

《 解 説 》

温和な条件下におけるナトリウム-カルシウムゼオライト
およびウルトラマリンの水熱合成

甲木和子

東邦大学理学部化学科

ゼオライトの結晶化や生成するゼオライトの種類には、種々の合成条件が影響をおよぼす。それゆえ、同じ結晶形を持つゼオライトでも、その反応条件を適切に選ぶことにより、一般的に行われている合成条件より温和な条件下での結晶化も可能であると考えられる。また、反応温度 100 °C 以下の温和な条件下では、反応が比較のおだやかに起るため、反応過程を解明できる可能性があることや、オートクレーブなどの反応容器を必要としないため、実験が簡便にまた安価に行える等の利点がある。そこで、これまでの合成条件よりかなりおだやかな、反応温度 80 °C でのナトリウム-カルシウムゼオライトの合成について筆者等の検討を中心に解説する。また、ラピス・ラズリの人工鉱物であるウルトラマリンは、ゼオライトの一種であるソーダライト構造を持ち、その一般的な合成法は、800~950 °C での乾式法である。しかしながら、ソーダライトは温和な条件下での水熱合成が可能である。そこで、100 °C 前後でのウルトラマリンの水熱合成についても合わせて解説する。

1. はじめに

ゼオライトの合成は 100~200 °C で行われるのが一般的である。しかしながら、この反応条件下ではオートクレーブなどの特別な反応容器を必要とするため、手軽に多量の反応系での検討は困難である。それに比べると 80 °C 以下の温度での合成はポリプロピレン瓶などを用いて簡便で安価に行える利点がある。それと同時に反応が比較のおだやかに起るため、その反応過程が解明できる可能性があると思われる。一方、100 °C 以下の温和な条件下での合成は、当然合成できるゼオライト鉱物の種類は限られてくる。しかしながら、ゼオライトの結晶化および生成する種類におよぼす影響は、さまざまな物があることもまた良く知られている。それゆえ、同じ結晶形を持つゼオライトでも、反応条件を適切に選択することにより、一般的に行われている反応条件よりおだやかな条件下での合成も可能であると考えられる。

ここでは、80 °C でのナトリウム-カルシウムゼオ

ライトおよび 100 °C 前後でのウルトラマリンの水熱合成について述べる。

2. ナトリウム-カルシウムゼオライトの合成

ナトリウムやカリウムを含むアルミノシリケートゲルは比較的結晶化しやすいものが多いが、それに比べるとカルシウムやリチウムを含む反応系は結晶化しにくくなる。例えば前者の系では、100 °C またはそれ以下でも結晶化するが、後者の系では結晶化には少なくとも 150 °C 以上の反応温度が必要であると Barrer 博士と彼の共同研究者達¹⁻³⁾によって報告されている。しかしながら、ゼオライトの結晶化には、ケイ素源やアルミニウム源等の出発原料が大きな影響を与えることは広く知られている。それと同時に、塩や水やその両方の存在が結晶化を促進することもまた明らかにされている⁴⁾。そこで、出発原料に塩を中心に選び、適切な反応系を調製することにより、温和な条件下 (80 °C) においてもナトリウム-カルシウムゼオライトの合成が可能ではないかと考えられる。

そこで、出発原料として、ケイ素源にオルトケイ酸ナトリウム水溶液 (1 mol dm⁻³)、アルミニウム

源に水酸化アルミニウム微粉末を用い、カルシウム源に1 mol dm⁻³の水溶液とした① 硝酸カルシウム、② 塩化カルシウム、③ ヨウ化カルシウム、④ ギ酸カルシウム、⑤ 酢酸カルシウム、⑥ プロピオン酸カルシウムの6種の反応系を用いた。合成方法は攪拌下ケイ素源にアルミニウム源、カルシウム源を徐々に順次加え、2nNa₂O · 2CaO · Al₂O₃ · nSiO₂ · xH₂O (1 ≤ n ≤ 20, x = 83 ~ 610) の組成の懸濁液を調製した。得られた懸濁液を十分かき混ぜた後ポリ瓶に移し、熟成のため室温で一夜静置後、80 °Cに調

