

ゼオライト

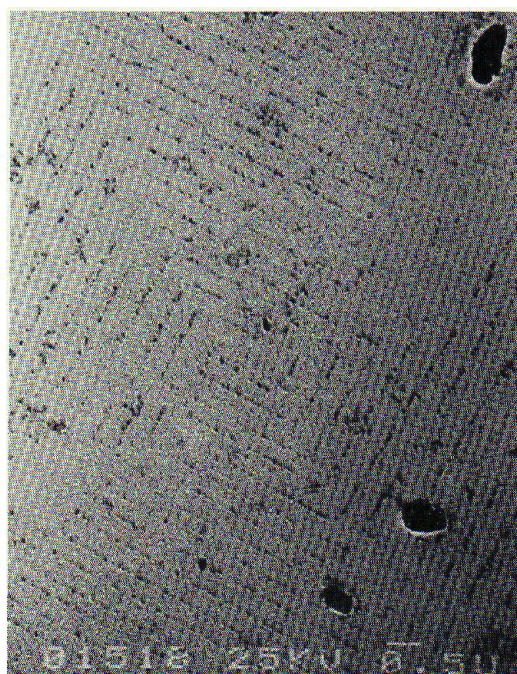
Vol. 3 No. 1
1986

目 次

年の始めに当って.....	小泉光恵... 1
解説 ゼオライトと土壤肥料.....	渡邊 裕... 3
解説 ゼオライトの成長と結晶構造	秋月瑞彦... 11
昭和61年度理事会および総会.....	19
第7回国際ゼオライト会議だより(論文リスト)...	21
レポート 第1回ゼオライト研究発表会 を終えて.....	難波征太郎... 34

最近のニュースから(35) 文献紹介(35)
最近の特許から(37) 新刊紹介(39)
お知らせ(2, 40)

ゼオライト研究会



デコレーション法によって斜プチロル沸石の
010 面に出現した表面マイクロポグラフ

(提供：宮城教育大学教育学部 青木守弘)

年の始めに当って

会 長 小 泉 光 恵

新年明けましてお目出度うございます。誌面を借りまして、会員各位の御健勝と関係法人各社の益々の御発展をお祈り致します。

さて、本会が発足してから早くも2年が経過し、去る1月14日に第3回総会が開催されました。今回は役員改選の時期に当たりますが、会の発足から日も浅い上、本研究会設立の契機となった第7回国際ゼオライト会議を本年8月に控えているので、研究会発足時の役員がそのまま留任して、使命を全うすべしとの会員各位の御要請により、引き続き役員の皆様方とともに努力させて頂くことになりました。何卒よろしく御支援の程願上げます。

発足当初の一年間は、既存学協会の御好意による共催行事を事業の主体として参りましたが、第2年目の昭和60年度には本会独自の事業として「ゼオライト・その工業利用における新展開」と題したわが国産業界の研究開発状況に関する講演会と産官学各界の方々による第1回研究発表会がもたれました。いずれも予想以上に盛況で、とくに後者には60件に上る成果発表がありました。国際水準から考えてもこれだけの規模とまとまりをもった国内会議は比肩し得るものが他に見当たらないと申しても過言ではなく、ゼオライトの研究開発および利用におけるわが国のもつポテンシャルの高さを改めて評価するとともに、そのポテンシャルをひき出すに当って本研究会の設立が極めて有意義であったことを今更のように痛感した次第であります。

年4回のニュースレターの発行も順調に進み、ゼオライトに関する各種の情報提供にお役に立っているものと確信しています。それにつけても、ニュースを編集して下さる担当者の方々の御苦勞には全く頭の下がる思いが致します。

加えて大変嬉しかったことは、関連学協会では今夏の国際会議の日本開催を御配慮下さって、シンポジウムの課題にゼオライトをとり上げたり、あるいは会誌に特集号を設けて、会員の関心を高めて下さったことであります。とくに日本化学会では昭和48年に次ぐ第2回目の試みとして機関誌“化学と工業”の昭和60年11月号をゼオライト特集号として編集して下さいました。

本昭和61年度の事業計画は先日の総会で承認頂きましたが、何と申しまして最大イベントは第7回国際ゼオライト会議の開催です。法人会員各位の御理解により、すでに本会から会議開催準備と実施のため、臨時会費も含めて多額の財政援助を頂いており感激に堪えません。本会と密接な関係を保ちつつ直接会議の準備に当たっている組織委員会は、8月開催を控えて次第に具体的実務を処理してゆく段階に入りつつあります。とくにプログラムに関しまして、口頭発表申込件数が当初の予想をはるかに上回る260余に達し、内外のこの強烈な反響に嬉しい悲鳴を上げています。これに対処するため、会議の規模をいくらか拡大しなくてはならぬことになりそうで、このことは会議開催経費の増額を招きますので、当研究会会員各位のなご一層の御理解と御支援をお願い申上げる次第であります。

技術革新の担い手として新素材開発の重要性が毎日のように強調されています。多孔性材料としてのゼオライトの役割はさらに拡大されてゆくものと思われます。しかし、できることならゼオライトにおける既知性能のレベル向上、あるいは新機能開拓により、グラム単位で評価される材料への進化をはかるべきでありましょう。そしてこの種のゼオライト新素材がわが国の産官学各界の科学技術者によって創成されるべき時期に来ております。このような動きの推進に本研究会の存在が有意義に働くことを願って止まない次第であります。

最後になりましたが、新年早々にも拘らず悲報をお伝えしなくてはならないのは残念なことであります。私共ゼオライト関係者はU.C.C.のBreck博士に続いて、再び偉大な科学者米国ウースタ工科大学、Sand教授を失ってしまいました。彼はかつてノルトン社に在って大孔径モルデナイトを開発した実績をもっていますが、天然ゼオライトにも明るく、ウースタに移ってからは英国のBarrer教授の研究グループに次ぐ規模のゼオライトの研究組織を作りました。第2回国際会議を同地で彼が主宰したのもその故であります。彼は昭和46年天然ゼオライトに関する日米科学セミナーに夫人とともに来日して以来、大の親日家となり、多くの日本人訪問者や東洋から

の留学生を受入れました。夫人からの来信によると、今度の日本訪問を大変楽しみにしていたということです。国際ゼオライト協会(IZA)にとっても、また

わが国のゼオライト関係者にとっても余人をもって代え難い人材を失ってしまったといえましょう。故人の冥福を心からお祈りする次第です。

お知らせ

第2回ゼオライト研究発表会

昨年度の第1回研究発表会は、皆様の御協力を得まして、大変盛況でございました。本年度も右記の日程で開催いたすことになりました。なお、詳細は次号でお知らせいたします。

期 日：昭和61年11月6日(木), 7日(金)

場 所：京大会館(京都市左京区吉田)

問合先：京都大学工学部石油化学科 乾 智行

《解 説》

ゼオライトと土壤肥料

農林水産省農業研究センター 渡 邊 裕

1. まえがき

—ゼオライトと土壤肥料の関連背景—

ゼオライト^{注)}はベントナイトとともに代表的な岩石系の土壤改良資材である。ゼオライトが優秀な、または間違いのない土壤改良資材と注目されている理由は、その本体がはっきりしていることと、他の資材に較べてかなり高い陽イオン交換容量(cation exchange capacity, 以下CECと略記する)を有することにある。ゼオライトを土壤に施用することにより、土壤の肥料成分保持力をいちじるしく増大させることができる。

我国は環太平洋の造山地帯の一隅を占めて弧状に位置する列島で、面積が狭少なうえに地殻の変動が激しく地形が起伏に富み、平野が少ない。火山の活動が盛んなので火山灰や火山砂・礫等の火山抛出品で被われた地帯が広く分布している。気候的には年平均降水量が1600mmにも及ぶ湿潤温帯ないし湿潤冷涼帯に属しており、河川や湖沼の発達がいちじらしい。

このような自然条件下で、比較的水利の便がよい地帯は水田として利用されている。水田では灌漑水の運搬・溶解作用によって上流地帯から浮遊してきたコロイド物質や各種イオンが搬入される。それで水田土壤は不断に生産力が培養されている状況にあり、基本的に肥沃であるといえることができる。しかし、土壤の粒径組成が細かすぎると排水が阻止され、還元反応が過度に進行して作物の根にとって有害な物質の生成を招くことになる。逆に粒径組成が粗すぎると過度の排水に伴って肥料成分が下層へ流亡してしまう。

水利の便の悪い地帯は畑地として利用されているが、そのために畑地は旱害や湿害を受けやすい。また先に述べたように畑地帯は火山灰や火山砂・礫で被われている場合が多いが、土壤の母材が十分風化されていない場合には作物の生育に有効な成分に乏

^{注)}ここではフッ石およびフッ石を含有する岩石をゼオライトと呼ぶことにする。

しく、瘠せている。また粒径組成が粗いために水分および肥料成分の保持力が弱く、作物の根張りにも難がある。霜害や風・水食の害を受けやすい。一般に我国の畑地は台地上や山麓の斜面に分布しているので雨水の下降運動の影響を受けやすく、作物の生育に必要な養分や塩基類が流亡し、反応が酸性に傾いている場合が多い。微量元素が欠乏している地帯も少なくない。

以上のように我国の土壤の性質は概して不良であるが、表1に地力保全基本調査(農林省、昭和34年～53年)の結果をとりまとめた阻害要因別不良土壤の面積割合を示した。表で明らかのように、水田の39%、畑地の68%、樹園地の64%の土壤が不良ということになる。

このような我国の土壤の実態にもかかわらず、その生産力はきわめて高い水準で維持されてきたが、その理由は不断の土作りの努力の成果にある。すなわち、古くは農家により河川の底泥が採取され、また堆・きゅう肥が自家製造され、それらが施用されて土作りが行われた。昭和27年に耕土培養法が制定されたが、それにもとづいて酸性土壤、火山灰土壤および老朽化水田土壤の改良に係る事業が進められ、石灰質肥料、リン酸質肥料および含鉄資材の投入による土壤改良が図られた。ゼオライト、ベントナイト等も僅かながら利用された。しかし昭和40年以降急速な経済成長の影響を受けて農村の労働力が低下し、農家に河川の底泥を採取したり、堆・きゅう肥を製造したりする余裕が無くなった。そのかわり、農業実際の機械化・省力化が進行し、ゼオライト、ベントナイト等の資材利用による土壤改良は閑等視される結果となった。今日、耕土の深さは浅くなり、土壤のCECは低下し、また特定の肥料成分や塩基類は多量集積しているにもかかわらずその間にアンバランスを生じているというように、土壤環境の悪化が顕在化しつつある。

我国に必要な食料・飼料を生産し、確保するためには現在進行しつつある農耕地土壤の悪化を阻止し、

表1 阻害要因別不良土壌の面積(農林省, 1978)

単位: ha, ()内は%

阻 害 要 因	水 田	普 通 畑	樹 園 地
表土の厚さ		177,258 (9.9)	57,455 (14.3)
有効土層の深さ	143,044 (4.9)	211,541 (11.8)	65,910 (16.4)
表土の礫含量	794 (0.0)	70,229 (3.9)	20,775 (5.2)
耕耘の難易	316,735 (11.0)	128,275 (7.1)	51,132 (12.7)
湛水性・透水性	168,661 (5.8)		
酸化還元性	467,754 (16.2)		
土地の湿		169,123 (9.4)	13,957 (3.5)
土地の乾		287,091 (16.0)	77,448 (19.2)
自然肥沃度	164,992 (5.6)	563,579 (31.4)	55,458 (13.8)
養分の豊否 ^{注)}	201,119 (7.0)	510,076 (28.4)	88,801 (22.0)
障害性	102,501 (3.7)	93,894 (5.2)	34,250 (8.5)
災害性	12,631 (0.4)	30,762 (1.9)	120 (0.1)
傾 斜		156,250 (8.7)	75,476 (18.7)
侵 食		228,726 (12.8)	84,590 (21.0)
合 計	1,134,106 (39.3)	1,231,885 (68.4)	259,160 (64.3)
全 体	2,885,544 (100.0)	1,795,215 (100.0)	403,306 (100.0)

注)「養分の豊否」における阻害の限界: 保肥力はCECが(20~)6meq/100g以下, 固定力はリン酸吸収係数が1500以上, 塩基状態は石灰飽和度が(50~)30%以下, 交換性塩基含量はCaOが100mg/100g以下, MgOが10mg/100g以下, K₂Oが8mg/100g以下, 有効態リン酸含量はP₂O₅が2mg/100g以下, 微量要素含量は欠乏症状の発生がはなはだしい, 酸度はpH (H₂O)が5以下, Y₁が6以上

地力の維持・向上を可能にする方策を講じることが緊要である。それに応えるため, これまでの耕土培養法に代って昨年地力増進法が成立, 公布された。新たに制定された地力増進法の特徴の一つは, ①消費者による識別が困難であり, ②表示による正しい識別が地力増進上とくに必要と認められる土壌改良資材について表示規制を行うことをうたった点にある。表2に示した7種類の資材がとりあえずその表示規制を受けることになったがゼオライトもその中に含まれている¹⁾。

2. 土壌中におけるゼオライトの分布

土壌における陽イオン交換・吸着のメカニズムとその母体となる物質の解明は, 19世紀後半から20世紀前半に至る時期の土壌学の中心的な研究課題の一つであった。主要な吸着母体については大別すると有機物とする説, 合成アルミノケイ酸塩に類似の無機物質とする説, 無機コロイド物質とする説になるが, とくに後2者に基づく見解の変遷の歴史は興味深い。1888年, Van BemmelenはAl(OH)₃, Fe(OH)₃およびSiO₂が特定条件下に置かれたときに生じる“hydrogel”が吸着母体であるとしたが,

1912年, WiegnerはOHとSiO₃イオンが吸着されて生じた陰荷電の物質が吸着母体であるとした。1922年, Gedroizはケイ酸とAl(OH)₃およびFe(OH)₃の相互沈殿物が本体であると唱え, 1931年, Mattsonはbasoidと呼ばれるAl(OH)₃およびFe(OH)₃とacidoidと呼ばれるケイ酸の等電沈殿物が母体であると発表した。

ゼオライトまたはパームチットを吸着母体とする説も当然唱えられたが, とくにゼオライト説についてはKelley²⁾が次のように述べている。

「1858年, Eichhornは結晶性のCa型アルミノケイ酸塩の一種であるリョウフツ石(chabazite)をKCl溶液で溶脱したところKによってフツ石中のCaが交換され, しかもその反応が可逆的に進行することを知った。彼はこの研究の成果を, 当時既にイオン交換の研究において指導的立場にあったWay(1850)の合成アルミノケイ酸に関する研究の成果と合体させ, 土壌の陽イオン交換・吸着母体がゼオライト的性格をもつ物質であるという見解を当然のこのように導いた。1910年に至りStremmeは, 土壌中には, 本質的には天然の結晶性ゼオライトに類似する非晶質のゼオライト様物質が存在すると論

表2 地力増進法により表示の基準を定めた土壤改良資材の種類、表示事項及び用途

土壤改良資材の種類	表示事項 ^{注)}	用途
泥炭 (地質時代に堆積した水ごけ、草炭等)	一般表示事項 原料 有機物の含有率 有機物中の腐植酸の含有率 用途(主たる効果) 水分の含有率 施用方法	土壤の膨軟化 土壤の保水性の改善
腐植酸質資材 (石炭、亜炭を硝酸等で分解し中和したもの)	一般表示事項 原料 有機物の含有率 有機物中の腐植酸の含有率 用途(主たる効果) 水分の含有率 施用方法	土壤の保肥力の改善
ゼオライト (肥料成分等を吸着する凝灰岩の粉末)	一般表示事項 原料 陽イオン交換容量 用途(主たる効果) 施用方法	土壤の保肥力の改善
パーライト (真珠岩等を焼成した多孔質物質)	一般表示事項 原料 単位容積質量 用途(主たる効果) 施用方法	土壤の保水力の改善
ベントナイト (吸水により体積が増加する特殊粘土)	一般表示事項 原料 膨潤力 用途(主たる効果) 施用方法	水田の漏水防止
ポリエチレンイミン系資材 (粘土粒子を凝集する合成高分子化合物)	一般表示事項 原料 用途(主たる効果) 施用方法	土壤の団粒形成促進
ポリビニルアルコール系資材 (粘土粒子を凝集する合成高分子化合物)	一般表示事項 原料 用途(主たる効果) 施用方法	土壤の団粒形成促進

注) 一般表示事項は、次のとおりとする。

- (1) 土壤改良資材の名称
- (2) 土壤改良資材の種類
- (3) 表示者の氏名又は名称及び住所
- (4) 製造事業場の名称及び所在地(製造業者に限る)
- (5) 正味量

