ウルトラマリンに関連した反応の研究

(A型ゼオライトからのウルトラマリン合成過程の研究 (第2報))

石田 信伍・藤村 義和・藤吉 加一*・若松 盈**

(中部工業大学 工業化学科
* 岐阜県陶磁器試験場
** 京都工芸繊維大学 無機材料工学科)

ウルトラマリンは Linde A モレキュラーシーブ (MS 5 A, MS 4 A) から, 以下の操作を経て合成される. (1) Na_2S 飽和水溶液中で MS に Na_2S を含浸させ, 生成した MS- Na_2S の乾燥, (2) 500°C における MS- Na_2S 上の硫黄の吸着, (3) MS- $\text{Na}_2\text{S-S}$ (500°C) の 820°C への加熱及び (4) MS- $\text{Na}_2\text{S-S}$ (820°C) の 500°C 以上での空気酸化.

上記操作における Na_2S , S 及び H_2O の化学的役割を明らかにするために構造及び機構論的研究がなされた.

MS- $\text{Na}_2\text{S-S}$ (500°C) の X 線回折パターンは 700°C ~ 820°C まで昇温すると ($17^\circ\text{C}/\text{min}$), ウルトラマリンのそれに変化した. MS 4 A と MS 4 A- Na_2S を 800°C まで加熱したらカーネギー石が生成した. 上述の事実は, 約 700°C で α ケージ中の Na_2S_x が β ケージに押し込まれ, β ケージ中の Na_2S_x の存在は β ケージの崩壊を妨げていることを示唆する. Na_2S_x が約 700°C で β ケージの入口を通して移動することは, もし SO_2 と Na_2S_x が共存すれば容易に SO_2 の分解反応が起こるが, これが MS- $\text{Na}_2\text{S-S}$ (820°C) 上で 700°C から起こった事実によって確認された.

ウルトラマリンの酸化においては, 分子状酸素は空気酸化過程で形成された硫黄酸化物よりも活性がなかった. 硫黄酸化物は β ケージの狭い入口をほとんど通過できないから, 酸化は主として硫黄酸化物から生成した原子状酸素ラジカルあるいは $\cdot\text{OH}$ ラジカルによって引き起こされていると推論するのが合理的である.

500°C における空気酸化によって, MS- $\text{Na}_2\text{S-S}$ (820°C) から得られたウルトラマリン中に $\cdot\text{O}_2\text{H}$ と帰属することができる ESR シグナルが認められた. この事実は空気酸化過程における $\cdot\text{OH}$ ラジカルの存在を示唆する.

MS 4 A- $\text{Na}_2\text{S-S}$ (820°C , S: 5 wt%, 黄色), 硫黄及び H_2O の混合物を N_2 気流下で 800°C まで加熱すると H_2S の発生とウルトラマリンの青色の着色化が起こった. この場合, ウルトラマリンの硫黄含量は変化しなかった. H_2S の発生は H_2O からの酸化剤の生成を必然的に伴うから, これらの事実は, 高温及び硫黄存在下では, H_2O がウルトラマリンに対して酸化剤として機能することを示す.

(1982 年 5 月 24 日受付)

Studies of the Reactions Relating to Ultramarines

(Study of the Synthesis Processes of Ultramarines from Zeolite A, Part II)

Shingo ISHIDA, Yoshikazu FUJIMURA, Kaichi FUJIYOSHI* and Mitsuru WAKAMATSU**

(Chubu Institute of Technology
1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi 487)
* Gifu Prefectural Ceramic Institute
** Kyoto Institute of Technology

Ultramarines were synthesized from Linde A molecular sieves (MS 5 A, MS 4 A) via the following procedures: (1) impregnation of MS with Na_2S in the saturated aqueous solution of Na_2S and drying the resulting MS- Na_2S , (2) adsorption of sulfur vapor on the MS- Na_2S at 500°C , (3) heating of the MS- $\text{Na}_2\text{S-S}$ (500°C) up to about 820°C , and (4) air oxidation of MS- $\text{Na}_2\text{S-S}$ (820°C) at 500°C and above. In order to elucidate the chemical roles of

Na_2S , S and H_2O in the procedures above, structural and mechanistic investigations were carried out. X-ray diffraction patterns of $\text{MS-Na}_2\text{S-S}$ (500°C) showed the change to that of ultramarine on increasing the temperature from 700°C to 820°C (17°C/min). Heat treatments of both MS4A and MS4A- Na_2S up to 820°C led to the formation of carnegieite. Above-mentioned facts indicate that Na_2S_x in the α -cage was pressed into the β -cage at about 700°C and the presence of Na_2S_x in the β -cage provided protection against the collapse of β -cage. The migration of Na_2S_x through the opening of the β -cage at about 700°C was ascertained by the fact that the decomposition of SO_2 which easily occurs if SO_2 and Na_2S_x coexist started at 700°C on $\text{MS-Na}_2\text{S-S}$ (820°C). In the oxidation of the ultramarine, molecular oxygen was less active than the oxides of sulfur formed in the air oxidation process. Because the oxides of sulfur are almost unable to pass through the narrow opening of the β -cage, it is reasonable to assume that the oxidation was mainly caused by atomic oxygen radicals or $\cdot\text{OH}$ radical produced from the oxides of sulfur. ESR signals attributable to $\cdot\text{O}_2\text{H}$ radical were observed in the ultramarines which were obtained from $\text{MS-Na}_2\text{S-S}$ (820°C) by the air oxidation at 500°C . This fact indicates the presence of $\cdot\text{OH}$ radical in the air oxidation process. Heating the mixture of $\text{MS4A-Na}_2\text{S-S}$ (820°C , S: 5 wt%, yellow), sulfur and H_2O up to 800°C in the N_2 stream resulted in the evolution of H_2S and blue coloration of ultramarine. In this case, sulfur content of the ultramarine did not change. Since the evolution of H_2S must accompany the formation of oxidants from H_2O , these facts show that H_2O acts as an oxidizing agent on ultramarine at high temperature under the presence of sulfur.