整した電気恒温器に入れ、7~35日間静置反応させた。生成物は全てゲル状物中に塊状物を含むため、熱湯を用いてデカンテーションにより分離した。全ての生成物について、XRD分析を行った。いずれの反応系に於いても3種類の生成物が得られた。すなわち、n=1~3ではゲル状物(ゲル1)のみ、n ≥ 4ではゲル状物(ゲル2)と塊状物が得られた。反応系①の3種の生成物のXRDの結果を図1に示す。図1より、ゲル状物はいずれも結晶度が低く、塊状物のみが良い結晶状態を示すことが明らかとなった。反応系②~⑥のいずれのXRDも同様の結果を示すため、塊状物についてのみ詳細な検討を行った。図1より反応系①で得られた塊状物は、水和カンクリナイト(CAN)であり、n=4~20、合成時間7~35日の広い領域でCANのみが生成した⁵⁾。それに比べ、反応系②~⑥では短い反応期間でフォージャサイト形ゼオライト(FAU)が生成し反応時間が長くなるに従って図2に示すように、各反応系により異なるゼオライトへと変化生成していく。その変化生成過程は、反応系①に比べてかなり複雑であったが、6種の反応系を用いて水和カンクリナイト、フォージャサイト、水和ソーダライト、アウイン、ジスモンディンの5種のナトリウム-カルシウムゼオライトが得られた。

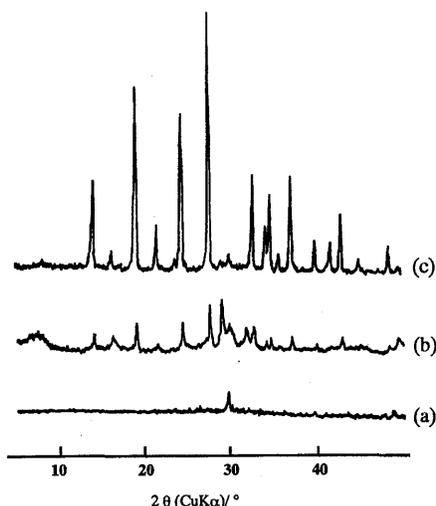


図1 ゲル1(a)、ゲル2(b)および塊状物(c)の粉末X線回折図

反応系②~⑥では全て短い反応時間でFAUが生成し、反応時間が長くなるに従って異なる結晶形へと

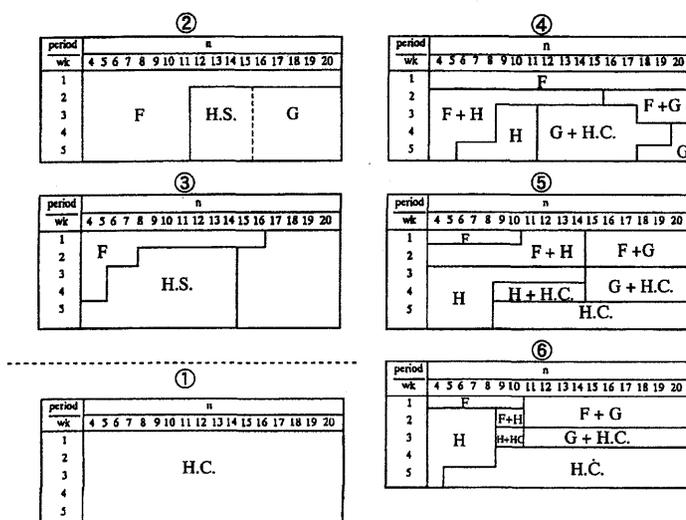


図2 反応系②-⑥で得られた塊状物の生成物領域。

F: フォージャサイト型, H.S.: 水和ソーダライト, G: ジスモンディン, H: アウイン, H.C.: 水和カンクリナイト

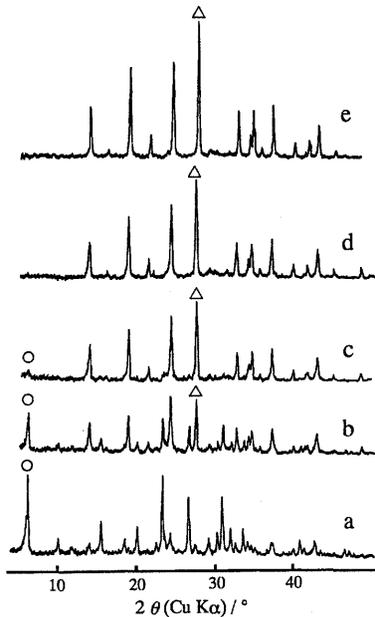


図3 短時間合成で得られた塊状物の粉末X線回折図。
(a) 1日, (b) 2日, (c) 3日, (d) 4日, (e) 5日, (○) FAUの主ピーク, (△) CANの主ピーク