じた。もっとも彼はハロサイトやモンモリロナイトについてさえ結晶性というよりもアロフェンに似た(非晶質に近い)ものという説を唱えている。Kerrが土壤吸着物質をゼオライト様物質になぞらえたのは1928年のことである。彼は合成したゼオライト物質について $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ という化学式を与え、かつこの式が天然土壤中の吸着物質に適用できるのではないかと考えたようだ。多数の土壤研究者がこれに似たような結論を導いている。当時の土壤学の文献の中には土壤ゼオライト(soil zeolite)とかゼオライト様陽イオン交換物質(zeolitic cation-exchange material)というような表現が一般的に使われている。しかしゼオライト説を支持する確たる証拠はついに現われなかった。むしろ土壤中には真のゼオライトは生成しないという強い反論があった。それは、ゼオライトがうすい酸で容易に崩壊してしまうということから、土壤環境では不安定で存在し得ないと考えられるためである。これに対し、粘土鉱物は、最も強く風化を受けて生成した物質で、石英や2, 3の鉱物を除けば土壤中で最も安定した成分である。」

このように、ゼオライト説も含めて土壤の陽イオン交換・吸着の母体に関していろいろな説が唱えられたが、HendricksとFry(1930)³⁾およびKelley, DoreとBrown(1931)⁴⁾がほとんど同時に、土壤中における結晶性微細鉱物粒子—粘土鉱物—の存在を証拠だて、粘土鉱物こそが土壤の陽イオン交換・吸着をつかさどる主要な母体であるという記念碑的な報告を発表したときをもって、上述の諸説の評価に終止符が打たれた。

しかし、最近土壤中におけるゼオライトの生成・分布に関する報告が散見される。以下にそれらを紹介する。

1968年、BaldarとWhittig⁵⁾は土壤ゼオライトの生成と合成と題する論文を発表したが、その内容を要約すれば次の通りである。すなわち、米国のカルフォルニア州San Joaquin Valleyの花コウ岩質の沖積性堆積物に由来する多数の強いアルカリ性土壤のサンプルをX線回折試験したところ、図1に示すように5.64Å, 3.42Å, 2.92Åの特徴的な反射ピークが現われ、ホウフッ石(analcime, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)の存在が確認された。これらの土壤は Na_2CO_3 含量に富み、pHは9以上であり、しかも夏季は高温で乾燥し、冬季は湿潤で、年間降雨量が1000mmを超えることが少ない気候下に横たわっている。この

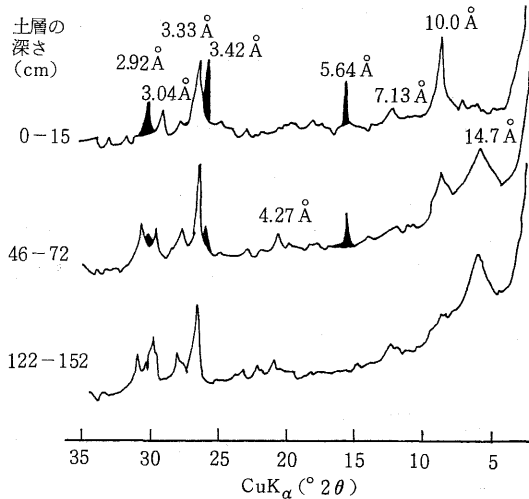


図1 土壌の粗粘土(0.2-2 μ m)画分のX線回折像(Balder & Whittig)
黒いピークはホウフッ石を示す

ような条件下で、ホウフッ石は土壌の表層に濃縮され、しかも細シルト(2~5 μ m)および粗粘土(0.2~2 μ m)の画分で含有量が高い。CECのデータによれば、ホウフッ石に吸着されているNaは、NH₄(pH 7-1N酢酸アンモニウム液)で処理するとその55 meqが、K(1N KCl液)ではその71 meqが徐々に交換・浸出されるが、Ca(1N CaCl₂液)ではその52 meq、Ba(0.2N Ba-TEA液)ではその48.9 meqしか浸出されなかった。彼らは、これはホウフッ石の孔径が小さい(2.2 Å)ので2価の陽イオンの吸着に立体障害が伴うためであると説明している。また、これらの土壌中にホウフッ石が見出されるのは、pH 9以上という強アルカリ条件下で、集積したNa₂CO₃によって溶解したSiおよびAlが表層に濃縮し、ホウフッ石に結晶化したためではないかと述べている。さらに土壌中のホウフッ石は酸処理で容易に崩壊することが確かめられた。それで土壌を0.5N HClで処理したのち、NaOH液を用いてpHを9以上に調節し、95℃で14日間インキュベートした。その結果ホウフッ石が再び出現した。ただし、pHが8.5ではフッ石は出現しなかった。このような事実にもとづいて、彼らは、これらの土壌においてはホウフッ石が土壌生成作用によって生成したと結論している。

1967年、Brown, Catt & Weir⁶⁾は、英国の土壌における斜プチロルフッ石-キフッ石(clinoptilolite-heulandite)型のゼオライトの生成を報告し

ているが、その内容は概略次の通りである。

南東イギリスのジュラ紀、白亜紀および暁新世の土壌および堆積岩の鉱物組成を検討した結果、1~20 μ mの粗粘土および細シルト画分に斜プチロルフッ石-キフッ石が見出された。白亜紀堆積岩中の斜プチロルフッ石は有孔虫の穴室や、貝類の甲羅のような空隙の内側に自形結晶として生長しており、その起源が自生作用によるものと考えられた。

堆積岩について、20~50 μ m画分を水中でくり返し分離し、ついで比重2.3の重液で遠心分離して重鉱物を沈降分離し、さらに磁場分別で重鉱物を除去した。その結果、比較的純度の高い(不純物として石英のみを含有する)ゼオライトを集めることができた。その化学組成は、SiO₂ 64.18%, Al₂O₃ 13.55%, TiO₂ 0.01%, Fe₂O₃ 0.81%, CaO 3.38%, MgO 0.06%, K₂O 1.19%, Na₂O 1.27%, H₂O 15.17%で、この組成にもとづいて計算すると次のような構造式が得られた: Ca_{1.6}(Na_{1.1}·K_{0.7})Al_{7.2}Si_{29.1}·Fe_{0.3}O₇₂·23H₂O。この構造式はCoombsら(1959)によって得られた斜プチロルフッ石とキフッ石との中間的な性格のものである。また土壌および堆積岩のサンプルを純化して得られたゼオライトのX線粉末回折像は表3に示した通りである。

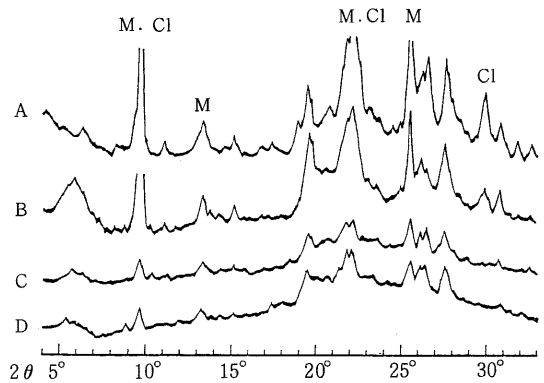
これらのゼオライトはモンモリロナイト(粘土画分の主要成分)、カ伊利ヨク石(glaucinite)、非晶質ケイ酸および低温型クリストバル石-リンケイ石不規則混合物(以上粗粒画分中の主成分)と共存している。その環境条件および共存鉱物の状況、ならびにその附近に火山性物質が皆無であることを考え合せて、彼らは、これらのゼオライトの起源は自生作用によるものであると推定している。

1971年、金子、庄子および増井^{7,8)}は、我国の東北地方の水田土壌についてゼオライトの分布を確認する発表を行っている。すなわち、彼らは、まず福島県会津盆地の宮川、佐賀瀬川および鶴沼川の扇状地に分布する中粒質ないし粗粒質で排水良好な沖積水田土壌(下中川、上小沢、福島県農試会津支場)、宮城県古川市付近の江合川自然堤防地帯(中粒質で排水不良田、昭和23年の洪水で運搬された新しい堆積物が母材となっている)およびその後背湿地(微粒質、泥炭層を含む排水不良田)の沖積水田土壌をX線回折試験で調べた。その結果、6% H₂O₂処理後の粘土画分(<2 μ m)中に14~15 Å(膨張性2:1型鉱物、少量のクロライトおよびAl-バーミキュライト)の反射ピークが強く現われ、そのほかに9 Åのピ

表3 斜ブチロルフッ石-キッフ石の
X線粉末回折線

1		2		1		2	
d	I	d	I	d	I	d	I
12.0 Å	2	—	—	2.245 Å	1	—	—
8.98	9	9.06 Å	8	2.191	3	2.189 Å	2
7.96	8	7.96	7	2.125	3b	2.127	4*
6.84	6	6.82	5	2.091	4	2.090	4
6.65	4	6.68	4	2.058	3	2.058	2
5.95	4	5.97	3	2.018	4	2.020	3
5.59	2	5.59	1	1.983	2*	1.981	2*
5.25	6	5.27	6	1.962	5	1.965	4
5.12	7	5.11	6	1.939	3	1.942	2
4.66	7	4.67	6	1.924	3	1.929	2
4.49	2	—	—	1.857	2	1.863	2b
4.36	6	4.36	4	1.822	4*	1.820	5*
4.26	2*	4.25	4*	1.768	4	1.771	4
4.10	4†	—	—	1.750	3	1.754	3
3.97	10	3.97	10	1.720	4	1.733	3
3.91	5	3.92	6	1.695	5	1.698	4
3.83	2	—	—	1.666	3	1.672	3b
3.72	5	3.72	5	1.650	3	—	
3.56	6	3.56	6	1.634	4	1.635	
3.43	7	3.43	7	1.618	4	1.619	3
3.41	3	—	—	1.594	4	1.595	4
3.33	5*	3.34	6*	1.587	1	—	—
3.17	6	3.17	7	1.564	3	1.565	2
3.12	5	3.12	4	1.542	3*	1.544	4*
3.07	5	3.07	4	1.521	2	1.523	3b
3.02	1	—	—	1.499	4b	1.499	4b
2.97	7	2.97	7	1.479		1.479	
2.89	1	2.89	1	1.453	4*	1.455	3*
—	—	—	—	1.437	4	1.439	3
2.804	7	2.805	7	1.414	4*	1.418	4*
2.735	5	2.743	6	1.400	1	—	—
—	—	—	—	1.386	1	—	—
2.674	4	2.679	4	1.372	3*	1.374	3*
2.561	3	2.557	3	1.356	4	1.359	2
2.528	3	2.528	3	1.342	3	1.344	1
2.498	2†	—	—	1. 土壌中のゼオライト 2. 堆積物中のゼオライト * 不純物としての石英 † クリスタル石-リン ケイ石			
2.455	2	2.464	5*				
2.423	4	2.429	5				
2.392	1	—	—				
2.356	3	2.358	3				
2.318	1	—	—				
2.280	3*	2.281	4*				

ークが認められた(図2参照)。この9Åの反射ピークは、1~2μm(粗粘土)画分で一層はっきりと認められた。とくに0.2~0.5mmの砂画分および0.1~0.2mmの粗シルト画分をテトラブロムエタン-アセトン混合液を用いて比重2.2以下の部分を集めてX線回折したところ、9Å反射ピークを示す鉱物はモルデンフッ石(mordenite)および斜ブチロルフッ石

図2 土壌の砂画分(比重2.2以下)のX線粉末
回折像(金子・庄子・増井)

A : 下中川-1 (0.2-0.5mm),
 B : 下中川-3 (0.2-0.5mm),
 C : 159-1 (0.1-0.2mm),
 D : 159-2 (0.1-0.2mm),
 M : モルデンフッ石,
 Cl : 斜ブチロルフッ石

と同定された。

会津および古川地区の水源地質は第三紀凝灰岩を主としており、ゼオライトはこの凝灰岩に由来するものと思われる。したがってグリーンタフ地域下にある沖積水田土壌には広くゼオライトが含まれていると予想される。そこで彼らは上流に第三紀凝灰岩が広く分布する秋田、山形、青森県下の水田土壌について粗粘土画分、または砂画分の比重2.2以下の画分のX線回折試験を行った。その結果、いずれの土壌中でもゼオライトの存在が確認された。彼らは、さらに水田土壌中のゼオライト含量を推定したが、水田によっては10a当たり作土中に数トン相当のゼオライトが含有されていることを知った。そして、このことは土壌のアンモニアやカリウムなどの肥料成分保持にゼオライトが重要な働きをしているはずであると述べている。

1978年、SouthardとKolesar⁹⁾は、可抽出性カリウム(extractable potassium)含量の高い土壌について検討し、その原因がゼオライトにあることをつきとめた。すなわち、米国ユタ州北部にあるSalt Lake Formationの凝灰岩に由来する物質から成る、いわゆるBlackrock soilは、可抽出性カリウムの含量が高いレベルにあることで知られているが、CECは粘土含量から予想される以上に大きい値を示した。この土壌の可抽出性カリウム含量は、Na(OAC)で処理した場合はNH₄(OAC)で処理し

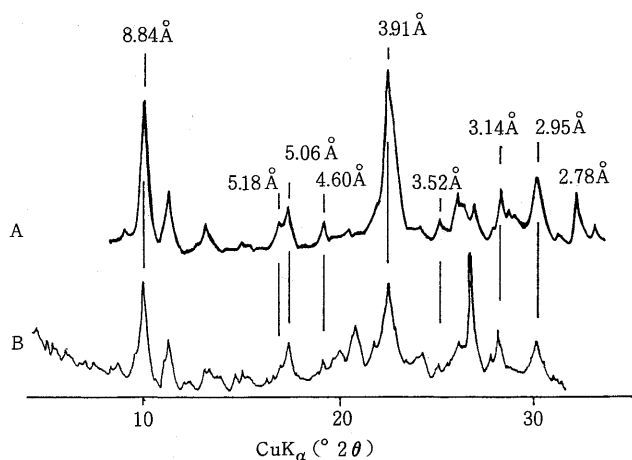


図3 Blackrock soil のX線粉末回折像
(Southard & Kolesar)

A: 土壤中の岩屑, B: 表層土壌, Åを付したピークは斜ブチロルフッ石による。

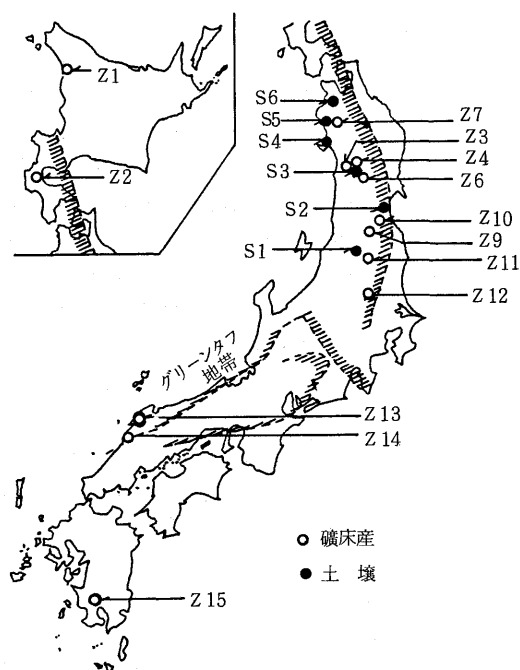


図4 我国におけるゼオライトの分布(金子らの図とMinatoらの図を合体して作成)

Z1: 築別, Z2: 長万部, Z3: 八沢木, Z4: 横手, Z6: 板戸, Z6: ニツ井, Z8: 能代, Z9: 板谷, Z10: 白石, Z11: 天栄, Z12: 大谷, Z13: 石見太田, Z14: 馬路, Z15: 群山市以上礦床産
S1: 会津, S2: 古川, S3: 横手, S4: 八郎潟, S5: 能代, S6: 黒石ー以上土壌

た場合の約1/2であった。またこの土壌の下層にある岩屑のCECは $\text{NH}_4(\text{OAC})$ を用いて測定した場合は142 meq/100 g, $\text{Na}(\text{OAC})$ で測定した場合は60 meq/100 gで、上記の場合と同様 $\text{Na}(\text{OAC})$ は $\text{NH}_4(\text{OAC})$ の1/2の値を提供した。この土壌の母材に相当する基岩および土壌中の細かい岩屑のX線粉末回折像を図3に示したが、その本体が斜ブチロルフッ石であることを物語っている。この種の土壌はユタ州北部で1740 ha 分布しており、現在牧野および穀類作物の栽培に利用されているという。彼らは土壌中のゼオライトの起源について触れていないが、土壌生成作用に伴うものとは考え難い。