[Received May 24, 1982]

Key-words: Ultramarine, Synthesis mechanism, S_2^{2-} , S_8^{2-} , $\cdot\text{OH}$ radical

1. 緒 言

著者らは先に Linde A モレキュラーシーブの細孔中に Na_2S と硫黄を吸収させてこれを空気酸化することにより容易に青色顔料ウルトラマリン・ブルーが合成できることを報告した¹⁾. この報告では合成操作がどのような化学的意味をもつかについては述べなかった. 本研究報告は合成操作を構造論的, 機構論的に追求して合成過程を化学の立場からある程度解明したものである.

Linde A モレキュラーシーブ (以下 MS と略記) の構造²⁾を簡単に述べると, MS5A の場合, 中心に口径 $5\text{ \AA}$ の空洞 (α ケージ: 内径 $11.4\text{ \AA}$, 容量 $780\text{ \AA}^3$) があり, それを取り囲むようにして口径約 $3\text{ \AA}$ の 8 個の β ケージ (内径 $6.6\text{ \AA}$, 容量 $150\text{ \AA}^3$) があるとして理解される. MS4A は MS5A とほぼ同様な構造であるが, α ケージの口径が約 $4\text{ \AA}$ と狭くなっている.

研究結果を述べる前に簡単に MS5A (4A) を出発材料とするウルトラマリンの合成法を述べておく.

- (1) MS を室温で飽和 Na_2S 水溶液に浸漬し ($\approx 2\text{ h}$), Na_2S を含浸させ N_2 気流中 500°C で乾燥.
- (2) $\text{MS-Na}_2\text{S}$ に硫黄を加えて硫黄蒸気を吸収させる (500°C , N_2 気流中).
- (3) $\text{MS-Na}_2\text{S-S}$ (500°C) を N_2 気流中 820°C まで昇温加熱 (昇温速度 $\approx 17^\circ\text{C/min}$).
- (4) $\text{MS-Na}_2\text{S-S}$ (820°C) を 500°C 以上の温度で空気酸化.

ここで, $\text{MS-Na}_2\text{S}$, $\text{MS-Na}_2\text{S-S}$ (500°C) などと略記した試料はそれぞれ (1) や (2) の過程を経てきた試料を示す.

2. 実験方法

2.1 試 料

以下, 使用した市販試薬のうちで, 純度表示のないものは入手先を記したが, それ以外は純度のみを記した.

MS5A パウダータイプ (西尾工業社製), MS4A パウダータイプ (富士デビソン社製), $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (特級), K_2S (一級相当, 関東化学社製), NaHS (40% 水溶液, 和光純薬工業製), 硫黄 (一級), 発煙硫酸 (特級) 及び H_2O_2 (30%, 一級) はそのまま使用した. SO_2 の調製法は前報³⁾と同様である. プロピレンはイソプロパノールの脱水で調製した粗ガスを液体窒素を用いて液化し, その中留分を取ったものである.

2.2 測定機器及び測定法

X 線回折測定及び ESR 測定は前報と同様である³⁾. ESR 測定管はジョイント及び石英ガラス製反応管と連結しており, 試料が外気と触れない状態でガス吸着や加熱等の操作ができるようになっている. 発色団量測定では, 厳密には S_3^{2-} の ESR スペクトルを図式積分すべきであるが簡便法として, 常磁性物質質量 $\propto$ (ピーク高さ) $\times$ (線幅)⁴⁾を採用して計算した. 500°C 以上で加熱した $\text{MS-Na}_2\text{S-S}$ 試料の空洞容量測定のために液体酸素温度での酸素吸着及び液体窒素温度での窒素吸着実験を行ったが, これは通常の吸着測定用真空装置を使って行い, 吸着ガスの酸素及び窒素は市販のボンベ詰めのをそのまま使用した. 空洞容量測定の際のガス圧はケルビン式から計算して⁵⁾, 内径 $12\text{ \AA}$ の孔内に毛管凝縮液が充填される圧以上の圧を選択した. なお, 口径 $4\text{ \AA}$ の空洞には酸素は侵入するが, 窒素の侵入は困難であり

(-196°C の場合), これを用いて MS に Na_2S と S を吸収させた場合の実質的な孔径の変化を調べた。

2.3 試料の分析法

MS などの試料は JIS の粘土分析法に準じた方法で化学分析した。

MS を Na_2S 水溶液に浸漬した場合, MS の空洞内には加水解離の結果生成した NaOH と NaSH がともに侵入すると考えられる。この場合, 分子径に近い大きさの孔径約 $5\text{ \AA}$ の空洞に侵入する場合には NaOH と NaSH で侵入の容易さが異なると考えられ, したがって Na_2S を含浸させたつもりでも NaOH と Na_2S 含浸の場合がありうると考えられる。そのために, Na_2S を含浸後 500°C で窒素気流下で乾燥した MS- Na_2S 試料の全硫黄量及び S^{2-} イオン量を山口らと同じ方法⁹⁾で分析した。MS- Na_2S に硫黄を吸収させると H_2S がかなりの量発生するが, この H_2S 生成量は H_2S を NaOH 水溶液に吸収させた後, AgNO_3 水溶液を加えた際に Ag_2O が生成しないように NH_4NO_3 を加えて pH を下げ, Ag_2S 沈殿物量を測定して計算した。 H_2S が分解して生成した H_2 は MS 5 A を充てん剤, N_2 をキャリアーガスとしてガスクロマトグラフ法で分析した。

3. 実験結果及び考察

3.1 MS への Na_2S の含浸形態

周知のように, ゼオライト構造中の陽イオンはイオン交換されやすい。したがって, MS 5 A 中の Ca^{2+} と Na_2S の Na^+ と交換する可能性がある。表 1 に MS 及び MS から合成した青色物質 (MS 4 A- K_2S -S (820°C) の空気酸化したものはウルトラマリン構造が認められない) の分析結果を示した。これから, MS 5 A 中の Ca^{2+} はイオン交換されていないことが分る。また, MS 4 A 中の Na^+ は K^+ と相当イオン交換していることが分る。MS 5 A 中の Ca^{2+} が Na_2S 水溶液中で Na^+ とイオン交換しないのは, CaS あるいは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として細孔内に沈殿するためであろう。

