

合成ゼオライト系着色物の合成 (第1報)

ウルトラマリンの合成

田 村 幾 夫
杉 山 則 正
月 館 隆 明

Synthesis of Colored Substances from Synthetic Zeolites (Part I)

Synthesis of Ultramarines

Ikuo TAMURA
Norimasa SUGIYAMA
Takaaki TSUKIDATE

Some efforts have been made to produce ultramarine artificially by heating a mixture of synthetic zeolites and sodium sulfide. Deep blue ultramarine was obtained from Ca-A type zeolite, while Na-A type zeolite and synthetic sodalite yielded ordinary blue ultramarines. These products were found to be classed into three groups according to their X-ray diffraction profiles. The used zeolites were discolored yellow to brown by the absorption of sulfur, selenium, and tellurium.

1. はじめに

着色無機顔料は、鉛、水銀、カドミウム、鉄のような重金属イオンまたは錯イオンを着色原因としているが、無機顔料の一つであるウルトラマリン（群青）は、アルミノ珪酸の形成する三次元カゴ型構造中に取り込まれた硫黄（ポリサルファイドイオン）を着色原因としている特異な存在である。

このカゴ型構造は β ケージと呼ばれていて、ウルトラマリンやソーダライトでは結晶全体が β ケージのみで成り立っている。一方合成ゼオライトのA型は β ケージとそれよりも少し大きい α ケージとを積み重ねた構造であり、またX型では α ケージより更に大きい特有のカゴ型と β ケージより成り立っている。ウルトラマリンのカゴ型構造（ β ケージ）を Fig. 1 に、 α ケージ、 β ケージの模式図を Fig. 2 に示す。

このような構造上の類似点から、著者らは合成ゼオライトを出発物質とするウルトラマリン合成が可能であると考え、若干の実験を行なったので報告する。

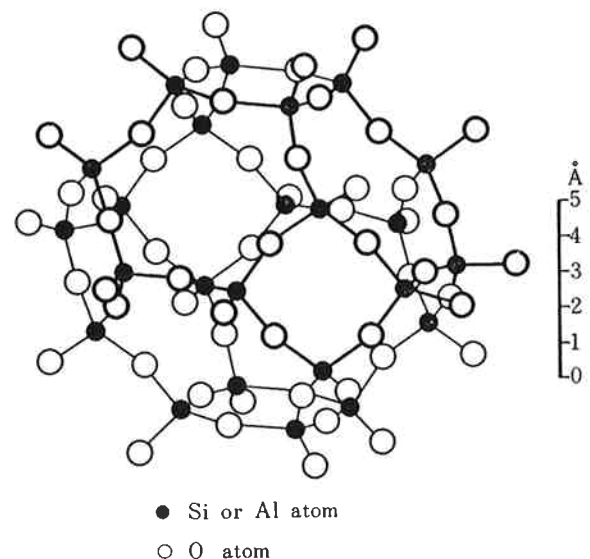
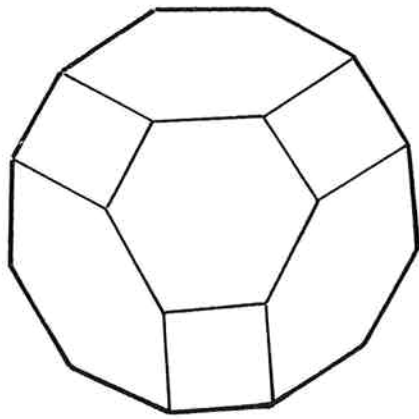
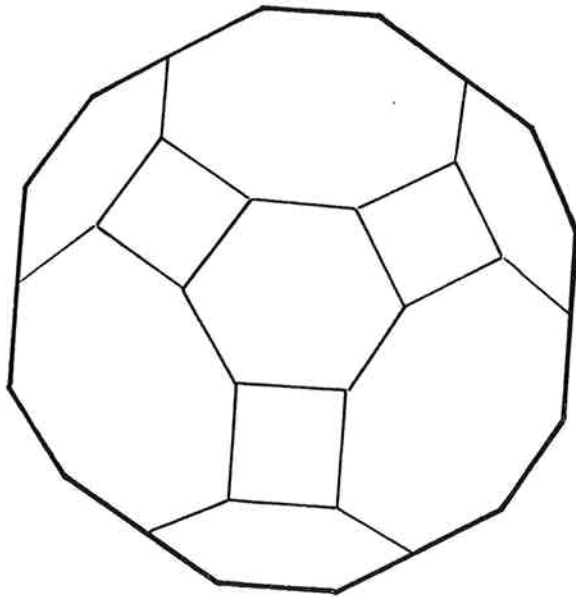


