

## 《解説》

## ゼオライト骨格中のAlの規則分布

高石 哲 男

豊橋技科大名誉教授

最近、ゼオライト骨格中のAlの規則分布を決定する一般的方法を完成した。この方法では、T-サイト間の結合関係をマトリックスの形で表示し、これから配置マトリックスと呼ぶものを作る。配置マトリックスからは、 $Si(nAl)$ 濃度が計算できる。一方実測の $Si(nAl)$ 濃度から、理想結晶における $Si(nAl)$ 濃度を推定する。両者が一致すれば、配置マトリックスを生じたAl分布が正しいことになる。

この記事では、本法とそのZK19とチャバサイトへの応用を分かり易く解説する。

## 1. はじめに

ゼオライトの構造、吸着、イオン交換特性、触媒能等すべて、骨格中のAl濃度と分布に支配されている。ゼオライトの多彩な構造を、Alの無規則分布で説明することは不可能である。必ず規則分布しているにちがいない。分布のパターンと結晶成長の関係が分れば、合成の方針も樹てられる。Alの規則分布の決定は、ゼオライト科学の未解決の大問題であるが、今迄有力な方法がない。AlとSiのX線散乱能の差が小さいから、X線構造解析は無力である。中性子回折は大きな単結晶が必要であり、粉末Riedveldt法は精度不足である。<sup>29</sup>Si MAS NMRは局所情報を与えるだけで、規則配列について直接知見を与えない。

筆者は4年前にゼオライトQ, L中のAl分布を決めたが、この方法は直観的方法(モデルを作って、朝晩眺めているうちに、ハット気がつく)であり、一般的でない<sup>2)</sup>。今回、connectivity and configuration matrix法と称する一般の解法を完成した<sup>3)</sup>。殆んど幾何学的直観に頼らず、パソコンで機械的に解答が得られる。勿論解答を模型で再現しないと、物性を理解出来ないが、非常に楽に解答が得られる。以下この方法を解説する。

## 2. 分布決定手順の概要

規則分布決定の手順を図1のフローチャートに示す。各段階を順次説明しよう。

**第1の作業：** <sup>29</sup>Si MAS NMRから、ユニット・セル当りの $Si(nAl)$ の濃度 $[Si(nAl)]_{obs}$ を求

める。定比性で乱れない完全結晶では $[Si(nAl)]$ は当然整数であるが、実測値は非整数である。不定比性や格子の乱れのためである。端数をマルめて、完全理想結晶中の推定濃度値 $[Si(nAl)]_{id}$ を決める。その際Al-Al回避則の条件：

$$\sum_{n=1}^4 n [Si(nAl)]_{id} = 4 [Al]_{id},$$

$$\sum_{n=0}^4 [Si(nAl)]_{id} = [Si]_{id}$$

を満足する様に決める。ここに $[Al]_{id}$ ,  $[Si]_{id}$ は理想結晶中のAl, Si原子数であり、文献に記されている。

2通り、3通りの $[Si(nAl)]_{id}$ が候補として出て来たら、皆採用しておいて最後に検討選別する。どうしても適当な $[Si(nAl)]_{id}$ が見つからないが、 $[Si(nAl)]_{obs}$ を $\nu$ 倍すれば都合のよい $[Si(nAl)]_{id}$ が見つかることがある。これは超格子構造があり、ユニット・セルを $\nu$ 倍せよという事である。

**第2の作業：** 骨格の形状はXRDにより与えられており、ユニット・セルは $N_t$ 個のT-サイトと $N_A$ 個のAl原子を含むとする。 $N_A$ 個のAl原子の分布を仮定し、この分布に対する $[Si(nAl)]$ を計算し $[Si(nAl)]_{cal}$ とする(計算法は後節で説明)。 $[Si(nAl)]_{cal}$ を $[Si(nAl)]_{id}$ と比較し、仮定したAl分布の適否を判定する。すべての分布パターンについて、この操作を繰り返し、合格パターンを求めて候補パターンとする。片端しから並べてみても、たかだか $N_t!/N_A!(N_t-N_A)!$ 種のパターンだが、Al-Al回避則を考慮すればテストパターン数

