半径がかなり小さいため、 Mg^{2+} の置換量の増加は立方体の歪を増加させるので置換量の限界は $x=0.6$ であった。

x または y のみを増加させるより x と y をともに増加させた方が Mg^{2+} の置換総量を増加しうるのは、c-位置または a-位置のみを Mg^{2+} が置換するより両位置を同時に占めた方が配位多面体の歪が減少するためと考える。

$\{Gd_3\}[Mg_2](GaGe_2)O_{12}$, $\{Gd_2Mg\}[Mg_2](Ge_3)O_{12}$, $\{Y_2Ca\} \cdot [Mg_2](Ge_3)O_{12}$, $\{Y_2Mg\}[Mg_2](Ge_3)O_{12}$, $\{Y_3\}[Mg_2](FeSi_2)O_{12}$, $\{Y_3\}[Mg_2](GaSi_2)O_{12}$ などのザクロ石が、常圧下で合成され、 Mg^{2+} は c または a-位置を占める^{1,2,5,19)}。c-位置を完全に占める $\{Mg_3\}[Al_2](Si_3)O_{12}$ は Mg^{2+} のイオン半径が小さすぎるため高

圧条件を必要とする。 Mg^{2+} のザクロ石構造中の配位選択性は a-位置が最適であるといわれている^{14,15)}。

本実験の $\{Y_{3-x}Mg_x\}[Mg_yAl_{2-y}](Al_{3-(x+y)}Si_{x+y})O_{12}$ 系ザクロ石の場合、構成イオンの組合わせによって、常圧下で Mg^{2+} が c-位置または a-位置のみか、または c と a-位置を同時に配位させることができた。 Mg^{2+} の配位選択性は a-位置が最適といわれているが、a-位置を完全に占めたザクロ石を生成することはできなかった。 Mg^{2+} の c-位置の配位選択性は、それ程好都合とは考えられないにかかわらず、a-位置の置換量にやや劣る程度であった。このような Mg^{2+} の配位選択性と置換量の関係は、置換による配位多面体の骨組構造の歪が a-位置置換の場合の方が c-位置置換の場合より大きく、さらに両位置を同時に置換することによって各配位多面体の歪をいくぶん減少させることができるためであろう。

- 13) 中 重治, 諏訪佳子, 伊藤祐敏, 工化, 72, 1480 (1969).
- 14) S. Geller, H. J. Williams, G. P. Espinosa, R. C. Sherwood, *Bull. System. Tech. J.*, 43, 569 (1964).
- 15) S. Geller, *J. App. Phys.* 37, 1408 (1966).

天然ゼオライトのカセイソーダおよび塩化ナトリウム混合溶液処理 によるホージャサイト型ゼオライトの合成^{*1}

(昭和 45 年 2 月 6 日 受理)

宮田 康夫・岡 崎 進^{*2}

天然に多量に存在するモルデナイト系ゼオライトおよびクリノプチロライト系ゼオライトの、水酸化ナトリウム-塩化ナトリウム処理による、ホージャサイト型ゼオライトの生成過程を、X線回折法により研究した。

これら天然ゼオライトは、水酸化ナトリウム-塩化ナトリウム混合水溶液による、常圧下での加熱処理により、無定形状態を経てホージャサイト型ゼオライト、および P 型ゼオライトに変化する。ホージャサイト型ゼオライトの生成は、水酸化ナトリウム水溶液の濃度、水酸化ナトリウムの量、処理温度、処理時間にも依存するが、最も大きな要因は塩化ナトリウムの量であって、塩化ナトリウムの量が多いほど、ホージャサイト型ゼオライトは生成しやすい。塩化ナトリウムの量が少ない場合には、主として P 型ゼオライトが生成する。

1 緒 言

近年、凝灰岩のガラス質部分の変質によって生じた、ゼオライトの産出が明らかとなり、種類は限られているが、その産出量は天然資源として利用するに十分な量であるといわれている。

