均一沈澱法によるアルミナ水和物ゲルの合成

藤田 一 美・松田 恵 三・香 山 勲

(東海大学 理学部 化学科)

Synthesis of Hydrated Alumina Gel by the Homogeneous Precipitation Method

By

Kazumi FUJITA, Keizo MATSUDA and Isao KAYAMA

(Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tokai Univ. Hiratsuka, Kanagawa)

Hydrated alumina gel was synthesized by the homogeneous precipitation method from urea and aluminum salts, and the influence of anions in the aqueous solutions on the hydrated alumina gel was investigated by the continuous measurement of pH, the powder X-ray diffraction analysis and the microscopic observation.

When an aluminum sulfate was used, a superior filterable granular substance was obtained. On the other hand when an aluminum chloride or an aluminum nitrate was used, an inferior filterable gel-like substance was obtained, and the pH value of the precipitation obtained was about 4 in the former case and about 7 in the latter.

These products were confirmed by the microscopic observation that the granular substance has a globular form, while the gel-like substance was an indefinite form. Both gel-like and granular substance were amorphous according to the X-ray diffraction analysis.

From these results it was made clear that the hydrated alumina gels synthesized by the homogeneous precipitation method have different properties depending on the starting materials.

[Received May 29, 1975]

1. 緒 言

アルミノゲルの合成は従来アルミン酸アルカリと酸、アルミニウム塩とアルカリなど多数報告されている^{1)~14)}。いままでの方法では沈澱剤の添加時において溶液内で部分的に濃度、pH 値、温度などの不均一化が起こり、そこに生成する沈澱物の性状に相違が生じ均質な沈澱物を再現性良く得ることは極めて困難であるといわれている^{15), 16)}。つねに一定の組成および物性を有する無定形アルミナ水和物を再現性良く得るためにはいわゆる均一沈澱法^{17), 18)}を用いるのがもっとも有利である。

従来均一沈澱法は目的とする元素を定量的に沈澱させること、緻密な沈澱をつくること、共沈澱により汚染されない物質をつくることなどを目的とし重量分析の一手段として使用されている。本研究は従来の不均一沈澱法(アルミン酸アルカリ溶液に酸を、アルミニウム塩溶液にアルカリ溶液を加える方法)と異なり尿素を使用する均一沈澱法(アルミニウム塩溶液に加熱によって加水分解する尿素をあらかじめ溶解し均一溶液としたのちに加

熱を行い、加熱によってアンモニアが発生するので溶液の pH を均一に徐々に上げてゆく方法)をアルミナ水和物ゲルの合成の目的に使用し、合成のさいの出発物質(塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム)の影響を報告する。

2. 実 験

2.1 アルミナ水和物ゲルの合成

2.1.1 塩化アルミニウムと尿素との反応 塩化アルミニウム 6 水和物 10 g に尿素 10.8 g を溶解している混合水溶液 200 ml を 95~97°C の蒸気浴内で 1 時間 30 分加熱処理を行って沈澱をつくり、その沈澱を十分水洗し 110°C 乾燥を行った。

2.1.2 硫酸アルミニウムと尿素との反応 硫酸アルミニウム 16~18 水和物 13.3 g に尿素 10.8 g を同様な方法により 2 時間加熱処理を行い、その沈澱を 2.8 %アンモニア水で洗浄後十分水洗し室温で真空乾燥を行った。

2.1.3 硝酸アルミニウムと尿素との反応 硝酸アルミニウム 9 水和物 15 g に尿素 10.8 g を塩化アルミニウムの場合と同様な方法により処理した。

2.2 pH の連続測定

高温用ガラス電極、高温用比較電極、高温用自動温度補償電極を入れた混合水溶液を 95~97°C 蒸気浴内に入れ日立堀場製 M5 型 pH 計に万能記録計を接続し pH の変化を連続的に測定記録した。

2.3 X線回折

X線回折は理学電機製X線回折装置で $\text{CuK}\alpha$ 線を用い (Ni フィルター) を 10~70° (2 θ) を 2°/min で走査した。

2.4 顕微鏡観察

顕微鏡観察はオリンパス MFTR 型を用いた。

3. 結果と考察

3.1 混合水溶液の加熱時間に対する pH 曲線

アルミニウム塩と尿素との混合水溶液の加熱時間に対する pH 曲線を 図-1 に示す。

Fig. 1. Change of pH value with heating time.