以上の土壌中におけるゼオライトの生成と分布に関する報告を見ると、異常乾燥地帯にある強アルカリ土壌のような極端な例(その土壌が農耕地として利用できるかどうかは問題であるが)は別として、一般に土壌生成作用に伴って土壌中にゼオライトが生成することは無いと考えられる。少なくとも我国の畑土壌のように、雨水の影響で反応が酸性化の傾向を示す土壌ではゼオライトが土壌中に生成することは勿論、土壌に施用したゼオライトも比較的短期間に崩壊してしまうものと思われる。ただし、我国の東北地方の水田土壌の例^{7,8)}のように、ゼオライトを含む凝灰岩が洪水とともに搬入された場合には、鉱物組成にあまり変化を来たさない水田土壌という条件下でもあるので、ゼオライトが土壌中に残留してその鉱物組成の一部分になり得ることは考えられる。図4に金子らの文献⁸⁾の土壌ゼオライトの分布図とMinatoら¹⁰⁾の鉱物ゼオライトの分布図を合成して両者の場所的な対応を示したが、グリーンタフ地帯に発達し、ゼオライト鉱床の付近に位置する水田土壌中にはゼオライトが含有される可能性がある。

3. 土壌改良資材としてのゼオライトの評価と試験方法

昭和59年に公布された地力増進法では、表2に表示した土壌改良資材の品質に関する表示の基準となるべき事項を定めているが、ゼオライトについては、《乾物100グラム当たりの陽イオン交換容量50ミリグラム当量以上》としており、その誤差の許容範囲は《表示値のマイナス10パーセント》である。

ゼオライトのサンプルがこのような基準に合致するかどうかは所定の方法で試験する必要がある。以下に地力増進法で定められたゼオライトの試験方法を記して参考に供したい。

ゼオライトの試験方法

(1) 供試試料の調製

試料を磁製乳鉢にとり、粉碎し、0.5 mmの網ふるいをすべて通過させたものを供試試料とする。

(2) 水分

供試試料約 2 g (S_1) をはかりびんに正確にとり、105℃で4時間乾燥し、その減量(a)を水分とする。水分の含有率は、次式により算出する。

$$\text{水分の含有率(\%)} = \frac{a}{S_1} \times 100$$

(3) 陽イオン交換容量

ア. 装置

図5に示す土壤浸出装置を用いる。

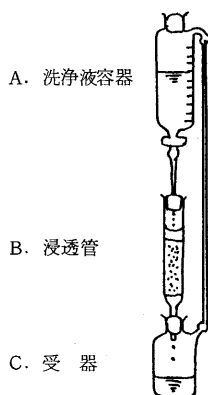


図5 土壤浸出装置

イ. 試薬等の調製

(ア) 1 規定酢酸アンモニウム液

特級アンモニア水(比重 0.9) 67 ml に精製水を加えて正確に 500 ml とし、2 規定アンモニア液を調製する。水に特級酢酸(純度 99%以上) 58 ml に精製水を加えて正確に 500 ml とし、2 規定酢酸液を調製する。2 規定アンモニア液と 2 規定酢酸液を容量比 1 対 1 の割合で混合し、必要があればアンモニア水又は酢酸液が pH 7 になるように調節する。

(イ) 80%メチルアルコール液

特級メチルアルコール 800 ml に精製水 200 ml を加えた後、BTB(ブロムチモブルー)試験紙を用いてアンモニア水で pH が 7 になるように調製する。

(ウ) 10%塩化ナトリウム液

特級塩化ナトリウム 100 g に精製水を加えて正確に 1 l とする。

(エ) ろ紙パルプ

細断したろ紙を熱湯中でかきまぜて調製する。

(オ) けい砂粉末

海砂(試薬)を粉碎し、250 μ m 程度の粒径のものを集め、20%塩酸液を加え、70℃で1時間加熱した後、精製水で十分に洗浄する。これを 800℃で2時間加熱し、放冷する。

ウ. 操作

浸透管の下部に脱脂綿の小片で支持層を作り、その上にろ紙パルプを詰めて厚さ約 5 mm の平らなる過面を作る。

浸透管の下端をパラフィルムで封じ、浸透管に 1 規定酢酸アンモニウム液を入れる。試料約 1 g (s) を正確にとり、これとけい砂粉末約 4 g を層ができるように交互に落下沈降させる。浸透管のパラフィルムを外して受器に連結し、1 規定酢酸アンモニウム液 100 ml を洗浄液容器に入れ、4 時間以上で浸透し終えるよう滴下速度を調節する。

滴下終了後、受器を替えて 80%メチルアルコール液で浸透管の上部内壁を洗い込み、更に 80%メチルアルコール液 50 ml で浸透滴下し、過剰の酢酸アンモニウム液を除去する。

更に、受器を替えて 10%塩化ナトリウム液 100 ml を浸透滴下し、試料に吸着されているアンモニウムイオンを溶脱させる。得られた塩化ナトリウム浸出液を 200 ml のメスフラスコに移し、少量の精製水で洗い込んだ後、精製水を加えて正確に 200 ml とする。その一定量(a ml)を正確にとり、常法によりアンモニウムイオンの量(b meq)を測定する。

エ. 計算

陽イオン交換容量 (meq/100 g)

$$= \frac{200 \times b \times 100}{a \times s}$$

乾物当たりの陽イオン交換容量 (meq/100 g)

$$= \frac{200 \times b \times 100 \times 100}{a \times s \times (100 - \text{水分の含有量})}$$

引用文献

- 1) 三輪睿太郎：地力増進法制定の背景と法の内容、季刊 複合肥料, **43**, 73-87 (1984)
- 2) Kelley, W. P.: Cation exchange in soils, 1-44, Reinhold Publishing Corporation, N.Y. (1948)
- 3) Hendricks, S. B. and Fry, W. H.: The results of X-ray and microscopical examinations of soil colloids, *Soil Sci.*, **29**, 457-476 (1930)
- 4) Kelley, W. P., Dore, W. H., and Brown, S. M.: The nature of the base-exchange material of bentonite, soils and zeolites, as revealed by chemical investigations and X-ray analysis, *Soil Sci.*, **31**, 25-55 (1931)
- 5) Baldar, N. A. and Whittig, L. D.: Occurrence and synthesis of soil zeolites, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **32**, 235-238 (1968)
- 6) Brown, G., Catt, J. A., and Weir, A. H.: Zeolites of the clinoptilolite-heulandite type in sediments of South-east England, *Mineralogical Magazine*, **37**, 480-488 (1969)
- 7) 金子誠二, 庄子貞雄, 増井淳一：水田土壤中のゼオライトについて(第1報)ーゼオライトの存在ー, 土肥誌, **42**, 177-182 (1971)
- 8) 庄子貞雄, 金子誠二, 増井淳一：水田土壤中のゼオライトについて(第2報)東北地方の水田土壤中におけるゼオライトの存在と含有状態, 土肥誌, **42**, 407-412 (1971)
- 9) Southard, A. R. and Kolesar, P. T.: An exotic source of extractable potassium in some soils of Northern Utah, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**, 528-530 (1978)
- 10) Minato, H. and Utada, M.: Zeolite, 121-134, The Clays of Japan, Geological Survey of Japan (1965)

《解 説》

ゼオライトの成長と結晶構造

東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室 秋 月 瑞 彦

1. 準安定ゼオライト構造の成因

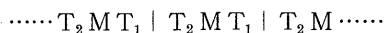
熱水で成長する aluminosilicate においては、骨格 (framework) の密度が低下するにつれ、しだいに構造の安定性も低下する。そして、成長速度や不純物などの Kinetics が重要な要素に成り始める。ゼオライトが成長するとき、成長面上で四面体を下から支える水和物が必要である。channel があまりにも大きすぎ、支え無くして成長面上に四面体を積み上げることはできない。アルミニウムが少なくなると、この支えはしだいに中性になり、 H_2O や有機物の分子がその役目を果たす。天然に存在しない silicalite では Al/Si 比は 1/4000 と極めて小さいが、ゼオライトに似た性質を持っている。シリコンを置換するアルミニウムが増加すると、電荷のバランスを保つためにアルカリイオンが必要になり、その水和物が四面体の支えとなる。大きな陽イオンと小さな陽イオンの混合物はその中間の大きさのイオンとして働く。1 種類の陽イオン (non-framework cation) を含む水和物よりも 2 種類以上の陽イオンを含む水溶液の方でゼオライトは生成し易い (Liebau, 1985)。陽イオンが 1 種類であると水和物の大きさは決ってしまい、成長する骨格の構造もまた限定される。温度や圧力を考慮したとき、必ずしもその構造が生じ易いとはかぎらない。しかし、陽イオンが 2 種類以上存在すると、水和物の大きさと骨格の構造の兼ね合いがゆとりができ、ゼオライトは生成し易いのであろう。骨格の密度の大きいゼオライトほど、その逆のものに比べて、より高温で生じ易いと言われているが、天然のゼオライトを見ると、必ずしもそのように都合のよい関係ばかりとは言えない。陽イオンや水和物の大きさ以外に、幾つかの陽イオンの組合せなども考えねばならない。

でき上がった丈夫な骨格には、もはや支えは不要であり、少し熱を加えると H_2O は抜け去る。laumontite や heulandite のように支えを取りはずしかけると、骨格が歪んでしまうものも若干ある。水はゼオライトを作るには不可欠なものであるが、多くの場

合でき上がったゼオライト構造にとっては、水は単なる不純物にすぎないのかもしれない。

結晶学の最も基本的なものとして、「面角一定の法則」と言うのがある。Steno がアルプスの水晶で見出し、Romé del'Isle が一般化したものである。もう 1 つ重要なものに Haüy の「有理指数の法則」がある。これらの法則を押し進めると、「結晶は同じ単位格子が規則正しく積み重なり、三次元的に安定な構造よりなる」との考えに到達する。すなわち、どの結晶面で成長しようとも同じ結晶構造が作られ、結晶内部のイオンは周りのすべてのイオンと電氣的に釣合っていることになる。実際、多くの結晶はそうになっている。しかし、これは平衡に近い状態で成長した時のことである。多くの鉱物は成長温度が低いため、平衡から遠い状態で生成する。非平衡下にはどのような成長が起っているのであろうか。

稀薄溶液から成長するとき、 $Si(OH)_4$ などの小さな粒子が結晶表面に達し、そこで水を放つと共に結晶構造に組み込まれる。従って、成長表面上のイオンはその直下やステップの側面上のイオンとのみ釣合っておればよい。無論、上からどんどんイオンが降りそそぎ成長する。この三次元に成る過程で表面のイオンは拡散し、三次元的に安定な位置に落ち着く。しかし、これは平衡に近い時の話で、実際には表面上で拡散する時間的ゆとりが無く、表面上にて釣合った状態で降りそそぐイオンによって凍結されてしまい、それが次々に積み重なり準安定な構造が作られる。結晶面が違えば表面に露出している原子の配列も違う。したがって、表面での釣合状態も結晶面ごとに違い、そのため分域間で結晶構造 (対称性) が違ってしまふ。



上記の一次元の構造を考えてみよう。T は四面体で M は四面体に直接配位している陽イオンである。たて線は対称面である。電氣的釣合から T の一部にアルミニウムが入る。結晶面上のステップが左より右へ動けば、 T_1 は M の後で生じる。すなわち、M

(陽イオン)の影響を受けながら T_1 は生じる。一方、 T_2 は M が作られる前に生じる。すなわち、陽イオンの影響を受けずに T_2 は生じる。aluminosilicate の電氣的釣合を考えれば、 T_1 に Al が T_2 に Si が入り、order な構造が得られる。もし、ステップが右より左へ動けば逆に T_2 に Al が T_1 に Si が多く入る。そして、ステップの方向の違いによって、双晶が生れる。水平なステップが下より上に動けば、ステップは対称面に垂直である。このとき、 T_1 、 T_2 は M に対し等価であり、Al/Si 比は両サイトで同じになり、disorder な構造が生じる。ステップが対称面に対し垂直であるか傾斜しているかによって disorder に成ったり order に成ったりする。さらに傾斜の角度によって ordering の度合も変る。温度が低いとこの構造は凍結されて ordering の異なる分域構造が作られる。鉱物の名前は化学組成と結晶構造によって決められる。したがって、名前の異なる幾つかの鉱物が 1 つの結晶を作り上げている。

ゼオライトは特異な性質を持っているが、その構造もまた特異な成立過程を持っている。テキストブックを開くと、ゼオライトそれぞれの対称性や結晶構造が記載されている。しかし、そのように簡単なことでは無い。1 つの結晶が幾つかの異なる構造から成っているからである。

Edingtonite ($Ba_2Al_4Si_6O_{20} \cdot 8H_2O$)

(Akizuki, 1986)

edingtonite は natrolite などと同じく “fibrous zeolite” に属する。1825 年の記載で現在までに知られている 46 種類のゼオライトのうち、13 番目の発見である。1 番目は chabazite で 1792 年のことであるから、edingtonite の発見はかなり早い時期のことである。湯ヶ原沸石の発見は 1952 年であるが、すでに 10 か所程度の産地が知られている。

edingtonite はまだ 5 か所であり、かなり稀らしいゼオライトである。edingtonite は harmotome と共にバリウム沸石であるが、harmotome の方はそれほどの稀産ではない。

edingtonite の研究史は古いから、幾つかの論文が在る。1934 年に英国の Hey が edingtonite のデータを次のように整理した。

正方晶系 $2V_x = 15 \sim 20^\circ$

斜方晶系 $2V_x = 54^\circ$

正方晶系では $2V=0$ であるから、正確には正方晶系ではないが、X線の判定による。

その後、スウェーデンの Böhlet 鉱山とカナダの Ice River 産の edingtonite も詳しく調べられた。

スウェーデン産

Taylor and Jackson (1933) 正方晶系

Galli (1976) 斜方晶系

カナダ産

Mazzi et al. (1984) 正方晶系

Grice et al. (1984) 斜方晶系

同一産地に 2 種類の edingtonite 結晶が存在しているとも良いかも知れないが、同一結晶中にこの 2 種類の構造が共存しているに違いない。筆者はこの信念のもとに、カナダ、Ice River 産の edingtonite を調べることにした。このゼオライトはカナダ国立博物館の Grice らによって発見された。Ice River はロッキー山脈に在り、文字通り氷河である。海拔 2200 m の山に深さ 1500 m の U 字谷が在り、原地への接近は大へんむずかしい。低地ではやぶが歩行を困難にし、そこを抜けると垂直な崖に出合う。地形的な問題以外に突風や地吹雪が試料採集を一層困難にしている。岩石はアルカリ岩で、カルサイトの上に成長している。

形態は図 1 に示す。長さ 7 mm 位の柱状結晶で、稀れには柱面の一部が支えられて、両端の見られるものがある。図 2 はほぼ結晶の中心を通り (110) 面に対しやや傾斜した薄片の偏光顕微鏡写真である。この edingtonite は中心部と周辺部より成る。周辺部は中心部よりも K_2O に若干富んでいるのを除けば、両者の間で化学組成の違いはほとんど無い (Grice et al., 1984)。周辺部は無色透明で、中心部は不純物のためやや乳白色である。中心部は双晶から成り、その輪郭は自形でない。周辺部の作られる直前に、

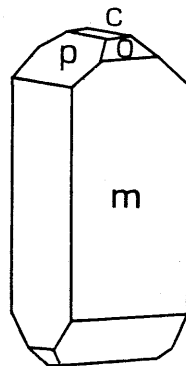


図1 カナダ、Ice River 産 edingtonite の結晶形態図

p ($\bar{1}11$), o (111), c (001), m (110)

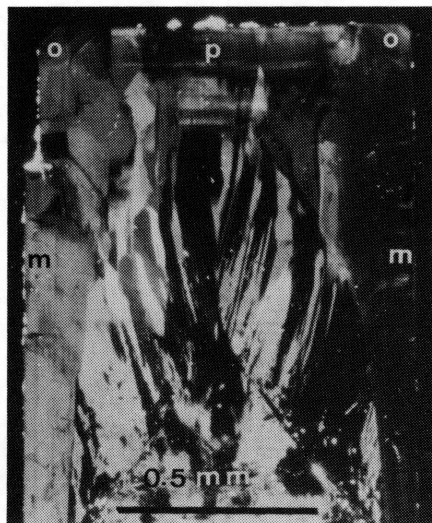


図2 edingtonite 薄片の偏光顕微鏡像
(交叉ニコル)

(110)面よりc軸方向に約 10° 傾いている。
双晶からなる他形の中心部とm {110}, o {111}および
p {111} 分域を持つ自形の周辺部が見られる。

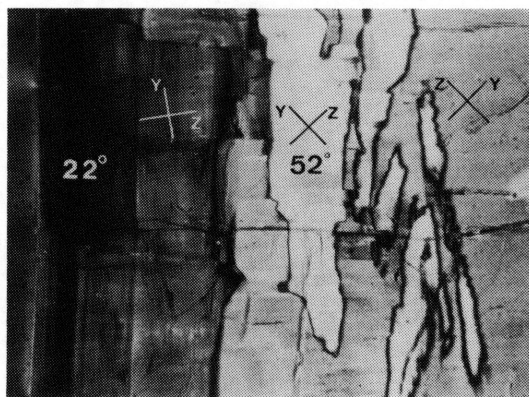


図3 edingtonite の(001) 薄片の偏光顕微鏡像
(交叉ニコル)

