické fáze

	K_2O	B_2O_3	SiO_2	Σ
výchozí sklo (hmot. %)	24,6	17,55	57,8	99,95
výchozí sklo (mol. %)	17,70	17,08	65,22	100,00
$K_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (mol. %)	16,67	16,67	66,66	100,00
$K_2O \cdot B_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (mol. %)	20,00	20,00	60,00	100,00

lárním složením, odpovídajícím složení $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4SiO_2$ a $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot 3SiO_2$, je uveden v tab. I.

Z hodnot uvedených v tab. I plyne, že se složení nejvíce zkrystalovaného výchozího skla více blíží sloučenině $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4SiO_2$. Shoda je velmi dobrá, obzvláště když uvážíme, že tepelně zpracovaná hmota obsahuje kromě krystalické fáze ještě určitý podíl zbytkového skla.

POKUS O PŘÍPRAVU VĚTŠÍCH IDIOMORFNÍCH KRYSTALŮ

Ve snaze získat větší krystalické jedince nové sloučeniny ke studiu její struktury jsme provedli u výchozího skla, které mělo teplotu liquidus $1090^\circ C$, tyto postupy tepelného zpracování:

a) Snižovali jsme velmi pomalu teplotu skloviny v průběhu 106 h z 1145 na $990^\circ C$, tj. rychlostí $1,5^\circ C/h$.

b) Abychom pokud možno omezili vliv těkání B_2O_3 , provedli jsme pokus krystalizace skla v uzavřené Pt-ampuli při $1068^\circ C$ a výdrži 76 h.

Žádný z těchto postupů ani další jinak modifikované zkoušky nevedly k cíli. V žádném případě se nám totiž nepodařilo získat větší individuální krystalky. Získané idiomorfní útvary byly menší než $1 \mu m$, jak ukazují obr. 5 a 6 zhotovené v elektronovém mikroskopu, přitom jsme zjistili, že dosud neznámá krystalická fáze krystaluje v kubické soustavě v rychlých a složitějších kubických tvarech.

RENTGENOGRAFICKÝ ROZBOR A ÚVAHY O STRUKTUŘE

Z důvodů uvedených v předchozím odstavci jsme byli nuceni si učinit představu o krystalové struktuře nové fáze na základě práškových difrakčních údajů (bylo použito Guinier-de Wolffovy komory od fy Nonius a CuK_α záření). Všechny difrakční linie se podařilo přiřadit kubické fázi (což je v souladu s morfologií získaných krystalů) s mřížkovým parametrem

$$a = (12,615 \pm 0,003) \cdot 10^{-10} \text{ m,}$$

přičemž celkový průběh intenzit (tab. II) je ve shodě s hodnotami strukturních faktorů pro vysokoteplotní leucit publikovaný Peacorem [3].

Vzhledem k této skutečnosti, jakož i vzhledem k podobnosti chemického složení nové fáze s chemickým složením leucitu $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, jsme ji nazvali boroleucit.

Tabulka II

Porovnání naměřených a vypočtených d -hodnot boroleucitu

d_{exp}	I/I_0	hkl	d_{vyp}	d_{exp}	I/I_0	hkl	d_{vyp}
6,30	5	200	6,299	1,748	4	640	1,750
5,15	40	112	5,150	1,717	13	721	1,717
4,46	3	220	4,460	1,685	5	642	1,686
3,989	3	310	3,990	1,657	4	730	1,657
3,372	20	321	3,372	1,602	20	651	1,602
3,154	100	400	3,154	1,581	18	800	1,577
2,821	12	420	2,821	1,552	8	741	1,553
2,691	49	332	2,690	1,530	9	644	1,530
2,575	10	422	2,575	1,508	7	653	1,508
2,474	15	431	2,474	1,487	8	660	1,487
2,303	5	521	2,303	1,463	15	831	1,467
2,230	17	440	2,230	1,429	9	752	1,428
2,164	20	530	2,164	1,411	5	840	1,410
2,046	14	532	2,047	1,393	3	833	1,393
1,946	4	541	1,947	1,339	9	646	1,345
1,860	5	631	1,860	1,329	11	754	1,330
1,822	5	444	1,821	1,301	13	763	1,301
1,783	5	543	1,784	1,275	9	853	1,274