Fig. 1 Basic Arrangement of Atoms of β -Cage (Ultramarine)



β-Cage



α-Cage

Fig. 2 Schematic Structure of β- and α-Cage

2. 実 験

[1] 試 料

合成ゼオライト粉末の化学組成を Table 1 に示す。硫化ナトリウムは試薬特級 (Na₂S·9H₂O) を用いた。

[2] 実験方法

(1) 一次処理

脱水した合成ゼオライトに10倍量の硫化ナトリウムを混合してフタつきのルツボに入れ、窒素気流下で 800°C, 4時間加熱する。冷却後、内容物を水洗、乾燥して一次処理生成物を得る。

(2) 二次処理

一次処理生成物を磁製ボートに採り、亜硫酸ガス気流下で 500°C 2時間加熱する。冷却後、水洗、乾燥して二

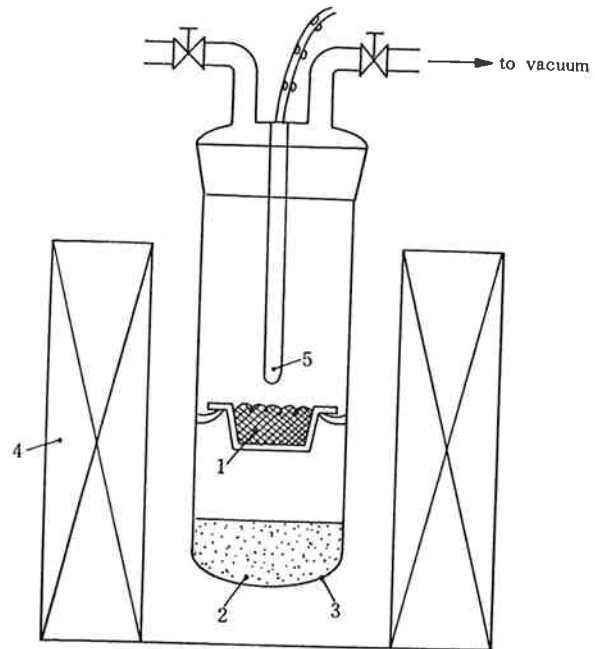
Table 1 Chemical composition of the synthetic Zeolites

Synthetic Zeolites	Chemical composition	Crystal Structure
Na-A	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	Linde A
Ca-A	0.9CaO·0.1Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	〃
Na-X	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2.5SiO ₂	Faujasite
Ca-X	0.6CaO·0.4Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2.5SiO ₂	〃
Na-S	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	Sodalite

次処理生成物を得る。

(3) カルコゲン元素の吸着

実験装置を Fig. 3 に示す。



- 1 Synthetic Zeolites
- 2 Chalcogen element
- 3 "Pyrex" tube
- 4 Electric furnace
- 5 Thermocouple

Fig. 3 Adsorption Apparatus

吸着に使用する合成ゼオライトは、真空下 400°C で 2~3時間保持し、充分脱水した後に各元素の蒸気を吸着させる。

合成ゼオライト及び被吸着物の温度は、硫黄で 300°C, セレンで 400°C, テルルで 500°C とし、2~3時間保持する。

[3] 硫黄の分析法

(1) 全硫黄の分析

試料を水に懸濁させ、NaOH, 臭素水を加え加熱する。

Table 2 Characteristics of the synthetic Ultramarine

Synthetic Zeolites	Treatments (1st)→(2nd)	Sulfurcontent (%) (1st)→(2nd)	Ionic sulfur content (%) (1st)→(2nd)	X-ray diffraction
Na-A	Green→Blue	5.6→6.5	1.80→1.20	Ultramarine
Ca-A	Green→Deep blue	12.1→11.4		"
Na-X	White→Pale blue			" (minor)
Ca-X	White→Pale blue			" (minor)
Na-S	Pale yellow→Blue	5.9→9.0		"
Pigment	Deep blue	11.1	1.40	"

わずかに冷却後、塩酸を加え再加熱して Br_2 を追い出し、 BaCl_2 を加え重量法で求める。

(2) イオン性硫黄の分析法

試料を水で懸濁させ、窒素で容器内を置換する。塩酸を加えて加熱し、発生する H_2S を窒素で追い出して酢酸銅溶液に吸収させ、沈澱を除去してから EDTA で滴定する。得られた値が S^{2-} として表示することには疑問もあるので、硫黄の酸化状態の Index として考える。

