ジブサイト $\text{Al}(\text{OH})_3$ の脱水によるペーサイト AlOOH 生成の反応機構†

(昭和38年1月28日受理)

山口 悟郎・柳田 博明*

ジブサイトが脱水してペーサイトになる反応については多くの研究者が論じているが、未だ納得できる機構は提案されずにいた。著者らは、これらの研究を一部追試すると共に次のような結果を得て、この反応機構を論じた。(i) 加熱速度、水蒸気圧の変化とペーサイト生成量の関係から、外気に液相が十分に存在しない場合には、水は粒子内で溶媒として作用し、ジブサイト結晶内の各所に微粒ペーサイトを作る。これに対し、(ii) 液相中での反応では、その速度式、種子添加の効果などから、ペーサイト生成前の誘導時間内の律速段階の1つに、ペーサイト類似の重合アルミン酸水和イオンの形成反応があることを示した。(iii) その他の事実、既往の実験の考察から、ジブサイト→ペーサイトの反応は、液相中反応、粒子内反応のいずれも、(ii) の重合イオンの形成を媒介とするものであることを明らかにした。

1 序 論

ジブサイトが空気中加熱または熱水条件下で脱水してペーサイトになる過程の研究は、従来、多くの人によってくり返されている。その結果をまとめると大略次のようになる。まず空気中脱水では粒径数 μ 以上のジブサイトは、第1段階脱水によってジブサイトの外形が保たれたまま一部がペーサイトとなり、ついで残部のジブサイトが第2段階脱水して χ -アルミナとなりペーサイトと χ -アルミナの微粒集合体を生ずる。1 μ 以下のジブサイトからは空気中脱水ではペーサイトを生じない。液相の十分に存在する熱水条件下での脱水ではジブサイトの外形は失われ、特徴ある外形を持ったペーサイトの結晶が生ずる。脱水機構については空気中の脱水現象に主に注目する人々は、いわゆる固相分解反応説をとり、熱水条件下での脱水現象を主に考える人々は、溶解反応説を主張している。この両説が互いに矛盾しているように考えられている現状において、著者らはこの脱水機構の解明に意義あると思われる新しい実験を追加するとともに、一部既往の実験をくり返して本問題に対する解答を得ようと試みた。

まず、ジブサイト→ペーサイトの脱水反応に関する従来の多くの研究の中から、反応機構の推定に役立つ代表的なものを列挙する。

(a) de Boer ら¹⁾の研究によれば、ジブサイト→ペーサイトの空気中脱水反応の径路はジブサイトの粒径に支配される。粒径1 μ 以下のものをジブサイト-I、数 μ 以上のものをジブサイト-II とすると、ジブサイト-I は 300°C 以上の脱水で χ -アルミナとなり、以後の加熱で κ -アルミナから α -アルミナとなる。これに対しジブサイト-II は、200°C 以上の第1段階脱水で一部ペーサイトを生じ、さらに 300°C 以上の第2段階脱水をして残部のジブサイトが脱水して χ -アルミナとなる。さらに加熱すると 500°C 以上でペーサイトが脱水して γ -アルミナとなる（ここでは γ -アルミナ類としての γ , η , δ 型を特に区別せず総称的に用いる。これらの関係については別に論ずる^{2,3)}）。この場合、ジブサイトの

粒径が大きいほどペーサイトの生成量が多い。山口ら⁴⁾はジブサイト-II を微粉砕することによってジブサイト-I と同様の性状のものが得られることを示した。粒径の大きいジブサイトからペーサイトが多く得られることは、この他にも Papée ら⁵⁾, Chatelain ら⁶⁾, Courtial ら⁷⁾によっても確かめられ、大きい粒子のジブサイト内には熱水条件が生成することが推定されている。

(b) Russell ら⁸⁾は、水酸化アルミニウムの溶解度の測定値からジブサイト→ペーサイトの平衡温度が 27°C であることを示したが、実際に熱水条件下でペーサイトが生成しはじめるのは一般に 200°C 以上である。

(c) ジブサイトの結晶中に微量に存在するアルカリは、空気中脱水および熱水条件下での脱水温度を下げ、また熱水条件中に存在するアルカリも脱水温度を下げる (Russell ら⁸⁾, Bauermeister ら⁹⁾, Yamaguchi ら¹⁰⁾, Ginsberg ら¹¹⁾)。

(d) 佐藤¹²⁾は、220°C の飽和水蒸気圧下、液相の存在する熱水条件下でジブサイト→ペーサイトの反応速度を測定し、それが1次反応的であることを認め、また溶解度が極めて小さいと述べている。