ゼオライトを含むある種の粘土鉱物は、それ自身で比較的大きな吸着力、イオン交換能を有しているが、一般に適当な化学処理を施さない場合には、これらの特性は顕著ではない。また粘土鉱物に適当な化学処理を施すことによって、ゼオライトまたはゼオライト類似物質が生成し、種々の物性が変化することはかなり古くから知られている^{1,2)}。特にこれらを原料として、米国ユニオンカーバイド社製 X 型ゼオライト (モレキュラーシーブス 13 X, 以後 MS 13 X と略す) を始めとする、合成ゼオライト類似物質

の生成についてもかなり明らかにされている³⁾。これらについて主な研究例を表 1 に示す。

表 1 合成ゼオライト類似物質生成の研究例

原 料	処理試薬	生 成 物	出発原料の特徴	文献
火山ガラス	NaOH-NaCl	ホージャサイト類似物質	非結晶性	4)
ハロイサイト	NaOH	ヒドロキシソーダライト	低い結晶度	5)
カオリン鉱物	"	A 型ゼオライト	著しく低い結晶度の物質が有効	6)
ハロイサイト + 水ガラス	"	ホージャサイト	著しく低い結晶度	7)
カオリナイト	NaOH-NaCl	A 型ゼオライト	700~1100°C で前加熱処理	8)

以上いずれの場合においても、出発原料としては結晶度の低い物質を用いているのが特徴である。

本研究においては、これとは逆に、結晶度の非常に高い天然モ

*1 この報文を「天然ゼオライトの改質利用に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Yasuo MIYATA, Susumu OKAZAKI 茨城大学工学部工業化学科: 茨城県日立市中成沢。

1) 永井彰一郎, 鈴木 篁, 工化, 38, 861 (1935).

2) W. Eitel, "The Physical Chemistry of the Silicate", University of Chicago Press, Chicago (1954) p. 1025.

3) ゼオライトとその利用編集委員会, "ゼオライトとその利用", 技報堂 (1967) p. 122.

4) 須藤俊男, 松岡正近, 鉱物誌, 3, 514 (1958).

5) 岡崎 稔, 工化, 66, 22 (1963).

6) 高橋 浩, 西村陽一, 日化, 88, 528 (1967).

7) 高橋 浩, 西村陽一, 日化, 89, 373 (1968).

8) Pol. Patent, 54707; *Chem. Abstr.*, 69, 60403 t (1968).

ルデナイト系およびクリノプロチロライト系ゼオライトを原料として、水酸化ナトリウム-塩化ナトリウム混合水溶液による、常圧での加熱処理により、前加熱処理による原料の結晶度に関係なく、直接ホージャサイト型ゼオライトを得ることができたので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

実験に用いたモルデナイト系ゼオライト（以後単にモルデナイトと略す）は秋田県板戸産、クリノプロチロライト系ゼオライト（以後単にクリノプロチロライトと略す）は秋田県ニツ井産^{*3}である。また参考のため、日化精工（株）より購入した合成モルデナイト Catalyst Norton Zeoron^{*4}をも用いた。これらの試料はいずれも熱的には非常に安定な結晶構造を有し、とくにモルデナイトは900℃で、1時間程度加熱しても、もとの結晶構造を保っている。クリノプロチロライトは約600℃までは安定であるが、それより高温では結晶は崩れ、 α -クリストバライトと α -石英相だけになってしまう。次に本研究で用いた天然試料中の若干の成分の、常法による化学分析結果を表2に示した。

表 2 試料の化学組成 (wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O
モルデナイト	66.9	12.2	12.6
クリノプロチロライト	65.5	11.4	13.7

表2からわかるように、試料の SiO₂/Al₂O₃ モル比は、モルデナイトで 9.6、クリノプロチロライトで 9.9 であり、これに対しホージャサイト型ゼオライトの SiO₂/Al₂O₃ モル比は 2.4~6 であって、試料のみで二酸化ケイ素量は十分である。なお試料はすべて 200 メッシュ以下のものを用いた。