変化するのに比べ、反応系①ではCANのみが生成し、いずれも良い結晶度を示した。この違いの原因を知るために、反応時間を1日から5日と短くして検討した。得られた塊状物のXRDの結果を図3に示す。図3は1日の反応では $d(\text{Å})=15$ 付近 (○の付いたピーク) に特徴のある強い回折ピークを示すFAUが生成し2日になるとFAUの示すピークの減少とCANに特徴的な新しいピーク $d(\text{Å})=3.27$ (△の付いたピーク) が観察され、FAUとCANの混在を示す。4日以上ではFAUに起因するピークが完全に消滅し、純粋なCANのみが得られることが明らかである。これらのことより、反応系①においても反応系②~⑥と同様、短い反応時間でFAUが生成し、反応時間が長くなるに従ってCANへと変化生成していくことが明らかになった。しかしながら、他の反応系に比べて4日という短い反応時間でCANのみが得られ、CANに特異的に有効である特徴を持つ。これらをこれ迄の主なCAN (Na-型) の合成条件と比較すると、Barrer等⁶⁻⁸⁾は異なる3種の出発物質を用いて250~390 °C、3日~17日で、Guth⁹⁾は250 °C、15日で、青木ら¹⁰⁾は300 °C、5日でそれぞれ得ている。これらの中には共生物を含む物も多い。そこで、この特異性が何に

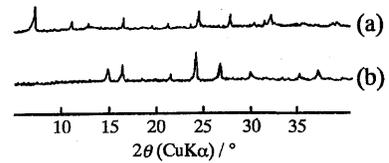


図4 硝酸カルシウムを除いた出発物質から得られた生成物の粉末X線回折図。(a) 24時間, (b) 48時間

起因するかを調べるために、反応系①からカルシウム源のみを除いて結晶化させた結果を図4に示す。図4より、1日の反応ではFAUに特徴的なピークが見られるが結晶度は図3のaに比べ非常に低いのが分かる。また、2日の反応ではCANに類似した回折ピークを示すが、そのピーク強度比にはかなり違いが生じている。これは図3に比べて結晶化度が明らかに不十分であり、そのため起きたものと考えられる。図3と4の比較から明らかのように、硝酸カルシウムの存在はCANの形成を促進する傾向があることを示唆している。これらのことより、CANの生成に対する特異性は硝酸イオンに起因すると思われるため、硝酸カルシウムの代わりに硝酸ナトリウムを用いての合成検討を行った。その結果は図3とほぼ同じであり硝酸カルシウムと硝酸ナトリウムは同じ効果を示した。それゆえ、この反応系①の特異性は主に硝酸イオンの存在に起因していることが示唆された。この結果はGuth⁹⁾による AO_m^n -型のイオン (NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) の存在はカンクリナイトの誘導体を生成するのに有効であるとの報告と一致する。

3. ナトリウム-カルシウムカンクリナイトの結晶成長過程

先に述べたように、反応系①はCANに特異的に有効で、広い生成領域で単一物質が得られる。このCANは反応の初期段階でFAUが生成し、反応時間が経過するに従って変化生成するが、この変化する段階では、得られる塊状物の収量が著しく減少する。この減少は変化していく過程で、先に生成したFAUの結晶が、一旦解けて崩壊した後に、改めて新しいCANの結晶の核が発生し、成長していく可能性を示唆している。実際、中川ら¹¹⁾はここで述べる方法と異なる条件下でのケイ酸塩鉱物の結晶過程の研究を行い、反応系の溶解過程を経て、新たな結晶が生成

されると報告している。そこで、FAUからCANへと変化し、最終的には単一のCANへ変化する様子を詳しく追跡するため、生成物の収量が最も多くしかも結晶度も良い $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5$ の領域を用いて検討した¹²⁾。CANの単一物質が生成する4日(96時間)までを3時間毎にチェックし、その反応系に起る時間的变化をXRDやSEMなどにより確認した。また、結晶化の始まる時間を知るために反応初期では1時間毎に確認した。塊状物は4時間から生成するが、生成物は結晶化していない。しかしながら反応時間が5時間になると結晶化が始まることが分かった。5時間から96時間までのXRDの結果を図5に示す。5時間では結晶度は低いが、FAUの特徴を示す回折ピークが現れ始め、反応時間が長くなると共に成長していく様子が認められる。24時間になると初めてわずかではあるがCANの結晶生成を示す回折ピーク(図中の○印)が混在し始める。その後、時間とともにFAUの回折ピークは徐々に減衰し、一方CANの回折ピークが次第に成長していき、ほとんどの場合96時間で完全にCANのみの回折ピークを示す。