は激減する。

第3の作業： 候補パターンは幾つか出て来るから、この中から正しいものを選別しなければならない。通常3つの選別手段がある。第1に、脱水試料では骨格外カチオンはAl付近に引き寄せられてい

る。XRDで与えられたカチオン分布とつじつまの合うAl分布を選び出す。次に、 $T_i-O$ 距離の平均値 $\langle T_i-O \rangle$ は

$$\langle T_i-O \rangle = \alpha + \beta [Al/T_i]$$

で近似できる。ここに $[Al/T_i]$ は $T_i$ -サイトのAl濃度を示す。しかし、 $\alpha, \beta$ とも骨格の形状に依存し、殊に $\alpha$ は著しく依存するので、上式の適用は注意を要するが、Al分布パターン選別に役立つ場合もある。第3に、理想結晶に実測の不定比性と、妥当と思われる乱れを導入して、無理なく $[Si(nAl)]_{obs}$ を再現出来るパターンを選び出す。

### 3. $[Si(nAl)]$ 計算法

$Si(nAl)$ の濃度を計算するには、まずT-サイト間の結合マトリックス(connectivity matrix)を作る。これから、Al分布のテスト・パターンに対応する配置マトリックス(configuration matrix)を作れば、 $[Si(nAl)]$ が直ぐ求まる。順を追ってこれらを説明しよう。

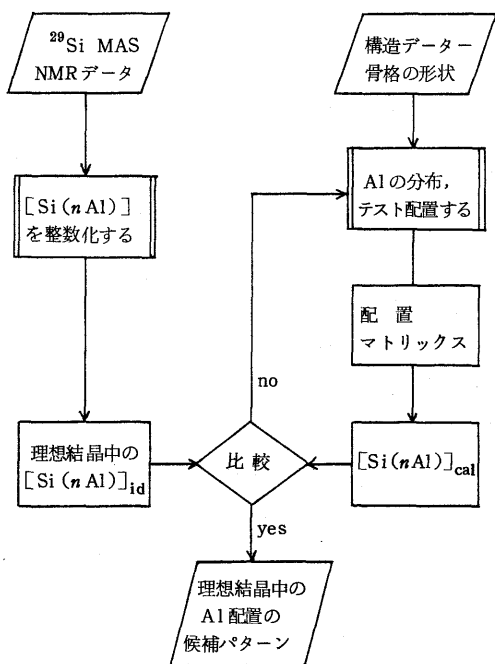
**結合マトリックス** 一對のT-サイトが隣りあっているとき、結合しているという。各T-サイトは4本の結合を持っている。 $N_t$ 個のT-サイト同士の結合関係は $N_t \times N_t$ の正方結合マトリックスで表わされる。結合マトリックスは、模型を眺めて作ってもよいし、パソコンで計算して作ってもよい。40×40以上のマトリックスでは、パソコンで処理した方が間違いない。XRDで与えられた $T_i, T_j$ サイトの座標を用い、両者間の距離 $d(T_i-T_j)$ を計算し、