2.2 処理方法

試料 25 g を溶解度以内の塩化ナトリウムを含む 2~6 N 水酸化ナトリウム水溶液とともに、還流冷却器を付けた 300 ml 三角フラスコに入れ、水浴上 75℃、95℃、沸点（約 106℃）で 1~12 時間加熱処理を行なった。試料はそのまま、あるいは前処理として 1000℃ までの加熱処理を行ない、出発原料の結晶度による影響を調べた。処理済試料は、デカンテーションにより上澄液の pH が 10~11 になるまで水洗し、処理温度以下で乾燥し測定試料とした。

2.3 構造および若干の物性の変化

生成物の構造および生成物中のホージャサイト型ゼオライトの定量は、X線ディフракトメーター（理学電機製，“Geigerflex”）によって調べた。ゼオライトの定量は α -アルミナを内部標準物質として用い、 $2\theta=29.0\sim22.5^\circ$ の範囲で、下記条件により X 線回折図形を得て、ホージャサイトの (533) 回折線の積分強度をピーク面積として求め、あらかじめ MS 13 X を基準として作製した X 型ゼオライトの検量線から求めた^{*5}。

また同時に得られた回折図より、P 型ゼオライト^{*6}の (211) 回

定量測定における回折条件

Target, Filter : Cu, Ni ; Voltage, Current : 30 kV, 15 mA ; Counter : G. C. ; Full Scale Count : 500 c/s, Time Constant : 2 ; Scanning Speed : 1/2°, 2 θ /min ; Chart Speed : 2 cm/min ; Slit : 1°-1°-0.4 mm

折線、ヒドロキシソーダライトの (211) 回折線、原料中の過剰石英のピークと重なることの認められるホージャサイトの (642) 回折線を、内部標準物質 α -アルミナの (102) 回折線とのピーク面積比として求めた。

定量測定に際しては、測定試料はすべて乾燥後恒温恒湿室^{*7}に 1 週間以上放置し吸湿状態を一定にした後用いた。試料の秤量および内部標準物質との混合も、すべて、この恒温恒湿室で行なった。

3 実 験 結 果

3.1 モルデナイトを原料とした場合

3.1.1 アルカリ量、アルカリ濃度の影響 試料をそのまま前処理なしに用いて、アルカリ量 (Na₂O/Al₂O₃ モル比)、およびアルカリ濃度を変えて加熱処理を行ない、生成物の変化を調べた。なお、この場合の処理溶液は、常に溶液 100 ml 中に 10 g の塩化ナトリウムを含むものを用い、アルカリ量としては、原料中の Na₂O は無視し、加えた水酸化ナトリウム量より換算してある。95℃、4 時間処理を行なった場合の生成物の X 線回折法による結果を表3に示した。また図1にはホージャサイトの生成条件を模式的に示した。

図1の斜線部は、X線回折法による定量において、生成物中X

表 3 95℃、4 時間処理した場合の主生成物

Na ₂ O/Al ₂ O ₃ モル比	3.1	5.7	6.2	9.3	12.4	
アルカリ濃度 (N)	2	M	—	M+P	—	M+P
	3	—	P	—	P+F	—
	4	M+P	—	F	—	HS
	5	—	F	—	HS	—

注 F : ホージャサイト, P : P型ゼオライト, HS : ヒドロキシソーダライト, M : 原料モルデナイト

図 1 ホージャサイト生成のアルカリ量とアルカリ濃度との関係

*3 サンゼオライト工業（株）商品名ゼオライト-SSS である。

*4 ベレット品を粉碎して用いた。

*5 市販 MS 13 X（西尾化学取り扱い）は X 線回折による分析の結果、厳密に 100% ホージャサイトを含有していない。従って、ここでは MS 13 X を X 型ゼオライトとして 100% という意味で“X 型ゼオライト含有量”，という表現を用いた。

*6 ここで出てくる P 型ゼオライトは Barrer⁹⁾ らによって、Cubic form, Tetragonal form, Orthorhombic form の 3 形態が示されているうちの Cubic form のものに相当する。以下単に P 型ゼオライトと呼ぶのはこのものである。

9) R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, *J. Chem. Soc.*, 1959, 195.