K této analogii nás opravňuje též analogie reedmergneritu $\text{Na}[\text{BSi}_3\text{O}_8]$ s nízkoteplotním albitem $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Podle prací Miliona a spolupracovníků [4] a Applemana a Clarka [5] jsou oba tyto minerály izostrukturní i přesto, že je značný rozdíl meziatomových vzdáleností B—O (průměrně $1,465 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) a Al—O (průměrně $1,744 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) v koordinačních tetraedrech.

Analogie boroleucitu s vysokoteplotním leucitem nebude tak dokonalá. I když jsou oba dva minerály kubické s prostorově centrovanou mřížkou ($h + k + l = 2n$, viz např. [6]) s podobnými mřížkovými parametry ($a_{\text{boroleucit}} = 12,615 \cdot 10^{-10} \text{ m}$; $a_{\text{vysokoteplotní leucit}} = 13,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) a s podobným průběhem intenzit na jejich práškových difrakčních záznamech, obsahuje difrakční záznam boroleucitu navíc některé slabé difrakce, které jsou zakázané pro struktury s prostorovou grupou $\text{Ia}3d$ vysokoteplotního leucitu, jak plyne z tab. II. Při celkové podobnosti obou dvou struktur bude tedy pro boroleucit přicházet v úvahu některá z podgrup $\text{Ia}3d$.

Další rozdíl proti leucitu záleží v tom, že leucit se vyznačuje modifikační změnou při 605°C (kdy jeho kubická struktura přechází při snížení teploty na tetragonální pseudokubickou), což se u boroleucitu nepodařilo dokázat.

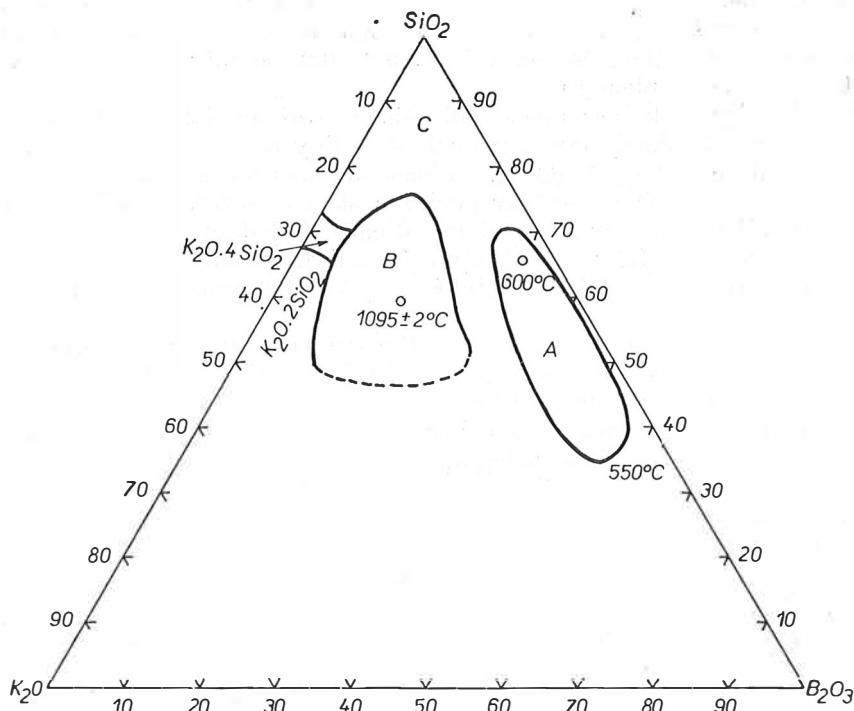
OBLAST VYLUČOVÁNÍ BOROLEUCITU

V okolí složení výchozího skla bylo potom provedeno více než 20 taveb dalších skel. U získaných skel byla provedena krystalizace v gradientové pídce a rentgenografický rozbor, z nichž vyplynulo, že maximální teplota liquidus ve sledované oblasti je $1095 \pm 2^\circ\text{C}$ a že se zvětšující vzdáleností od tohoto vrcholu teplota liquidus se postupně snižuje až na cca 900°C .