(e) Saalfeld¹³⁾の研究によれば、かなり大きなジブサイト単結晶は飽和水蒸気圧下の液相の存在する熱水条件下でジブサイトの外形を保ったままペーサイト化する。また、ジブサイトの結晶構造の特徴が脱水後に生成したペーサイトと微細構造にも保たれ、一定の配向性を持っている。

(f) Lippens¹⁴⁾によれば、ジブサイトの微粒を飽和水蒸気圧

- 4) G. Yamaguchi, K. Sakamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* 32, 1364 (1959).
- 5) D. Papée, R. Tertian, *Bull. soc. chim. France* 22, 983 (1955); *Compt. rend.* 25, 1301 (1958).
- 6) P. Chatelain, Ch. Maughin, *Compt. rend.* 241, 46 (1955).
- 7) R. Courtial, Y. Trambouze, M. Prettre, *Compt. rend.* 242, 1607, 1976 (1956).
- 8) A. S. Russell, J. D. Edwards, C. S. Taylor, *J. Metals* 1123 (1955).
- 9) B. Bauermeister, W. Fulda, *Aluminium* 25, 97 (1953).
- 10) G. Yamaguchi, K. Sakamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* 32, 696 (1959).
- 11) H. Ginsberg, M. Koester, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 293, 33, 204 (1957).
- 12) T. Sato, *J. Appl. Chem.* 10, 414 (1960); *Naturwiss* 47, 226 (1960).
- 13) H. Saalfeld, *Clay Min. Bull.* 3, 249 (1958).
- 14) B. C. Lippens, Ph. D. Thesis of Tech. Hogeschool. Delft (1961).

† 本研究を「固体生成過程の推論と実証に関する研究 (第1報)」とする。

* 東京大学工学部工業化学科：東京都文京区本富士町。

- 1) J. H. de Boer, J. M. H. Fortuin, J. J. Steggerda, *Prod. Kon. nederl. Akad. Wetensch* 57, 170, 434 (1954).
- 2) G. Yamaguchi, H. Yanagida, *Bull. Chem. Soc. Japan* 32, 1896 (1962).
- 3) 柳田, 東京大学博士論文 (1963).

下液相の存在する熱水条件中でペーサイト化した場合は、(e)の場合と異なって原ジブサイトの形状と無関係なペーサイト特有の形を持ったものになる。

(g) 山口ら¹⁰⁾の研究によれば、飽和水蒸気圧下液相の存在する熱水中でのジブサイト→ペーサイトの変化温度は、ペーサイトの種子を混合しておくことによって低下する。

2 実験と結果

上記のような従来の研究結果を一部追試により確認するととも

に、反応機構推定に役立つ新たな実験を行なった。以下その項目別に先ず結果を要約して記載し、ついで説明を加える。

(h) ジブサイトの空気中での第1段階脱水によるペーサイト化は、ジブサイトの結晶内の各所で起こり、ジブサイトの外形は不変で生ずるペーサイトは極めて微細である。——de Boer¹¹⁾の言うジブサイト-II

を示差熱分析した結果を図1に示す。第1段階脱水の起こった所で急冷し試料をX線分析したところ、ペーサイトと未変化ジブサイトが認められた。この試料と未処理ジブサイトとの顕微鏡的比較を図2に示す。これにより第1段階脱水によるペーサイトの生成状況がわかる。

(i) ジブサイトの空気中での脱水によるペーサイト生成量は加熱速度が大きいほど少ない。——従来の研究によればジブサイトの空気中脱水でのペーサイト生成量は、ジブサイトの粒子の大きさによっており、その最大量は34%程度⁷⁾とされている。図1に示すとおり、ジブサイト-IIは200~400℃の間で、①ジブサイト→ペーサイト、②ジブサイト→ γ -アルミナの反応に相当する二つの吸熱ピーク、続いて400~600℃の間に③ペーサイト→ γ -アルミナの反応に相当する吸熱ピークが観察される。ジブサイト-Iの場合は、②のピークだけが観察される(図3)。一定加熱速度で示差熱分析を行なう場合、示差起電力の時間積分をピークの強さとするならば、①+②と③の強さを求めることによってペーサイトの生成量が推定できることが考えられる。まず、ジブサイト-Iとペーサイトの等モル混合物について加熱速度をかえて、①+②と③の強さの比を求めた。この結果を表1に示す。この結果から、加熱速度を変えても①+②と③の面積の比は、ほぼ一定であることがわかる。またジブサイトが全てペーサイト化するとき③/①+②が0.74と計算され、この値から実際のジブサイト-IIからペーサイトが生成する量が求められる。ジブサイト-IIを加熱速度を変えて示差熱分析を行なった結果を表2に示す。すなわち、加熱速度が大になるとペーサイトの生成量が減ずる。この結果は次のように考えられる。さきに述べたようにペーサイトの生成量はジブサイトの粒径によって定められるが、この他に、ここで得られた結果のように加熱速度も効いてくる。これは、ジブサイトを急熱した場合発生した水蒸気は急激に圧力を増し結晶内の間隙に残存する時間が短かく、ただちに外気に放出されてしま