この結晶は若干溶けたかもしれない。周辺部は幾つかの分域から成り、表面にはそれらに対応する結晶面が見られる。

図3は結晶の伸び方向(c軸)に垂直で、結晶の中頃を通して作られた薄片の偏光顕微鏡像である。中心部(右側)に双晶が見られる。 $2V_x = 52^\circ$ 。周辺部(左側)には成長縞は存在するが、双晶は無い。 $2V_x = 22^\circ$ 。光学的弾性軸Y, Zを図に示している。中心部のY, Z軸はそれぞれ結晶軸のbとa軸に平行で、

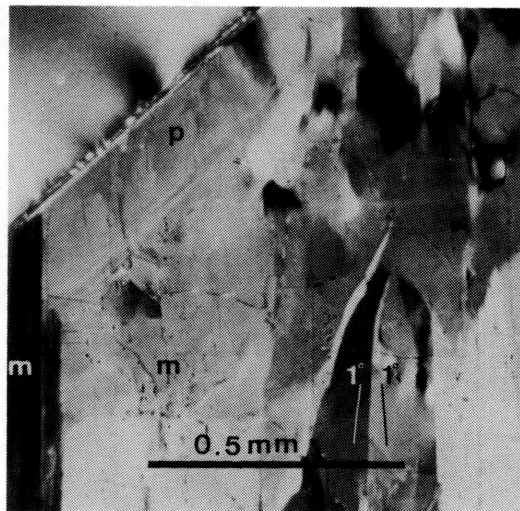


図4 edingtonite の(110) 薄片における
{110} 分域の偏光顕微鏡像(交叉ニコル)

他の分域(m, p)が結晶の端に見られる

中心部は斜方晶系である。一方、周辺部ではY, Z軸は結晶軸と一致しなく、単斜晶系か三斜晶系である。図4は{110}分域を通り、(110)に平行な薄片の偏光顕微鏡写真である((110)面で成長して生じた分域 sector を{110}分域と言う)。光学的方位(X軸)はc軸に対し若干傾斜しており、{110}分域は三斜晶系である。

(111)面上には成長丘が在り、微斜面に対応する分域が(111)薄片に見られる。(111)面上にはステップは無く、細かいキンクが在り、薄片の偏光顕微鏡像は不均質ではあるが、特別規則正しい分域は見られない。

各分域の光軸角($2V_x$)を測定すると、次のようになる。

$$\begin{array}{l} \text{周辺部} \left\{ \begin{array}{l} \{110\} \text{ 分域} \\ \{111\} \text{ " } \\ \{1\bar{1}1\} \text{ " } \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 2V_x = 22^\circ \\ 2V_x = 20 \sim 50^\circ \end{array} \\ \text{中心部} \quad \quad \quad 2V_x = 52^\circ \end{array}$$

中心部はすべて $2V_x = 52^\circ$ で光軸角は大きく、周辺部の多くは $2V_x = 22^\circ$ 位で小さい。すなわち、周辺部は中心部に比べて、より正方晶系に近い。光軸角の小さな分域では格子定数 a_0 と b_0 の差は小さいため、単結晶解析では良い結果は得られない(Grice et al., 1984)。そこでディフラクトメーターで調べることとした(図5, 表1)。光学的性質ごとに分域

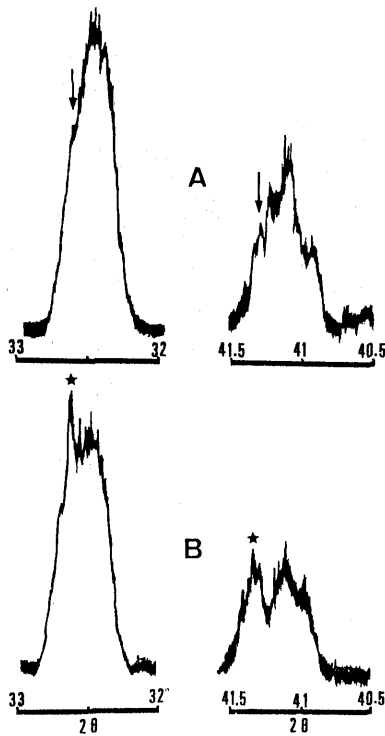


図5 edingtonite の X線回折像

Aは上部透明部, Bは下部白色部, 矢印で示した2つのピークは星印のものに対応する

表1 edingtonite の格子面間隔

A	B	orthorhombic		tetragonal
		<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>d</i>
2.754	2.761 (Å)	131	2.763	
	2.755			2.753
	2.750			
	2.742	311	2.741	
2.203	2.203	141	2.201	
2.195	2.195			2.192
2.189	2.186			
2.183	2.183	411	2.181	

を分離できれば良いが, 結晶が小さいためそれは不可能である。そこで先端の透明な所と下部の不透明な部分に分けた。他のピークと重ならない, 強度が大きい, 回転角 2θ が大きい, との条件に合う2種類のピークを選んだ。表1を読むと, この試料はすべて斜方晶系である。また図5を読むと, 中心部の多いB図は外側のピークが大きく, 周辺部のA図では内側のピークが大きい。したがって, 光軸角より

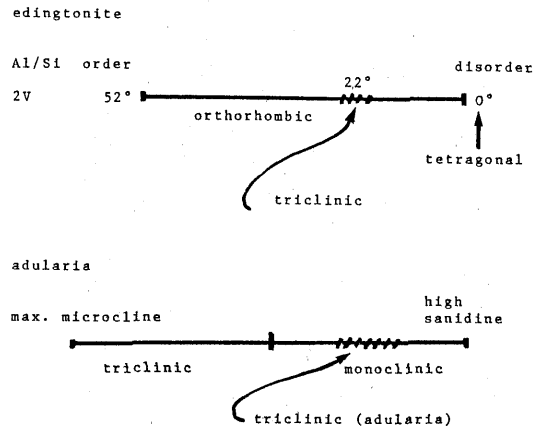


図6 edingtonite と adularia の Al/Si ordering, $2V$ 値および対称性の関係

予想したように, 周辺部は中心部に比べて正方晶系に近い。単結晶で解析するとき, 双晶の無い部分を選ぶから, 必然的に正方晶系に近い部分を選んでしまう。Mazzi et al. (1984) が正方晶系と解析したのは周辺部の無双晶の所であろう。尚, Grice et al. (1984) は試料全体を粉末にし, ディフラクトメーターで解析した。

さて, X線的には斜方晶系であるが, 光学的には $\{110\}$ は三斜晶系である。光学的に三斜晶系であれば, その単位格子もまた三斜晶系である。図6に edingtonite と adularia (カリ長石) の Al/Si ordering, $2V$ 値および対称性を示した。edingtonite では, $2V_x = 52 \sim 22^\circ$ で, 0° には成らない。したがって, 斜方晶系で正方晶系ではない。さらに $2V_x = 22^\circ$ 付近は三斜晶系である。似たような関係が adularia でも見られる。microcline は三斜晶系で Al/Si は order, sanidine は単斜晶系で disorder である。しかし, adularia の幾つかの分域は disorder であるが三斜晶系である。edingtonite, adularia 共に disorder であっても, Al/Si 比が各サイトで少しずつ異なり, そのため三斜晶系まで対称性が低下している。これらはすべて結晶表面上での電氣的釣合に原因がある。edingtonite には単斜晶系のものも存在するかもしれない。かくして, edingtonite は斜方晶系から三斜晶系まで変化しており, 正方晶系 ($2V = 0^\circ$) は発見されていない。

Stilbite ($\text{NaCa}_4\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$)

(Akizuki and Konno, 1985)

stilbite は日本語名束沸石と言い、(010) と平行に板状結晶が連晶している。1801 年の記載で 2 番目である。産地は極めて多い。stilbite の光学的な研究は 1886 年の Langeman や 1890 年の Rinne のものまで逆のぼる。それらの研究によると、stilbite は幾つもの分域に分かれ、三斜晶系に属する。しかし、最近のどのテキストブックを見ても、stilbite は単斜晶系で三斜晶系としたものは一冊も無い。stilbite の仲間は stellerite ($\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$) と barrerite ($\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) がある。この 2 つは斜方晶系である。

stilbite と stellerite の分域とその結晶学的方位を図 7 は示した。stilbite の結晶軸の取り方はテキストブックによって違っている。Dana's System of Mineralogy, Kerr (1959) の Optical Mineralogy および Gottardi and Galli (1985) の Natural Zeolites では図 7 と同じで、結晶の伸長方位が a 軸で双晶面は (001) となっている。一方、Winchell (1951), Deer et al. (1963), 都城・久城 (1976), 黒田・諏訪 (1983) らのテキストブックでは、伸び方向が c 軸で双晶面は (001) である。伸び方向が c 軸であれば双晶面は (100) であろう。最近の X 線解

析で得られた結晶構造図に合せれば、伸長方向は a 軸である。

stellerite では鏡面は (100), (010), (001) と平行に計 3 枚存在している。stilbite では鏡面は双晶面に変わり、2 つの m 分域は双晶の関係に成っている。三斜晶系 stilbite では双晶面は 3 枚存在するが、上記テキストブックでは、その内の 1 つ (001) が記されている。stellerite 中に Na が入ってくると、channel 中で Na-Ca 間に電気的反撓が起り、四面体を連鎖反応的に次々と同一方向に回転させ (Galli, 1971), 斜方晶系から単斜晶系へと対称性は低下する (図 8)。(110) 面は stellerite の対称面に対し傾斜しており、2 つの m {110}, \bar{m} {110} 分域は単斜晶系で互いに双晶の関係になる。しかし、(001) 面は stellerite の対称面に垂直であり、四面体の右と左の回転は同じ確率で起る。そのため、{001} 分域は回転の disorder のため斜方晶系の対称性は保持

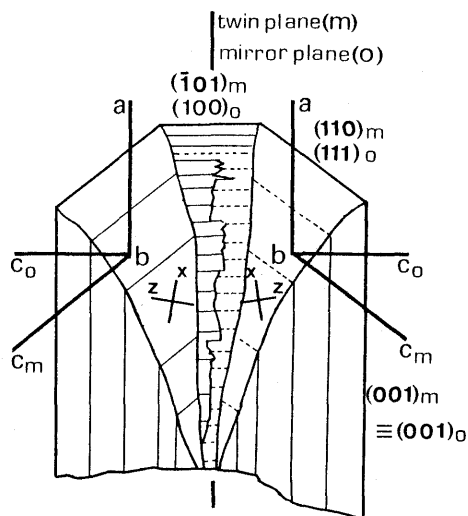


図 7 stilbite の (010) 薄片の偏光顕微鏡像 (交叉ニコル) のスケッチ

単斜晶系 stilbite (m) と斜方晶系 stellerite (o) の結晶方位関係と成長分域、実線と点線で示した {110} と {101} 分域は上下軸に対し互に対称的である。光学的弾性軸 (X, Z) を示している。

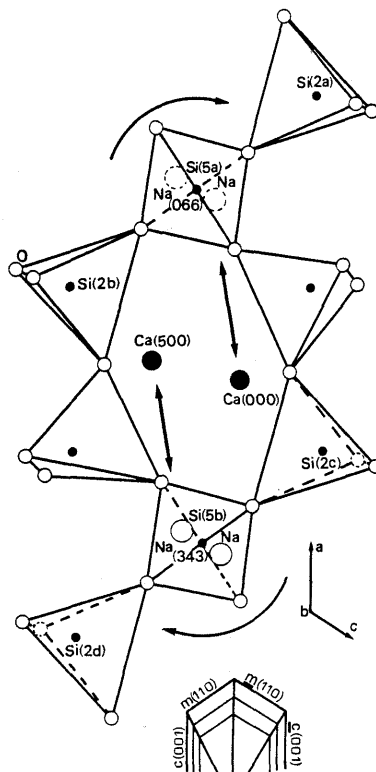


図 8 b 軸に沿って投影された stilbite の結晶構造図

数字は原子の高さ、四面体と Na 原子の回転をカーブした矢印で示した。Na-Ca 間の反撓は直線の矢印で示した。模式的な内部組織を下に示した。(Galli and Albert, 1975 から)

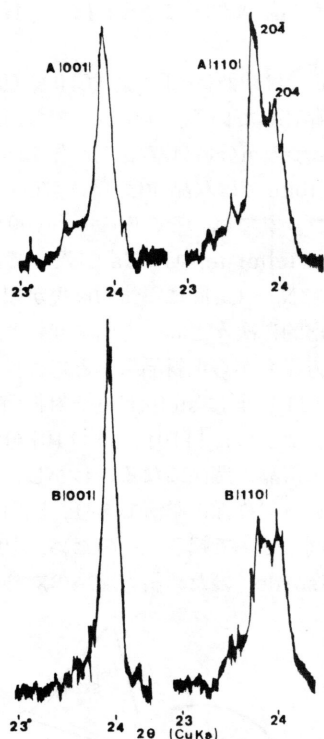


図9 インド, Poona産 stilbite(試料A, B)の{001}と{110}分域のX線回折像

される。1つの結晶の中に斜方晶系と単斜晶系の構造が共存する。これはX線で確かめられる(図9)。インド, Poona産 stilbite(試料A, B)より{001}と{110}分域を分離し、ディフラクトメーターで調べた。{001}分域のピークは1本で、{110}分域では2本に分かれている。Passaglia et al. (1978)はこのピークの分かれ方から、結晶軸間の角度 β を算出する式($90^\circ + 2.466\Delta = \beta \pm 0.05$, $\Delta = 2\theta_{204} - 2\theta_{204'}$)を導いた。その式を用いて計算すると、{001}分域では $\beta \approx 90^\circ$ 、{110}分域では $\beta = 90.5^\circ$ であった。また両分域の Na_2O 、 K_2O を分析したところ、分域間に化学組成の違いは認められなかった。その結果、{001}分域では四面体の回転はdisorderで斜方晶系、{110}分域ではorderで単斜晶系である。

さて、次にa軸に垂直な薄片を作り、偏光下に見てみよう(図10)。平行連晶の境を太い矢印で示している。この矢印の間の結晶は光学的な双晶から成っており、その双晶面が(001)上に現われている所で細い矢印で示したように、結晶面は折れ曲っている。U-ステージで測定したところ、光学的弾性軸はb軸と一致しない。他の分域も似たようなもので、

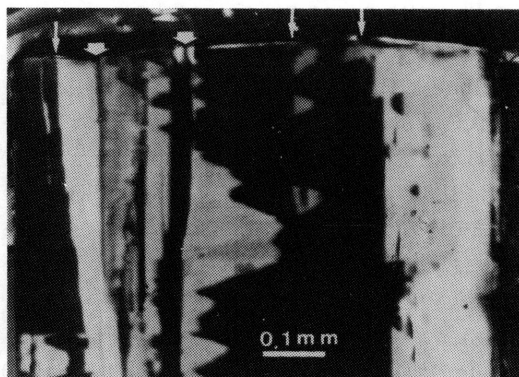


図10 stilbiteのa軸に垂直な薄片における{001}分域の偏光顕微鏡像(交叉ニコル) Poona産

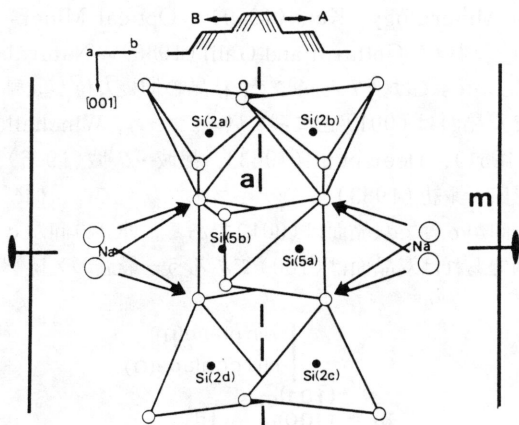


図11 a軸に沿って投影した stilbiteの部分的結晶構造図

2つの成長ステップ(A, B)は小さな矢印の方向に動く。Naに直接配位している4つの酸素を大きな矢印で示している。鏡面は垂直、2回回転軸は左右方向。

stilbiteは三斜晶系である。図11はa軸に垂直な面に投影した結晶構造図である。Naに直接配位している四面体だけを描いている。電気的釣合のため、これらの四面体だけにアルミニウムが多く入る。図の上部に(001)面上の微斜面のステップを描いている。微斜面の面角は極く小さなものでも、ステップの動く方向は全くの反対である。ステップがAの方向に動くとしよう。Si(2a), Si(5b), Si(2d)の3つの四面体はNaが生じた後に作られる。すなわち、Naの電気的影響下にこれらの四面体は作られ、アルミニウムが多く入る。特にSi(5b)の四面体では