なお, 表 1 からかなりの量の Na^+ イオンが (したがって陰イオン S^{2-} , OH^- などが) MS に取り込まれていることが分る。表 2 は MS- Na_2S 系の硫黄量を測定してどの程度 Na_2S の型で細孔内に存在しているか示したものである。この結果 Na_2S と NaOH がほぼ同量であり, OH^- イオンが HS^- イオンより細孔内に侵入しやすいことを示している。

MS 5 A の脱水物 1 g 当たりの α ケージの数は 3.5×10^{20} 個あり, また β ケージも同数ある²⁾。 Na_2S 浸漬過程で細孔に取り込まれた Na_2S の量は表 1 及び表 2 から計算することができる。このウルトラマリン製造法はアルカリ性溶液浸漬過程や石英ガラス製反応管中での加熱や空気酸化の過程を含む結果, 原系の SiO_2 重量に変動

Table 1. Chemical compositions of molecular sieve 5 A, 4 A and synthesized ultramarines.

constituent	relative weight				
	molecular sieve		ultramarine from		
	5A	4A	5A- Na_2S	4A- Na_2S	4A- $\text{K}_2\text{S}^{\text{a)}$
SiO_2	41.18	41.62	41.36	43.36	42.53
Al_2O_3	35.94 ^{b)}	36.42 ^{c)}	35.94 ^{b)}	36.42 ^{c)}	36.42 ^{c)}
Fe_2O_3	0.06	0.03	0.06	0.05	0.04
TiO_2	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02
CaO	17.27	0.06	17.28	0.22	0.16
MgO	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02
Na_2O	5.28	21.34	22.76	40.71	6.40
K_2O	0.24	0.50	0.28	0.25	52.70
total weight	100.01	99.99	117.72	121.06	138.29

a) pale blue product which does not have ultramarine structure.

b), c) for comparison, the same values of Al_2O_3 weights were adopted.

Table 2. Na_2S contents in the molecular sieve- Na_2S systems.

MS	Total Sulfur (S^{2-}) wt %	Na_2S ; wt % ^{b)}	NaOH ; wt %
5A	3.8 (4.1) ^{a)}	9.3	8.9
4A	4.3 (4.7) ^{a)}	10.5	9.3

a) experimental error (total $\text{S} \geq \text{S}^{2-}$).

b) values of Na_2S contents were calculated from total S contents.

があると考えられたので, 表 1 では Al_2O_3 重量を一定にして表示してある。MS 5 A について言えば, ウルトラマリン製造過程で取り込まれた乾燥物 1 g 当たりの Na^+ イオン量は Na_2O に換算して 0.175 g である。このうちで, Na_2S が 0.11 g , NaOH が 0.11 g であると計算されるが, 0.11 g の Na_2S は 8.4×10^{20} 個であり, これは α ケージの 2.4 倍に対応する。

ところで, ウルトラマリン・ブルーの化学式として, $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_8$ が提案されているが⁶⁾, この 1 g 中には青色発色団である NaS_8 が 6×10^{20} 個含まれている。市販ウルトラマリン・ブルーの場合, 大体 8×10^{20} 個のスピンが 1 g 中見出されるようである⁷⁾。したがって, 飽和 Na_2S 水溶液に MS 5 A を浸漬する操作でソーダライト単位胞 (β ケージ) に NaS_8 をはめ込むのに充分量の Na_2S を取り込んだことになる。このことは MS 4 A- Na_2S 系についても言える。

以上, 細孔内に NaOH と Na_2S が両者共存の型で存在していることが分ったが, この NaOH が 500°C までの乾燥過程で Na_2S と H_2O が反応して生成したのかどうか調べた。500 $^{\circ}\text{C}$ までの MS 5 A- Na_2S 含浸物の乾燥過程で窒素気流中に含まれる H_2S ガスの総量を調べたところ, MS 5 A- Na_2S 1 g 当たり 0.7 mg の少量であった。

更に, H_2S が生成しているのであるが, この H_2S が H_2 と S に分解し, その結果測定にかからなかった可能性があったので, H_2 量を測定したが, H_2 生成量は 1 g

Fig. 1. Weight changes of MS-sulfur mixture and MS-Na₂S-sulfur mixture in the nitrogen gas streams at 500°C.

の試料当たり 1 ml 程度の少量であった。

今までの結果から、Na₂S 水溶液に MS5A を浸漬する過程では加水解離の結果生成した NaOH が NaSH よりも細孔内に侵入しやすく、したがって 500°C 乾燥過程を経た試料でも NaOH と Na₂S が共存していると結論できる。

3.2 MS-Na₂S への硫黄の吸収

図 1 は MS 及び MS-Na₂S に硫黄を混合した後 (1 g 試料に約 0.3 g の硫黄)、500°C に保ち N₂ 気流中での重量変化を調べたものである。MS に Na₂S が含浸していると硫黄が強く保持されることが分る。この際、N₂ 気流中にはかなりの量の H₂S が認められた。試料 1 g 当たりの H₂S 生成量は MS5A-Na₂S では 41 mg, MS4A-Na₂S では 25 mg であった。また MS5A のみでも硫黄吸収の結果 4 mg の H₂S が生成した。

先に報告したように NaOH は硫黄と反応して

なる反応で H₂S と Na₂SO₄ を生成する⁹⁾。MS4A-Na₂S 1 g に硫黄を吸収させた際に生成した Na₂SO₄ 量が 66 mg であったので、上式から計算すると NaOH 91 mg が反応に関与したことが分る。MS4A-Na₂S 1 g 中の NaOH は 93 mg であったので (表 2), NaOH はほとんど反応に使われたことになる。この硫黄吸収の結果、MS4A の空孔内は Na₂SO₄、Na₂S_x の共存系になる。ここで x は物質収支から 1.83 と計算される。

MS5A-Na₂S 系の場合、硫黄吸収に伴って生成する多硫化物の組成は Na₂S_{2.29} であった⁹⁾。

吸収された硫黄が多硫化物形成に使われたことは、図 1 において、硫黄が脱離されにくいことから理解される。また MS5A-Na₂S-S (500°C) に SO₂ を導入する

と、S₈⁻ や SO₂⁻ が生成することからも確認される。MS4A-Na₂S-S (500°C) では孔径が小さく SO₂ が侵入できず、多硫化物生成の確認はできなかった。