Oblast vylučování boroleucitu jako primární fáze lze předběžně vymezit takto: Při vrcholu SiO_2 vylučuje se jako primární fáze cristobalit (oblast C).

Hraniční čára, ve které pole boroleucitu (oblast B) se stýká s polem cristobalitu, odpovídá složení 70—75 % SiO_2 . (Budiž poznamenáno, že v důsledku existence oblasti vylučování boroleucitu se pole cristobalitu ve srovnání s analogickou soustavou $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ podstatně zmenšuje (obr. 7).)

Podél strany trojúhelníka $K_2O - SiO_2$ sousedí pole boroleucitu s hraničními poli binárních sloučenin $K_2O \cdot 4 SiO_2$ a $K_2O \cdot 2 SiO_2$. Na protilehlé straně končí pole boroleucitu v oblasti, kde se krystalizace neprojevila ani po velmi dlouhém tepelném zpracování. Tato oblast pak postupně přechází do oblasti odmísení (oblast A) s kupolí cca 600 °C. Tato oblast odmísení je zcela obdobná s oblastmi



Obr. 7. Přibližné vymezení oblasti boroleucitu B a oblasti odmísení A v ternárním diagramu $K_2O - B_2O_3 - SiO_2$.

odmísení $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ a $Li_2O - B_2O_3 - SiO_2$, jak to bylo podrobně popsáno na jiném místě [1].

S klesajícím obsahem SiO_2 se zmenšuje sklon ke krystalizaci boroleucitu a při obsahu 45 % SiO_2 jeho vylučování prakticky končí.

Přesnější určení oblasti vylučování boroleucitu je velmi ztíženo pro silné těkání K_2O a zvláště B_2O_3 .

KOORDINACE $[BO_4]$ VE SKLECH SOUSTAVY $K_2O - B_2O_3 - SiO_2$

Vzhledem k tomu, že v leucitu je hliník v koordinaci $[AlO_4]$ stejně jako v živcových minerálech, lze předpokládat, že i v boroleucitu je bór v koordinaci

[BO₄]. V takovém případě by ve výchozím skle v celé oblasti vylučování boroleucitu měla silně převládat koordinace [BO₄] nad koordinací [BO₃]. To lze odvodit z poznatku, že při tepelném zpracování značný podíl skloviny dosti rychle zkrystaluje a i ve zbytkové skelné fázi se může ještě předpokládat malý podíl *B* v koordinaci [BO₄]. Tento závěr je v dobré shodě s prací Ždanova a Schmiedela [7], kteří pomocí nukleární magnetické rezonance studovali koordinaci bóru u 15 skel soustavy K₂O — B₂O₃ — SiO₂ v rozmezí složení 32—75 % SiO₂; 7,5—42,5 % B₂O₃ a 4,5—34 % K₂O (mol. %). Z jejich práce vyplynulo, že poměr $N_4 = [\text{BO}_4]/([\text{BO}_3] + [\text{BO}_4])$ lineárně vzrůstá se zvyšujícím se podílem $R = \text{K}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ až do $R = 0,8$, kdy se dosáhne hodnoty $N_4 = 0,9$. Pro vyšší *R* pak hodnota N_4 zůstává konstantní. Složení některých zkoumaných skel, jejichž hodnota $N_4 = 0,8—0,9$, se blíží nebo zapadá do oblasti vylučování boroleucitu.