つぎに、図5に対応する塊状生成物をSEMで観察した結果を図6((a)-(h))に示す。FAUの回折ピークが現れ始めた5時間の(a)から明らかなように、この反応時間ではまだ結晶のはっきりした形は見出せない。結晶形が明確に観察されるようになるのは(b)に示すように15時間からで、FAUには糸まり状と正八面体を示す二つの結晶形が存在する。また、(c)に示すように24時間になると、FAUの生長している様子が観察されるとともに、糸まり状の結晶にはごく一部であるが、すでに崩壊が始まっていることが明らかとなり、XRDの結果と一致する。(d)に示すように27時間になると、糸まり状の結晶が解けて崩壊した部分から、CANの特徴である六方柱状の結晶が生成していく状態が観察される。しかし、正八面体のFAUには全く崩壊は見られず成長のみが観察される。45時間で初めて(e)に見られるように、多くの正八面体の結晶にも崩壊の兆しが見られる。この反応時間になると糸まり状の結晶は完全に崩壊しその存在は確認されない。51時間を経過した物は(f)に示すように、溶けてどろどろになった状態の中から、新しいCANの六方柱状の結晶が生成し、生長していく様子がはっきりと認められる。(g)に示すように78時間で得られた物で、正八面体の結晶が溶解し、崩壊していく

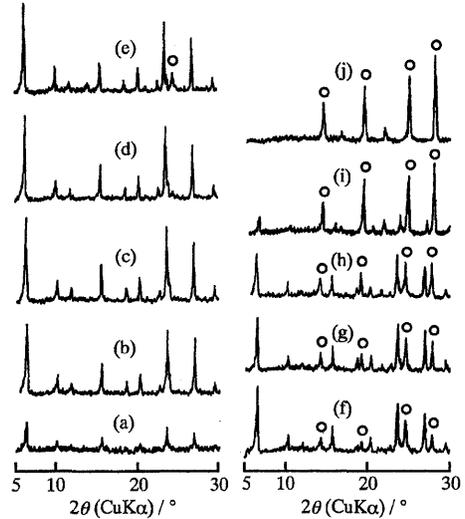


図5 種々の反応時間で生成した塊状生成物の粉末X線回折図:(a) 5, (b) 8, (c) 15, (d) 18, (e) 24, (f) 36, (g) 51, (h) 66, (i) 75, (j) 96時間。(○) 水和カンクリナイトのピーク

様子をつぶさにとらえることができた。(h)に示すように96時間になるとCANの示す六方柱状の結晶のみとなり、その生長の様子が観察される。

以上の結果より、FAUからCANへの変化生成過程は、反応初期段階で生成したFAUの結晶が一旦溶けて崩壊し、溶解した部分に新たにCANの核が発生し時間とともに生長していく。

中川ら¹¹⁾は、150~270℃における長石-NaOH-H₂O系の結晶化過程の研究において、パーサイト(perthite, カリ長石)およびこれと同じ組成のガラスを反応系として用い、両者の反応生成物や反応過程を比較している。その反応過程はガラスでは溶解過程を経るのみであるのに対し、パーサイトでは溶解過程に加え、パーサイト表面における生成層の結晶核生成過程を含む。この相違は、パーサイトが規則的な三次元構造を持つことにより、無秩序な構造のガラスに比べT-O結合がきれにくいいため溶解速度が小さいことや、生成物の結晶核形成に何らかの関係があるためと考察している。我々の用いた反応系①は、中川等のパーサイトを用了系と同様の結果を示した。FAUはパーサイトと同じく規則性のある三次元骨組構造を持つ物であることを考えるとやらずける。