MS5A-Na₂S-S (500°C) を以後の 820°C 加熱という過程を経ないでそのまま空気酸化した場合、試料の発色は弱かったし (淡青色: 発色団 S₈⁻ 量は 820°C 加熱過程を経た場合の 1/3 以下)、また空気中で一昼夜 500°C で放置したらほぼ脱色された。このことは、500°C で硫黄導入の結果生成した多硫化ナトリウムは構造的に酸素あるいは酸化反応で生成した硫黄酸化物の攻撃を受けやすい位置にあることを示す。β ケージはその孔径が小さいことから (2.7 Å), 酸素の侵入が極めて困難なので⁹⁾, MS5A-Na₂S-S (500°C) に含まれる多硫化ナトリウムの存在位置は α ケージであると考えられる。この多硫化ナトリウムが MS5A の外表面にないことは、MS5A-Na₂S-S (500°C) にプロピレンガスを十分に吸着させた後、SO₂ を導入しても S₈⁻ や SO₂⁻ の ESR シグナルが認められないことから分る。もし、外表面にあれば、SO₂ ガスが接近して電荷移動が起こり SO₂⁻ や S₈⁻ が生成するからである。

3.3 ウルトラマリンの合成の際の構造変化

まず最初に MS4A を出発材料とした場合について述べる。

図 2 は MS4A から最級生成物ウルトラマリン・ブルーまでの途中の生成過程を粉末 X 線回折測定によって追跡したものである。MS4A とこれに Na₂S 及び硫黄を含浸させたものを比較すると (図 2; 1, 2), かなり構造が変化していることが推察される。しかし、2θ=7.2° のピーク (d₍₁₀₀₎=12.3 Å)*¹ は残存しており、またウルトラマリン相に特徴的な 2θ=34.1° (222) のピークは認められない。これを更に昇温していくと 720°~820°C の間で 2θ=7.2° のピークが消滅し、同時にウルトラマリン相に特有な 2θ=13.7°, 24.0° 及び 34.1° のピークが出現する (図 2; 4, 5)。820°C まで加熱した試料を 500°C まで冷却し、空気を導入すると酸化反応が起こり SO₂ 臭がする。同時に試料の色は黄色から緑色に変わる。これを更に約 800°C で 2 時間空気酸化すれば青色になる。緑色 (図 2; 6) 及び青色試料 (図 2; 7) の構造は酸化前の試料とほぼ同一の構造と考えられるが、青色試料では 2θ=9.75° (d=9.06 Å) 付近に幅広いピークが認められる。このピーク (100) は市販のウルトラマリン・ブルーに認められないピークであり、水熱合成法で調製したウルトラマリン・ブルーでは認められている⁹⁾。

MS4A-Na₂S を 820°C まで昇温した試料はウルトラ

*1 d(100)=12.3 Å (2θ=7.2°) は MS4A の単位胞定数である。この単位胞は空間的には α ケージ (内径 11.4 Å) によって大部分占有されている。

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of substances obtained at intermediate states in the conversion from MS 4 A to ultramarines.

マリン相の回折ピークが小さく、カーネギー石のピークが大きい (図 2; 8, carnegieite 2θ (Int.): 21.3° (1.0), 35.2° (0.6)).

なお, MS 4 A のみを加熱した場合, 主としてカーネギー石が生成する (図 2; 9). また, 参考のため市販ウルトラマリン・ブルーの回折図をのせておいた (図 2; 10).

ウルトラマリン生成の際の構造変化に際して次の二機構が考えられる. 一つは高温加熱過程で β ケージの構造の一部に切断が起こり, α ケージにあった Na_2S_x の移動が容易になり, この結果ウルトラマリンが生成したとするものであり (機構 1), 他の一つは β ケージ構造の部分的切断は起こらずに, β ケージの入口を通して Na_2S_x が侵入し, これに続いて α ケージに残った Na_2S_x 周囲の構造が変化してソーダライト単位胞が再連結する過程でウルトラマリン相ができたとするもの (機構 2) である.

機構 1 の場合では, β ケージの構造の一部に切断が起こるとすれば, β ケージの空洞が消滅する方向に起こると考えられるので, カーネギー石が副生すると思われる. 図 2; 5 ではカーネギー石はほとんど認められない.

機構 2 の場合, 多硫化物が β ケージの入口を通過できるかどうかの問題となる. β ケージの口径は $2.7 \text{ \AA}$ であり, S^{2-} の直径は $3.4 \text{ \AA}$ であるから, α ケージ中の Na_2S は β ケージに侵入できない. 一方多硫化物の場合, 負電荷が分散する結果 S の直径は縮小する. 例えば, $\text{S}_2^{2-}: 2.1 \text{ \AA}^{10}$, $\text{S}_3^{2-}: 2.1 \text{ \AA}^{11}$, $\text{S}_4^{2-}: 2.1 \text{ \AA}^{12}$, $\text{S}_6^{2-}: 2.1 \text{ \AA}^{13}$

と実測あるいは推定されている^{*2}. したがって, 多硫化物は β ケージへ侵入しうる可能性がある. ただし, 容積的に通過しうる可能性がある分子でも, 実際に β ケージに侵入するには加熱が必要とされることがある. この例として, SO_2 は 300°C に加熱して始めて β ケージに侵入するし¹⁴, O_2 は室温では β ケージに入らないが, 500°C では微量入る¹⁵.

MS 4 A- Na_2S を加熱した場合カーネギー石が生成し (図 2; 8), MS 4 A- Na_2S -S (820°C) ではカーネギー石が生成してない (図 2; 5) のは機構 2 で構造変化が進行することを示すように思われる.

同様なことを, MS 5 A を出発材料とした場合についても試みた. 図 3 から, 約 700°C ~ 800°C の間で MS 5 A の $d_{(100)}$ 反射が消滅し, 同時にウルトラマリン相が生成してくることが分る. また, MS 5 A- Na_2S 及び MS 5 A を 820°C まで加熱した場合には回折線はほとんど認められなかった.

A 型ゼオライトからウルトラマリンへの構造変化は細孔へのガス吸着測定によっても知ることができる.