図1 ジブサイト-IIの示差熱分析図

図2 ジブサイトとジブサイト空気中脱水によるペーサイト生成の模様

a: ジブサイト (×400) b: ジブサイト空気中脱水物 (×400)

図3 ジブサイト-Iの示差熱分析

表1 ジブサイト-Iとペーサイトの等モル混合物の示差熱分析

No.	加熱速度	①+②の面積	③の面積	③/①+②
1	12°C/min	22.0	10.9	0.495
2	25 "	17.6	8.7	0.495
3	26 "	22.0	10.8	0.490

表2 加熱速度の差によるペーサイトの生成量の示差熱分析

No.	加熱速度	①+②	③	③/①+②	ペーサイト
4	11°C/min	26.6	5.1	0.192	26%
5	17 "	27.3	3.8	0.139	28"
6	27 "	40.8	4.8	0.117	16"

うためと考えられる。ジブサイトの結晶殻内に発生した水蒸気もその圧力によって外気に放出される割合が異なるため殻内の熱水条件に差が生ずるものと考えられる。粒子の大きさによるペーサイトの生成量の差も粒子が大である程殻内に保持される水蒸気が多くなるためであるから、粒径の影響と加熱速度の効果とは同じ機構によっていると考えてよい。

(j) 飽和水蒸気圧以下でのジブサイトの脱水によるペーサイトの生成では、水蒸気圧の大きいほどペーサイト生成量が多く、飽和水蒸気圧に近づくとも100%に近くなる。ただし減圧下では、常圧下よりペーサイトの生成量が多くなる。——いままでの多く

の研究は、空気中あるいは、飽和水蒸気圧下での反応を論じており、その中間ではどういう現象が起きているか不明であり、両者の反応を結びつけて考えることができなかった。そこで減圧時、飽和水蒸気圧以下の各水蒸気圧下での実験を行なった。温度は350°Cに保ちX線分析によってジブサイトが認められなくなった所で反応を中断し、生成したペーマイトをX線的に定量した。この結果を表3、図4に示す。この結果もやはり水蒸気がジブサイト結晶内部からどの程度放散されるかがペーマイトの生成量を定めることを示す。とくに減圧下では結晶外殻の結晶性が良くないために水蒸気が放散されにくい。

表3 水蒸気圧とペーマイト生成量との関係

水蒸気圧	ペーマイト生成量	備 考
0.001 atm	30%	減 圧 中
0.02 "	26%	空 気 中
1 "	22%	水 蒸 気 中
10 "	44%	オートクレーブ中
25 "	94%	"
50 "	97%	"
166 "	100%	飽和水蒸気圧下

(k) 飽和水蒸気圧以下の水蒸気圧下での脱水では、ジブサイトの外形は変化せず、その内部に生じたペーマイトは、微粒である。これは空気中脱水の模様と類似である。——この模様を図5に示す。

(1) 液相の十分に存在する飽和水蒸気圧下の脱水では、(k)におけるジブサイトの外形を保ったペーマイト集合体とジブサイトの外形が失われた特徴ある平行四辺形の単結晶ペーマイトが生ずる。特に原料がジブサイト-Iに相当する場合や、溶出アルカリまたは添加アルカリの影響が大きい場合には後者のみが生ずる。——この後者の結晶と母結晶ジブサイトの結晶とを図6に示す。

Saalfeld¹³⁾の実験のように、径が1~2mmというような粒径の大きなジブサイト単結晶でなく、通常パイヤー法で得られるような10μ台のジブサイトを液相の十分に存在する飽和水蒸気圧の熱水処理で得られたペーマイトには、図6(b)で示すような特徴ある平行四辺形単結晶が混在する。さらに原料ジブサイトの粒径を1μ台とし反応温度を低温にする場合や、粒径は比較的大でも液相のアルカリを多くした場合には、平行四辺形単結晶のみが生成する。この時、ペーマイトの粒径には20μにも達するものがある。