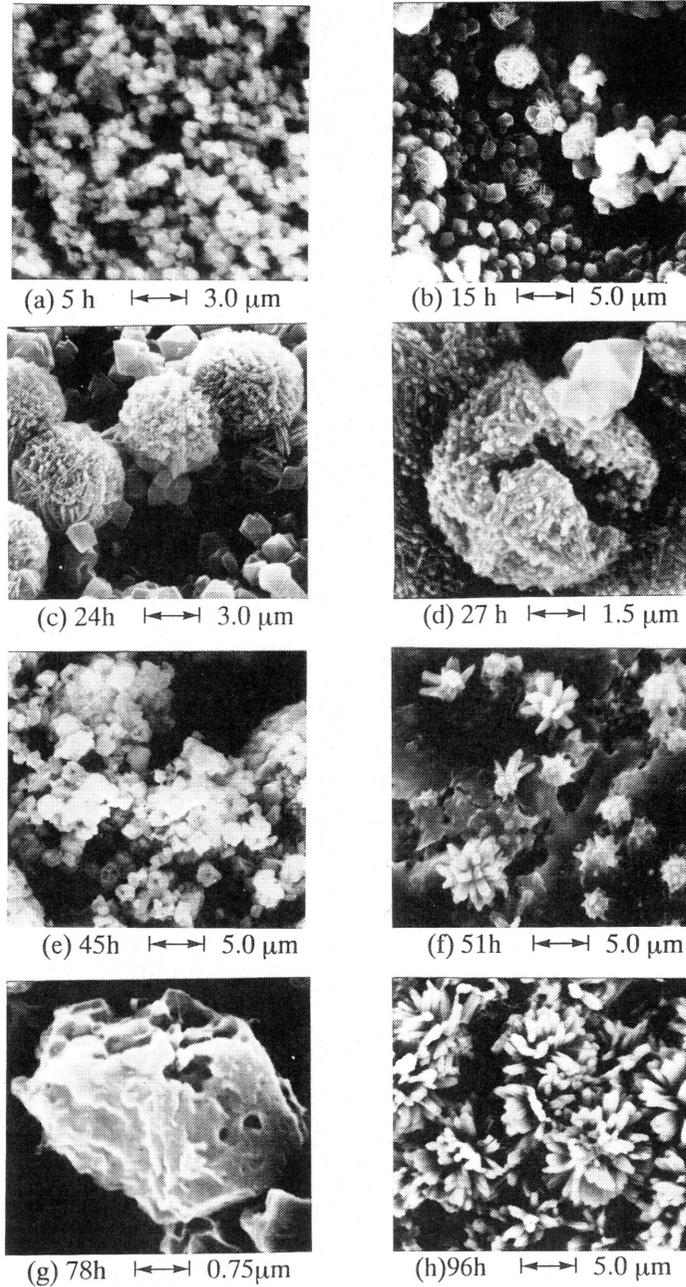


図6 SEMによるNa-Ca水和カンクリナイトの生成における結晶成長過程の観察

以上のように、結晶成長過程を詳細に明らかにできたのは、反応系①が硝酸イオンを含むことにより、CANに特異的に有効であることや、反応性に富んだ物となったことによると考えられる。実際、Kumarら¹³⁾は硝酸イオン、過塩素酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオンなどを少量加えることによ

り、結晶化する割合が5倍になる（即ち、十分な結晶化度の結晶が得られるのに必要な時間が1/5となる）と最近報告している。これらのイオンの存在は、ゼオライトの構造の基礎となるケイ酸イオンのクラスター成長を促進させることによると考えられている。それと同時に、合成条件が温和であることによ

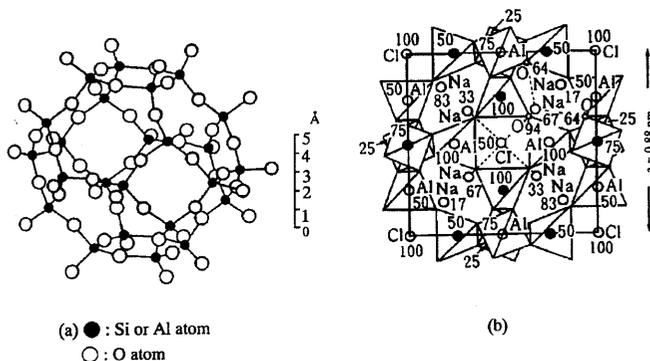


図7 β ケージ (a) とソーダライト (b) の基本的な原子配列

り、反応が比較のおだやかに起り、それらの過程を段階的にとらえることができたことなどによると思われる。

4. ウルトラマリンの水熱合成

天然の青色鉱物であるラピス・ラズリは中国、ペルシャ、チベットで太古の時代に見いだされ、マルコ・ポーロの時代から西洋に広く知られるようになった。このような深みのある青色がコバルトや銅系鉱物を使っては出せないため、貴石として鑑賞されるとともに、顔料としても珍重されてきた。ウルトラマリンは、このラピス・ラズリの人工鉱物であり、ゼオライトの一種であるソーダライト構造を持つ。その発色源は三次元カゴ型構造 (β ケージ) の中に取り込まれた硫黄 (多硫化物) である。 β ケージの骨格を構成している基本原子を用いて表示すると図7の(a)¹⁴⁾のように表すことができ、ソーダライト (SOD) の場合は(b)¹⁵⁾のように表すことができる。即ち、このSODの β ケージに存在する2個のCl⁻がS_x⁻と置換された¹⁶⁾形で多硫化物を取り込まれる。ウルトラマリンは青色顔料として卓抜した物であり、人工鉱物として得られるまではラピス・ラズリを粉碎して用いる以外に、この色を得ることができなかったため高価な顔料であった。それゆえ最初に工業的合成に成功したGuimetは1828年にナポレオンより賞を与えられた程である¹⁷⁻¹⁹⁾。工業的な過程で諸条件が適切に調整できるので、青や赤や紫などの無数の色合いのウルトラマリンが合成可能^{19,20)}である。初期にウルトラマリンの組成や構造を明らかにしたのは、Jaeger²⁰⁾であるが発色団に対する正確な結論は得ていなかった。その後の研究でも青色の発色団