2つの酸素がNaに配位しており, Si(2a)やSi(2d)に比べてSi(5b)サイトにアルミニウムが多く入る。一方, Si(2b), Si(5a), Si(2c)の四面体はNaの作られる以前に生じ, シリコンが多く入る。ステップが逆にBの方向に動けば, この関係も逆になり, ステップがA方向に動く分域との間で双晶が生れる。

Galli (1971) の構造解析によると, Si(5)サイトはアルミニウムを多く持ち, かつ2つに割れている。Si(2)サイトも割れているようであるが, 明瞭でない。光学的に三斜晶系であるから, Si(2)サイトも割れているものと思われる。Na-Caの反撓により四面体は回転し, 斜方晶系から単斜晶系へと対称性は低下する。さらに, Al/Siのorderingにより三斜晶系へと下る。そのため, 斜方晶系の3枚の鏡面は3枚の双晶面になる。

stelleriteは斜方晶系である。stelleriteと言われているものでも, 光学顕微鏡下には不均質で, 斜方晶系より低下しているものが多い。Galli and Passaglia (1973) はイタリア, サルディニア産のstelleriteを記載しているが, 光学的にも均質で斜方晶系とのことである。Caは水分子で完全に囲まれており, 四面体の酸素に直接配位していない。したがって, Ca^{++} の電気的影響は均等に四面体に与えられ, Al/Siはdisorderになる。

対称心の無いゼオライト

Passaglia and Sacerdoti (1982) はstellerite (空間群Fmmm)のCaをNaで置換し, barreriteを作った。本来barreriteの空間群はAmmであるが, 生じたbarreriteは依然Fmmmであった。Naイオンはbarreriteにおける可能な位置にdisorderに入っているためである。イオン置換はいろいろな方向からchannelを通して行われるから, 総計的に対称性の高い状態に保たれる。一方, 結晶表面で成長するのは一方向であり, 結晶成長は本来対称心の無い現象である。したがって, 結晶表面上で生じたorderな構造は対称心を持たないであろう。

表2は圧電効果や焦電効果の見られるゼオライトを示している。トパーズは本来対称心のある鉱物であるが, OH/Fのorderingや $\text{O} \rightarrow \text{H}$ の方位のorderingにより対称心の無い三斜晶系にまで対称性は低下しているものがある。またカリ長石も本来対称心を持っているが, adulariaには対称心は無い。しかし, X線による構造解析の論文では, 丸印以外のものは対称心を持っている。*印は光学的に三斜

表2 圧電-焦電効果より見た対称心の無い鉱物およびその空間群

thomsonite	Pcnn
* edingtonite	$^{\circ}P2_12_12$
laumontite	C2/m
gismondine	$P2_1/c$
* harmotome	$P2_1/m$
gmelinite	$P6_3/mmc$
epistilbite	C2/m
heulandite	C2/m
* stilbite	C2/m
brewsterite	$P2_1/m$
* yugawaralite	$^{\circ}Pc$
natrolite	$^{\circ}Fdd2$
scolecite	$^{\circ}Fdd2$
* topaz	Pbnn
* adularia	$C\bar{1}$

丸印: 対称心の無い空間群

星印: 光学的に三斜晶系

晶系である。ステップの側面上での電気的釣合によって, orderingの度合が各サイトで少しずつ異なり, 対称心を欠くためである。*印の鉱物の空間群はP1まで下っているであろう。

おわりに

筆者はchabazite (Akizuki, 1981), analcime (Akizuki, 1981), stilbite (Akizuki and Konno, 1985), harmotome (Akizuki, 1985)等のゼオライトやその他の幾つかの鉱物のatomic orderingと結晶成長の関係を研究して来た。これらの研究から得た一般的法則を基に, 2つのゼオライト(edingtoniteとstilbite)の構造と組織の成因を論じてみた。合成ゼオライトでは成長が速いため, Al/Si等はdisorderし, より高い対称性に成っているであろう。

文 献

- Akizuki, M.: Origin of optical variation in chabazite. *Lithos*, **14**, 17-21, 1981.
 Akizuki, M.: Origin of optical variation in analcime. *Amer. Miner.*, **66**, 403-409, 1981.
 Akizuki, M.: The origin of sector twinning in harmotome. *Amer. Miner.*, **70**, 822-828, 1985.
 Akizuki, M. & Konno, H.: Order-disorder of Al/Si and the internal texture of stilbite. *Amer. Miner.*, **70**, 814-821, 1985.
 Akizuki, M.: Al/Si ordering and twinning in edingtonite.

- nite. (Preparation)
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J.: Rock forming minerals. Longman, 1963.
- Galli, E.: Refinement of the crystal structure of stilbite. *Acta Cryst.*, **B27**, 833–841, 1971.
- Galli, E.: Crystal structure refinement of edingtonite. *Acta Cryst.*, **B32**, 1623–1627, 1976.
- Galli, E. & Passaglia, E.: Stellerite from Villanova Monteleone, Sardinia. *Lithos*, **6**, 83–90, 1973.
- Grice, J. D., Gault, R. A. & Ansell, H. G.: Edingtonite: the first two Canadian occurrences. *Canadian Miner.*, **22**, 253–258, 1984.
- Hey, M. H.: Studies on the zeolites. VI. Edingtonite. *Min. Mag.*, **23**, 483–494, 1934.
- 黒田吉益・諏訪兼位：偏光顕微鏡と岩石鉱物，共立出版，1983.
- Langeman, L.: Beiträge zur Kenntniss der Mineralien: Harmotom, Phillipsit und Desmin. *N. Jahrb. Miner. Geol. und Palaeont.*, **2**, 83–141, 1886.
- Liebau, F.: Structural Chemistry of Silicates. Springer-Verlag. 1985.
- 都城秋穂・久城育夫：岩石学 I，共立出版，1972.
- Mazzi, F., Galli, P. E. & Gottardi, G.: Crystal structure refinement of two tetragonal edingtonites. *N. Jahrb. Mineral. Mont.*, 373–382, 1984.
- Passaglia, E. & Sacerdoti, M.: Crystal structural refinement of Na-exchanged stellerite. *Bull. Miner.*, **105**, 338–342, 1982.
- Passaglia, E., Galli, E., Leoni, L. & Rossi, G.: The crystal chemistry of stilbites and stellerites. *Bull. Miner.*, **101**, 368–375, 1978.
- Taylor, W. H. & Jackson, R.: The crystal structure of edingtonite. *Zeit. Krist.*, **86**, 53–64, 1934.
- Winchell, A. N. & Winchell, H.: Elements of Optical Mineralogy, Part II, 4th ed. John Wiley, New York, 1951.

昭和61年度理事会および総会

ゼオライト研究会昭和61年度理事会、総会、講演会および懇親会が、1月14日(火)東京神田学士会館で開催された。

(1) 理事会

理事17名出席のもとに、小泉会長を議長として開かれた。

1. 役員改選

本会会則による役員改選期に当るため、乾理事を委員長とし、理事4名を委員とする役員候補者指名委員会が昨年度に組織され、審議結果が答申された。その結果、今夏に国際ゼオライト会議開催を控えているため、別掲のように役員全員の留任を承認した。ただし、都合により、足立理事の小原百門氏への交替を承認した。

2. 昭和60年度事業報告

飯島副会長より、別掲のような事業報告があり承認された。また、昭和60年度法人会員入会者として、富士石油、中央カオリン、昭和シエル石油、日本モービルカタリスト、大阪ガス、東芝、川崎製鉄、日本硝子の計8社、一方退会者として、岩見鉱山、日本シアナミド、クリノゼオライトの計3社があり、法人会員76社、個人会員205名に増加したことが報告された。

3. 昭和60年度決算報告

富永副会長より、別掲のような決算報告と、これについて足立、西村両理事により1月10日に監査が行われたことが報告され、承認された。

4. 昭和61年度事業計画

飯島副会長より、別掲のような事業計画について説明があり、承認された。なお、本年度の研究発表会を関西で開催することとし、小泉会長および乾理事にお世話願うこととした。

5. 昭和61年度予算

富永副会長より、別掲のような予算について説明があり、承認された。

6. その他

国際ゼオライト会議開催を補助するための臨時会費について、富永副会長から、昭和60年12月末現在で払込金10,699,200円があり、未払込申込金を加えると約15,000,000円になるとの報告があった。さらに、現在までの準備状況についての詳しい報告があった。今後一層の協力を行うことを承

認した。

(2) 総会

約90名の出席のもとに昭和61年度総会が開催された。小泉会長の挨拶の後、竹内理事を議長に選出、理事会で承認された各案は満場一致で決定された。

(3) 講演会

総会に引き続き、小泉光恵会長による「ハイブリッド・マテリアルとしてのゼオライト」および F. G. Dwyer 博士による「The Versatility and Effectiveness of ZSM-5 in Heterogeneous Catalysis」と題する講演があった。小泉先生は、ゼオライトの高機能材料としての利用の一環として、ハイブリッド材料としての利用について、示唆に富んだお話しをされた。Dwyer 博士は、Mobil 社で開発された ZSM-5ゼオライトの触媒としての特徴およびこれを利用した実用例について詳しく解説された。

(4) 懇親会

夕刻より約45名の参加のもとに懇親会が開かれた。高石理事の司会により、Dwyer 博士の音頭で乾杯した後、参会者間でなごやかな交歓が持たれ、盛会の裡に散会した。

昭和61年度役員

会 長：小泉 光恵 (阪大産研)
副会長：飯島 東 (東大理) (企画)
富永 博夫 (東大工) (会計)
理 事：乾 智行 (京大工)
小野 嘉夫 (東工大工) (編集)
小野田 武 (三菱化成工業)
小原 百門 (東洋曹達工業) (会計)
岡村富士男 (無機材質研究所)
鹿島 実 (日本石油)
高石 哲男 (豊橋技科大) (会計)
竹内 郷 (千代田化工建設)
藤堂 尚之 (化学技術研究所)
鳥居 一雄 (東北工業試験所) (編集)
中沢 忠久 (水沢化学工業) (企画)
西村 陽一 (触媒化成工業) (庶務)
原 陽一郎 (東レ) (企画)
古田 文夫 (ユニオン昭和) (企画)

村上 雄一 (名大工)
 八嶋 建明 (東工大理)(庶務)
 山根 巖美 (ライオン)

(アイウエオ順)

昭和60年度事業報告

1. 講演会, 研究会, シンポジウム等
 - 1) 総会講演会 1月18日(東京)
 - 2) ゼオライト研究会講演会「ゼオライト・その工業利用における新展開」
主催 4月18日(東京)
 - 3) 日本鉱物学会年会シンポジウム「ゼオライト—構造と性質」協賛 5月31日(横浜)
 - 4) 触媒学会第8回参照触媒討論会「ゼオライトの物性測定(2)」共催 7月12日(東京)
 - 5) 日本粘土学会第29回粘土科学討論会シンポジウム「天然ゼオライト」
共催 10月28日(岡山)
 - 6) 第1回ゼオライト研究発表会
主催 11月25, 26日(東京)
2. ニュースレターの発行 4回
3. 国内外の学協会との交流
 - 1) 国際ゼオライト協会(IZA)との交流
7th IZC開催についてIZA役員と協議した。
 - 2) 第7回国際ゼオライト会議(7th IZC)開催の準備
2nd Circularの発行および配布, 口頭発表論文の募集および審査他各種委員会を開催し, 準備を行なった。
 - 3) その他
世界各地で開催されたゼオライトに関する国際会議に於いて, 各国の研究者と交流した。

昭和60年度決算

1. 収 入	(円)
1) 法人会員会費	7,049,000
2) 個人会員会費	366,000
3) 預金利息	99,207
4) 雑収入	431,850
5) 前年度繰越金	2,907,960
合 計	10,854,017
2. 支 出	
1) ニュースレター編集発行費	1,972,650
2) 国際ゼオライト会議準備費	3,500,000
3) 総会開催費	231,420
4) 講演会, 研究会等経費	619,880
5) 事務局経費	319,475
6) 交通通信費	91,205
7) 会議費	132,850
8) 国際ゼオライト会議積立金	2,500,000
合 計	9,367,480
繰 越 金	1,486,537

昭和61年度事業計画

1. 講演会, 研究会, シンポジウム等
 - 1) 総会講演会 1月14日(東京)
 - 2) 触媒学会関西若手会シンポジウム「ゼオライト触媒の新しい展開」
協賛 4月4日(京都)
 - 3) 第7回国際ゼオライト会議(7th IZC)
8月17-22日(東京)
ポストコンファレンス触媒シンポジウム
8月24-26日(京都)
ポストコンファレンス野外巡見
8月23-25日(東北地方)
 - 4) 触媒学会参照触媒討論会
共催 10月予定(東京)
 - 5) 第2回ゼオライト研究発表会
主催 11月6, 7日(京都)
2. ニュースレターの発行 4回
3. 国内外の学協会との交流
 - 1) 国際ゼオライト協会(IZA)との交流
 - 2) 第7回国際ゼオライト会議(7th IZC)開催の準備

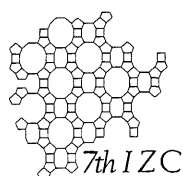
昭和61年度予算

1. 収 入	(円)
1) 法人会員会費(76社)	7,600,000
2) 個人会員会費(205人)	395,000
3) 国際ゼオライト会議積立金	2,500,000
4) 前年度繰越金	1,486,537
合 計	11,981,537

2. 支 出

1) ニュースレター編集発行費	2,500,000
2) 国際ゼオライト会議準備費	6,000,000
3) 総会開催費	300,000
4) 講演会, 研究会等経費	1,000,000
5) 事務局経費	500,000
6) 交通通信費	200,000
7) 会議費	500,000
8) 予備費	981,537

合 計 11,981,537



第7回国際ゼオライト会議だより

1986年8月17日(日)～8月22日(金)

京王プラザホテル(東京都新宿区西新宿2-2-1)

1985年12月末までに、総合講演(Plenary Lecture)2件、招待講演(Invited Paper)9件、一般講演(Submitted Paper)120件のプログラムが以下のように決まりました。一般講演は応募件数が260件を越えたために、当初の予定を大幅に越える件数を採択いたしました。大変な激戦となりました。国内外におけるゼオライトへの関心の高さと、研究の活発さを示すもので、国際会議の盛況が大いに期待されます。

会議の内容を詳細にお知らせする3rd Circularが2月に発行されました。3rd Circularを御入用の方は葉書にて下記あてお申し込み下さい。

〒113 東京都文京区本郷7-3-1

東京大学工学部合成化学科富永研究室気付
第7回国際ゼオライト会議組織委員会
(03-812-2111 内線7256)

**7th International Zeolite Conference
Tokyo (Japan): August 17-22, 1986**

	Aug. 18 Monday	Aug. 19 Tuesday	Aug. 20 Wednesday	Aug. 21 Thursday	Aug. 22 Friday
9:00	Registration			Plenary Lecture: W.M. Meier	CA SY ST -9 -9 -9
9:30	Opening Ceremony	CA IM AD -3 -3 -3			
10:00	Introductory Talk: R.M. Barrer			Coffee Break	
10:30	Coffee Break	Coffee Break			Coffee Break
11:00	Plenary Lecture: P.A. Jacobs	CA GM AD -4 -4 -4		General Meeting	CA SY ST -10 -10 -10
12:00	Lunch	Lunch	Excursion to Hakone	Lunch	Lunch
1:30	Poster	Poster	National Park	Poster	Poster
2:30	CA IM GM -1 -1 -1	CA GM AD -5 -5 -5		CA SY AD -7 -7 -7	CA SY ST -11 -11 -11
4:10	Coffee Break	Coffee Break		Coffee Break	Coffee Break
4:40	CA IM AP -2 -2 -2	CA AP AD -6 -6 -6		CA SY AD -8 -8 -8	CA SY ST -12 -12 -12
6:45				5:55	
				7:00	
				9:00	
				Banquet	