(m) ジブサイトの外形を保った微粒ペーマイトの集合体を液相の存在する飽和水蒸気圧下で熱水処理すると、外形が崩れ微粒ペーマイトが分散する。——実験(j)、(k)で得たペーマイト含有率の低い微粒ペーマイト集合体を飽和水蒸気圧下で300°Cに熱水処理したところ外形が崩れるとともに、構成体である微粒ペーマイトは再結晶せずに分散した。この処理によって100%のペーマイト化を得た。またペーマイト含有率の高い微粒ペーマイト集合体も同様の処理で再結晶成長を行わず、そのまま分散した。

(n) 液相の十分に存在する飽和水蒸気圧下でのジブサイト→ペーマイトの結晶外析出反応は、誘導時間ののち、指数函数的に増大する生成速度を持つ。誘導時間は一定液量に対しジブサイト量が多いほど短かく、ペーマイトが種子として存在すると極めて短くなる。反応速度の指数函数的な増加は、ジブサイトからのアルカリ分の溶出による液相中のアルカリ濃度の増大により、ジ

図4 水蒸気圧とペーマイト生成量との関係
—— 飽和水蒸気圧

図5 ジブサイト 10 atm 水蒸気中脱水によるペーマイトの生成模様 (×400)

図6 ジブサイトと液相中生成ペーマイトの形態
a: ジブサイト (×4000) b: ペーマイト (×8000)

ブサイトの残量あるいは存在ペーマイト量によらない。——ジブサイトの熱水変成による、ペーマイトの生成の反応速度については、佐藤¹²⁾のデータがあるが、これは220°Cのような高温で反応終了までに2時間程しか要していないので、時間と反応量をプロットするには、試料の加熱冷却に要する時間を考慮すると、やや短かすぎると考えられる。また、そのような高温で、この反応が溶解律速的であったら固相分解反応のような反応曲線を示すであろう。このような観点から反応時間の測定値に相対的精度を増すような低温での反応を選んだ。用いた出発原料ジブサイトは、付着アルカリ分を除くため、また、結晶内反応をおこさせないようにするため、蒸留水中で湿式微粉碎したものを塩酸で洗浄、さらに蒸留水で洗浄した。この処理によって残存するアルカリ分は、Ginsberg¹¹⁾やTorkar¹⁵⁾の言うジブサイトの結晶格子内にある

15) K. Torkar, K. Krischner, *Ber. Pentschen. Keram. Ges* 39, 131 (1962).

ものだけであると考えられる。このことは、このジブサイトを純水で熱水処理した際ペーサイトの生成によって液の pH が上がることによって確かめられる。反応容器は 8 ml 内容積のモーレイ型オートクレーブでこれにジブサイト 5 ml との純水を封入、定温加熱器内で加熱した。ペーサイトの生成率は、X 線的に定量分析した。用いたピークは $\text{CuK}\alpha$ 線の照射によるペーサイトの回折角 2θ が 14.5° 付近のピーク (C_{cm} の (020)) とジブサイトの回折角 2θ が 20.3° 付近のピーク ($P_{21/n}$ の (110)) である。この強度比は、ペーサイトとジブサイトの等モル混合物で、1.90 であった。これによって容器内に生成したペーサイトの絶対量を計算した。結果をまとめて次に示す (表 4)。

表 4 熱水条件におけるペーサイト生成速度

原 料 系			処理条件		生 成 系		
ジブサイト (g)	ペーサイト (g)	溶媒 5 ml	温度 (°C)	時間 (hr)	ペーサイト率	ペーサイト量 (mol/l)	析出ペーサイト (mol/l)
1.0	0.0	純水	180	3.5	0.705	1.800	同 左
"	"	"	170	"	0	0	"
"	"	"	"	22.0	1.000	2.54	"
"	"	"	160	20.0	0.029	0.074	"
"	"	"	"	25.0	0.059	0.150	"
"	"	"	"	42.0	0.273	0.694	"
"	"	"	"	47.0	0.387	0.988	"
0.2	"	"	"	5.0*	0	0	"
"	"	"	"	15.0	0.039	0.020	"
"	"	"	"	20.0	0.053	0.027	"
"	"	"	"	25.0	0.141	0.072	"
"	"	"	"	36.0	0.392	0.200	"
"	"	"	"	45.0**	0.95	0.485	"
1.0	"	"	150	18.0	0.003	0.007	"
"	"	"	"	42.0	0.036	0.092	"
"	"	"	"	50.0	0.035	0.090	"
"	"	"	"	60.0	0.056	0.145	"
"	"	"	"	71.0	0.080	0.204	"
0.2	"	"	"	46.0	0	0	"
"	"	"	"	71.0	0.106	0.054	"
"	"	"	"	96.0	0.241	0.123	"
0.18	0.02	"	"	0	0.126	0.067	0
"	"	"	"	20.0	0.171	0.090	0.023
"	"	"	"	32.0	0.227	0.120	0.053
"	"	"	"	50.0	0.326	0.172	0.115
"	"	"	"	70.0	0.555	0.293	0.226