がS₂⁻であるかS₃⁻であるか長い間の議論があったが、1976年にCottonら²¹⁾は精度の高い量子化学計算によって、S₃⁻が青色の発色団であることを示し、Clarkら²²⁾の振動スペクトル (ラマン、赤外など) を用いての研究により実証された。そして、種々の色合いを示すウルトラマリンの中にはS₃⁻とS₂⁻のラジカルアニオンが存在するが、緑のウルトラマリンにはS₂⁻の方がS₃⁻に比べて多く存在し、赤いウルトラマリンにはその他に第三の種として、中性のS₄分子を含んでいることを明らかにしている。その一般的な合成法はソーダライト骨格がカオリンなどの粘土鉱物を原料として、熱分解や焼結により容易に形成されるため、高温 (800~950 °C) での乾式法によるものがほとんどである。また、同じ β ケージとそれより少し大きな α ケージから成り立つA型ゼオライト (LTA) や β ケージとそれより大きな独特のカゴ型 (スーパーケージ) とで成り立つゼオライトX (FAU) を用いて硫化ナトリウム水溶液を含ませたり^{23,24)}、固体のまま混合する¹⁴⁾などの方法で硫黄を取り込ませる合成法なども検討されているが、いずれも高温での乾式法が用いられている。一方、SODは80 °Cの温和な条件下で、カオリンを原料として水熱法を用いて合成²⁵⁾されている。同様に80 °Cでの水熱法により、我々は先に述べたようにナトリウム-カルシウムゼオライトとして合成している。また、ウルトラマリンの水熱合成の例としては、オートクレーブを用いて410~420 °Cでの報告²⁶⁾がある。これらのことを考えあわせ、我々は出発原料などの条件を適切に選び100 °C前後での温和な条件下におけるウルトラマリンの水熱合成の可能性を探究した²⁷⁾。

出発原料として、ケイ素源：メタケイ酸ナトリウ

表1 粉末X線回折データ

水和ソーダライト ^{a)}		ウルトラマリン ^{b)} (市販品)		試料1		試料2		水和カンクリナイト ^{c)}	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
6.28	80	6.28	18	6.15	29	6.19	52	6.30	65
						4.62	42	5.46	14
4.44	30	4.46	9	4.37	7			4.60	66
		4.27	4			4.10	14	4.12	15
		3.85	11					3.82	5
3.63	100	3.66	100	3.58	100	3.60	100	3.63	76
		3.39	16						
		3.28	12			3.21	54	3.21	100
		3.08	11	3.04	8				
2.866	9							2.963	10
				2.788	11				
						2.722	25	2.724	56
		2.698	16						
		2.660	31			2.571	27	2.601	33
2.56	80			2.550	21			2.551	23
								2.500	11
						2.405	20	2.404	28
2.37	30			2.254	8			2.250	14
2.09	80	2.120	11	2.080	26	2.100	35	2.098	37

a) D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves" Jhon Wiley and Sons, Inc. (1974) p.360.

b) 関東化学株式会社製 c) 文献5

ム九水和物, アルミニウム源: ① 水酸化アルミニウム, ② アルミン酸ナトリウム, 硫黄源: ① 硫化ナトリウム九水和物, ② 硫化ナトリウム九水和物+硫黄粉末, ③ 多硫化アンモニウム (5%) 水溶液, ナトリウム源: 水酸化ナトリウム, 塩素源: 塩化ナトリウムを用いた。SODはSi/Al=1, Na/Al \geq 20で, Cl⁻, Br⁻, I⁻などを含む条件下で合成されやすいとされている⁹⁾。そこで, Cl⁻を含む場合(方法I)と含まない場合(方法II)に分けて検討した。いずれの場合もSi/Al=1/3~3, Na/Al=20~36, S/Al=4~7, 方法IにおいてはCl/Al=1/2~10となるよう変化させ80℃または120℃で7日~14日水熱合成した。出発物質の調製は全てかき混ぜながら以下の二つの方法で行った。(1) 溶液にした硫黄源にナトリウム源(固体), ケイ素源(固体または1 mol dm⁻³溶液)およびアルミニウム源の順に加える。(2) ケイ素源(1 mol dm⁻³溶液)にナトリウム源(固体), 硫黄源(固体), アルミニウム源の順に加える。いずれの場合にも, 全液量を一定にするために必要なら水を加える(方法Iでは, 最後に塩化ナトリウム溶液