- (a): Aluminum chloride (0.2 mol/L), urea (0.6 mol/L), total solution (200 mL)
- (b): Aluminum sulfate (0.1 mol/L), urea (0.6 mol/L), total solution (200 mL)
- (c): Aluminum nitrate (0.2 mol/L), urea (0.6 mol/L), total solution (200 mL)
- (d): Aluminum chloride (0.2 mol/L), total solution (200 mL)

図-1 の pH 曲線 (a), (b), (c) の形から pH 値の下降, ゆるやかな上昇, ほぼ一定, 上昇の 4 つにくぎることができる。pH 値の下降は反応器内に混合水溶液を入れてもすぐに混合水溶液の温度が反応器内の温度と等しくならず徐々に混合水溶液の温度が上昇するためである。このことは (d) よりあきらかである。pH 値の下降の原因が混合水溶液の温度上昇にあるから (a), (b), (c), (d) と同じ pH 値を示すはずであるが, 加熱時間が 10 分のとき, (a), (b), (c) の pH 値が約 2.5, (d) は約 2 である。この pH 値の差の原因は溶解している尿素の一部が混合水溶液の温度上昇にともなって加水分解を起こしたためであろう。pH 値のゆるやかな上昇を解明するために以下の実験を行った。塩化アルミニウム水溶液に塩酸, 硫酸アルミニウム水溶液に硫酸を加えて pH 値を 3 に調節したのち, アンモニア水を滴下

し pH 値を測定した。次に塩化アンモニウム水溶液, 硫酸アンモニウム水溶液, それぞれと尿素の混合水溶液を同様な方法により pH 値を 3 にし 95~97°C の蒸気浴内で反応させ pH 値を測定した。その結果を図-2 に示す。図-2(A) の (a), (b) とともに 120 分までの pH 値がほぼ同じであること, (B) の (a) は急激な pH 値の上昇を示し, (b) はなだらかな上昇を示すことより 図-1 (a), (b), (c) とともにゆるやかな pH 値の上昇は共存するアルミニウムイオン, 塩化物イオン, 硫酸イオン, 硝酸イオンなどの緩衝作用的な影響を受けて尿素の加水分解により生成したアンモニアによって上昇すべき pH 値が抑制されるためであろう。pH 値がほぼ一定値をとるのは, このとき沈澱生成が認められることより, その間中沈澱の生成が行われていると見なすことができよう。それ以後の pH 値の上昇は尿素の加水分解によって生成したアンモニアによるためであろう。図-1 の (a), (b), (c) の相違点は (a), (c) は急激な pH 値の上昇後に沈澱生成が開始する点, (b) はそのような急激な pH 値の上昇が認められず, かつ沈澱生成の pH 値が (a), (c) は約 7, (b) は約 4 (室温で pH 値を測定) などである。

Fig. 2. Change of pH value with time.

- A: Rate of the addition of ammonia solution (0.2%): 0.07 ml/sec
 - (a): Aluminum chloride (0.2 mol/L), total solution (200 mL)
 - (b): Aluminum sulfate (0.1 mol/L), total solution (200 mL)
- B: (a): Ammonium chloride (0.1 mol/L), urea (0.05 mol/L), total solution (200 mL)
 - (b): Ammonium sulfate (0.05 mol/L), urea (0.05 mol/L), total solution (200 mL)

以上の相違は溶液中でアルミニウムイオンがどのような形で存在しているかによると思われるが, 直接溶液中のアルミニウムイオンの構造を測定することは非常に困難であるが, ラマン吸収の手段を用いてある程度知ることができ¹⁹⁾, 溶液中のアルミニウムは $\text{Al}_4(\text{OH})_6^{4+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ のような複合イオンの形で溶けていると考え

Fig. 3. Microphotographs for the hydrated alumina gels by the homogeneous precipitation method.

