脱水輝沸石の熱水反応

沸石類の熱水反応(第二報)

Hydrothermal Reaction of Dehydrated Heulandite

(Hydrothermal Reaction of Zeolites, Part 2)

桐山良一* (Ryôiti Kiriyama)

小泉光恵** (Mitsue Koizumi)

山田勝久* (Katsuhisa Yamada)

北垣陸三郎** (Rikusaburô Kitagaki)

1. 序 言

前報¹⁾において研究の目的および脱水濁沸石の熱水反応の結果を報告したが、第二報として脱水輝沸石についての実験結果をのべる。実験の方法は濁沸石の場合とほとんど同様であるが、実験に供する試料が多量に得られなかつたので、実験回数が制限され、ために反応の条件範囲がかなり限定された。今後、多量の試料を手に入れる機会があれば、さらに詳細な実験を行いたいと考えているが、一応今日までに得られた結果をとりまとめて報告することにする。

2. 供試々料

実験に供した輝沸石試料は、ある一産地のある結晶塊からだけではきわめて少量しか得られなかつたので、やむなく第1表に示す3種の試料を併用した。これらはもちろん輝沸石としての諸性質について本質的な差異はないが²⁾、産地の違いによるわずかな差異は当然あり得る。このようなことは実験結果の比較をするのに好ましくないが、あまりこまかいことを議論しなければ差支えないことと思われる。なお、どの条件の実験にどの試料を使用したかについては、第3表に示してある。

* 大阪大学理学部化学教室

** 大阪大学教養部(北校)地学教室

第 1 表 実験に供した輝沸石

試料番号	産地
21	小笠原諸島父島
27	新潟県西蒲原郡間瀬村
56	同上

第 1 図 輝沸石の加熱減量曲線 (上) と示差熱曲線

減量曲線は 20°C おきにその温度において 2 分間重量変化のないことをたしかめつつ昇温させるという加熱方法による。また示差熱曲線は毎分 2~3°C にて昇温させて得た。

輝沸石を加熱すると、結晶水は第 1 図に示すように三段階にわかれて脱出する³⁴⁾。全結晶水の半ばをこえる第一段のゆるやかな脱水の終った 300°C では常温の時に比べてほとんど構造変化がないが、400°C になつて第二段の急激な脱水を終ると高温型構造をとり、700°C では完全に無定形になつている⁴⁵⁾。反応に供する試料はすべて 700°C に焙焼してあるから、無定形になつているわけである。

3. 反応生成物の X 線廻折像と反応条件

反応生成物はどの条件の場合でも常にサラサラした粉末で、反応液もつねに透明である。また濁沸石の場合

合にみとめられたようなブランジャー内面の球果状生成物などは生じない。

ノレルコ X 線廻折計により各条件の反応生成物につきそれぞれ求めた粉末廻折像から反応条件と結晶格子形成との関係をしらべた。ノレルコの使用条件はつぎのごとくである。CuK α , 35 kV, 15 mA; scale factor 8 または

4, multiplier 1, time constant 4 秒; divergent slit 1° , receiving slit 0.006 インチ, scatter slit 1° , scanning speed 毎分 $2^\circ(2\theta)$ 。

a) 反応温度の影響 反応時間および液量をそれぞれ 72 時間, 18 cc (圧力ポンプの反応室にちょうど一杯になる量。試料の量に比較して液量がきわめて豊富に存在していることになる。) とし, 温度だけを 200°C , 250°C および 300°C の各温度に保持して熱水反応を行わせた。まず, 200°C にお