を加える。)

方法Iおよび方法IIにおいて得られた, 全ての生成物のXRD分析結果を表1に示す。表1から水和ソーダライト(SOD)にほぼ一致するもの(sample 1)とSODと水和カンクリナイト(CAN)が混在したものの(sample 2)の2種が生成していることが分かる。得られた生成物はこの時点ではほとんどが無色である。しかし, これらの生成物を電気炉で900℃前後で数分ないし数時間加熱した結果, いろいろな色調に発色した物が得られた。方法Iでは, 黄, 黄緑, 薄緑, 青緑, 暗緑, 薄青, 青, 暗青色などさまざまな色合いのものが得られた。さらに, 薄桃色の生成物も1個であるが得られている。方法IIでは青色系統のものが大半を占め, エメラルドグリーン系統のものが一部得られるのみである。これら二つの方法を比較すると, 青いウルトラマリンを合成するには方法IIの方が適当であるが, 色の多様性はIの方がまさっている。また, 加熱に対する安定性をくらべると, 市販のウルトラマリンは950℃で1時間加熱すると脱色してしまうのに比べ, ここでの合成物は1000℃

1時間までは、どちらの方法で得られた生成物も安定であり、この時青色は最も良い発色を示す物が多い。特に方法Iでの生成物はIIでの生成物よりさらに安定であり、加熱前後において構造に大きな変化は見られない物が多い。その代表例として、900℃で加熱すると4分で薄い緑青色に着色し、時間とともに青い色が増していき、18時間の加熱で初めて濃い青色の最高着色を示す物を得た。その加熱によるXRD回折パターンを図8に示す。図8より、回折像には加熱による変化はほとんど見られず、熱的に非常に安定な物であることが分かる。

出発物質中のSi/Alの割合と着色度、収量、結晶度の関係は、いずれの合成法に於いてもSi/Al=1で最も良い場合が多い。SODもCANもその組成におけるSi/Al比が1であることは良く知られている。このことから、Si/Al=1の場合に最も生成しやすいためと考えられる。また、Na/Al比は30以上が適切であった。さらに、合成温度は方法Iでは80℃、IIでは120℃が適当であることが明らかとなった。これは、方法IではCl⁻を含むためSODが比較的容易に形成されることによると考えられる。また、方法I、IIのいずれに於いても出発物質の調製に関しては、硫黄源を溶液として用いた(1)の方が、アルミニウム源では水酸化アルミニウムを用いた方が良い着色を示す物が多く得られた。

つぎに、合成物の結晶の種類と発色度を検討すると、方法IではSODのみのものには、無色のものやごく薄い青色を示すのみのものも多く、色の種類に関わらず良く着色している物では、SODとCANの混在する回折像を示す。方法IIにおいては、SODのみの回折像を示す生成物の中に、濃青色に着色している物も数個あるが、傾向としてはIと同じである。この原因を考えると、CANは出発物質中にAO_mⁿ⁻イオンが存在すると生成しやすいとされており^{5,9)}、出発物質の調製は空气中でかき混ぜながら行うため、硫黄源の一部が酸化されてSO_x^{y-}形となり結晶中に取り込まれるためと考えられる。

全硫黄の含有量は、市販のウルトラマリンの3.31%に比べて、ここで得られた生成物の中で良い着色を示す物は平均3.87%を示した。現段階では市販の着色には及ばないが、硫黄の含有量が多い程良い顔料となるため、温和な条件下の水熱合成により、さらに良い着色度のウルトラマリンの合成の可能性が

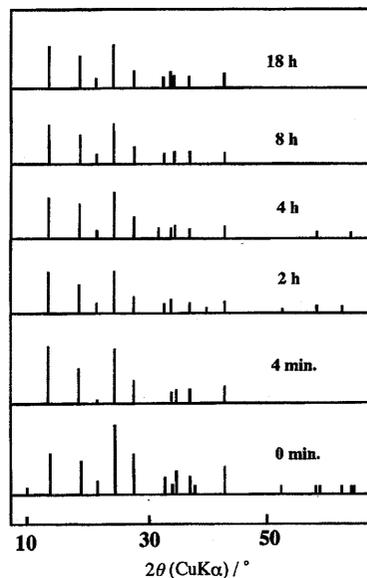


図8 合成したウルトラマリンの900℃での加熱時間による粉末X線回折パターンの変化

示唆された。

5. おわりに

現在、80℃での鉄^{28,29)}、クロム、マンガンなどの遷移金属を骨格に導入したゼオライトの合成を検討し、数種のゼオライトの結晶化に成功している。これらを含めた、温和な条件下での合成検討から、出発原料の選択など、合成条件が結晶化や生成するゼオライトの種類におよぼす要因の複雑さを実感している。しかしながら、それ故に、まだまだ温和な条件下でも合成可能なゼオライトに出会えるものと期待している。