Tyto výsledky však nesouhlasí s dřívějším názorem, jak na to upozornil Vogel [8], kdy na základě tzv. „anomálie kyseliny borité“ se předpokládalo, že počínaje od 16 mol. % Na₂O (tj. v oblasti minima koeficientu teplotní roztažnosti) se v boritých a boritokřemičitých sklech počíná s dále rostoucím podílem alkálií opět snižovat podíl koordinačních jednotek [BO₄]. Jak vyplynulo z rozsáhlého výzkumu elektronovým mikroskopem, souhlasí minimum teplotní roztažnosti boritých a boritokřemičitých skel s maximálním odmíslením fázi.

Na základě reprodukovatelných výsledků studia struktury boritých a boritokřemičitých skel (Krogh-Moe a spol. [9], kteří použili radiografie, Braye [10], který použil nukleární magnetické rezonance, Konijnendijka [11], který použil Ramanovy spektroskopie, a řady dalších autorů) se došlo k závěru, že koordinace [BO₄] zůstává zachována ve sklech se zvyšujícím se podílem Na₂O až do 30 mol. % této složky (ne tedy jen do 16 mol. % Na₂O). Ke klasickému roztrhání můstků —B—O—B—, a tím i k narůstání koordinace [BO₃] dochází až při koncentraci Na₂O vyšší než 30 % mol. Tak vznikly rozpory o struktuře u sodnoboritých a sodnoboritokřemičitých skel, které zatím nejsou zcela uzavřeny.

Výsledky Ždanova a Schmiedela podepřené našimi vývody založenými na prokázané krystalizaci boroleucitu u draselných boritokřemičitých skel podporují závěry prací [9], [10], [11] a navíc z nich vyplývá, že při vyšším obsahu K₂O (≥ 30 %) zůstává vysoký podíl koordinace [BO₄] zachován i v této soustavě.

Z Á V Ě R

V soustavě K₂O—B₂O₃—SiO₂ byla vymezena oblast krystalizace, v níž se vylučuje jako primární fáze tříložková sloučenina o složení K₂O · B₂O₃ · 4 SiO₂, která je analogická leucitu, proto jsme ji nazvali boroleucit. Tato fáze krystaluje v kubické soustavě a její mřížkový parametr $a = (12,615 \pm 0,003) \cdot 10^{-10}$ m. Od leucitu se liší tím, že u ní nedochází k modifikační změně při vyšších teplotách. Také její prostorová grupa je jiná. Analytické výsledky opřené o analogie strukturních vlastností nové fáze s leucitem potvrdily výsledky moderních strukturních studií, že se u draselnoboritokřemičitých skel vyskytuje koordinace [BO₄] při podstatně vyšší koncentraci K₂O, než se původně předpokládalo.

Poděkování

Autor děkuje Ing. S. Ďurovičovi, CSc., z Ústavu anorganické chemie SAV v Bratislavě za cenné rady a podnětné připomínky k textu práce a dr. Z. Weissovi z Vědecko-výzkumného uhelného ústavu v Ostravě-Radvanicích za provedení kontrolního rentgenografického rozboru a příslušné výpočty.

Literatura

- [1] Voldán J.: *Proceedings of the XIth Internat. Congress on Glass*. vol. II, str. 57. ČVTS — Dům techniky, Praha 1977.
- [2] Morey G. W.: *J. Soc. Glass Techn.* 35, 270 (1951).
- [3a] Peacor D. R.: *Zeitschr. Kristallogr.* 127, 213 (1968).
- [3b] Faust G. T.: *Schweiz Mineral. Petrogr. Mitt.* 43, 165 (1963). ASTM karta 15—47 Leucit $KAlSi_3O_8$.
- [4] Milton Ch., Chao E. C. T., Axelrod J. M., Grimaldi F. S.: *Amer. Mineral.* 45, 188 (1960).
- [5] Appleman D. E., Clark J. R.: *Amer. Mineral.* 50, 1827 (1965).
- [6] Novák J.: *Strukturní krystalografie*. Přírodovědecké vydavatelství, Praha 1953.
- [7] Ždanov S. P., Schmiedel H.: *Proceedings of the XIth Internat. Congress on Glass*, vol. I, str. 85. ČVTS — Dům techniky, Praha 1977.
- [8] Vogel W.: *Glass '77. SURVEY papers of the XIth International Congress on Glass*, vol. I, str. 170. Glass Science. ČVTS — Dům techniky, Praha 1977.
- [9] Krogh-Moe J.: *Phys. Chem. Glasses* 3, 101 (1962).
- [10] Bray P. J.: *Modern aspects of the vitreous state*, vol. 1, kap. 5, str. 92, Butterworth, London 1960.
- [11] Konijnendijk W. L.: *The structure of borosilicate glasses*. Philips Research Reports-Suppl. [1], 243 (1975).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМЕ $K_2O-B_2O_3-SiO_2$