第 2 表 原試料および反応生成物の X 線粉末廻折像

輝 沸 石* (No. 56)		(1)*		(2)*		菱 沸 石** (No. 42)	
$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I
9.073	234	9.440	6	9.351	2	10.2(?)	ff
7.964	9	7.190	11			9.3	ss
6.836	7	6.964	3			6.90	f
		6.338	2			6.38(?)	ff
5.658	7	5.654	7			5.53	m
5.273	7						
5.151	11	5.035	10			5.01	m
		4.897	2			4.77	ff
4.682	17	4.682	5				
4.507	6						
4.397	4	4.350	9	4.329	8	4.33	ss
		4.156	9				
3.994	38	3.994	4				
3.928	23	3.883	3			3.90	m
3.760	6						
3.576	5	3.593	5	3.587	4	3.60	m
3.517	4						
3.435	12	3.437	7			3.46	f
3.331	5			3.241	2	3.22	m
3.184	14	3.179	16				
3.134	13						
3.081	9						
2.992	46	2.938	8	2.927	5	2.92	ss
2.803	16					2.79(?)	ff
2.739	13						
2.680	4	2.690	9			2.68(?)	ff
2.533	6					2.60	m
2.494	4	2.506	2			2.50	m
2.448	7						
2.393	3						

* ノレルコ X 線廻折計による

** 写真による

(1) 250°C , 72 時間, 18 cc の反応生成物

(2) 300°C , 72 時間, 18 cc の反応生成物

この表には $2\theta=8^\circ\sim 40^\circ$ の廻折像のみを示す。

る反応生成物は無定形のままで、 SiO_2 四面体特有のハロ以外にまったく廻折ピークがみられないが、 250°C になると急激に多数のピークがあらわれ、結晶格子の形成が顕著になつたことを示す。しかし原料に比べると廻折像の数も少く、またいずれのピークもその強度がはるかに低く、さらにまた $2\theta=35^\circ$ 以上の範囲にはピークがみられず、無定形ハロもまだかなり残っているから、格子の形成状態はよくないものと考えられる。 300°C になると、かえつて廻折ピークは消滅し、 250°C の生成物にみられたピークのうち数個に該当するものがみとめられるにすぎず、しかもその廻折強度も一段と弱い。

このようにある条件で一旦生成された格子がそれ以上反応温度を高くしたり、反応時間を長くしたりすると、かえつて逆に格子形成が悪くなるという現象は脱水濁沸石¹⁾をはじめ、脱水方沸石⁶⁾、脱水ソーダ沸石⁷⁾の熱水反応の際にもみとめられることである。

250°C および 300°C の条件における生成物の廻折像は第 2 表 (1) (2) に示した。これらの廻折像は筆者が今日までにしらべた沸石のいずれの廻折像とも完全には一致しない⁵⁾が、 300°C の生成物にみられるピークの原子面間隔は菱沸石の廻折像のうちの比較的強度の大きいものの原子面間隔にかなりよく一致しており、また 250°C の生成物の廻折像も少数の例外をのぞき比較的菱沸石のそれに類似しているのので、どちらかといえば菱沸石の廻折像に最も似ているように思われる。

これらの生成物を再び 800°C に加熱したものについて X 線廻折像を求めると 250°C の生成物に関しては $9.440 \text{ \AA}$, $3.593 \text{ \AA}$ および $2.938 \text{ \AA}$ の三つはほとんど強度に変化なしに残り、他のものは弱くなつて残るか、または消滅するが、全体として廻折像の変化の様子は菱沸石の構造変化⁵⁾に似ている。また 300°C の反応生成物の加熱に際しても 5 本の廻折像全部がほとんどそのまま残るが、これらはいずれも 250°C の生成物の廻折像のうちの熱に対する変化の少ないものに該当する。一方、まったく同様な条件で加熱した輝沸石は完全に無定形化している。

以上の X 線による実験結果をまとめると、結局 250°C および 300°C で生ずる結晶格子はもとの試料である輝沸石の格子ではなく、菱沸石の格子であるとみるのが妥当であろう*。比較のため菱沸石の廻折像を第 2 表に示し

* 輝沸石を原料として行つた反応の生成物としては、化学成分上からみれば筆者がかつて扱つた 11 種の沸石のほかにもモルデン沸石、灰十字沸石およびゼスモンチ沸石の生成される可能性もあるが、これらについては X 線廻折像や減量曲線に関する確かな資料がないので何ともいえない。