MS 5 A は約 190 ml STP/g の酸素を吸着するが, MS 5 A- Na_2S -S (500°C) の酸素飽和吸着量は約 50 ml STP/g (液体酸素温度, $P_{\text{O}_2}=75 \text{ Torr}$) であり, 窒素飽和吸着量は 8 ml STP/g (液体窒素温度, $P_{\text{N}_2}=54 \text{ Torr}$) であった. 以上の結果から MS 5 A- Na_2S -S (500°C) の場合, A 型ゼオライトの骨格構造はある程度保持されているが, 多硫化物の吸蔵によって実質的な口径が縮小

*2 多硫化物を形成している S の直径は S-S 結合距離に等しいとみなしたものである.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of substances obtained at intermediate states in the conversion from MS 5 A to ultramarine.

(5~4 Å) していると考えられる。なお、MS 4 A-Na₂S は酸素を 3 ml STP/g しか吸着しなかった (液体酸素温度, P_{O_2} = 61 Torr)。MS 4 A のみでは同じ条件で約 170 ml/g の酸素を吸着することを考えると、この場合実質的な孔径が縮小したことが分る。また MS 4 A-Na₂S は NH₃ をほとんど吸着せず (室温及び -33°C)、このことから MS 4 A-Na₂S の実質的な孔径は 3 Å 以下になっていると考えられる。当然のことであるが、この MS 4 A-Na₂S に硫黄を吸収させたものは酸素や NH₃ をほとんど吸着しなかった。

MS 5 A-Na₂S-S (820°C) は酸素を 8 ml STP/g (液体酸素温度, P_{O_2} = 62 Torr) しか、吸着しなかった。先の X 線回折の結果と併せ考えると、820°C までの加熱で酸素吸着量が急減することは α ケージの消滅に対応する。

3.4 青色発現過程

空気酸化によって、ウルトラマリンが青色になることは周知の事実であるが、これが主として空気中の酸素によるものか、あるいはこの際に生成する硫黄酸化物によるものか調べた。室温で発煙硫酸と共存させた MS 4 A-Na₂S-S (820°C) は 12 時間後淡青色に変わった。このことは、SO₂ がウルトラマリンに対しての強力な酸化剤となることを示す。

内径 8 mm の石英管に MS 4 A-Na₂S-S (820°C) の粉末体を約 3 mm の厚さにしてガラスウールではさみ、

2 cm おきに 3 個詰め N₂ で空気を置換し、これを 700°C の電気炉におき、次いで空気を流して 20 分後試料の色を調べたところ、空気流入口の方の試料は未反応の黄土色部分が残っていたが、2 番目、3 番目の試料は青緑色あるいは青色であった。このことは、酸化反応の主体は分子状酸素ではなく、硫黄酸化物あるいはこの際に発生した活性酸素種 (O, O⁻, ·OH) であることを示している。

SO₂ も青色発現に有効であることは既に指摘されている⁵⁾。MS 5 A-Na₂S-S (820°C) 1 g を石英ガラス製反応管にとり、真空装置内で SO₂ 40 ml を導入し加熱していくと、500°C では発色しないが、700°C では青色になり始めた。同様なことは MS 4 A-Na₂S-S (820°C) についても認められた。反応管内の SO₂ 圧は 700°C で急減し、この際昇華した硫黄が石英ガラス管壁に付着していた。

先に、700~800°C の加熱で始めて Na₂S_x がソーダライト単位胞の狭い入口を通して移動しうることを推論した。Na₂S_x がソーダライト単位胞の外に出て SO₂ と接触可能であれば、S₈⁻ や SO₂⁻ が生成し反応が起こるが、上記の結果も Na₂S_x のソーダライト単位胞間の移動が起こるためには 700°C 程度の加熱が必要であることを示唆している。このことは、ウルトラマリンの工業的製造が 700°C 以上の温度で行われていることと¹⁵⁾、対応すると思われる。O₂ はソーダライト単位胞にほとんど侵入できないことは既に述べたが、SO₂ や SO₃ などの硫黄酸化物も O₂ より大きな分子なのでソーダライト単位胞への侵入が困難であると推定される。したがって、ウルトラマリンの表面に生成した硫黄酸化物からの活性酸素種がウルトラマリンに対しての酸化剤として機能していると推定される。

先に挙げた容積の小さい活性酸素種のうち、·OH は有機化合物の自動酸化反応や燃焼反応の主要な中間体である。H₂O が共存する場合、O や O⁻ が生成しても、H₂O と反応して ·OH や ·O₂H を生成すると考えられる。したがって、空気酸化の場合は活性酸素種は ·OH の可能性が強い。実際、MS-Na₂S-S (820°C) を H₂O₂ 水溶液に浸漬し、これを 50°C に加熱すると試料は約 3 時間後青色化した。

ウルトラマリンは無酸素系でも青色に発色する^{5), 16)}。これに関連して以下の実験を行ったが、装置は既報で述べたのと同様である³⁾。この場合、発色の有無ばかりでなく、硫黄含量の変化も調べたが、最初から硫黄含量が多い試料を使うとその変化が分りにくいので Na₂S 含浸量を少なくし、したがって S 吸収量も少ない試料 (調製法は MS 4 A-Na₂S-S (820°C) と類似、化学分析結果 Na₆Al₆Si₆O₂₄·(Na₂S_{1.5})_{0.8}·(Na₂SO₄)_{0.2}, S : 4.7 wt%) を特別に用意した。この試料 1 g に H₂O 約 0.1 g 及

び硫黄約 0.3 g を加え N_2 雰囲気下で $800^\circ C$ まで加熱し (昇温速度 $\approx 20^\circ C/min$)、次いでこの温度で 1 時間保温する。この際、約 $450^\circ C$ から H_2S の生成が認められる (H_2S 生成総量 37 ml)。しかも試料は淡青色に発色した (S_8^{2-} 量は約 3 倍になった)。 H_2S の H_2 は H_2O から由来したものであり、 H_2S の生成は $\cdot OH$ などの含酸素種の生成を伴うと推定される。面白いことに、この操作前後の試料中の硫黄含量は変化しなかった。このことは、硫黄蒸気中の S_2 種がソーダライト単位胞に侵入して、例えば $Na_2S_x + S_2 \rightarrow NaS_3 + NaS_{x-1}$ などの反応で S_8^{2-} を生成したものでないことを示す。操作後の試料を水洗いし、外表面の Na_2SO_4 の量を $BaSO_4$ として調べたら 24 mg の $BaSO_4$ が存在していた。