*7 温度 20℃、相対湿度 25% にコントロールされている。

型ゼオライトが 15% 以上の含有量を示す領域である。処理時間が 8 時間の場合には、約 30% 以上の含有量を示す領域となる。さらに原料に前加熱処理を行えば、含有量がこれより若干増加することが認められている。またヒドロキシソーダライト^{*8}の生成は、ホージャサイトの生成と密接な関係にあり、アルカリ量、アルカリ濃度、さらに塩化ナトリウムの量、処理温度、処理時間に依存する。従って後出の結果からもわかるように、処理時間が長くなると、斜線部ホージャサイトの主生成領域は、点線の方へ移動することが認められる。

3・1・2 処理温度、処理時間の影響 さらに詳しくホージャサイトの生成物を調べるために、100 ml 中 10 g の塩化ナトリウムを含む 4 N 水酸化ナトリウム溶液、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 6.2 のホージャサイト生成量の多い条件で、処理温度、処理時間を変化させて処理を行なった。その結果を 95°C 処理、106°C 処理につ

図 2-1 処理温度 95°C

図 2-2 処理温度 106°C

図 2 処理温度、処理時間と生成物中ホージャサイト含有量の関係

○: ホージャサイト, △: P型ゼオライト, ×: ヒドロキシソーダライト
□: $d=3.36$ の回折線 (以後の図においても同様)

^{*8} 本研究では塩化ナトリウムが大きな生成要因となっているため、ソーダライトとも考えられる。これについては現在検討中である。

いて、各生成物代表ピークと内部標準物質のピークとのピーク面積比として示した。

75°C 処理の場合は 8 時間処理を行なってもまだ原料の結晶構造が崩壊しないで残存していることを示す回折線が認められる。12 時間処理でも若干それは認められるが、同時にホージャサイトの回折線も認められる。しかし原料の残存回折線が α -アルミナの回折線と重なるため、定量は困難である。95°C 処理の場合は X 型ゼオライトの含有量は約 6 時間で最高となり、それ以上処理を行なうとかえって減少することが認められる。同時に P 型ゼオライト、ヒドロキシソーダライトの増加が認められる。106°C 処理になると無定形になる時間は約 40 分^{*9}に短縮されホージャサイトの生成もそれだけ早くなるが、含有量の増加はそれほど認められない。

3・1・3 塩化ナトリウムの量の影響 本研究のホージャサイト生成における最大の要因である塩化ナトリウムの量を、4 N 水酸化ナトリウム溶液、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 6.2, 95°C, 8 時間処理の同一条件で種々変化させその影響を調べた。その結果を図 3 に示した。

図 3 塩化ナトリウム量による生成物の組成変化
—○: 前加熱処理なし —●: 500°C, 4 時間前加熱処理

原料をそのまま処理した場合、前処理として 500°C で 4 時間加熱処理した場合、両方とも塩化ナトリウムをまったく加えない場合は P 型ゼオライトのみが生成し、ホージャサイトはまったく認められないが、塩化ナトリウムの量を増加させるに従ってホージャサイトの生成が増加し、同時に P 型ゼオライトの生成がおこされる。さらに溶解度近くまで塩化ナトリウムを加えるとその傾向は顕著になるが、同時にヒドロキシソーダライトの生成が認められ、特に前処理を行なわない原料の場合はそれが著しい。

3・1・4 前加熱処理の影響 図 3 から明らかなように前加熱処理の効果が若干認められたので 3・1・2 の場合と同じ条件で種々前加熱処理を行なった原料について処理を行なった。なお原料モルデナイトは 1000°C 加熱処理により、完全に焼結してしまうが、この場合はメノウ乳鉢で粉碎して使用した。図 4 に前処理温

^{*9} 無定形になれば沸石の働きを示さなくなり、従って突沸が始まる。

図 4 前加熱処理の影響 (95°C, 8 時間処理)

度による影響を示した。

前処理温度が高くなるほどホージャサイトの含有量は増加し、P型ゼオライトおよびヒドロキシソーダライトの生成が減少することが認められる。

3.2 クリノプチロライトを原料とした場合

3.2.1 アルカリ量, アルカリ濃度の影響 モルデナイトを原料とした場合と同様の方法によりホージャサイトの生成条件を, 95°C で 4 時間処理を行なって調べた。クリノプチロライトの場合は前加熱処理として 500°C 処理が有効であることが後出の結果からも認められたので, すべて 500°C, 4 時間前加熱処理を行なったものを原料とした。その結果を表 4, 図 5 に示した。