$$d(T_i-T_j) < 3.5 \text{ \AA}$$

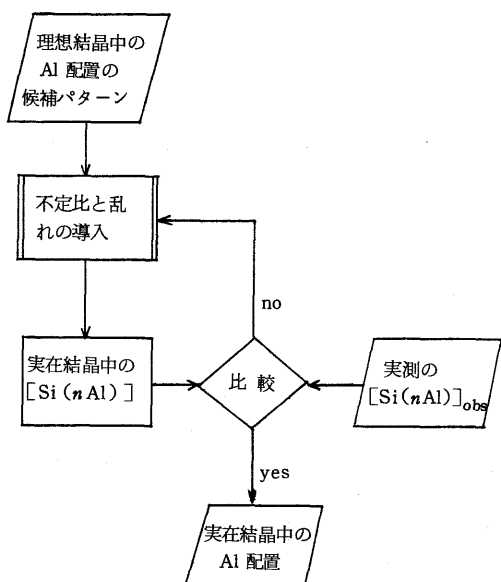
ならば、両者は隣り同士とすればよい。

結合マトリックスを作るとき、骨格の対称性は全く考えなくてよい。つまり、骨格は対称要素を持たないP1空間群に属するとして出発する。「対称軸があると、このサイトとあのサイトが同等で…」など一切考えなくてよいから、全く楽である。これは便宜的に許されるというのではなく、原理的に正しい方法である。逆に、対称要素を導入して考える方が便宜的方法であり、細心の注意を要する<sup>9)</sup>。

実例を示そう。表1はZK19, PHIの骨格の結合マトリックスである。ZK19( $Na_6Al_6Si_{11}O_{32}$ )はフィリップサイト構造をもつ合成ゼオライトで、そのXRD空間群は $P2_1/m$ とされている。 $P2_1/m$ の一般点は4つの等価点を持つが、SiとAlを区別しなければ矛盾なくT-サイトに分布できる。しかし、



(a) 導出



(b) 吟味

図1 Al規則分布の決定法のフロー・チャート

表1 ZK19の骨格の結合マトリックス

		$T_{1,i}$				$T_{2,j}$				$T_{3,k}$				$T_{4,l}$			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
$T_{1,i}$	1	0				1	1	0	0	1	1			0	0		
	2	0				1	1	0	0	1	1			0	0		
	3		0			0	0	1	1			1	1			0	0
	4		0			0	0	1	1			1	1			0	0
$T_{2,j}$	1	1	1	0	0	0	1			0	0			1		0	
	2	1	1	0	0	0	1			0	0			1	1	0	
	3	0	0	1	1	1	0			0	0			0	0	1	
	4	0	0	1	1	1	0			0	0			0	0	1	
$T_{3,k}$	1	1	1			0	0			0				1	1	0	0
	2	1	1			0	0			0				1	1	0	0
	3			1	1			0	0			0	0	0	0	1	1
	4			1	1			0	0			0	0	0	0	1	1
$T_{4,l}$	1	0	0			1		0		1	1	0	0	0	1		
	2	0	0			1	0			1	1	0	0	0	1		
	3		0	0		0	1			0	0	1	1	1	0		
	4		0	0		0	1			0	0	1	1	1	0		

5個のAl原子をT-サイトに規則分布しようとする  
と、骨格が対称性を持つては具合が悪い。つまり、  
骨格の対称群はP1である。XRD構造解析では、  
T-サイトは $T_1, T_2, T_3, T_4$ の4種類あり、各々が  
4重に縮退している。P1群では、これらは $(T_{1,1},$   
 $T_{1,2}, T_{1,3}, T_{1,4}), (T_{2,1}, \dots), \dots$ と分裂して16種の  
T-サイトがある。

表1の結合マトリックスで、“1”は隣り同士で結  
合している、“0”は1軒おいた隣り、“ ”は2軒以  
上離れている、を意味する。

**配置マトリックス** 実例、即ち  
ZK19でAl原子5個を $(T_{3,1}, T_{3,2},$   
 $T_{3,3}, T_{2,3}, T_{2,4})$ に分布した場合を考え  
る。結合マトリックスの中から上記T-サイトに  
対応する行を取り出し、 $5 \times 16$ の矩形マトリ  
ックスを作り、これを配置マトリックスと呼ぶ。  
各列の数の和を第6番目の行(和の  
行と呼ぶ)に記入する。これを表2  
の(a)に示す。

さて、この和の行が $[Si(nAl)]$   
を与える。即ち、和の行の $T_{1,3}, T_{1,4}$   
の列には3があるが、これは $T_{1,3},$   
 $T_{1,4}$ 上のSiは $Si(3Al)$ の状態にあ  
ることを示す。 $\backslash$ はAlが占居して  
いることを示す。結局この分布では

表2 ZK19における配置マトリックス

(a)