同様な実験を更に活性炭 10 mg を加えて行ったら、硫黄含量は 9% に増大し、青色化も進行した。この場合も H_2S の生成が認められた。

ウルトラマリンの酸化段階は S_x^{2-} が S_x^- になり、 Na^+ イオンがソーダライト単位胞の外に出る過程であろうと推定されているが¹⁷⁾、上記の結果を説明する機構として以下の反応式が考えられる。

ここで、括弧はソーダライト単位胞、C は活性炭、S は硫黄である。なお、 H_2O と硫黄のみを含む系を $800^\circ C$ まで加熱していくと、 H_2S が生成するにつけ加えておく。活性炭が共存しない場合、ウルトラマリン中の硫黄含量は増加しなかったが、このことは粒子表面の Na_2SO_4 が Na_2S_y のソーダライト単位胞への侵入を阻害していることによると推定される。

以上、青色化に及ぼす H_2O の作用を述べたが、ウルトラマリン・ブルー合成の際に使用される炭素系還元剤が石炭やピッチなどであり¹⁸⁾、これらは H_2O のよい供給源となると考えられる。

3.5 ウルトラマリンの空気酸化機構

空気酸化法で発色させた後の試料を ESR 法で調べてみた。MS 5 A- Na_2S -S ($820^\circ C$) に $500^\circ C$ で酸素を導入した後、すぐに水冷して室温まで下げ、ESR 測定をしたのが図 4 である。室温に放置しておいても S_8^{2-} の生成反応がどんどん進行していることが分る。既述したように、室温では酸素や硫酸酸化物はソーダライト単位胞に侵入できないから、この ESR 変化は原子程度の大きさの物質の移動によって引き起こされていると考えられる。図 4 において、 $g=2.015$ の吸収の存在が注目される。

図 5 (1) は MS 4 A- Na_2S -S ($820^\circ C$) を $500^\circ C$ で空

Fig. 4. Changes of ESR spectra after the oxidation of the MS 5 A- Na_2S -S ($820^\circ C$).

Procedure: Almost immediately after the O_2 introduction on to MS 5 A- Na_2S -S ($820^\circ C$) at $500^\circ C$ (pressure of O_2 : 70 Torr), the sample was cooled down to room temperature by immersing the quartz vessel into water; (introduced O_2)/(MS 5 A- Na_2S -S ($820^\circ C$)) = 7 ml (STP)/g.

Measurement: The sample was measured after (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 120 min from the time of the oxygen introduction.

気酸化した際の緑色試料の ESR スペクトルである。この ESR スペクトルは複雑であるが、ウルトラマリン・グリーンが S_8^{2-} を含むことを考慮して¹⁸⁾、 S_8^{2-} と他の吸収の重なり合ったものとする、図 5 (2) に示すように $g=2.014$ の吸収が混存していると見なすことができる。

ところで、 S_8^{2-} 間の相互作用が微弱なとき、 S_8^{2-} のシグナルは 3 本線に分解し (図 6)、その g 値は 2.049, 2.032, 2.003 である^{19), 20)}。 S_8^{2-} 濃度が高くなると双極子相互作用で線幅が広がり、そのスペクトルは図 6 に示すように 1 本線に変わっていく。この 1 本線は、 $g=2.014$ の近くでは微弱な肩程度の変動しかない、図 5 (2) のような大きなシグナルは S_8^{2-} 種と別種のシグ

Fig. 5. ESR spectra of ultramarine green synthesized from MS 4 A.

Fig. 6. Simulated spectra of S_3^- with various line widths.

ナルであることが確認される。以下にこの $g=2.014$ の吸収の帰属を行う。

硫黄や酸素を含む常磁性種のうちで、 $g=2.014$ に吸収をもつものに、 S_2O^- と $\cdot O_2H$ がある^{9), 21), 22)}。 S_2O^- は $Na_2S_2O_8 \cdot 5H_2O$ の放射線分解の際に生成するラジカルであり、その g 値は 2.0287, 2.0106, 2.0035 ($g_{av}=2.014$) である²¹⁾。水熱合成法によるウルトラマリン製造の際、その途中の過程で $g=2.014$ の ESR シグナルが見出されるが、これは S_2O^- が自由回転していて、 g 値が平均化されたものと説明されている⁹⁾。

図 5 に示されるように、 $g=2.014$ の吸収は S_3^- の吸収と共存し、空気酸化の進行につれて存在比は減少している。 S_2O^- は S_3^- と等電子構造であり、S-O 結合は S-S 結合よりも強いから、 S_2O^- は S_3^-

よりも安定であると考えられる。したがって、図 5 の $g=2.014$ の吸収を S_2O^- と帰属するのは問題がある。

$\cdot O_2H$ の吸収は H_2O_2 の分解の際に見出されるラジカルであり、 $\cdot OH$ が H_2O_2 と反応して ($\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + \cdot O_2H$) 生成したラジカルとされている²²⁾。図 5 の $g=2.014$ の吸収は室温では安定であったが、図 4 においては室温でも消滅したことから分るように、このラジカルは反応性の高いラジカルであると考えられ、 $\cdot O_2H$ であることが強く示唆される。 $\cdot O_2H$ は O_2 よりも大きいので、ソーダライト単位胞への侵入が極めて困難であると考えられる。したがってソーダライト単位胞内の $\cdot O_2H$ は $\cdot OH$ がソーダライト単位胞に侵入し、しかる後生成したものと思われる。

表 3 は空気による酸化過程を経た試料の硫黄含有量を測定し、これと重量変化測定から吸収酸素量を計算したものである。この際、重量変化は硫黄の硫黄の脱離及び酸素の吸収によるものと仮定し、それ以外の要因を無視した。表 3 には Na, S 及び O の組成比や硫黄の酸化状態も示しておいた。これから、白化したウルトラマリンの場合、多硫化物がほぼ Na_2SO_4 に変わることが分る。