表 4 95°C, 4 時間処理をした場合の主生成物

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比	5.1	6.8	8.5	10.2	12.0
アルカリ濃度 (N)	2	3	4	5	6
	C	C	C	C	C
	—	—	Am	Am	—
	—	—	F+P	F+P	—
	—	—	F+HS	F+HS	—
	—	—	—	—	HS
	—	—	—	—	—

注 F: ホージャサイト, P: P型ゼオライト, HS: ヒドロキシソーダライト, C: 原料クリノプチロライト, Am: 無定形。

図 5 ホージャサイト生成のアルカリ量とアルカリ濃度との関係

生成物の種類, 生成条件は $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が若干変わるだけでモルデナイトの場合とほとんど同じである。図 5 中斜線部は 4 時間処理で 30% 以上のホージャサイトを含む領域を示している。さらに 8 時間処理になると約 45% に増加する。

3.2.2 処理温度および処理時間の影響 これもモルデナイト

の場合とよく類似して 75°C 処理では 12 時間処理でも原料の回折線が若干残り, わずかにホージャサイトの生成は認められるが, α -アルミナによる定量は困難である。95°C 処理については, アルカリ濃度- $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比をそれぞれ 4-6.8, 4-8.5, 5-6.8 という組合せの条件で処理を行ない, それらと処理時間の影響を調べた。その結果を図 6 に示した。また図 6-2 には 106°C 処理の結果も示しておいた。

図 6-1

図 6-2

図 6-3

図 6 アルカリ量, アルカリ濃度と処理時間の影響

—○—: 95°C ---●---: 106°C

新しい結晶相であるホージャサイトの出現するに要する時間は, アルカリ量の多いほど, すなわち $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の高いほど, そして処理温度の高いほど短い。ホージャサイトの最大生成量にはあまり変化は認められないが, 処理時間が長くなると, 副生する P 型ゼオライト, およびヒドロキシソーダライトの生成は, それぞれの処理条件でかなり異なることが認められる。すなわち, 同じアルカリ濃度であっても, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の低い場合には, P 型ゼオライトの生成が増加するのに対し, モル比の

図 7-1

図 7-2

図 7-3

図 7 アルカリ量、アルカリ濃度と塩化ナトリウムの影響

高い場合には、P型ゼオライトの生成量には、ほとんど変化なく、モル比の低い場合には認められなかったヒドロキシソーダライトの生成が認められる。また同じモル比であってもアルカリ濃度が高くなるとモル比を高めた場合とよく類似した結果が得られている。

3・2・3 塩化ナトリウムの量の影響 クリノプチロライトを原料とした場合もホージャサイト生成の最大要因はやはり塩化ナトリウムの量である。そこで塩化ナトリウム量による生成物相互間の変化をアルカリ濃度、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比をそれぞれ 4-6.8, 4-8.5, 5-6.8 と変化させ 95°C, 8 時間処理を行って調べた。その結果を図 7 に示した。

いずれの場合もモルデナイトの場合と同様、塩化ナトリウムをまったく含まない水酸化ナトリウム溶液処理の場合は P 型ゼオライトのみが生成する。塩化ナトリウムを加え、次第に増加させるとホージャサイトの生成が認められ、P 型ゼオライトの生成がおさえられる。4N, 5N において同じモル比 6.8 ではヒドロキシソーダライトは認められないが、モル比の高い 8.5 の条件では塩化ナトリウム量の増加に伴ないその生成が若干認められる。

3・2・4 前加熱処理の影響 アルカリ濃度 4N, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 6.8 の条件で 95°C, 8 時間処理を行ない原料の前加熱処理の効果を調べた。その結果を図 8 に示した。

図 8 前加熱処理の影響

3 点のみの粗い結果ではあるが、原料クリノプチロライト結晶構造の熱的安定限界温度より若干手前の 500°C 付近での加熱処理を施した場合が最も X 型ゼオライトの含有量が多いことが認められる。