Ян Вольдан

Государственный научно-исследовательский институт стекла, Градец Кралов

При исследовании стекол системы $K_2O-B_2O_3-SiO_2$, у которой до сих пор неизвестна фазовая диаграмма равновесия, установили интенсивную кристаллизацию до сих пор неизвестной тернарной фазы в сравнительно широкой области состава. Выделение этой фазы, чаще всего кристаллизующей в виде дендритов или сферолитов (рис. 1—3), проходит в широких пределах температур 650—1100 °C. Свидетельством быстро протекающей кристаллизации и значительного тепла кристаллизации является кривая ДТА с резким максимумом кристаллизации (рис. 4). Упомянутая фаза кристаллизует в кубической системе (рис. 5 и 6) и имеет состав $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4SiO_2$.

Все линии дифракции рассматриваемой фазы соотносятся с кубической фазой с параметром решетки $a = (12,615 \pm 0,003) \cdot 10^{-10}$ м, причем весь ход интенсивностей находится в полном согласии с высокотемпературным лейцитом, в результате чего эту фазу назвали боролейцитом. Лейцит отличается от боролейцита тем, что у него не происходит полиморфное превращение и что его группа является другой.

Далее предварительно определили область выделения боролейцита в тернарной диаграмме $K_2O-B_2O_3-SiO_2$ (рис. 2, область B), которая находится в тесной близости кристобалита C при пике SiO_2 , далее области $K_2O \cdot 4SiO_2$ и $K_2O \cdot 2SiO_2$ при стороне K_2O-SiO_2 . При стороне $SiO_2-B_2O_3$ оканчивается область выделения боролейцита в области некристаллизующих стекол, после которых следует область расслоения A. С повышением содержания SiO_2 уменьшается склонность к кристаллизации боролейцита, который при содержании 45 % SiO_2 в первичной фазе уже не появляется.

Имея в виду то, что в лейците содержится алюминий в координации $[AlO_4]$ подобно как и в полевошпатных минералах, можно предполагать, что также в боролейците находится бор в координации $[BO_4]$. В таком случае во всей области выделения боро-

лейцита у стекол и подвергшихся кристаллизации масс должна сильно преобладающей координация $[BO_4]$ по сравнению с $[BO_3]$. Такой вывод находится в хорошем согласии с работами Жданова и Шмидела, которые с помощью ЯМР исследовали координацию B у 15 стекол системы $K_2O-B_2O_3-SiO_2$ и установили, что с растущей долей K_2O/B_2O_3 до 0,8 растет доля $[BO_4]$ до 0,9. Однако этот результат не находится в согласии с так наз. аномалией борной кислоты, согласно которой максимальная доля $[BO_4]$ предполагается у $Na_2O-B_2O_3$, или $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ стекол при 10 мол. % Na_2O , а при дальнейшей повышающейся концентрации Na_2O доля $[BO_4]$ постепенно понижается.

Нашими выводами подтверждаются результаты новейших структурных теорий, однозначно показывающих, что в щелочных боратных и боросиликатных стеклах встречается координация $[BO_4]$ с существенно большей концентрацией щелочей по сравнению с предположением.

Рис. 1. Подвергшееся кристаллизации основное стекло из области температур 900 °C.