		$T_{1,i}$				$T_{2,j}$				$T_{3,k}$				$T_{4,l}$			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
$T_{3,i}$	1	1	1			0	0			$\backslash$	0			1	1	0	0
	2	1	1			0	0			0	$\backslash$			1	1	0	0
	3			1	1			0	0			$\backslash$	0	0	0	1	1
	4			1	1			0	0			0	$\backslash$	0	0	1	1
$T_{2,i}$	1	0	0	1	1	1	0			0	0			0	0	0	1
	2	0	0	1	1	1	0			0	0			0	0	0	1
	3			1	1			0	0			0	$\backslash$	0	0	0	1
	4			1	1			0	0			0	0	$\backslash$	$\backslash$	0	1
和	2	2	3	3	1	1	$\backslash$	$\backslash$	$\backslash$	$\backslash$	0	0	2	2	2	2	

(b)

		$T_{3,i}$				$T_{2,j}$				$T_{1,k}$				$T_{4,l}$			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
$T_{3,i}$	1	1	1			0	0			$\backslash$	0			1	1	0	0
	2	1	1			0	0			0	$\backslash$			1	1	0	0
	3			1	1			0	0			$\backslash$	0	0	0	1	1
	4			1	1			0	0			0	$\backslash$	0	0	1	1
$T_{2,i}$	1	0	0	1	1	1	0			0	0			0	0	0	1
	2	0	0	1	1	1	0			0	0			0	0	0	1
	3			1	1			0	0			0	$\backslash$	1	0		
	4			1	1			0	0			0	0	$\backslash$	$\backslash$	0	1
和	3	3	2	2	$\backslash$	1	$\backslash$	1	$\backslash$	$\backslash$	0	0	3	2	2	1	

$$[Si(0Al)]=1, [Si(1Al)]=2,$$

$$[Si(2Al)]=6, [Si(3Al)]=2,$$

$$[Si(4Al)]=0, [Al]=5,$$

となる。和の行が“0”や“空”を含んでい  
れば、「Alを追加できる」を意味する。また、もし同一列  
に $\backslash$ と1が共存すれば、「Al-Al回避則に反する」  
ことを意味する。“0”の有用性については説明を略  
するが、このように和の行は色々な事を教えてくれる。

上記の $[Si(nAl)]$ 値を与えるAl分布は、表3

表3 ZK19の骨格におけるAl分布のパターン  
— 占居サイト名

$[Si(nAl)]_{id,I}$															
$T_{3,i}$ にAl濃縮								$T_{1,i}$ にAl濃縮							
$(T_{3,1}, T_{3,2}, T_{3,3}, T_{2,3}, T_{2,4})$								$(T_{1,1}, T_{1,2}, T_{1,3}, T_{4,3}, T_{4,4})$							
$(T_{3,1}, T_{3,2}, T_{3,4}, T_{2,3}, T_{2,4})$								$(T_{1,1}, T_{1,2}, T_{1,4}, T_{4,3}, T_{4,4})$							
$(T_{3,1}, T_{3,3}, T_{3,4}, T_{2,1}, T_{2,2})$								$(T_{1,1}, T_{1,3}, T_{1,4}, T_{4,1}, T_{4,2})$							
$(T_{3,2}, T_{3,3}, T_{3,4}, T_{2,1}, T_{2,2})$								$(T_{1,2}, T_{1,3}, T_{1,4}, T_{4,1}, T_{4,2})$							
$[Si(nAl)]_{id,II}$															
$T_{3,i}$ にAl濃縮								$T_{1,i}$ にAl濃縮							
$(T_{3,1}, T_{3,2}, T_{3,3}, T_{2,1}, T_{2,3})$								$(T_{1,1}, T_{1,2}, T_{1,3}, T_{4,1}, T_{4,3})$							
$(T_{3,1}, T_{3,2}, T_{3,4}, T_{2,2}, T_{2,4})$								$(T_{1,1}, T_{1,2}, T_{1,4}, T_{4,2}, T_{4,4})$							
$(T_{3,1}, T_{3,3}, T_{3,4}, T_{2,1}, T_{2,3})$								$(T_{1,1}, T_{1,3}, T_{1,4}, T_{4,1}, T_{4,3})$							
$(T_{3,2}, T_{3,3}, T_{3,4}, T_{2,2}, T_{2,4})$								$(T_{1,2}, T_{1,3}, T_{1,4}, T_{4,2}, T_{4,4})$							
$(T_{3,1}, T_{3,2}, T_{3,3}, T_{2,2}, T_{2,4})$								$(T_{1,1}, T_{1,2}, T_{1,3}, T_{4,2}, T_{4,4})$							
$(T_{3,1}, T_{3,2}, T_{3,4}, T_{2,1}, T_{2,3})$								$(T_{1,1}, T_{1,2}, T_{1,4}, T_{4,1}, T_{4,3})$							
$(T_{3,1}, T_{3,3}, T_{3,4}, T_{2,2}, T_{2,4})$								$(T_{1,1}, T_{1,3}, T_{1,4}, T_{4,2}, T_{4,4})$							
$(T_{3,2}, T_{3,3}, T_{3,4}, T_{2,1}, T_{2,3})$								$(T_{1,2}, T_{1,3}, T_{1,4}, T_{4,1}, T_{4,3})$							