ておいた。

以上のべたことから、加熱脱水により無定形化した輝沸石からでも、ある特定の条件の熱水反応をうけると格子の形成がおこり得るが、その際生成される格子はもとの輝沸石の格子にはならないことが明かとなった。そしてこの格子形成反応の好適な温度条件は 250°C 附近で、その安定温度領域はかなり狭い範囲に限定されていることも判明した。

b) 反応にあずかる液量の影響 温度を 200°C 、時間を 72 時間に保つて反応室内の液量を 0.1 cc, 6 cc, および 18 cc に変化させたとき、反応生成物のうける影響はほとんどなく、いずれも X 線による廻折像はまったくみとめられず、無定形のままである。従つて 200°C という温度条件下では、反応が純気相で行われようと、また純液相で行われようと、あるいはまたその中間状態で行われようと、いずれにしても格子の形成はまったく起らないことが明かとなった。脱水濁沸石の反応についての結果から推察すると、この場合には格子形成が可能となる 250°C においては液量の影響も顕著

になつてくるのかも知れない。

前にもことわつたように試料が乏しいために、時間の影響に関する実験は行わなかつた。

4. 反応生成物の加熱減量

熱天秤により反応生成物の加熱減量を測定し、各反応生成物中の水の加熱による挙動および含水量を求め、生成物を同定するための参考とした。試料は毎回 200 mg を使用し、加熱方法は毎分 5°C の割で連続的に温度

第 2 図 原試料および反応生成物の加熱減重曲線

(毎分 5°C の割にて昇温させた)

A: 原試料, B: 300°C , 72 時間, 18 cc の反応生成物, C: 200°C , 72 時間, 18 cc の反応生成物, D: 200°C , 72 時間, 0.1 cc の反応生成物

を上昇させた。得られた加熱減量曲線は第 2 図に示す。図中曲線 A は輝沸石の曲線である。

まず反応温度の影響をみると、X 線的に無定形であつた 200°C（時間：72 時間，液量：18 cc，以下同様）の生成物が曲線 C によつて表現される減量を示すのに反して，結晶格子がある程度生成された 250°C および 300°C のものはほとんど類似の曲線でもとにはるかに大きい値の減量を示し，かつゆるやかで，かつて筆者がとり扱つた多くの沸石類の加熱減量曲線中では方沸石・菱沸石・ブチロル沸石・束沸石または輝沸石の減量曲線に類似している³⁾が（曲線 B），X 線による実験の結果から菱沸石以外のものは考慮に入れ難い。減量の値そのものは，菱沸石のそれよりは少いが，これは試料の一部が結晶化しているためと考えられ，このような加熱減量の実験の結果は，前述の X 線による結果からの推定と矛盾していない。ただ，加熱終了後の水の吸着による重量増加がわずかに数%にすぎないことは，この生成物が菱沸石そのものでないことを示している。

200°C においては液量を少くした場合にも生成物には影響のないことがさきに X 線により確められたが，加熱減量曲線についても，0.1 cc，6 cc および 18 cc のいずれの場合もほとんど変化のない結果が得られた（曲線 C および D）*。

上記のように，X 線廻折の結果と加熱減量の結果とはよく対応しているが，X 線的に無定形のもが案外多量（約 3~5%）の水を含むことや，300°C の生成物が X 線によると無定形にかなり近い程度のものであるにもかかわらず予想外に多量の水をもち，かつ一定の曲線を示すことは，この種の形成の不完全な格子内における水のつき方を考える際に参考となることであろう。

5. 要約と考察

(1) 輝沸石を 700°C に加熱脱水して無定形としたものにつき，熱水反応を行わせ反応温度および液量を種々変化させた。

(2) 実験結果を一括して表示すると第 3 表となる。

(3) 無定形化した脱水輝沸石の結晶化は 72 時間の反応では，200°C においては液量の如何にかかわらず進行しない。250°C が，格子の形成には

* 6 cc の反応生成物に対する曲線は曲線 D とほとんど同一なので省略した。

第 3 表 熱水反応の条件と反応生成物

	実験 番号	試料 番号	反 応 条 件			反 応 生 成 物		備 考
			温 度 (°C)	時 間 (時)	液 量 (cc)	結晶格子	含水量 (%)	
温 度 変 化	221	21	200°	72	18	無 定 形	4.70	
	222	56	250°	72	18	菱沸石に 類似のもの	12.40	格子の形成はあ まりよくない
	244	27	300°	72	18	同 上	12.35	ほとんど無定形 に近い
液 量 変 化	223	56	200°	72	0.1	無 定 形	3.10	
	224	56	200°	72	6	同 上	3.45	
	221	21	200°	72	18	同 上	4.70	