4 考察およびこれに関連する実験

4・1 ホージャサイトの生成条件

以上のように天然モルデナイト系およびクリノプチロライト系ゼオライトを原料として、水酸化ナトリウム-塩化ナトリウム混合水溶液により加熱処理を行ない、常圧でホージャサイト型ゼオナイトが生成することが確認された。ここでホージャサイトの生成要因としては、アルカリ濃度、アルカリ量、処理温度、処理時間などもあるが、最も大きな要因は塩化ナトリウムの量である。塩化ナトリウムを加えない溶液処理の場合は P 型ゼオライトのみが生成してしまう。P 型ゼオライトは Harmotome-Phillipsite グループに属するゼオライトの一種であり、その化学組成も、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.3-5.3 \text{ SiO}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ とホージャサイトと似ている。またどちらも Cubic form を持つものであるが単位格子は $10.0 \text{ \AA}^{10)}$ とホージャサイトの $24.9 \text{ \AA}^{11)}$ と比べかなり小さく、その細孔も $3.2 \text{ \AA}$ といわれておりホージャサイトの約 $10 \text{ \AA}$ と比べはるかに小さいものである。

しかし塩化ナトリウムは多すぎても好ましくない。ホージャサイトは一種の準安定相として出現するものであり、同時に生成するヒドロキシソーダライトは化学組成が $3 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ NaOH}$ で表わされる長石類似物質であり、ゼオライト的な特異な性質を示さない物質である^{*10}。

アルカリ濃度は両原料とも 4N 程度が適当である。しかしアルカリ適量は原料の組成によって若干変わる。これは一般にゼオナイトを合成する場合にも出発物質の組成、とくに $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が大きな要因となっていることから容易に推察されることである。このアルカリ濃度とアルカリ量と生成物との関係についてはすでに図 1, 5 に示してあるがさらに詳しく生成物の組成変化を調べた。すなわちクリノプチロライトを原料としてアルカリ濃度とアルカリ量のうち、一方を一定としてもう一方を変え、それぞれ 4 時間、8 時間処理を行なった。その結果を図 9 に示す。

この結果より処理時間の影響がかなりはっきりし、とくにホー

10) A. S. T. M. "Index to the X-ray Powder Data File (1967)", 12-214.

11) *ibid*, 12-246.

*10 ソーダライトの化学組成は $3 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ NaCl}$ で表わされる。

図 9 生成物の組成変化
 ---●--- : 4 hr —○— : 8 hr
 NaCl 10g/100 ml 処理溶液, 95°C 処理

ジャサイトの生成量において処理時間により増加する範囲と、かえって減少する範囲のあることが認められる。減少するのはとくに $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の高い場合であり、同時にヒドロキシソーダライトの急激な増加が認められる。従ってこの減少は生成したホージャサイトの一部が過剰アルカリと反応し、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比のより高いヒドロキシソーダライトに変化することによるものと考えられる。

処理温度は本研究で行なった範囲内では 95°C、処理時間は 6～8 時間が適当である。

また、これまでいわゆる天然粘土鉱物を原料とした各種ゼオライトおよびゼオライト類似物質の合成においては、原料選択の条件として結晶度の低いことが必要とされてきた。そのために、結晶度の低いものが原料とされ、あるいは機械的な粉碎、加熱などの前処理により結晶を崩して用いる必要があるとされてきたが、本研究で用いた天然ゼオライトの場合にはこれは当てはまらないことが判明した。すなわち前加熱処理により若干の効果は認められるが、ホージャサイトの生成に対しては主要な要因とはならない。

なお、モルデナイトの場合 900°C 付近、クリノプチロライトの場合 500°C 付近の前加熱処理が有効であるのは、おのおの原料ゼオライトの結晶の熱的安定限界と関連して興味ある事実である。著者らはこれに対して、結晶の熱的安定性と各温度で前処理した原料のアルカリとの反応性の変化と考える。さらに 1000°C 処理により完全に焼結したモルデナイトでも、改めて粉碎して同様処理を行なえば、やはりホージャサイトが生成することはまた別の意味で興味のあるところで、原料の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比がホージャサイトのそれより大きいならば、本処理により、一応ホージャサイト合成の原料となり得る可能性があることを示唆している^{*11}。