INTRODUCTORY TALK

R.M. Barrer
Porous Crystals — a Perspective

PLENARY LECTURES

W.M. Meier
Zeolite and Zeolite like Materials

P.A. Jacobs
Physico-Chemical Characterization and Catalysis

INVITED AND SUBMITTED PAPERS

SYNTHESIS

- SY-7-1 E.M. Flanigen (Invited Paper)
Aluminophosphate Molecular Sieves and the Periodic Table
- SY-7-3 D.T. Hayhurst, J.C. Lee
Parameters Effecting the Growth of Large Silicalite Crystals
- SY-7-4 J.L. Guth, H. Kessler, R. Wey
New Route to Pentasil-Type Zeolites Using Non Alkaline Mediums in the Presence of Fluoride
- SY-8-1 G. Perego, G. Bellussi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomo
Titanium-Silicalite: A Novel Derivative in the Pentasil Family
- SY-8-2 W.J. Ball, J. Dwyer, W.J. Smith
The Synthesis and Characterisation of Iron Silicate Molecular Sieves
- SY-8-3 G. Murali Dahr, M. Vithal, T.G. Narendra Babu
Preparation and Characterization of Iron Bidimensional Zeolite Montmorillonite
- SY-9-1 M. Tassopoulos, R.W. Thompson
Comparative Study of Zeolite A Synthesis in Batch and Semibatch Reactors
- SY-9-2 G.V. Tsitsishvili, M.K. Charakviani
Preparation and Properties of a New Synthetic Analogue of Natural Zeolite Mazzite
- SY-9-3 R.A. Van Santen, J. Keysper, G. Ooms, A.G.T.G. Kortbeek
The Role of Interfacial Energy in Zeolite Synthesis
- SY-10-1 Pang Wengin, S. Ueda, M. Koizumi
The Synthesis of Zeolite-A from Homogeneous Solutions and Studies of Its Properties
- SY-10-2 S. Kasahara, K. Itabashi, K. Igawa
Clear Aqueous Nuclei Solution for Faujasite Synthesis
- SY-10-3 B. Subotić, J. Brnić
Influence of Gel Ageing on Zeolite Nucleation Processes
- SY-11-1 Song Tianyou, Xu Ruren
Templating Effect during the Formation of ZSM-5 Type Zeolite
- SY-11-2 D.E.W. Vaughan
The Influence of Template Size and Geometry on Faujasite Crystallization
- SY-11-3 J.L. Casci
Bis-Quaternary Ammonium Compounds as Templates in the Crystallisation of Zeolites and Silica Molecular Sieves
- SY-11-4 F.Y. Dai, M. Suzuki, H. Takahashi, Y. Saito
Mechanism of Zeolite Crystallization without Using Template Reagents of Organic Bases
- SY-12-1 J.B. Nagy, P. Bodart, E.G. Derouane, Z. Gabelica, A. Nastro
The Role of Alkali and Tetrapropylammonium Cations in (M)ZSM-5 Hydrogel Precursors
- SY-12-2 L.-Y. Hou, R.W. Thompson, L.B. Sand
Nucleation and Growth of NH_4 -ZSM-5 Zeolites

SY-12-3 A. McCormick, A.T. Bell, C.J. Radke
Application of ^{29}Si NMR to Determine the Distribution of Anions in Sodium Silicate Solutions

SY-12-4 R. Aiello, C. Pellergrino, A. Nastro
Influence of Sodium Salts on Zeolite NU-10 Crystallization

SY-12-5 C. Colella, M. de Gennaro, V. Iorio
Crystallization of Zeolitic Aluminosilicates in Bicationic Systems Including Lithium

ADSORPTION AND DIFFUSION

AD-3-1 M. Goddard, D.M. Ruthven
Intracrystalline Diffusion of C_8 Aromatic Isomers in NaX Zeolite and Natural Faujasite

AD-3-2 A. Nowak, A.K. Cheetham
The Use of Computer Graphics to Study Adsorption and Diffusion in Zeolites

AD-3-3 Yuming Xie, Gaunlin Qin, Chuanchang Wu
The Effect of Steam Treatment on Diffusion in HZSM-5 Zeolite

AD-4-1 Li Quanzhi, Zhang Ruiming, Xue Zhiyuan
Studies on the Surface Acidity of HY Zeolite by Combined IR and TPD

AD-4-2 J. Take, T. Yamaguchi, K. Miyamoto, H. Ohyama, M. Misono
Bronsted Site Population on External or on Internal Surface of Shape-Selective Catalysts

AD-4-3 K. Hashimoto, T. Masuda, T. Mori
A Method for Calculating Activation Energy Distribution of Desorption from Temperature-Programmed Desorption Spectrum of Ammonia

AD-5-1 T. Takaishi (Invited Paper)
One Dimensional Gas in the Pores of Mordenite and Ferrielite

AD-5-3 R.M. Barrer, R.J.B. Craven
Smectite Molecular Sieves. Part.I. Hydrogen, Deuterium and Neon in Expanded Fluorhectorites

AD-5-4 Y.H. Ma, T.D. Tang, L.B. Sand, L.Y. Hou
Adsorption of Hydrocarbons in (Na,K)-ZSM5, -ZSM11 and "Al-Free" NaZSM5 and NaZSM11

AD-6-1 H. Stach, H. Thamm, K. Fiedler, W. Wieker, E. Jahn, G. Öhlmann
Adsorption Properties of Microporous Aluminophosphate $\text{AlPO}_4\text{-5}$

AD-6-2 E.L. Wu, G.R. Landolt
Hydrocarbon Adsorption Characteristics of Some High Silica Zeolites

AD-6-3 Wang Jingu, Y.H. Ma
Adsorption Equilibrium of Ethylene Carbon Dioxide Mixture on Ion Exchanged ZSM5

AD-6-4 K. Chihara, Y. Yoneda, S. Morishita, M. Suzuki
Simulation of Pressure Swing Adsorption for Air Separation

AD-6-5 S.-K. Ihm, H.-S. Lee
Effect of the Interaction Between Admolecules on the Sorption Equilibrium at the Liquid-Solid Interface for the Y Zeolite

- AD-7-1 M. Bülow, H. Schlodder, L.V.C. Rees, R. Richards
Molecular Mobility of Hydrocarbon-ZSM-5/Silicate Systems Studied by Sorption Uptake and Frequency Response Methods
- AD-7-2 Y. Yasuda, Y. Yamada, I. Matsuura
Zeolitic Diffusivities of Binary Gas Mixtures by the Frequency Response Method
- AD-7-3 H. Lechert, W.D. Basler, K.P. Wittern
Nuclear Relaxation Studies of Aromatics in Faujasite Type Zeolites
- AD-7-4 D. Fraenkel
Study of the Mobility of Ca^{2+} in Ca, Na-A by n-Pentane Sorption
- AD-8-1 A. de Mallmann, D. Barthomeuf
Four Different States of Benzene Adsorbed in Faujasites
- AD-8-2 H.G. Karge, M. Łaniecki, M. Ziołek
Combined UV and IR Spectroscopic Studies on the Adsorption of SO_2 onto Faujasite-Type Zeolites
- AD-8-3 N. Wada, Y. Yamamoto, H. Kato, T. Ito, T. Watanabe
Heat Capacities and Adsorption Energies of Helium Adsorbed on Y-Zeolites with Various Cations

STRUCTURE

- ST-9-1 G.T. Kokotailo (Invited Paper)
The Characterization of Zeolite Catalysts with Solid State NMR
- ST-9-3 K. Itabashi, T. Okada, K. Igawa, T. Takaishi
Distribution of Aluminum Ions in the Synthetic Mordenites
- ST-10-1 D. Goldfarb, L. Kevan
Generation of New Paramagnetic Rhodium Species in NaX Zeolite and Coordination with Adsorbates
- ST-10-2 D. Packet, R.A. Schoonheydt
Combined EPR-DRS Spectroscopies on Zeolites: Coordination of Cu(II) to an Oxygen Six-Ring
- ST-10-3 J. Fraissard, L.C. de Menorval, T. Ito, M. Springuel-Huet
Adsorption of Xenon: A New Method for Studying Zeolites and Metal-Zeolites
- ST-11-1 G. Bergeret, P. Gallezot, F. Lefebvre
In situ Synthesis of Iridium Carbonyl Clusters Encaged in Y-Zeolite
- ST-11-2 A.M. Winiecki, A. Kostapapas, S.L. Suib
Surface States of Aluminophosphate and Zeolite Molecular Sieves
- ST-11-3 Liu Zhenyi, Lü Guangle, Yu Qin, Zhang Wanjin, Li Wangrong, Wang Shuji, Zhang Youshi, Lin Bingxiong
Distribution of the Bivalent Nickel Ion in ZSM-5 Molecular Sieves
- ST-11-4 W.J. Mortier
The Application of Electronegativity-Equalization Concepts to Zeolites
- ST-12-1 J.V. Sanders, M.L. Occelli, R.A. Innes, S.S. Pollack
Quaternary Ammonium Cation Effects on the Crystallization of Zeolites of the Offretite-Erionite Family. Part II. Electron Diffraction Studies
- ST-12-2 A. Alberti
The Absence of T-O-T Angles of 180° in Zeolites

ST-12-3 E.K. Andersen, G. Ploug-Sørensen
Structure of Zeolite ABW by Single Crystal Data

ST-12-4 K. Sugiyama, Y. Takeuchi
Distribution of Cations and Water Molecules in the Heulandite-Type Framework

ST-12-5 J.M. Newsam, D.E.W. Vaughan
Structural Studies of Gallosilicate Zeolites

ION EXCHANGE AND MODIFICATION

IM-1-1 R.P. Townsend (Invited Paper)
Ion Exchange in Zeolites: Recent Developments in Practice and Future

IM-1-3 V.A. Nikashina, M.M. Senyavin, L.I. Mironova, V.A. Tyurina
Modelling and Calculation of Metals Sorption Processes by Natural Clinoptilolite

IM-1-4 K.R. Franklin, R.P. Townsend, S.J. Whelan, C.J. Adams
Ternary Exchange Equilibria Involving H_3O^+ , NH_4^+ and Na^+ Ions in Synthetic Zeolites of the Faujasite Structure

IM-2-1 M. Niwa, C.V. Hidalgo, T. Hattori, Y. Murakami
Germanium Methoxide: New Reagent for Fine Control of Pore-Opening Size of Zeolite by CVD

IM-2-2 P. De Hulsters, J. Verbiest, J. Philippaerts, E.F. Vansant
Study of the Influence of Structural Modification on the Ion-Exchange Properties of L.P. Mordenite

IM-2-3 T. Bein, D.B. Chase, D.R. Corbin, R.D. Farlee, G.D. Stucky
Chemisorption of Organo-Phosphorus and -Silicon Compounds in Zeolites

IM-2-4 J. Philippaerts, G. Peeters, E.F. Vansant, J. Verbiest, P. De Hulsters
The Implantation of Boron-Nitrogen Compounds in Mordenite and Their Influence on the Adsorption Properties

IM-2-5 S. Hidaka, A. Iino, K. Nita, Y. Maeda, K. Morinaga, N. Yamazoe
Modification of Y Type Zeolite by Ferric Nitrate Solution

IM-3-1 J.W. Roelofsen, H. Mathies, R.L. De Groot, P.v. Woerkom, H. Angad Gauer
Effect of Rare Earth Loading in Y-Zeolite on Its Dealumination during Thermal Treatment

IM-3-2 A. Auroux, C. Fernandez, J. Grosmangin, G. Szabo, J.C. Vedrine
The Effect of Dealumination on the Structure and Acidic Properties of Offretite

IM-3-3 D. Akporiaye, A.P. Chapple, D.M. Clark, J. Dwyer, I.S. Elliott, D.J. Rawlence
Faujasites Enriched in Silicon. A Comparison of Processes and Products

CATALYSIS

CA-1-1 J.C. Vedrine (Invited Paper)
Catalytic and Acidic Properties of Modified Pentasil Zeolites

CA-1-3 N.Y. Chen
Disproportionation of Butanes and Pentanes

- CA-1-4 S. Namba, K. Sato, K. Fujita, J.H. Kim, T. Yashima
Shape Selective Cracking of Octane on HZSM-5 and Diffusivity of Associated Hydrocarbon
- CA-2-1 J.G. Bendoraitis, A.W. Chester, F.G. Dwyer, W.E. Garwood
Pore Size and Shape Effects in Zeolite Catalysis
- CA-2-2 R.M. Lago, W.O. Haag, R.J. Mikovsky, D.H. Olson
The Nature of the Catalytic Sites in HZSM-5: Activity Enhancement
- CA-2-3 F. Hernandez, C. Oliver, F. Fajula, F. Figueras
Influence of the Activation Conditions on the Catalytic Behavior of Offretite
- CA-2-4 S. Maixner, C.Y. Chen, J. Weitkamp
Investigation of Carbonaceous Deposits on a LaY Zeolite Catalyst by CP/MAS-¹³C-NMR Spectroscopy
- CA-2-5 M. Guisnet, P. Magnoux, C. Canaff
Formation and Nature of Coke Deposit on Zeolites HY and HZSM-5
- CA-3-1 C.W.R. Engelen, J.P. Wolthuizen, J.H.C. van Hooff
Preparation of Bifunctional Pt/H-ZSM5 Catalysts and Their Application for Propane Conversion
- CA-3-2 M. Shibata, H. Kitagawa, Y. Sendoda, Y. Ono
Transformation of Propene into Aromatic Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolites
- CA-3-3 T.R. Hughes, W.C. Buss, R.L. Jacobson, P.W. Tamm
Aromatization of Hydrocarbons over Platinum Alkaline Earth Zeolites
- CA-4-1 Chen Fang Ren, G. Coudurier, C. Naccache
Alkylation of Chlorobenzene over H-Mordenite and H-ZSM-5: Effect of Si/Al Ratio
- CA-4-2 P.Y. Chen, M.C. Chen, H.Y. Chu, N.S. Chang, T.K. Chuang
The Selective Alkylation of Aniline with Methanol over ZSM-5 Zeolite
- CA-4-3 T. Miyake, K. Sekizawa, T. Hironaka, M. Nakano, S. Fujii, Y. Tsutsumi
Para-Selective Chlorination of Chlorobenzene on Modified Y-Type Zeolites
- CA-5-1 H. Sato, N. Ishii, K. Hirose, S. Nakamura
Some Catalytic Applications of ZSM-5 Zeolite: Para-Selective Dealkylation and Vapor Phase Beckmann Rearrangement
- CA-5-2 F.J. van der Gaag, F. Louter, J.C. Oudejans, H. van Bekkum
Reaction of Ethanol and Ammonia to Pyridine over ZSM-5 Type Zeolites
- CA-5-3 E. Kikuchi, T. Matsuda, K. Shimomura, K. Kawahara, Y. Morita
Catalytic Vapor-Phase Hydration of Lower Olefins over Protonic Zeolite Catalysts
- CA-5-4 Y. Ashina, T. Fujita, M. Fukatsu, K. Niwa, J. Yagi
Manufacture of Dimethylamine Using Zeolite Catalyst
- CA-6-1 H. Dauns, J. Weitkamp
The Influence of Hydrogen Sulfide in Hydrocracking of Alkanes over Noble Metal/LaY Zeolite Catalysts
- CA-6-2 I.E. Maxwell, J.A. van de Griend
The Kinetics of Hydrodenitrogenation over a Zeolite Catalyst
- CA-6-3 F. Mauge, J.C. Courcelle, Ph. Engelhard, P. Gallezot, J. Grosmangin
Hydrothermal Aging of Cracking Catalysts - Effect of Vanadium on the Structure of LaY Zeolites

- CA-6-4** N. Davidova, P. Kovacheva, D. Shopov
Nature of the Hydrodesulfurization Activity of Zeolite Catalysts Containing Transition Metals
- CA-6-5** A.A. Slinkin, A.V. Kucherov, D.A. Kondratyev, T.N. Bondarenko, A.M. Rubinstein, K.M. Minachev
Pentasil-Type Zeolites: Radical Formation, Activity in the Olefin Oligomerization and Aromatization, Processes of Coke Depositon
- CA-7-1** W. Holderlich (Invited Paper)
New Horizons in Catalysis with Modified and Unmodified Pentasil Zeolites
- CA-7-3** Xu Qinhua, Yan Aizhen, Bao Shulin, Xu Kaijin
The Catalytic Properties of SAPO-5 Molecular Sieve
- CA-7-4** R.J. Pellet, J.A. Rabo
Molecular Sieve Effects in Carboniogenic Reactions Catalyzed by Silico Alumino Phosphate Molecular Sieves
- CA-8-1** R.B. Borade, A.B. Halgeri, T.S.R. Prasada Rao
Metallosilicate Zeolites as Catalysts for Alkylation of Toluene with Methanol
- CA-8-2** T. Inui, A. Miyamoto, H. Matsuda, H. Nagata, Y. Makino, K. Fukuda, F. Okazumi
New Aspects in Catalytic Performance of Novel Metallosilicates Having the Pentasil Pore-Opening Structure
- CA-8-3** H.K. Beyer, G. Borbely
Transalkylation of Alkylaromatic Compounds on Silicates with ZSM-5 Structure Containing B, Al, Ga and Fe
- CA-9-1** K. Fujimoto, H. Saima, H. Tominaga
Selective Synthesis of C_2 and C_4 Hydrocarbons from Synthesis Gas Utilizing Hybrid Catalysts Containing Y-Type Zeolites
- CA-9-2** Yong Y.S. R.F. Howe
Molybdenum Zeolites as Fischer-Tropsch Catalysts: Comparative Study of the Adsorption and Decomposition of $Mo(CO)_6$ in Different Zeolites
- CA-9-3** T. Tatsumi, Y.-G. Shul, Y. Arai, H. Tominaga
Reaction Mechanism for Selective Synthesis of Gasoline-Range Isoalkanes from Syngas over RuPthY Zeolites
- CA-10-1** L.-M. Tau, A.W. Fort, B.H. Davis
Mechanism of the ZSM-5 Catalyzed Formation of Hydrocarbons from Methanol-Propanol
- CA-10-2** Gouquan Chen, Juan Liang, Qingxia Wang, Guangyu Cai, Sugun Zhao, Muliang Ying
Deactivation of Modified Pentasil Zeolites for Methanol Conversion to Lower Olefins at High Temperature
- CA-10-3** H. Schulz, W. Böhringer, W. Baumgartner
Comparative Investigation of Time on Stream Selectivity Changes during Methanol Conversion on Different Zeolites
- CA-11-1** N.I. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, A. Svensson
Particle Size Effect on the Selectivity for Methanol Synthesis on Faujasite X Supported Platinum
- CA-11-2** M. Lokolo, P. Meriaudeau, C. Naccache, Y. Ben Taarit
Hydroisomerization and Hydrocracking of n-Octane on Pt/REY and Pt/US Y Zeolites: Effect of Alloying Pt with Cu