* pH 8.50, ** pH 10.80

ペーサイトの生成がはじまる前には、ほとんどアルカリが溶け出していないこと、ジブサイト試料中に約 0.1% の Na_2O がはいっていることがわかる。

この結果、 170°C 以上の条件では、反応時間の選定、測定に難があるので、反応速度式を求めるには 160°C 以下のデータを用いなければならないことがわかる。反応によって生成したペーサイトは反応率でとるより、絶対量を mol/l で表わすと意義ある反応式となる。 150°C , 160°C の結果を図 7 (a), (b) に示す。

図 7 a ペーサイト生成の反応速度式 (150°C)

○: ジブサイト 1.0 g △: ジブサイト 2.0 g

図 7 の結果を反応速度式で表わすと、次のようになる。

イ) 160°C 出発原料ジブサイト 1.0 g の場合

$$\text{ペーサイト mol/l} = 0.023 \{ e^{0.000(t-4.6)} - 1 \} \quad t \geq 4.5 \text{ h}$$

図 7 b ペーサイト生成の反応速度式 (160°C)

○: ジブサイト 1.0 g △: ジブサイト 2.0 g

□: ジブサイト 0.18 g, ペーサイト 0.02 g

ロ) 160°C 出発原料ジブサイト 0.2 g の場合

$$\text{ペーサイト mol/l} = 0.021 \{ e^{0.000(t-11.5)} - 1 \} \quad t \geq 11.5 \text{ h}$$

ハ) 150°C 出発原料ジブサイト 1.0 g の場合

$$\text{ペーサイト mol/l} = 0.050 \{ e^{0.028(t-11)} - 1 \} \quad t \geq 11 \text{ h}$$

ニ) 150°C 出発原料ジブサイト 0.2 g の場合

$$\text{ペーサイト mol/l} = 0.037 \{ e^{0.028(t-13)} - 1 \} \quad t \geq 13 \text{ h}$$

ホ) 150°C 出発原料ジブサイト 0.18 g, 種子ペーサイト 0.02

で新たに生成したペーサイトは、

$$\text{新成ペーサイト mol/l} = 0.042 \{ e^{0.028(t-3)} - 1 \} \quad t \geq 3 \text{ h}$$

これらの式から次のようなことが導かれる。

まず、ペーサイトの生成がはじまるまでの誘導時間は添加したジブサイト量が多いほど短かく、ペーサイト種子の添加により非常に短かくなることがわかる。誘導時間後の反応式は、出発原料のジブサイトの量、種子の添加の有無にはよらず、ほぼ同じものである。ペーサイトの析出開始時のアルミニウムイオンの溶液中濃度はイ), ロ), ハ), ニ), ホ) 式から、それぞれ、0.023, 0.021, 0.050, 0.037 および 0.042 mol/l (AlOOH として) となる。これは低温ほど大である。これらの現象は次のように考えられる。

(i) 誘導時間の長短がジブサイト原料の量に反比例する傾向があるのは、誘導時間内の反応では、ジブサイトの溶解速度が極めて小さい。また完全には反比例していないのは、ある濃度までアルミニウムイオンが溶液中にとけだしてからでも、ペーサイトの核を形成するのに、かなりの時間がかかることを示す。この時間は、低温ほど長い。ジブサイトの溶解速度は、ジブサイトの溶解にともなうアルカリの溶出によって指数函数的に増大する。

(ii) 誘導時間後のペーサイトの生成速度式に反応率でなく反応絶対量をとると、ジブサイト量、種子の添加の有無によらずに、ほぼ同一の式となることは、ジブサイトの溶解速度、ペーサイトの結晶成長速度に比し、溶液からのペーサイトの析出速度が小さいことを示している。ペーサイトの析出量が指数函数的に増大するのは、ジブサイトの溶解にともなうアルカリの溶出により溶液中のアルミニウムイオン濃度が増大するためと考えられる。