に示す如く 8 種類ある。これらはトポロジカルに同等(平行移動, 回転, 鏡像等で重ね合せ可能)である。

一方 Al を ( $T_{3,1}, T_{3,2}, T_{3,3}, T_{2,3}, T_{2,1}$ ) に分布すると表 2 (b) の配置マトリックスを得, Si ( $nAl$ ) 濃度は,

$$\begin{aligned} [Si(0Al)] &= 1, [Si(1Al)] = 3, \\ [Si(2Al)] &= 4, [Si(3Al)] = 3, \\ [Si(4Al)] &= 0, [Al] = 5, \end{aligned}$$

となる。これにも表 3 に示す如く, 16 種類の同等な分布がある。

4. 選別

$^{29}Si$  MAS NMR から求めた  $[Si(nAl)]_{obs}$  を表 4 に示す。端数を丸めて整数化し  $[Si(nAl)]_{id}$  を推定すると, 2 通りの値  $[Si(nAl)]_{id,I}$  と  $[Si(nAl)]_{id,II}$  が得られる。前節の Al 分布はこの 2 組に対応している。さて, 試料は 5.25 の Al 原子を含む。理想結晶に 0.25 個の Al を追加して, どちらの  $[Si(nAl)]_{id}$  を無理なく再現できるか? 吟味の詳細は略すが,  $[Si(nAl)]_{id,I}$  がよいことになる。

表 4 ZK19 中の Si ( $nAl$ ) 濃度: 実測 (obs) 値と理想値 2 種

n \	[Si(nAl)]					[Al]
	0	1	2	3	4	
obs.	0.57	2.69	4.65	2.38	0.46	5.25
理想結晶 I	1.00	2.00	6.00	2.00	0.00	5.00
理想結晶 II	1.00	3.00	4.00	3.00	0.00	5.00

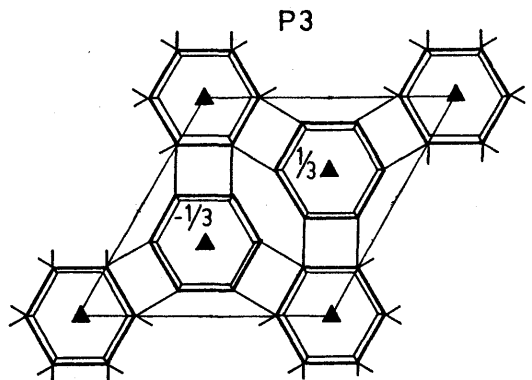
$[Si(nAl)]_{id,I}$  を与える 8 種のパターンを更に選別できないであろうか? XRD では ZK19 は  $P2_1/m$  つまり単斜晶系とされており, c 軸が傾いている。もし Al がランダム分布しておれば, c 軸が傾く筈がない。Al が何れかの T- サイトに片寄って存在するに違いない。実測によれば<sup>4)</sup>,  $\langle T_3-O \rangle$  が他に比して大きいから, Al は  $T_3$ - サイトに濃縮していることになる。前記 8 種のパターンの中, 4 種が此の条件に適合する。この 4 種は全く同等であるから, Al の分布は ( $T_{3,1}, T_{3,2}, T_{3,3}, T_{2,3}, T_{2,4}$ ) に決まる。