CA-11-3 L.R.M. Martens, P.J. Grobet, P.A. Jacobs
Sodium Clusters Encaged in Zeolites as Active Sites for Carbanion Catalyzed Reactions

CA-11-4 M. Iwamoto, H. Furukawa, S. Kagawa
Catalytic Decomposition of Nitric Monoxide over Copper Ion-Exchanged Zeolites

CA-12-1 W.J. Ball, S.A.I. Barri, S. Cartlidge, B.M. Maunders, D.W. Walker
Zinc and Aluminium Substitutions in MFI-Structures: Synthesis, Characterisation and Catalysis

CA-12-2 M. Derewinski, J. Haber, J. Ptaszynski
Acid-Base, Diffusional and Catalytic Properties of Alkali Metals Cations Exchanged ZSM-5 Zeolites

CA-12-3 Zheng Lubin, Wang Gongwei, Bai Xinlai
Interaction of Nickel Ions with Ethylene Molecules in Ethylene Dimerization over Ni-X Zeolites

CA-12-4 K.-P. Wendlandt, H. Bremer, F. Vogt, W.P. Reschetilowski, W. Mörke, H. Hobert, M. Weber, K. Becker
Metal Carrier Interactions in Zeolite Y Catalysts Containing Nickel

CA-12-5 D.B. Tagiyev, K.M. Minachev
Oxidative Heterogeneous Catalysis over Zeolites

APPLICATION

AP-2-1 T. Nakazawa, I. Yamane (Invited Paper)
Development of Zeolite for Detergent

AP-2-3 Y. Tsuruta, T. Satoh, T. Yoshida, O. Okumura, S. Ueda
Studies on the Initial Product Obtained in the Synthesis of Zeolite A from Concentrated Solutions

AP-2-4 C.P. Kurzendörfer, W. Von Rybinski, M.J. Schwuger
Sodium Alumino Silicates in the Washing Process. Part IX: Mode of Action of Zeolite A/Additive Systems

AP-2-5 T. Mukaiyama, H. Nishio, O. Okumura
Calcium Ion Exchanging Behavior of Zeolite in the Washing Process

AP-6-1 J.D. Sherman, C.C. Chao
Carbohydrate Separations Using Zeolite Molecular Sieves

AP-6-2 C.G. Coe, G.E. Parris, R. Srinivasan, S.R. Auvi
Polyvalent Cation Exchanged X Zeolite with Improved Gas Separation Properties

AP-6-3 A. Takasaka, Y. Matsuda
Vaccum Freeze Drying of Food by Using Natural Zeolite

AP-6-4 S. Ülkü
Natural Zeolites in Energy Storage and Heat Pumps

AP-6-5 J. Galindo, A. Elias, M.R. Gonzalez
The Effect of Zeolite on Ruminant Bacterial Population and Its Activity in Heifers Fed Sunflower: Sorghum Silage

GEOLOGY AND MINERALOGY

- GM-1-1 R.L. Hay (Invited Paper)
Geologic Occurrence of Zeolites: Progress and Problem
- GM-1-3 G. Gottardi (Invited Paper)
Crystal Chemistry of Natural Zeolite
- GM-4-1 Y. Watanabe, M. Utada, A. Iijima
Geology of the Itaya Zeolite Deposit, Yamagata, Northeast Honshu
- GM-4-2 J.H. Noh, S.J. Kim
Zeolites from Tertiary Tuffaceous Rocks in Yeongil Area
- GM-4-3 Dai Chagly, Zhang Zhenyu
Chinese Zeolitic Rocks and Its Application
- GM-5-1 H. Takahashi, S. Nakata, S. Asaoka, T. Kondoh
Identification and Characterization of Natural Zeolites by Magnetic Resonance
- GM-5-2 W.H. Raymond
Clinoptilolite Deposits on the Pine Ridge Indian Reservation,
South Dakota, U.S.A.
- GM-5-3 P. Kovič, N. Krošl-Kuščer
Hydrothermal Zeolite Occurrence from the Smrekovec Mt. Area, Slovenia,
Yugoslavia
- GM-5-4 K. Kolodeznikov, V. Stepanov
Zeolites of Yakutia

第7回国際ゼオライト会議ポストコンファレンス 触媒シンポジウムのお知らせ

第7回国際ゼオライト会議閉会後8月24日(日)～
26日(火)に京都ホテルで、ゼオライトの触媒特性に
関してのシンポジウムが開かれます。スケジュール
が下記の通り決定いたしました。皆様の御参加をお

待ちいたしております。なお詳細は、京都市左京区
吉田本町 京都大学工学部石油化学科 乾 智行
までお問合せ下さい。

"NEW ASPECTS IN CATALYSIS OF ZEOLITIC MATERIALS"

- Post-Conference Catalysis Symposium in Kyoto -
Sunday, August 24 - Tuesday, August 26, 1986

The symposium will be held at Kyoto Hotel in central Kyoto to discuss new ideas in the synthesis and catalysis of zeolitic materials. It seems wonderful to seek new trends in catalysis of zeolites in the old historical capital of Japan with distinct scientists from various countries. Afternoon Tours to Nara and Kyoto will serve an opportunity to establish new friendship among participants and their families, which we think most important for the conference.

Sunday, August 24

18:30 to 21:00

Welcome Meeting and Registration Desk at Kyoto Hotel

Monday, August 25

9:00 to 12:30

Catalysis Symposium at Kyoto Hotel

Opening Remarks: T. Inui (Kyoto University, Japan)

1. A.T. Bell (University of California at Berkeley, USA)
"Applications of NMR Spectroscopy in the Study of Zeolite Synthesis"
2. Z. Gabelica (Facultés Universitaires de Namur, Belgium)
"Control and Optimization of Important Synthesis Variables Affecting the Final Properties of ZSM-5 Type Zeolites Desired for Selected Catalytic Performances"
3. T. Yashima (Tokyo Institute of Technology, Japan)
"Preparation and Catalytic Properties of MoV Zeolites Derived from $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and HY "
4. P. Rao (Indian Petrochemicals Co. Ltd., India)
"Chromosilicate Molecular Sieves as a Novel Catalytic Materials"

5. A. Miyamoto(Kyoto University, Japan)
"Preparation and Catalytic Performance of Novel Vanadosilicates Having the Pentasil Pore-Opening Structure"
6. K.G. Ione(Institute of Catalysis, USSR)
"Selectivity of Catalytic Action of Silicates and Phosphates of Zeolite Structure with Isomorphous Incorporated Cations"

13:00 to 18:00

Afternoon Tour I (Nara)

Lunch

Visits to Giant Buddha, Deer Park, and Kasuga Shrine

Tuesday, August 26

9:00 to 12:30

Catalysis Symposium at Kyoto Hotel

1. C. Naccache(Institute de Recherches sur la Catalyse, France)
"Importance of Acid Site Density, Pore Size, and Zeolite Crystalline Dimension in Zeolite Deactivation"
2. N.I. Jaeger(Universitat Bremen, FRG)
"Faujasite Supported Metal Phases - Particle Size Effects in Hydrogenation and Oxidation Reactions"
3. J.H.C. van Hooff(Eindhoven University of Technology, The Netherlands)
"Application of Bifunctional Pt/H-ZSM-5 Catalysts for the Conversion of Small Alkanes"
4. J. Liang(Dalian Institute of Chemical Physics, China)
"Characterization and Improvement of MTO Zeolite Catalysts"
5. S. Kaliaguine(LAVAL University, Canada)
"Deoxygenation over Metal Loaded ZSM-5"
6. T. Tatsumi(University of Tokyo, Japan)
"Syngas Conversion over Catalysts Derived from $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ Supported on Zeolites"
7. W.O. Haag(Mobil Research and Development Corp., USA)
Title undecided

Closing Remarks: H. Tominaga(University of Tokyo, Japan)

14:00 to 18:00

Afternoon Tour II (Kyoto)

Visits to Gold Pavilion, Heian Shrine, and Kiyomizu Temple

<u>Fees:</u> Registration	General	¥ 10,000
	Accomp.	¥ 4,000
	Student	¥ 5,000
Afternoon Tour I		¥ 6,000 (incl. box lunch)
Afternoon Tour II		¥ 4,000

Accompanying persons are welcome to participate in the Welcome Meeting on Sunday evening and the Afternoon Tours on Monday and Tuesday. In addition, city tours in Kyoto on Monday morning and Tuesday morning can be organized if desired.

Accommodation: Accommodation in Kyoto will be organized by the Japan Travel Bureau Kyoto Office.

Catalyst Symposium Package Tour: Refer to TRAVEL INFORMATION.

Participants: 80 persons.

Coordinator: Professor T. Inui, Kyoto University.

《レポート》

第1回ゼオライト研究発表会を終えて

東京工業大学理学部 難波 征太郎

ゼオライト研究会が初めて主催した研究発表会である「第1回ゼオライト研究発表会」は、昨年11月25、26日に東京(上智大)で開催された。昨年1月に11月開催が決定して以来、歌田 実(東大総合研究資料館)と筆者が中心となりお世話をしてきた。最初は1会場2日間の研究発表会を予定していたが、研究発表の応募を数多く戴いたため、2会場に変更し、特別講演以外はパラレルセッションで行なわれた。会場は上智大学図書館の8階と9階にある会議室を使用した。会議室は収容人数200人および150人のもので、9階の極めて広いロビーを含め絨毯敷きであり非常に快適なところであった。但し、喫煙者にとっては全館禁煙のため、少々辛いところでもあった。

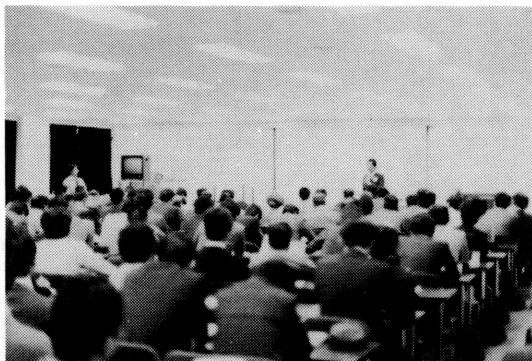
特別講演は、乾 智行(京大工)による「形状選択性高シリカゼオライト触媒の進展」、および浅岡佐知夫、中田真一(千代田化工総研)による「固体高分解能NMRによるゼオライトのキャラクタリゼーション」の2件であった。研究発表講演は57件あり、内訳は、地質学、鉱物学に関するもの4件、構造に関するもの6件、合成に関するもの10件、イオン交換、修飾に関するもの5件、吸着に関するもの7件、触媒に関するもの21件、および応用に関するもの7件であった。また、大学、公的研究所からの応募は41件、法人からの応募は11件、研究組合からの応募

は5件であった。参加者は約240名に達し、活発な討論も数多く見受けられ、初めての研究発表会としては大成功であったと自画自讃している。

研究発表会初日の講演終了後には懇親会が行なわれた。80名を越える参加者のあった懇親会は、小泉光恵会長の挨拶に始まり、和やかな雰囲気にならされた。産学官に属する様々な分野の研究者、技術者の多数が、“ゼオライト”という共通のテーマの下に集り、研究発表、討論、懇談を通して情報交換、交流できたことは、今後のゼオライト研究会の発展の上からも大変有意義であったと思う。

第2回ゼオライト研究発表会は本年11月に京都で開催されることが決定しており、小泉光恵(阪大産研)、乾 智行(京大工)が中心となり実行委員の人選が始められている。今年は8月に第7回国際ゼオライト会議が東京で開催されるため、会員各位の絶大な御支援を賜らなければ今年の研究発表会の成功は覚束無いと思う。皆々様の御協力をお願いします。最後に、今回の研究発表会の企画、運営に御協力戴いた方、特に会場の確保、設営、および当日の運営などに御協力戴いた上智大学理工学部瀬川幸一先生に感謝します。

第1回ゼオライト研究発表会講演予稿集(149頁)は若干残っていますので、御希望の方は2千円でお譲りします。事務局に御連絡下さい。



A会場での特別講演



上智会館での懇親会

最近のニュースから

「非水条件下におけるゼオライトの合成」

Chemical and Engineering News, September 23, 1985, p. 24

非水溶媒系でゼオライトを合成する方法がニュージーランドの D. M. Bibby と M. P. Dale により開発された (Nature, **317**, 157 (1985))。彼らはエチレングリコールやプロパノールを溶媒として、ソーダライト構造をもつシリカを合成した。5員環を含まない「ハイシリカ」ゼオライトの合成は初めてのことであり、今後も非水溶媒系で新しいタイプの「ハイシリカ」ゼオライトあるいは純シリカモレキュラーシーブが合成できる可能性を示唆している。

「モレキュラーシーブを用いるエタノール乾燥プロセス」

Chemical and Engineering News, September 23, 1985, p. 24

ユニオンカーバイド社は、モレキュラーシーブを用いる完全自動化エタノール乾燥プロセスを提供している。Adsorptive heat recovery (AHR) dehydration では、1 ガロンのエタノール脱水に 2000 Btu を要するが、これは共沸蒸留系を用いる場合の 12,000~15,000 Btu にくらべてはるかに小さい。モレキュラーシーブ系では年間 1 億ガロンを処理でき

るし、5~20% の水分を含むエタノールも処理可能である。最初の商業プラントは数週間以内に稼働の予定である。Belle Lasse の発酵プラントでは、AHR プロセスを備えることにより、糖みつから 20,000 gallon/day のエタノールを生産することになる。

「ニュージーランドの合成燃料プラントが稼働」

Oil & Gas Journal, October 28, 1985, p. 52

New Zealand Synthetic Fuels Corp. は天然ガスからのガソリン製造の商業生産を予定より数週間早くスタートした。2200 t/day のメタノールプラントは 2 基あり、14,500 b/day のガソリンを生産する予定であるが、そのうちの 1 基は 10 月 12 日に稼働し、10 月 16 日には初のガソリンが得られた。残りの 1 基は 12 月に稼働する予定である。1986 年にはニュージーランドの需要の 1/3 を生産し、ニュージーランドの原油の輸入は 1/2 以下になるはずである。このプラントは、Mobil Oil Corp. (25% を出資) が開発した ZSM-5 を触媒としてメタノールをガソリンに転化する。プラント建設費は 122 億 US ドルと推定されている。ニュージーランドはこの完成により 30 億ニュージーランドドル以上の外貨を節約できるものと推定されている。

文献紹介

アルミニウムの代りにホウ素を骨格中に含む ZSM-5 ゼオライト

Zeolite ZSM-5 Containing Boron Instead of Aluminium Atoms in the Framework.

M. G. Howden, *Zeolites*, **5**, 334 (1985)

Al_2O_3 を 0.013 wt% しか含まず、 B_2O_3 を 15 wt% 含む ZSM-5 を合成した。ほとんどすべてのホウ素はゼオライト骨格中に存在することが、イオン交換容量の測定から明らかになった。このゼオライトは通常の ZSM-5 に較べて弱酸性であるため、メタノールの脱水反応に対し、低い活性しか示さない。

(難波)

ゼオライト吸着 I. 単成分及び二成分系吸着

Sorption in zeolites—I Sorption of single component and binary sorbate systems.

Palekar, M. G. and Rajadhyaksha, R. A., *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 1085 (1985)

円柱状チャネルが平行に存在するゼオライトを想定し、吸着速度を分子モデルで記述した。異なる吸着量における拡散係数測定実験をモンテカルロ法でシミュレートしたところ、吸着量の増加に伴う拡散係数の上昇が表わされた。このモデルは更に 2 成分同時吸着まで拡張され、見かけの拡散係数と本質的拡散係数の吸着量依存性が検討された。(竹林)

ゼオライト構造を持つベリリウム-シリケートの合成と触媒特性の解明

Synthesis and Study of Catalytic Properties of Beryllium Silicates Having Zeolite-Type Structure.