謝 辞

ここに示した筆者の成果の大部分は、多くの学生諸氏の協力を得て、彼等とともに遂行してきた物です。また、多くの先生方の御指導もいただきました。ここに記して感謝いたします。

文 献

- 1) R. M. Barrer and E. A. D. White, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1267.
- 2) R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, and W. M. Meier, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 195.
- 3) R. M. Barrer and P. J. Denny, *J. Chem. Soc.*, **1961**,

- 983.
- 4) D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", A Wiley-Interscience Publication, U.S.A. p.410.
 - 5) K. Katsuki and K. Majima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2576 (1982).
 - 6) R. M. Barrer and E. A. D. White, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1561.
 - 7) R. M. Barrer and D. J. Marshall, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6616.
 - 8) R. M. Barrer and D. J. Marshall, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6621.
 - 9) J. L. Guth, *Rev. Chim. Mineral*, **2**, 127 (1965).
 - 10) M. Aoki and H. Abe, *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **70**, 295 (1975).
 - 11) 中川善兵衛, 畠平誠一, 浦部和順, 山田久夫, 岩石鉱物鉱床学会誌, **68**, 58 (1973).
 - 12) 甲木和子, 真島久之助, 吉野諭吉, 日化, **1989**, 313.
 - 13) R. Kumar, A. Bhaumik, R. K. Ahedi, and S. Ganapathy, *Nature*, **381**, 298 (1996).
 - 14) 田村幾夫, 杉山則正, 月館隆明, 東洋曹達研究報告, **22**, 13 (1980).
 - 15) 富永博夫編, "ゼオライトの科学と応用", 講談社サイエンスエッセイ, p.11 (1987).
 - 16) J. S. Prener and R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2780 (1950).
 - 17) R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolite", Academic Press, London, p.308 (1982).
 - 18) 石田信伍, 顔料, **28**, 7 (1984).
 - 19) H. J. Emeleus and J. S. Anderson, "Modern Aspects of Inorganic Chemistry", Routledge, London, Second, p.251 (1952).
 - 20) F. M. Jaeger, *Trans. Faraday. Soc.*, **25**, 320 (1929).
 - 21) E. A. Cotton, J. B. Harmon, and R. M. Hedges, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 1417 (1976).
 - 22) R. J. H. Clark and D. G. Cobold, *Inorg. Chem.*, **17**, 3169 (1978).
 - 23) 石田信吾, 藤村義和, 藤吉加一, 若松盈, 窯業協会誌, **90**, 50 (1982).
 - 24) 石田信吾, 藤村義和, 藤吉加一, 若松盈, 窯業協会誌, **91**, 62 (1983).
 - 25) R. M. Barrer, J. F. Cole, and H. Sticher, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 2475.
 - 26) S. D. McLaughlan and D. J. Marshall, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1359 (1970).
 - 27) 甲木和子, 吉野諭吉, 日化, **1989**, 364.
 - 28) 甲木和子, 岡本美紀, 市川恵美, 岩品篤, 小池心吾, 山本育宏, 竹内俊夫, 吉野諭吉, 日化, **1995**, 689.
 - 29) 甲木和子, 古嶋彰子, 山本育宏, 竹内俊夫, 吉野諭吉, 日化, **1996**, 849.

Hydrothermal Synthesis of Na-Ca Zeolites and Ultramarine under Mild Conditions

Kazuko Katsuki

Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University

The crystallinity and crystal form of zeolites, prepared through the wet method, are often strongly affected by synthetic conditions. The selection of appropriate raw materials and its compositions makes possible to form highly crystallized zeolites even at much lower temperatures than those usually used in zeolite synthesis ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) without using any special reaction vessels such as autoclave. The zeolite formation proceeds comparatively slowly upon such mild heating, meaning that it is very convenient for the monitoring the zeolite crystallization processes and crystal form change. This paper mainly describes the results of our synthesis of Na-Ca zeolites at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and their reaction mechanisms. In addition, this low-temperature synthetic technique (around $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) was also applied to the production of ultramarine with a sodalite-like structure, known as an artificial mineral of lapis lazuli, although ultramarine usually requires high temperatures such as $800 - 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ in dry process. The present idea is based on the fact that sodalites can also be synthesized through the low-temperature hydrothermal synthesis.

Keywords: hydrothermal synthesis, mild conditions, Na-Ca zeolites, ultramarine