カオリンから合成したウルトラマリン中の硫黄の結合状態を調べた Hofmann らの報告¹⁶⁾から硫黄の酸化価数を計算すると、グリーンでは約 -0.5 、ブルーでは $+0.2$ となり、表 3 と比較すると著しく低い。したがって、MS 4 A- Na_2S-S (820°C) の空気酸化による発色は極めて苛酷なものであることが分る。カオリンから合成した市販品と比較して、MS 4 A からのものがウルトラマリン構造の発達は粉末 X 線回折図からほぼ同程度なのに S_3^- 量が少なく (約 1/3)¹⁾、発色が弱いのは、酸化条件が苛酷なので生成した S_3^- が更に酸化されて失われるからであろう。

グリーンからブルーへの変換は $[S_2^-]/[S_3^-]$ 値の減少と関係するとされている¹⁸⁾。 S_2^- は緑色を示さず (吸収は紫外領域)²⁸⁾、したがって S_2^- 濃度とウルトラマリンが緑色であることは直接的に結びつかず、上述の関係は一見奇妙に思われる。今、 S_2^- が S_2^{2-} から生成したものとすれば、 S_2^- 濃度は S_2^{2-} 濃度と関係する。Hofmann

Table 3. Changes of the composition during the air oxidation of MS 4 A- Na_2S-S (820°C).

color	weight (g)	S* content (mg)	absorbed oxygen (mg)	composition	oxidation state of S	oxidation condition
yellow	1.000	109	0	$NaS_{0.92}$	-1.1	standard
green	1.027	67	65	$NaS_{0.52}^{0.1.0}$	+1.7	520°C 40min
blue	1.050	65	91	$NaS_{0.50}^{0.1.4}$	+3.6	805°C 40min
white	1.069	57	117	$NaS_{0.45}^{0.1.82}$	+5.9	1040°C 10min

S* was determined by subtraction of S content in SO_4^{2-} present before air oxidation from analysed total sulfur content. Initially present SO_4^{2-} was formed from NaOH (Table 2) and sulfur.

ら¹⁰⁾が指摘するように、黄色の S_2^{2-} と青色の S_3^{2-} が混合して緑色になるものと考えれば、緑色から青への変換が $[S_2^{2-}]/[S_3^{2-}]$ の値と関係することが理解できる。

MS5A を出発材料とする場合、空気酸化前の試料中の多硫化ナトリウムの組成は $Na_2S_{2.3}$ であり MS4A の場合はその組成は $Na_2S_{1.8}$ である。したがって MS5A を出発材料とした場合の方が S_3^{2-} の存在比が大である。このために MS5A- Na_2S -S (820°C) を酸化した場合、 S_3^{2-} が多くできるために最初から青色であるものと思われる。

緑色試料を -196°C で ESR 測定した場合、 $g_1=2.29$, $g_2, g_3 \approx 2.0$ の吸収が見出された (図 5, (4))。ウルトラマリン・グリーンには S_2^{2-} が含まれていることはラマン分光法で確認されている¹⁹⁾。ハロゲン化アルカリ中²⁴⁾及び固体表面上²⁵⁾の S_2^{2-} の ESR 測定がそれぞれ 4 K 及び 77 K (-196°C) でなされていることから分るように、 S_2^{2-} は不対電子の入った π^* 軌道が縮退に近い状態なので緩和時間が極めて短い。 π^* 軌道は周囲のカチオンからの電場の影響で π_x^* と π_y^* でわずかにエネルギーレベルに差ができるが、この差が小さいために、少なくとも一つの g 値は 2.0023 から大きくずれる。 S_2^{2-} 以外の他の硫黄系ラジカルではそのずれは比較的小さい。

$g_1=2.29$, $g_2, g_3 \approx 2.0$ の吸収は酸化の進行につれて、最初に消失し、青色試料では見出されなかった。このことから、このラジカルは硫黄の酸化価数の低いラジカルであり、 S_2^{2-} であると推論される。

3.6 既述した系と異なるウルトラマリン製造の試み

Na_2S の代わりに $NaHS$ を MS4A に含浸させて、以下 N_2 雰囲気中での加熱乾燥、硫黄の吸収等同様な方法でウルトラマリン・ブルーを合成したが、青色は Na_2S 含浸の場合よりも濃く、X 線回折のピーク強度 ($2\theta=13.7^\circ, 24.0^\circ, 34.1^\circ$) もやや大きかった。 S_3^{2-} 濃度は市販品の 63% 程度であった。

MS4A に Na_2S を含浸し、これを乾燥しないで硫黄をまぜ、500°C まで N_2 を流して加熱すると青色になる。しかし、この青色は N_2 雰囲気下 820°C まで昇温すると容易に消えた。また、820°C まで昇温した試料は X 線回折測定の結果ウルトラマリン相は発達していないことが分った。最初の青色化は H_2O が酸化剤として機能していることを示し、またウルトラマリン相が生成しなかったのは、青色化過程において Na_2SO_4 などのかさ高い分子が生成しこれが β ケージに侵入できなかったことによると思われる。

MS5A あるいは 4A に K_2S を含浸させて、 Na_2S 含浸の場合と同様にウルトラマリン合成を試みたが、ウルトラマリン相は生成しなかった。 K^+ イオンの直径は約 2.7 Å であり、これは β ケージの口径とほぼ等し

い。したがって、多硫化物 K_2S_x あるいは KS_y は β ケージに侵入できないと考えられる。

4. 結 語

著者らが MS4A と Na_2S から合成したウルトラマリン・ブルーは市販品と比較して青色が弱かった。この原因として、酸化が苛酷であり、したがって生成した S_3^{2-} が更に酸化されてしまうことを推定した。

MS4A 及び $NaSH$ を出発物質とした場合、X 線回折ピークの大きさから判断して、MS4A 及び Na_2S を出発物質としたウルトラマリン及び市販ウルトラマリン・ブルーよりもウルトラマリン相が多く生成しているが、このことは今後の改良によってはより青色の濃いウルトラマリン・ブルーを製造できる可能性を示しており、この点については更に検討していくつもりである。

ウルトラマリン製造用の粘土中の Fe_2O_3 量は 0.3~0.8% と言われている²⁶⁾。粘土から合成したウルトラマリンは約 350°C で SO_2 と反応して青色化が進行するが²⁷⁾、3.4 節で述べたように MS4A から製造したウルトラマリンは 700°C から反応が起こった。上記差異は、Fe イオンが触媒として機能していることを暗示しているように思われる。