以上, 「骨格がどんな形をしているのか?」それも知らずに Al の分布が決ってしまった。しかしゼオライトの性質を理解するには, 骨格の模型を作り, Al を正しく配置して実空間を再現して眺めること,

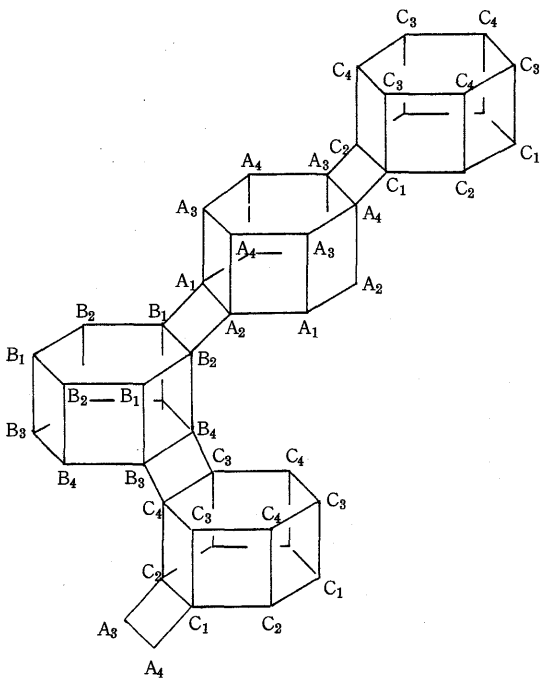
つまり幾何学的考察が不可欠である。読者自らこれを試みられたい。フィリップサイトの骨格を作るには, 文献 4), 5) を参考にするとよい。

5. チャバザイト

チャバザイトを取りあげ, 幾何学的考察の活用を例示しよう。天然チャバザイトの組成は  $Ca_8Al_{12}Si_{24}O_{72}$  で, その構造を図 2 (a) に示す。2 重 6- リングを三角格子状に並べたシートがあり, このシートを層状に重ねるとき, 面心立方最密充てんと同じ形式, すなわち ABCAB... と重ねたものである。



(a) c 面への投影



(b) 鳥かん図とサイト名

図 2 チャバザイトの骨格の構造

XRDでは $R\bar{3}m$ の空間群を割りあてている。本方法では、対称要素なしの骨格から出発し、Al分布が決った後、「調べたらこれこれの対称要素が出来ていた。従ってこの空間群に対応する」というのがオルソドックスである。しかしチャバザイトの場合、2重6-リングの中心に3回対称軸があることはまず間違いない。手間を省くため、図2(a)の如く3回対称軸を配置し、P3空間群から出発してもよいであろう。T-サイト名を図2(b)のようにつける。

図2(b)を視て結合マトリックスを作ると表5を得る。A<sub>1</sub>サイトは2つのA<sub>2</sub>サイト、逆にA<sub>2</sub>サイトは2つのA<sub>1</sub>サイトと隣りあっている。つまりA<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>は互に2重に隣りあっている。これを表中では“2”で表わしている(3重、4重に隣りあっている場合は“3”と“4”で表わす)。表5は12×12のマトリックスであるが、3回対称軸を導入しなければ36×36のマトリックスを取り扱わねばならない。手間を省き、見通しを良くしたわけである。

表5 チャバザイト骨格の結合マトリックス (P3対称群)