3. 結果と考察

[1] ウルトラマリンの合成

合成ゼオライトを空気中で 800°C に加熱した場合にはカーネギー石 ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) や非晶質となるが、硫化ナトリウムの存在下で加熱するとウルトラマリンを生成する。(Table 2)

Table 2 より次の考察が得られる。

- i) Na-S では硫黄原子 (イオン) が拡散してウルトラマリンとなるが、硫黄の含有量は少ない。これは Si-O-Al 六員環の近傍に Na イオンが存在するため窓が小さくなり、その結果 β ケージ間の硫黄の拡散を防がけているためと考える。
- ii) Na-A でも硫黄含有量は大きくない。Na-A では本来存在していた β ケージ内へは i) と同一の理由で硫黄原子 (イオン) が入り難く、 α ケージが分割して生成する β ケージ内のみ硫黄原子 (イオン) が含まれていると考える。
- iii) Ca-A が Na-A より硫黄含有量が大きい理由としては、 $2\text{Na}^+\rightarrow\text{Ca}^{2+}$ のイオン交換により β ケージの Si-O-Al 六員環には陽イオンが存在しない大きな窓を生成し、硫黄原子 (イオン) の拡散が容易になるためと考える。
- iv) Na-X, Ca-X が共にウルトラマリンを形成し難い点については構造の類似性の差によるものであろう。
- v) ウルトラマリンに含まれる硫黄の酸化状態については S_2^{2-} と S_3^{2-} の二説がある¹²⁾。

本実験で求めたイオン性硫黄量を S^{2-} として平均原子価を求めると、市販のウルトラマリンでは -0.25 、Na-A 型より合成した試料では一次処理物で -0.64 、二次処理物で -0.37 である。

vi) 合成ゼオライトを一次処理して得られたウルトラマリンは、色調、二次処理による色調及び硫黄原子価の変化等からみて、通常の合成法で一次ウルトラマリンと呼ばれているものと同一である。

尚、硫化ナトリウムの代りに硫化セレン、硫化テルルを用いた実験では十分な着色は見られなかった³⁾。

[2] ウルトラマリンのX線回折による分類

合成したウルトラマリンのX線回折図形を詳細に比較すると、三つの型に分類できる。各々U-I, U-II, U-IIIに区別して Table 3 に示す。

Table 3 Diffraction peak intensities and lattice parameter of three forms of Ultramarine

hkl	U-I	U-II	U-III
100	—	—	10
110	50	40	45
111	—	—	<1
200	1	5	1
210	<1	1	2
211	100	100	100
220	5	—	—
Lattice parameter (Å)	8.8~8.9	9.1	9.1

(by Cu $K\alpha$ radiation)

U-I は硫黄含有量が3%以下で白色ないし淡青色の場合に多く、硫黄原子の存在によるカゴの膨張に対応して格子定数も他の型より小さくなっている。

U-Ⅱ, U-Ⅲは化学組成上の差異というよりも, 結晶内に於ける硫黄原子(イオン)の分布状態やカゴ型内での位置の差に起因すると考えている。

市販のウルトラマリンや本実験で得られた青色物の大部分はU-Ⅲである。

[3] カルコゲン元素の吸着

合成ゼオライトに硫黄, セレン, テルルを各々吸着させた結果を Table 4 に示す。

Table 4 Colours of the Zeolites adsorbed Chalcogen elements

Zeolites Adsorbates	Na-A	Ca-A	Ca-X
S	White (tr.)	Yellow (14.4)	
Se	White (tr.)	Yellow (21.8)	Brown (33.5)
Te	White	Brown	Brown

() Weight % of the adsorption

A型に吸着された硫黄の状態は, K. Seff⁴⁾ の構造解析により α ケージ内に2段のS₈環状分子が存在すること

が確認されている。

4. 要 約

合成ゼオライトと硫化ナトリウムの混合物を加熱してウルトラマリンを合成する可能性について検討した。Ca-A型は濃青色, Na-A型と合成ソーダライトは青色のウルトラマリンが得られた。ウルトラマリンはX線回析図形より3種に区別できることを見出した。また, 合成ゼオライトは硫黄, セレン, テルルの吸着により黄色または褐色になる。

文 献

- 1) U. Hofmann et al; *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.*, **378**, 152 (1970). **367**, 119 (1969).
- 2) F. A. Cotton et al; *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1417 (1976).
- 3) J. S. Prener, R. Ward; *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2780 (1950).
- 4) K. Seff; *J. Phys. Chem.*, **76**, 2601 (1972).