Fe^{3+} イオンは常磁性あるいは強磁性であり (凝集系)、ESR 吸収を示す。したがって、粘土からのウルトラマリンに含まれる硫黄系ラジカルを調べるために ESR シグナルを解析する場合、困難が伴うと思われる。本法によるウルトラマリン合成法は簡単かつ短時間に製造できることや (100) の回折ピークが認められたことから分るように生成したウルトラマリンが理想構造からのずれも少ないことなど、基礎的研究に適している。

ウルトラマリンの製造化学はまだ不明な点が多い。MS4A を出発材料とした合成法は Fe イオンの作用や反応機構に関する未解決な疑問を解明するのに役立つものと思われる。

文 献

- 1) 石田信伍, 藤村義和, 藤吉加一, 若松 盈, 窯協, **90**, 326-27 (1982).
- 2) J. Turkevich, "Catalysis Reviews, 1", Marcel Dekker Inc. (1967) p. 1-33.; R.M. Barrer, "Zeolites and Clay Minerals", Academic Press (1978) p. 32-97.
- 3) 石田信伍, 藤村義和, 藤吉加一, 若松 盈, 窯協, **90**, 234-41 (1982).
- 4) 米田編, "触媒基礎測定法", 地人書館 (1964) p. 74.
- 5) G. Yamaguchi and Y. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 2641-45 (1968).
- 6) Snell-Ettre, "Encyc. of Indus. Chem. Analysis, 10", (1970) p. 533.
- 7) R. Böttcher, S. Wartewig, W. Windsch and A. Zschunke, *Z. Naturforsch.*, **23**, 1766-70 (1968).
- 8) T. Imai and W.H. Habgood, *J. Phys. Chem.*, **77**, 925-31 (1973).

- 9) S.D. McLaughlan and D.J. Marshall, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1359-63 (1970).
- 10) N. Elliott, *J. Chem. Phys.*, **33**, 903-05 (1960).
- 11) H.G. Schnering and N.H. Goh, *Naturwissenschaften*, **61**, 272 (1974).
- 12) S.C. Abrahams, *Acta Crystallogr.*, **7**, 423-29 (1954).
- 13) F.A. Cotton, J.B. Harmon and R.M. Hedges, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1417-24 (1976).
- 14) N. Kanzaki and I. Yasumori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 991-95 (1978).
- 15) 色材協会編, “色材工学ハンドブック”, 朝倉書店 (1967) p. 129-31.
- 16) U. Hofmann, E. Herzenstiel, E. Schonemann and K.H. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **367**, 119-29 (1969).
- 17) A. Weiss and M. Giesen, *FATIEPEC Congr.*, **11**, 155-62 (1972); *Chem. Abst.*, **83**, 181171 p (1975).
- 18) R.J.H. Clark and D.G. Cobbold, *Inorg. Chem.*, **17**, 3169-74 (1978).
- 19) Y. Matsunaga, *Can. J. Chem.*, **38**, 310-11 (1960).
- 20) J. Schneider, B. Dischler and A. Rauber, *Phys. Stat. Sol.*, **13**, 141-57 (1966).
- 21) J.R. Morton, *J. Phys. Chem.*, **71**, 89-92 (1967).
- 22) B.C. Gilbert and A.J. Dobbs, “Organic Peroxide, **3**”, Wiley-Interscience (1972) p. 271-339.
- 23) F. Seel, H.J. Guttler G. Simon and A. Wieckowsky, *Pure & Appl. Chem.*, **49**, 45-54 (1977).
- 24) L.E. Vanotti and J.R. Morton, *Phys. Rev.*, **161**, 282-86 (1967).
- 25) A.K. Kolosov, V.A. Shvets, N.D. Chuvylkin and V.B. Kazansky, *J. Cat.*, **47**, 190-96 (1977).
- 26) 素木洋一, セラミックス, **14**, 839 (1979).

論文・Paper

アルカリ土類硫酸塩-炭酸塩間の陽イオン交換反応

西 野 忠・山 内 英 子

(武蔵工業大学 無機化学研究室)

前報⁹⁾に引き続き, 等モル比混合物 $\text{CaSO}_4 + \text{SrCO}_3$, $\text{CaSO}_4 + \text{BaCO}_3$ の加熱時における交換反応を調べた。また, 上記2系の単純交換生成物対に相当する $\text{CaCO}_3 + \text{SrSO}_4$, $\text{CaCO}_3 + \text{BaSO}_4$ についても検討し相互固溶を考察した。次いで, CaSO_4 に対する SrCO_3 と BaCO_3 との交換速度を比較するため等モル比固溶体 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{CO}_3$ を作製し, CaSO_4 との交換反応に供試した。

反応は CO_2 気流中で行い, 加熱試料のX線分析, $\text{HCl}-\text{CH}_3\text{OH}$ を用いた抽出液の陽, 陰両イオンの定量から反応過程を検討した。得られた結果を要約すると,

(1) $\text{CaSO}_4 + \text{SrCO}_3$ は前報⁹⁾の $\text{SrSO}_4 + \text{BaCO}_3$ と同様, 交換生成物同士が相互に少量ずつ固溶した2相を与え, $\text{CaSO}_4 + \text{BaCO}_3$ では両陽イオンの単純交換型で進行する。交換開始温度, 交換率を比較すると後者の単純交換型が速い。

SrCO_3 , BaCO_3 の粒径効果を除去するため固溶体 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{CO}_3$ を用いても同様な結果が得られた。

(2) 交換反応の駆動力は交換されるべき両陽イオンの半径の差に基づくものと考えられる。

(1982年7月8日受付)

Cation Exchange Reaction between Sulfate and Carbonate of Alkaline Earth

Tadashi NISHINO and Eiko YAMAUCHI

(Laboratory of Inorganic Materials, Musashi Institute of Technology)
1-28, Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158

Thermal displacement reaction proceeds to give stable phase pair consisted of the larger cation couple to the larger anion and vice versa, but the chemical composition of the product differs with the combination of the reaction pair. Following the previous paper concerning the reaction $\text{SrSO}_4 + \text{BaCO}_3$, the reaction process was studied from the standpoint