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
A <sub>1</sub>	2	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
A <sub>2</sub>	2	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0
A <sub>3</sub>	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0
A <sub>4</sub>	0	1	2	0	0	0	0	0	1	0	0	0
B <sub>1</sub>	1	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0
B <sub>2</sub>	0	1	0	0	2	0	1	0	0	0	0	0
B <sub>3</sub>	0	0	0	0	1	0	2	0	0	0	1	0
B <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	1	2	0	0	1	0	0
C <sub>1</sub>	0	0	0	1	0	0	0	0	2	1	0	0
C <sub>2</sub>	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	1	0
C <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	2	0
C <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	2	0

天然チャバザイトでは[Al] ≤ 12である。配置マトリックスを作って、この条件に適合するAl配置を探すと、2種のパターンが見つかる。第1のパターンは(A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>)とこれとトポロジカルに同等な(A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, B<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>), (A<sub>1</sub>, A<sub>4</sub>, B<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>), (A<sub>1</sub>, A<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>)。第2のパターンは(A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>)とこれとトポロジカルに同等な(A<sub>1</sub>, A<sub>4</sub>, B<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>)の配置がある。両者の代表として(A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>)と(A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>)の配置マトリックスを表7(a), (b)に示す。図2(b)のA<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>にAlを置いて眺めると、2重6-リングAの中心点に対称中心のあることが分る。そして、骨格の対称性

表6 チャバザイト骨格のAl配置マトリックス

(a) P3

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
A <sub>2</sub>	2	\	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0
A <sub>3</sub>	1	0	\	2	0	0	0	0	0	1	0	0
B <sub>3</sub>	0	0	0	0	1	0	\	2	0	0	0	1
C <sub>1</sub>	0	0	0	1	0	0	0	0	\	2	1	0
和	3	\	\	4	1	1	\	2	\	3	1	1

(b) P $\bar{3}$

	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>
A <sub>2</sub>	2	\	0	1
A <sub>3</sub>	1	0	\	2
B <sub>3</sub>	0	0	0	0
C <sub>3</sub>	0	0	0	1
和	3	\	\	3

(c) R $\bar{3}$

	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>4</sub>
A <sub>2</sub>	2	\	0	1	0	0
A <sub>3</sub>	1	0	\	2	0	0
B <sub>1</sub>	1	0	0	0	\	2
B <sub>4</sub>	0	0	0	1	2	\
C <sub>1</sub>	0	0	0	0	0	\
C <sub>4</sub>	0	0	0	1	0	0
和	4	\	\	4	\	4

はP3からP $\bar{3}$ に向上する。(A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>)配置では対称性の向上はなく、P3のままである。

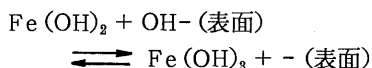
さてXRDによれば、6コのCaのうち、2コは2重6-リングの中心に、2コは2重6-リングの表面に、残り2コは6-リングを連結している4-リング近傍にある<sup>6)</sup>。これは次のように考えれば、Al分布とつじつまがあう。Aの2重6-リングは6コのAlを含むから、その裏表の面上に夫々Caを捕捉し、3Alを含むB, Cリングはその中心に夫々Caを捕え、残り2コのCaは適当に電荷補償する位置に配されている。これを図3に示す。

さて(a)と(b)と、何れの配置が正しいか? Ca分布については、両者区別できない。しかし(b)はP3対称で図の如く双極子が全て同一方向を向き、圧電能を持つが、(a)は対称の中心を持つP $\bar{3}$ だから圧電能はない(双極子は半分ずつ逆向き)。しかし秋月<sup>11)</sup>は旋光性を見つけ、チャバザイトは対称中心を持たないと言う。従って(b)の配置が正しい。

チャバザイトは構造が簡単だから、<sup>29</sup>Si MAS NMRのデータを使わないで、Alの分布が決ってしまった。遅まきながら<sup>29</sup>Si MAS NMRを測り、上述の結果との整合性を調べると満足である。測



に  $N(CH_3)_4OH$  やその類似化合物が存在するとは考えにくい。どうやって Ca-チャバザイトが晶出するのか？ これは長年の謎である。何か触媒があるにちがいない。想像だが、それは  $Fe(OH)_2$  であろう。チャバザイトは還元雰囲気の水溶液中で生成されるという。チャバザイト種結晶表面では