いずれにしても熱的には非常に安定な結晶構造を有すこれら天然ゼオライトも、化学的には極めて不安定で反応性に富んでいることが推察される。

なお、モルデナイトを原料とした場合の生成物組成を示す図において $d \approx 3.36$ 付近に出現するピークがホージャサイトの定量用 (533) のピークよりかなり大きいのは、MS 13 X では見られなかったものであり他の成分の重なりが考えられる。そこで、他の位置に出てくるピークを詳細に分析したところ $2\theta = 20.8$ ($d = 4.26$)^{*12} にホージャサイトおよび P 型ゼオライトのいずれにも属さないピークのあるところから、重なり成分が α -石英であることが明らかとなった。さらに合成モルデナイトを用いた場合でも同様の結果が得られ、モルデナイトの場合には常に見られる現象のようである。しかしここで用いた合成モルデナイトは触媒用のペレット品であるため、成型用バインダーが入っており、バインダーの化学組成、混合割合などについても考慮することが必要であろう^{*13}。

4.2 塩化ナトリウムの添加効果

本研究においてホージャサイト生成の最大要因となっている塩化ナトリウムの効果については、ホージャサイトの生成機構と関連して重要なところである。これまでの実験結果から、反応による構造変化は X 線回折による結果から次のように考えられる。

図 10 天然ゼオライトの NaOH-NaCl 処理による構造変化

これは高橋⁷⁾によるカオリン鉱物を原料としてホージャサイト型ゼオライトを合成する場合の構造変化と同じであるが、反応経路 ① と ② のどちらを通るかを決定する因子に関してはまったく異なる。すなわち、カオリン鉱物の場合には原料の結晶度に依存するのに対し、本研究の天然ゼオライトの場合には塩化ナトリウムの添加量に依存することが認められ、出発原料の結晶度にはほとんど依存しない。

一方、ホージャサイトの生成機構については無定形状態からの結晶化反応を考えなければならず、現在のところまだ説明がつかない。この結晶化反応に関連して桐山¹²⁾はアルカリイオンの水和集団が心核となって、ある大きさの空洞をうめたような 3 次元骨組構造のアルミノケイ酸の結晶格子が形成され、それがゼオライトの結晶格子の一部となる。従って陽イオンの水和状態が格子形成の有力な決め手となると述べている。一方、サモイロフ¹³⁾はイオンの水和状態をそのイオンの近接水分子の溶媒水分子との交換の程度により、交換の起り難い Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} イオ

*11 硫酸アルミニウム、水ガラス、水酸化ナトリウムより合成した無定形ゲル $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \sim 7 \text{SiO}_2 \cdot 3 \sim 4 \text{H}_2\text{O}$ について 2 N NaOH (100 ml 中 10 g NaCl を含む) 溶液処理によりホージャサイトとヒドロキシソーダライトが生成することが認められている (未発表)。

*12 α -石英の第 2 強度ピークに等しい。

*13 バインダーとしてはアタパルジャイト様物質が使われていると言われている。混合割合については不明である。

12) 桐山良一, 化学と工業, 21, 63 (1968)。

13) O. Ya. サモイロフ, “イオンの水和” (上平 恒訳), 地人書館 (1967)。

ンのような場合を正の水和、交換の容易に起る K^+ , Cl^- , Br^- , I^- イオンのような場合を負の水和と分けている。そこで著者らは上記のことと関連して塩化ナトリウム以外の種々のアルカリ金属塩を用いて同様実験を行なってみたが、次に示すとおりほとんどの場合 P 型ゼオライトだけが生成し、ホージャサイトは生成しないことが認められた。その結果を表 5 に示した。

表 5 添加塩の種類による生成物
原料：モルデナイト，4N-6.2，95℃，8 時間処理

塩	生成物	添加量 g/25g 試料
NaF	P 型ゼオライト	飽和
NaNO ₃	"	10
Na ₂ CO ₃	"	"
Na ₂ SiO ₃	"	"
Na ₂ SO ₄	"	"
KCl	"	"
KF	"	"
KBr	"	"
NH ₄ Cl	"	"
LiCl	無定形	5