V. N. Romannikov, L. S. Chumachenko, V. M. Mastikhin and K. G. Ione, *J. Catal.*, **94**, 508 (1985)

水酸化テトラエチルアンモニウム存在下でベリリウムを含むシリカゲルを水熱処理することにより、ZSM-5型の構造を持つベリリウム-シリケートを合成した。H型ベリリウム-シリケートの ^9Be NMRスペクトルのケミカルシフトから、 Be^{2+} は4面体配位であり、ゼオライト骨格に組み込まれていることが分かった。ベリリウム-シリケート触媒を用いたメタノール転化反応の結果をZSM-5触媒を用いた場合と比較することにより、両触媒の酸特性の違いを考察した。

(難波)

高分解固体NMRスペクトルによるアルミノケイ酸塩および関連触媒の研究

The Study of Aluminosilicate and Related Catalysts by High-Resolution Solid-State NMR Spectroscopy.

J. M. Thomas and J. Klinowski, *Adv. Catal.*, **33**, 199 (1985).

ゼオライト中のSiとAlのミクロな組成および構造を明らかにする、有力な手段の一つとして注目されている、Magic-angle-spinning NMR (MAS NMR)法を用いたゼオライトの研究を中心に記述した総説。種々のゼオライトの ^{27}Si および ^{29}Al のNMRスペクトルの他に、固体酸性とプロトンNMR、同形置換ゼオライト、合成時における前駆体、吸着した有機物等について述べられている。また、シリカ・アルミナや層状化合物の研究およびNMRを用いる固体触媒の研究の将来にも触れている。

(八嶋)

ゼオライト触媒による形状選択性反応 V. *p*-ジエチルベンゼン合成を目的としたエチルベンゼンのアルキル化または不均化

Shape-Selective Reactions with Zeolite Catalysts. V. Alkylation or Disproportionation of Ethylbenzene to Produce *p*-Diethylbenzene.

Warren W. Kaeding, *J. Catal.*, **95**, 512 (1985).

ZSM-5ゼオライト触媒を用いて、エチレンによるアルキル化および不均化でエチルベンゼンからジエチルベンゼンを合成する研究を行なった。結晶粒子径の大きいHZSM-5は、小さいものよりも*p*-ジエチルベンゼン生成の選択性が高かった。また、MgとPの両方で修飾したZSM-5触媒を用いると、生成するジエチルベンゼン中98%以上の割合で、パラ異性体を得られた。オルト異性体の生成割合が著しく低いのは、アルキル化反応においてオルト異性体を生成する遷移状態が、パラ異性体を生成する場合よりも広い空間を必要とするためである。その他の選択的パラ異性体生成の原因は、*p*-キシレンの選択的合成の場合と同様で、大きい結晶では、形状選択性を示さない結晶外表面にある活性点の割合が小さいこと、生成ジエチルベンゼンが細孔内により長い時間滞留するため異性化の機会が多いこと、また細孔内拡散速度が、ジエチルベンゼン中ではパラ異性体が最も速いことが挙げられている。

(八嶋)

トルエンとアセトアルデヒドからの*p*-メチルスチレンの合成

p-Methylstyrene from Toluene and Acetaldehyde.

R. A. Innes and M. L. Occelli, *J. Mol. Catal.*, **32**, 259 (1985).

トルエンとアセトアルデヒドをカップリングし、生成する1,1-ジトルイルエタン(DTE)を分解することにより、等モルのトルエンとメチルスチレンを得る。98%硫酸を触媒とする第1段の収率はトルエン基準で98%、アセトアルデヒド基準で93%であった。第2段は塩化ユリノーオフレタイトを触媒とすると、転化率84.0%、選択性91%であった。メチルスチレンの95%はパラ体であり、残りはメタ体であった。

(小野)

最近の特許から

- 60-122704: 選択吸着により空気を分別する制御システム (エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ)
- 60-122709: アルゴンの回収方法 (日立製作所)
- 60-122716: ゼオライト (松下電器産業)
- 60-125290: 飲料水等の防腐剤 (染谷宣男)
- 60-127202: Ca-Na-A, Na-Xを使ったN₂吸着塔による酸素製造方法 (三菱重工業)
- 60-127217: チタノシリケートゼオライトの製造方法 (日本合成ゴム)
- 60-127218: ゼオライトA粒子及びその製造方法 (ジェー・エム・フーバー)
- 60-127219: 高レベルイオン交換ゼオライトの製造方法 (ユニオン・カーバイド)
- 60-127221: アルミナに富んだゲルからのゼオライトLの製造方法 (エクソン・リサーチアンド・エンジニアリング)
- 60-127222: 再循環ゼオライトL製造 (エクソン・リサーチアンド・エンジニアリング)
- 60-127223: L型ゼオライトの製造方法 (エクソン・リサーチアンド・エンジニアリング)
- 60-127224: L型ゼオライトの製造方法 (エクソン・リサーチアンド・エンジニアリング)
- 60-127225: L型ゼオライトの化学量論的製造方法 (エクソン・リサーチアンド・エンジニアリング)
- 60-129116: 非加熱再生型吸着装置 (神戸製鋼所)
- 60-129119: 気体分離膜 (松下電器産業)
- 60-12913: ゼオライトフィルム (松下電器産業)
- 60-132620: プレッシャースイング吸着方式による高純度ガスの製造方法 (クロリンエンジニアズ)
- 60-132643: 成形ゼオライト (松下電器産業)
- 60-133095: 粒状洗剤組成物 (ライオン)
- 60-133096: 粒状洗剤組成物の製造方法 (ライオン)
- 60-133097: 粒状洗剤組成物の製造方法 (ライオン)
- 60-133098: 安定な自由流動性微粒子添加剤 (ユニバーバー・ナムローゼ・ベンノートシャープ)
- 60-137816: 極微細粒径A型ゼオライトの製造方法 (萩原善次)
- 60-139337: 一酸化炭素吸着剤 (東洋曹達工業)
- 60-139338: 脱臭剤 (日進化学)
- 60-141617: フェリエライト型ゼオライトの製造法 (東洋曹達工業)
- 60-145909: ゼオライト材料を製造する方法 (エンゲルハード)
- 60-145910: ジメチルジエチルアンモニウム指向剤を用いるゼオライトZSM-45の製造方法 (モービル・オイル)
- 60-145911: ゼオライトZSM-45の製造方法 (モービル・オイル)
- 60-145912: 結晶性ゼオライトの製造方法 (モービル・オイル)
- 60-146804: 土壌病害菌の発芽増殖阻害剤 (五月女清)
- 60-147240: ゼオライト系オレフィンガス吸着剤およびオレフィンガスの吸着方法 (照光通商)
- 60-154206: 光伝送性のよいプラスチック光学ファイバー (鍾淵化学)
- 60-155518: 吸着法を使用して一酸化炭素を含む混合ガスより一酸化炭素を精製 (川崎製鉄・大阪酸素工業)
- 60-155519: 吸着法を使用して一酸化炭素を含む混合ガスより一酸化炭素を精製 (川崎製鉄・大阪酸素工業)
- 60-155520: 一酸化炭素ガスを含む混合ガスよりガス吸着法により一酸化炭素を精製する方法 (川崎製鉄・大阪酸素工業)
- 60-156548: 一酸化炭素捕集剤及びその製法 (東洋曹達工業)
- 60-501327: 湿度センサー (タルモント・アンシュタルト)
- 60-161308: 富酸素ガスの製造方法 (昭和電工)
- 60-161309: 富酸素ガスの製造法 (昭和電工)
- 60-161321: フォージャサイトの回収方法 (東洋曹達工業)
- 60-161322: 結晶性多孔体組成物 (三菱化成工業)
- 60-161323: 分子篩粒状物の製法 (バイエルン・アクチェンゲゼルシャフト)
- 60-163829: 原料油からイソブチレンを分離する方法 (ユーオーピー)
- 60-166218: Y型ゼオライトの製造方法 (萩原善次)
- 60-168536: 吸着剤成形体及びその製造方法 (品川白煉瓦)
- 60-168779: 土壌改良剤 (日本ゼオライト)
- 60-171216: 多孔性複合ゼオライト成型体及びその製造方法 (伊藤忠商事)

- 60-172233: ゼオライトを使用した果実・果菜の保護及び品位向上法並びに葉面・樹面の保護法 (日東粉化工業)
- 60-174707: 頭髮用化粧料 (鐘紡)
- 60-175523: 廃ガス中に痕跡量ながら存在しうるガス状有機有害物質を細菌による生物学的酸化によって分離する方法 (デヒエマ・ドイチエ・ゲゼルシャフト・フィア・ケミシエス・アパラテヴェーゼン・エー・ファオ)
- 60-176917: 結晶ゼオライトアルミノ珪酸塩の製造方法 (ジュート・ヒエミーアクチエンゲルシャフト)
- 60-178819: 外用抗白癬菌剤 (長谷川弥左衛門)
- 60-179134: 分子ふるい成形体 (ユニオン)
- 60-179135: 不飽和結合含有有機気体の選択吸着および回収のための圧力スウィング方法 (ビーピー・ケミカルズ・リミテッド)
- 60-179136: ゼオライト被覆基体の製造方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 60-180903: 高濃度富酸素ガスの製造法 (昭和電工)
- 60-181002: ゼオライトを担体とする抗菌性組成物およびその製造方法 (鐘紡・シナネンニューセラミック)
- 60-181370: 殺菌性を有する合成皮革 (鐘紡)
- 60-184325: 人工培地 (鐘紡・鐘紡合成化学)
- 60-501495: 空気中又は水中における炭化水素含量を減少させる方法 (ゼオル・アクチーボラグ)
- 60-186414: 結晶性アルミノシリケートゼオライト組成物 (モービル・オイル)
- 60-191002: 吸着法を使用して少なくとも水素を含む混合ガス中の水素を濃縮する方法 (大阪酸素工業)
- 60-191017: フェリエライトの製造方法 (千代田化工建設)
- 60-191018: 分子ふるい型ゼオライト (工業技術院長)
- 60-122715: ゼオライトCHC-1の製造方法 (工業技術院長)
- 60-125250: 窒素酸化物の接触分解触媒及びその使用方法 (鹿川修一)
- 60-126233: 低級オレフィンの製造法 (工業技術院長)
- 60-127216: 高レベルイオン交換ゼオライトの製造法 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)
- 60-127217: チタノシリケートゼオライトの製造方法 (日本合成ゴム)
- 60-127219: 高レベルイオン交換ゼオライトの製造法 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)
- 60-127221: アルミナに富んだゲルからのゼオライトLの製造方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・コムパニー)
- 60-127224: L型ゼオライトの製造方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・コムパニー)
- 60-127225: L型ゼオライトの化学量論的製造方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・コムパニー)
- 60-127226: 結晶性ゼオライトECR-2及びその製造方法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・コムパニー)
- このゼオライトは、ゼオライトLと類似の構造を有するが、ゼオライトLよりも $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ の比率が低い。
- 60-127227: 結晶性シリケートZSM-48及びその製造方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-130533: パラキシレンの製造方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 60-137435: 新規ゼオライト触媒およびその使用方法 (軽質留分新用途開発技術研究組合)
- 60-139342: 高芳香族炭化水素混合物への合成ガスの転化用新規触媒 (コンパニー・フランセーズ・ド・フライナージュ)
- 60-141617: フェリエライト型ゼオライトの製造法 (東洋曹達工業)
- 60-143833: アンモニア除去触媒 (バブコック日立)
- 60-143834: 重質炭化水素転化用大細孔触媒 (アシュランド・オイル・コーポレーション)
- 60-144387: 合成ガスから軽質炭化水素を製造する方法 (乾 智行)
- 60-144389: 低級オレフィンから液状炭化水素の製法 (乾 智行)
- 60-145909: ゼオライト材料を製造する方法 (エンゲルハード・コーポレーション)
- 60-145911: ゼオライトZSM-45の製造方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-145912: 結晶性ゼオライトの製造方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-147494: 炭化水素の製造方法 (新燃料油開発技術研究組合)
- 60-151210: 結晶性シリカの製造方法 (コスデン・

- テクノロジー・インコーポレーテッド)
- 60-151211: 結晶性シリカ (コスデン・テクノロジー・インコーポレーテッド)
- 60-151212: シリコホスホアルミネートの合成 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-151213: シリコホスホアルミネート及び関連結晶性酸化物 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-151214: 結晶性シリコホスホアルミネート (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-121215: 結晶性シリコホスホアルミネート (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-151216: 結晶性シリコホスホアルミネート (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-151217: 結晶性シリコホスホアルミネート (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-151218: 結晶性シリコホスホアルミネート (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-151219: 結晶性シリコホスホアルミネート (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-153944: 安定性を向上させた活性なゼオライト触媒 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-153945: スチーム脱活性化された触媒の再活性化方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-155139: 炭化水素の製造方法 (新燃料油開発技術研究組合)

【新刊紹介】

ZEOLITES

Synthesis, Structure, Technology and Application

(Proc. International Symp., Portorose, Yugoslavia, September 3~8, 1984)

Ed. by B. Držaj, S. Hočevar and S. Pejovnik.

Elsevier 社, 1985年刊, 690 頁

会議後 1 年 3 カ月たって、やっと上記の本が刊行された。論文を分類すると、

Synthesis, 22 編 ;

Structure Determination, 33 編 ;

Technology and Application, 24 編

となっている。分類があまりにも大枠すぎ、各分類に別の分野のものが紛れこんでいて、実情を反映していない。

定期的国際会議の中間の会議であったから、画期的発表は見当らない。論文の質は玉石混交だが石の方が多い。plenary lecture の題目を示すと、

Synthesis of Zeolites (R. M. Barrer),

The synthesis, crystallization and structure of heteroatom containing ZSM-5 type zeolite (Xu Ruren and Pang Wengin),

Zeolite structure: Some common misconceptions and pitfalls (W. M. Meier),

Characterization of zeolite catalysts by MAS NMR (G. T. Kokotailo, C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, G. J. Kennedy, C. T. Deschutter, R. S. Ozubko and W. J. Murphy).

Natural Zeolites: Processing, present and possible applications (R. Sersale).

(高石哲男)

お知らせ

第3回触媒学会関西若手研究会

「ゼオライト触媒の新しい展開」

— 国際ゼオライト会議を前にして —

主催 触媒学会

協賛 ゼオライト研究会, 日本化学会近畿支部

日時 4月4日(金) 10:00~17:30

会場 京都大学工学部石油化学教室

国鉄京都駅より市バス特17, 17, 206系統, 阪急
四条河原町駅より市バス3, 特17, 17, 201系統,
地下鉄烏丸線今出川駅より市バス201, 203系統
にて百万遍下車

趣旨 1976年, Mobil Oil社からゼオライト
ZSM-5によるメタノールからのガソリン合成法
(MTGプロセス)が公表されて以来, 触媒として
のゼオライトがC₁化学の面から脚光を浴びるよ
うになった。現在ではC₁化学だけでなく, 様々な
分野で研究が進められ, その多種多様な工業的
用途にも幅広く利用されており, 今後まだまだ開
発・改良の余地を残している。今年8月には国際
ゼオライト会議をひかえ, ゼオライトへの関心も
一段と高まってきている。この機会に, 講演・討
論を通じてさらに理解を深めたいといろいろな方
面で御活躍の6名の方々に御講演をお願いしまし
た。多数御参加いただきますよう, 世話人一同お
待ち致しております。

講演内容 — (10時から) —

1. 均一溶液からのゼオライト合成 (阪大産研) 上
田 智2. ゼオライトの形状選択性因子と芳香族炭化水素
の反応特性 (東工大理) 難波征太郎

— (13時から) —

3. 低級アルカンの芳香族化 (日揮) 猪俣 誠

4. 修飾ゼオライトの電子物性 (京大理) 遠藤裕久

5. シリコアルミノホスフェートの合成と結晶構造
解析 (三菱化成) 釣田 寧6. 日本の天然ゼオライトの産状・成因・分布と鉱
物学的性質 (東大理) 歌田 実

参加費 一般 2000円, 学生 1000円

懇親会 当日18時頃より (会場未定)

世話人 松田洋和, 田中庸裕, 山下弘巳, 奥川良隆
(以上京大工), 石原達己 (九大総理工),
三宅明子 (神大工), 沢 正彦 (名大工),
三宅孝典 (東洋曹達)

連絡先 606 京都市左京区吉田本町 京都大学工学
部 石油化学科 乾研究室 松田洋和
(電話 075-751-2111 内線 5708)

「ゼオライト」編集委員

小 野 嘉 夫 (東工大工)

歌 田 実 (東大理)

竹 林 忠 夫 (東洋曹達)

鳥 居 一 雄 (東北工試)

吉 田 新 一 (触媒化成)

八 嶋 建 明 (東工大理)

ゼオライト Vol.3 No.1 昭和61年3月1日発行

発行 ゼオライト研究会

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

東京工業大学工学部化学工学科小野研究室内

(電話 (03) 726-1111 内線2123)

印刷 技研プリント株式会社

〒170 東京都豊島区北大塚1-16-6 大塚ビル内

(電話 (03) 918-7348)