Рис. 2. Кристаллики боролейцита в виде дендритов в области температур 800 °C.

Рис. 3. Радиально лучистое развитие сферолитов в области температур 670 °C.

Рис. 4. Термограмма основного стекла.

Рис. 5. Съемка из электронного микроскопа: кубические кристаллики боролейцита.

Рис. 6. Съемка из электронного микроскопа: кристаллики боролейцита, напоминающие вид лейцита.

Рис. 7. Приблизительное ограничение области боролейцита B и области расслоения A в тернарной диаграмме $K_2O-B_2O_3-SiO_2$.

CRYSTALLISATION OF A THREE-COMPONENT COMPOUND IN THE SYSTEM $K_2O-B_2O_3-SiO_2$

Jan Voldán,

State Glass Research Institute, Hradec Králové

During a study of the system $K_2O-B_2O_3-SiO_2$, the phase diagram of which is so far unknown, intensive crystallization of an unknown ternary phase was found to take place within a relatively wide composition range. The phase, which most frequently crystallizes in the form of dendrites or spherulites (Figs. 1—3), precipitates in the wide temperature range of 650 to 1100 °C. The rapidly proceeding crystallization exhibiting a substantial heat of crystallization is indicated by the DTA curve with a marked crystallization peak (Fig. 4). The phase crystallizes in the cubical system (Figs. 5 and 6) and has the composition $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4 SiO_2$.

All the diffraction lines of the phase could be subjoined to the cubical phase with lattice parameter $a = (12.615 \pm 0.003) \cdot 10^{-10}$ m, while the total course of intensities was in agreement with that of high-temperature leucite; for this reason the phase has been given the name boroleucite. Boroleucite differs from leucite in that no modification transformation takes place in the former and also in that its group is of another type.

Preliminary determination of the boroleucite precipitation region in the $K_2O-B_2O_3-SiO_2$ ternary diagram was carried out (Fig. 7, region B). The region is adjacent to that of cristobalite C at the SiO_2 apex, to that of $K_2O \cdot SiO_2$ and $K_2O \cdot 2 SiO_2$ at the K_2O-SiO_2 leg. At the $SiO_2-B_2O_3$ leg the boroleucite precipitation region passes into that of non-crystallizing glasses; the latter is adjacent to phase separation region A . With decreasing SiO_2 content the tendency of boroleucite to crystallization diminishes so that it no longer appears in the primary phase at a content of 45 % SiO_2 .

Since in leucite aluminium arises in coordination $[AlO_4]$ similarly as in feldspar minerals it can be assumed that in boroleucite the boron is likewise in coordination $[BO_4]$. In that case all over the entire boroleucite precipitation region in both glasses and crystalline substances the $[BO_4]$ coordination should substantially exceed the $[BO_3]$ one. This conclusion is in a satisfactory agreement with the study by Zhdanov and Schmiedel who studied the coordination of B in glasses of the system $K_2O-B_2O_3-SiO_2$ and found that with increasing K_2O/B_2O_3 ratio (up to 0.8) the share of $[BO_4]$ increases up

to 0.9. However, this result disagrees with the so-called boric acid anomaly, according to which the maximum proportion of $[BO_4]$ in $Na_2O-B_2O_3$ or $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ glasses is assumed to arise at 16 mole % Na_2O and gradually decreases with further increasing Na_2O concentration.

Our conclusion is supported by the results of modern structural methods which explicitly indicate that in alkaline boric and borosilicate glasses the $[BO_4]$ coordination arises at substantially higher alkali concentrations than has earlier been assumed.

Fig. 1. Crystallized basic glass in the 900 °C temperature range.

Fig. 2. Boroleucite crystals in the form of dendrites in the 800 °C temperature range.

Fig. 3. Radial development of spherulites in the 670 °C temperature range.

Fig. 4. Thermogram of the basic glass.

Fig. 5. Electron microgram of cubical boroleucite crystals.