表 5 において塩化リチウムの場合には P 型ゼオライト，ホージャサイト両方とも生成せずほとんど無定形であった。 Na^+ イオンと同種すなわち正の水和を示すイオンとして Na^+ イオン以外で最も有力と思われる Li^+ イオンでこのような結果の得られたことは，ある程度イオンの水和状態の格子形成に対する役割を暗示しているものと思われる。しかし結晶核の生成を考える場合，イオンの水和状態以外に，イオン半径，共存陰イオンの影響¹⁴⁾，陽イオンと陰イオンあるいはそれらの水和状態での相互作用，さらにそれら水和イオンの温度に対する安定性の問題，種々アルカリ金属を含む同形のケイ酸塩の存在の可能性，また Kerr¹⁵⁾ あるいは Breck¹⁶⁾ の指摘している結晶化反応が溶解過程を通るか，固相過程を通るかという問題などがからんでかなり複雑になり，詳細は不明である。

これとは別に，ホージャサイトの構造からホージャサイトはソーダライトの縮合体とも考えられる。しかるにこの事実が確認されれば，ソーダライトの組成^{*10)}からも明らかなように塩化ナトリウムは不可欠の要素となる。しかし X 線回折による結果からは，ホージャサイトの生成以前にソーダライトの生成する事実はこれまでに認められておらず，決め手とはならない。A 型ゼオライトの生成に関して Kerr¹⁵⁾ のいう "Soluble species" としてソー

ダライト類似組成物質の存在を仮定すればかなり説明がつくように思われるが^{*14)}，この非晶質中間物質の存在の確認は困難で，今後さらに検討する必要がある。

5 結 語

天然モルデナイト系およびクリノプチロライト系ゼオライトを原料として，水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムの混合水溶液による常圧での加熱処理により，MS 13 X に相当するホージャサイト型ゼオライトを合成できることが確認された。

最大の生成要因は塩化ナトリウムの量であり，塩化ナトリウムの量が少ない場合は主として P 型ゼオライトが生成し，塩化ナトリウムを加えない場合はホージャサイトは生成せず，P 型ゼオライトだけが生成してしまう。この塩化ナトリウムに代えて，他のアルカリ金属塩を用いた場合は塩化リチウム以外すべて P 型ゼオライトだけが生成してしまう。塩化リチウムの場合は新しい結晶相の出現は認められず，無定形である。これについては，ホージャサイトの生成機構と関連して重要なところで，今後さらに検討する必要がある。なお本研究における処理生成物の最大 X 型含有量は，これまでのところ約 60% であり，処理方法についてもさらに検討する必要がある。

いずれにしても，これにより天然ゼオライトの有効利用，とくに吸着剤としての応用範囲の拡大が相当期待できるものと考えられる^{*15)}。

(1969 年 10 月，化学関係五学協会東北地方大会にて一部発表)

本研究を行なうにあたり試料を御提供下さいましたジークライト化学工業，サンゼオライト工業に感謝の意を表します。またホージャサイトの生成機構について御助言下さいました桐山良一教授に感謝致します。

*14 結晶化直前の無定形物質の熱天秤による加熱減量は，23 wt% (乾燥基準，以下同じ) と原料の約 15 wt% に対し，かなり大きく，MS 13 X の 26 wt% に近い値を示している。これに対し，約 50% X 型ゼオライトを含む処理生成物は約 25 wt% であり，結晶化前の無定形物質はすでにかなりの水分子を取り込んでいることが考えられる。

*15 処理生成物のガス吸着量の測定等については第 2 報として報告予定 (投稿中)。

14) 中垣正幸，藤江忠雄，薬学誌，84，861 (1964)。

15) G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 70, 1047 (1966)。

16) E. M. Flanigen, D. W. Breck, Presented at the 137th Meeting of the A. C. S., Division of Inorg. Chem., Cleveland, Ohio, April (1960)。