- (a): Precipitated from urea and aluminum chloride
 (b): Precipitated from urea and aluminum sulfate
 (c): Precipitated from urea and aluminum nitrate

られている²⁰⁾ことや、アルミン酸の構造が pH 値によって変化する²¹⁾とされていることからこのような形の複合イオンが溶液内に存在するであろう。そして共存する陰イオンと結合して生ずる複合イオンの状態の変化はアルミナ水和物ゲルの核生成の難易に影響をおよぼし²²⁾、沈澱生成時の pH 値が異なったり加熱時間に対する pH 曲線が異なるのはあきらかであろう。

3.2 アルミナ水和物ゲルのX線回折と顕微鏡観察

アルミノゲルを乾燥するとペーマイトゲルに変化すると報告されている²³⁾ことより、均一沈澱法での合成物のX線回折を試みた。その結果、塩化物、硫酸塩、硝酸塩より合成したアルミナ水和物ゲルはすべて回折図形を示さず無定形であり差異は認められなかった。また図-3の顕微鏡写真より塩化物、硝酸塩からの合成物とも形が一定していないのに対し、硫酸塩からの合成物は球形を示した。このことより合成物はX線回折図形より同一であると思われる。出発物質の相違によってゲル状物質や粒子状物質が生成するが、粒子状態の差異の原因については今後改めて検討したい。

4. 総 括

尿素とアルミニウム塩類による均一沈澱法を用いてアルミナ水和物ゲルを合成し、合成のさいの陰イオンの影響を pH の連続測定、粉末X線回折、顕微鏡観察などから検討した。

アルミナ水和物ゲルを合成する場合、塩化アルミニウムや硝酸アルミニウムを用いると、ろ過性の悪いゲル状物質、硫酸アルミニウムを用いると、ろ過性の良い粒子状物質が得られ、ゲル状物質が約 7、粒子状物質が約 4 の pH で沈澱した。これら合成物の顕微鏡観察よりゲル状物質は不定形を示し、粒子状物質は球形を示したがX線回折の結果は共に回折図形を示さず無定形であった。

以上の結果より均一沈澱法を用いて合成したアルミナ水和物ゲルは出発物質の相違によってその性状が異なる。これは溶液中のイオン構造が異なるという仮説を使

えば説明できる。

なお、本研究にあたり、有益なる御助言をいただいた横浜国立大学鳥居泰男助教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) 舟木好右衛門, 清水義勝, 電気化学 **28**, 302-12 (1960).
- 2) 舟木好右衛門, 清水義勝, 電気化学 **28**, 358-64 (1960).
- 3) 坂本憲一, 窯協 **67** [4] C 114-25 (1959).
- 4) J.A. Lewis, C.A. Taylor, *J. Appl. Chem.* **8** [4] 223-28 (1958).
- 5) H. Sonntag, K. Rödel, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **343**, 131-38 (1966).
- 6) T. Sato, T. Yamashita, F. Ozawa, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **370**, 202-08 (1969).
- 7) H. Ginsberg, W. Hüttig, H. Stiehl, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **309** [4] 233-44 (1961).
- 8) H. Ginsberg, W. Hüttig, H. Stiehl, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **318**, 238-56 (1962).
- 9) B.P. Gyani, *J. Phys. Chem.* **56** [6] 762-63 (1952).
- 10) 山田谷正子, 木下 武, 下村欣也, 内田 照, 工化 **73** [5] 847-51 (1970).
- 11) 山田谷正子, 木下 武, 下村欣也, 内田 照, 工化 **72** [5] 1050-55 (1969).
- 12) G. Yamaguchi, W.C. Chiu, *Bull. Chem. Soc. Japan*. **41** [2] 348-53 (1968).
- 13) D. Aldrroft, G.C. Bye, J.G. Robinson, K.S.W. Sing, *J. Appl. Chem.* **18** [10] 301-06 (1968).
- 14) 久保輝一郎, 内田 清, 工化 **73** [1] 70-75 (1970).
- 15) 清水義勝, 宮重 敏, 舟木好右衛門, 工化 **67** [5] 788-97 (1964).
- 16) 清水義勝, 石島 格, 舟木好右衛門, 工化 **67** [8] 1187-90 (1964).
- 17) 日本化学会編, “実験化学講座, 続 2”, 丸善 (1967) p. 179-81.
- 18) H.H. Willard, N.K. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1190 (1937).
- 19) L.A. Carreira, V.A. Maroni, T.W. Swaine, Jr., R.C. Plub, *J. Chem. Phys.* **45** [6] 2216-20 (1966).
- 20) J.J. Fripiat, F. Van Cauwelaert, H. Bosmans, *J. Phys. Chem.* **69** [7] 2458-61 (1965).
- 21) I. Gallily, S.K. Friedlander, *J. Chem. Phys.* **42**, 1503 (1965).
- 22) 小野修一郎, 山口恒郎, 柳田博明, 清水紀夫, 窯協 **76** [7] 207-18 (1968).

(5/29/1975 受付)