の反応が起っているであろう。そして、2価の  $Fe^{2+}$  は3価の Al を置換して骨格に入ることはない。以上の想像を実証する実験を準備中である。成功すれば色々な事が分かるが、今は沈黙しておく。

### 6. むすび

以上簡単な事例について説明したが、Si/Al 比が大きくなると、候補構造の数が急増する。モルデナイト (Si/Al=5) では、トポロジカルに独立な Al 配置が数十でて来る。此の場合、ベンゼン吸着、 $[Si(nAl)]$ ,  $\langle T_1-O \rangle$  及び Cu-モルデナイトの ESR 等の Si/Al 比依存性を調べて、選別に利用し、最適配置を決定できる<sup>9)</sup>。しかし最終的には、<sup>27</sup>Al DOR (2重回転) NMR で確認しなければならない。我が国には DOR がないので、海外の研究者と共同研究で此の問題を片付けるべく交渉中である。近い将来実現すれば、これは<sup>27</sup>Al DOR NMR 活用の良い事例になるから、続報として解説したい。

最後に Al 分布が判明しているゼオライトを表 7 に列挙する。良質な試料さえあれば直ぐ決定でき、且つ重要なものとして、六方晶系フォージャサイト、エリオナイト、オフレタイト、レビンを挙げておこう。

表 7 Al の配置が分っているゼオライト

ゼオライト名	Si/Al	文献
A型; X型等	1	自明
ナトロライト; スコルサイト; エディントナイト.	1.5	Engelhardt and Michael の単行本 10)
ローモントト; アナルサイム; ルイサイト	2.0	
チャバザイト	2.0	ゼオライト研究会 (1991)
グメリナイト	2.0	未発表
フィリプサイト	2.2	ゼオライト研究会 (1991)
オメガ	2.6	高石 1)
L	3.0	高石 2)
モルデナイト	5.0	9)

### 文献

- 1) 高石, *J. C. S. Faraday Trans.*, **1**, **83**, 2681 (1987).
- 2) 高石, *ibid.*, **84**, 2967 (1988).
- 3) 高石, ゼオライト研究会第7回研究発表会講演予稿集 No. **B21**, p. 120 (1991).
- 4) R. Rinald, J. J. Pluth and J. V. Smith, *Acta Cryst.*, **B30**, 2426 (1974).
- 5) W. M. Meier and D. H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, London, (1987).
- 6) J. V. Smith, *Acta Cryst.*, **15**, 835 (1962).
- 7) K. A. Thrush and S. M. Kuznicki, *J. C. S. Faraday Trans.*, **87**, 1031 (1991).
- 8) R. M. Barrer and P. J. Dent, *J. Chem. Soc. (London)*, 983 (1961).
- 9) 板橋, 岡田, 高石, *9th IZC, Montreal (1992), Poster Sesc.*
- 10) G. Engelhardt and D. Micheal, "High Resolution Solid State NMR of Silicate and Zeolites", (1987).
- 11) 秋月, *Lithos*, **14**, 17 (1981).

## Determination of the Ordered Distribution of Al Atoms in Zeolitic Frameworks

Tetsuo TAKAISHI

A new method was developed to determine the ordered distribution of Al atoms in a zeolitic framework. In this method, connectivity relations between T-sites are expressed in a form of square matrix, from which a non-square matrix, named the configuration matrix, is constructed for a given Al-configuration. Populations of Si(nAl)'s are directly calculated from the configuration matrix. On the other hand, populations of Si(nAl)'s in an ideal crystal are guessed from observed ones with a sample crystal. Two population spectra are compared to check the eligibility of the assumed Al-configuration. The eligible configuration thus obtained is modified by introducing a non-stoichiometry and disorders to obtain the real crystal having the observed populations of Si(nAl)'s.

This report explains the connectivity and configuration matrices method and its applications to ZK19 and chabazite.