3 結 論

以上のような実験事実から次のような反応機構を提案する。まず総括的な結論を述べる。

(1) ジブサイト→ペーサイト反応が、いわゆる「ジブサイトの第 1 段階脱水」においても熱水反応によっていることが従来より言われているが、本研究の (i) の結果は、加熱速度の大きいほどペーサイト生成量が少なく、これは結晶内部蒸気圧が早く大きくなり過ぎるために水蒸気が早く放散され、結晶内部に熱水条件

が保たれなくなるとして説明できる。また (j) の結果は、結晶外水蒸気圧を高くすること、または、減圧によって結晶外殻の結晶性を悪くすることによって、結晶外に液相が存在しなくても結晶内部蒸気圧の保持に有効であり、ペーマイトの生成量が多くなると説明される。なお、この粒子内の熱水反応は実験 (h) の結果によりジブサイト-II の結晶内の各所に起こり、この結果、微細なペーマイト集合体となる。

(2) 液相が十分に存在する飽和水蒸気圧の下での反応は、ジブサイト粒が実験結果 (e) のように大きくなければ、実験 (f), (l) のようにジブサイトが液相中に溶出し、ペーマイトが自由な状態で析出し、結晶が発達して特徴ある外形をとるものができると考えられる。実験 (l) では、さらに 1 μ 台のジブサイトの低温反応や液相にアルカリを加えた反応のように、結晶内熱水反応にくらべ、結晶外液相への溶出に有利な条件を与えてやると、ペーマイト単結晶が得られやすいことが認められた。この溶解析出反応を支持する実験として、(c), (g), (m) のように、液相中のアルカリや、混合ペーマイト種子が脱水温度を下げることで、ペーマイト析出に誘導時間が存在し、これが液相に対するジブサイト量の多いほど短かく、しかもペーマイト種子の添加が著しく短縮されることなど、液相に関連した溶解反応を仮定しなくては説明のできない事実がある。このようにジブサイトのペーマイトへの転化反応の一つの機構として結晶外溶解析出反応があることは確実である。この溶解析出反応で生成したと考えられるペーマイト単結晶は、結晶内反応でできた微粒ペーマイトの溶解再結晶によって生じたものでないことは、(m) により確められた。結晶内反応については、(4) で考察する。

(3) 溶解析出反応の機構として、次のような反応径路を考える。これは、従来の溶液からの結晶析出の考え方に、「結晶と類似の構造の重合イオン」を導入し、核生成の前段階に、この重合イオンの形成段階があり、この反応も大きい抵抗を受けると考えるものである。(次図)

反応の定常的過程(誘導時間後)では、速度の小さい析出過程、(F) が律速段階となるが、反応初期の非定常過程では、C の重合反応に大きな抵抗がある。実験結果 (n) に認められる誘導時間の存在は、初期における A, B, C の反応の抵抗に起因する。

これは当然、(n) の結果に見られるように、液量に対するジブサイト量が増加することによって短縮される。種子を添加しておくのは、A, B の反応と同時に、E の溶解反応がおこるから、ペーマイト構造類似重合水和イオンを速やかに生成し、C, D の反応を速やかに定常過程に到達させるので誘導時間を著しく短縮する効果があると説明できる。

結晶量の増加過程は析出 (F) と成長 (G) とであるが、このうち G の成長過程はある粒径以上で速度小となり、これが律速段階となり得ないのは、反応速度式がペーマイトの存在量に関して独立であることから明らかである。

以上のようにペーマイト構造に類似した重合水和イオンの存在を仮定した溶解析出反応機構によれば、液相が十分に存在する飽和水蒸気圧の下でのジブサイト→ペーマイトの転化反応における諸現象をうまく説明できる。

(4) ジブサイト→ペーマイトの結晶内転化反応は、見掛け上、固相反応であるが、これも (3) のような機構が結晶水による部分的自己溶解現象として、ペーマイト類似の重合イオンが水和形成され、ジブサイトの結晶場により一定方向に配向されながら、核生成、析出、成長がおこるとして説明される。ものこの場合、重合水和イオンの形成されにくい条件であれば、純固相分解がおこり、 ρ -アルミナまたは λ -アルミナが形成される。このように、ペーマイト構造に類似した重合水和イオンの存在は結晶内の転化反応にも統一的説明を拡張できる。