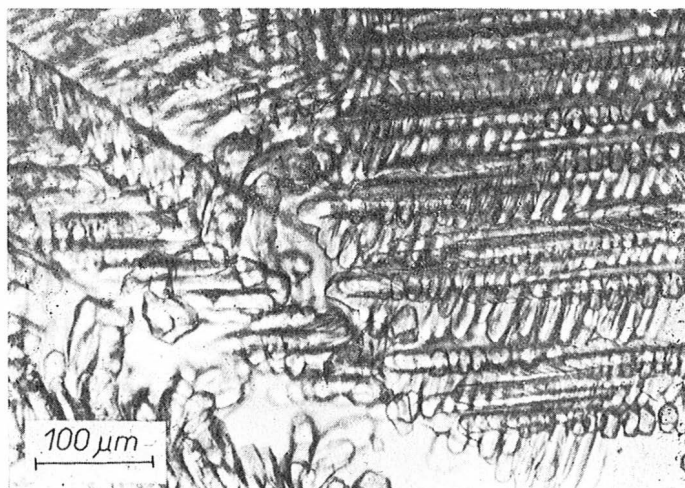
Fig. 6. Electron microgram of boroleucite crystals resembling the leucite form.

Fig. 7. Approximate delimitation of the boroleucite region B and of the phase separation region A in the ternary diagram $K_2O-B_2O_3-SiO_2$.

Krystalizace tříložkové sloučeniny v soustavě $K_2O - B_2O_3 - SiO_2$



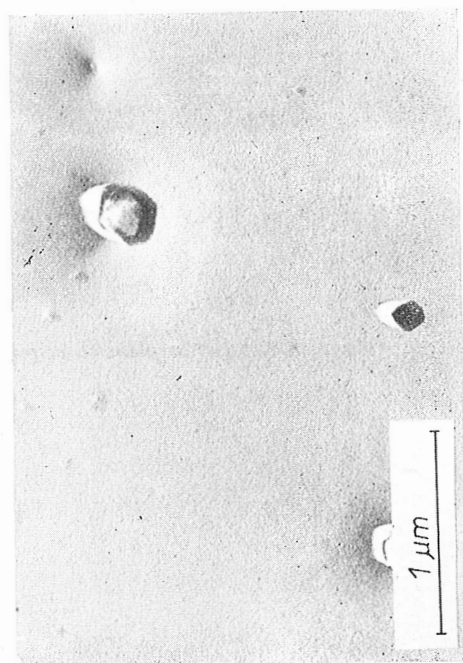
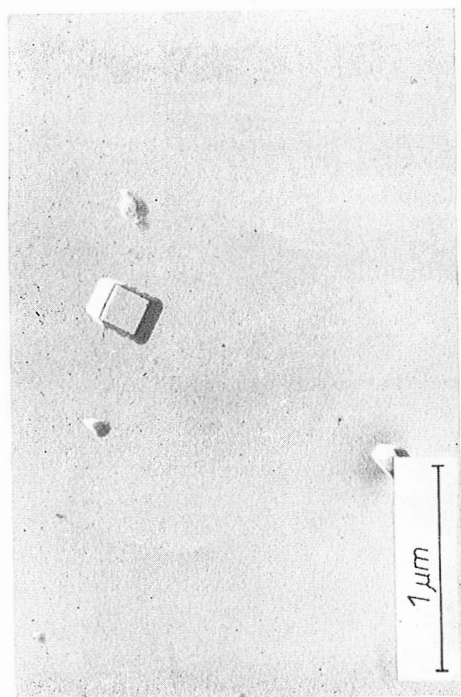
Obr. 1. Zkrystalované základní sklo z oblasti teplot 900 °C.



Obr. 2. Krystalky boroleucitu ve formě dendritů v oblasti teplot 800 °C.



Obr. 3. Radiálně paprskovitý vývoj sférolitů v oblasti teplot 670 °C.



Obr. 5. Snímek z elektronového mikroskopu: kubické krystalky boroleucitu.

Obr. 6. Snímek z elektronového mikroskopu: krystalky boroleucitu připomínající leucitotvar.