最適の温度条件で、300°C になるとかえつて結晶化は起り難い。このように格子の形成される温度の範囲は、濁沸石などに比べるとかなり限定されている。

(4) 生成する格子は不完全でもとの試料である輝沸石（低温型）ではなく、X 線や加熱による実験結果から菱沸石に類似の沸石であろうと推定される。この生成物のみをとり出して化学分析を行うことは不可能なので、その化学成分は検討できないが、輝沸石の化学組成 $\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ と菱沸石の化学組成の 2 倍の $(\text{Ca}, \text{Na}_2)_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})_2 \cdot 2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ とを比較すると、 SiO_4 四面体の三次元的な連りには差異があり、後者の方が SiO_2 が少ないが、Ca と H_2O の数は等しい。したがって、輝沸石と菱沸石の中間的な性質をもつた沸石としてこの両者と Ca と H_2O の数は等しいが、 SiO_4 四面体の連り方の異つたものの存在が予想されよう。Barrer⁸⁾ により合成された沸石中には菱沸石類似のもので、天然には見出されていないもののあることが報告されている。このものは、バリウムを含んだ特殊なものではあるが、上述の生成物もあるいは自然界に見られない種類のものかもしれない。いずれにしても、このものについてこれ以上正確な同定をするためには、そのものの一段と完全な格子を作る必要があり、今後の研究にまたねばならない。

(5) 以上の実験事実から加熱脱水により結晶格子が崩壊して、X 線的に無定形となつたものでも、加圧された水の存在下では、水が鉱化剤として作用し、乱れた $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 四面体の連りが再編成され一定の格子を形成することが明かにされた。しかし前報¹⁾に報告したような濁沸石の高温型がきわ

めて容易に低温型に変化したときの反応に比べると、このように無定形化したものが再び結晶化するには、はるかに多くのエネルギーを必要とするらしく、ために格子の形成される温度は濁沸石の場合よりもかなり高く、かつ形成された格子もかなり不完全である。

(6) 原試料として輝沸石を用いた以上、反応の結果、もとの物質の格子が最も形成され易いのかかわらず、今回の実験においてはそれが全く生成されなかつたことは、輝沸石の格子の生成が温度・時間・液量などの条件に關してかなり厳密に限定されていることを意味するものと考えられる。

終りに本研究を行うに当つて実験試料を提供下さつた横浜国立大学櫻井欽一博士、日本電興株式会社林瑛氏および日本地科学社清水照夫氏に深謝する。またノレルコの使用に際し、お世話頂いた東京大学森本信男博士ならびに飯高洋一氏に感謝する。なお本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費によつたことを附記する。

文 献

- 1) 桐山良一・小泉光恵・山田勝久・北垣陸三郎： 鉱物雜, 2 347 (1956)
- 2) M. Koizumi: Scientific Reports (North College, Osaka Univ.), No. 1, 67 (1952)
- 3) M. Koizumi: Miner. Jour., 1 36 (1953)
- 4) 小泉光恵・桐山良一： 鉱物雜, 1 334 (1954)
- 5) M. Koizumi and R. Kiriya: Scientific Reports (North College, Osaka Univ.), No. 2, 67 (1953)
- 6) 小泉光恵・桐山良一： 日本鉱物学会年会にて講演 (1953)
- 7) 小泉光恵・山田勝久・北垣陸三郎・桐山良一： 日本鉱物学会年会にて講演 (1954, 1955)
- 8) R. M. Barrer: J. Chem. Soc., 1948 127.

(1955 年 10 月 17 日受理)