ド ー ソ ナ イ ト の 生 成 と 性 状

(昭和 41 年 8 月 30 日 受理)

清 山 哲 郎・江 頭 誠・坂 本 栄 治・河 野 昌 子*

近年アルミン酸ナトリウム溶液の炭酸ガスによる分解反応においては、ドーソナイト $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (以下 D) が随伴生成することが見出されてきた。このものはアルミニウム精練過程において注意すべき物質であるので、この生成、性質について検討した。

この炭酸ガス分解反応ではアルミナ水和物は反応の初期に pH 約 13 から、D は溶液中に HCO_3^- イオンが増大しはじめる pH 領域 ($[\text{Na}^+] \approx 3 \text{ g ion/l}$ の時 $\text{pH} = 12.8 \sim 12$) から生成をはじめる。電子顕微鏡観察より、D は水和物が 2 次的に変化して生じるものではなく、水和物結晶上に溶液から晶出することがわかった。D は 50°C 以上では極端な繊維状生長をする。顕微鏡電子回折

の結果、繊維周期は $5.60 \text{ \AA}$ で、繊維軸は $\text{Al} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Al} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{Al} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}$ 方向と推察される。赤外吸収では HCO_3^- の存在が認められ、これは D の生成条件とも一致する。D の示性式は、 $\text{NaAlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ と推定される。

D は水に対して難溶性であるが、沸騰水中では容易に分解し、擬ペーマイトになる。D の安定な pH 範囲は約 $5 \sim 11$ である。D を加熱すると、 400°C で炭酸ガスを放出し、さらに 700°C にて構造水を放出して NaAlO_2 などに变化する。

1 緒 言

従来、アルミン酸ナトリウム溶液の加水分解に際して、アルミナ水和物中に不溶性の Na_2O が少量夾雑することが知られていたが、その実態は明らかでなかった。近年はかの方面より¹⁾、ドーソナイトなる化合物が知られてきたが、Smirnov²⁾ らはアルミン酸ナトリウム溶液の炭酸ガスによる分解反応において、アルミナ水和物に D が随伴することを指摘しているが、著者らもこの点を確かめた。

著者らの予備的実験³⁾ によると D 生成量を増す要因は、(1) 溶液中の $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比が高いこと、(2) 炭酸ガス吹込み速度、かきまぜ速度 (すなわち分解速度) が大であること、(3) 分解終了時 pH が低いこと、などである。しかしながら今までの報告では、アルミナ水和物と D の生成が別個に取り扱われていて、両者の相関関係を明確にはしていないので、この点についての検討を加えた。そして分解反応の進行に伴う生成粒子の形状変化を電子顕微鏡により観察した。その結果、D の生成機構について興味ある事実を認めた。

さらに D の熱分解、水中での分解、種々の pH 溶液中での分解など、二、三の性質を調べた。

以上の結果について報告する。

2 アルミン酸ナトリウム溶液の炭酸ガス分解におけるドーソナイトの生成

2.1 試料溶液の調製

特級カセイソーダで作成したカセイソーダ溶液に金属アルミニウム薄板 (純度 99.9%) を溶かし、不溶の不純物を吸引口過により除去する。 Al_2O_3 濃度は EDTA を用いるキレート滴定法で、 Na_2O 濃度は溶液を塩酸、アンモニア両液で pH $7 \sim 8$ に調整してアルミニウム分を水酸化物として取り除いたのち炎光光度計に

より調べた。つぎの 2 種の溶液について実験を行なった。

溶液 I : Al_2O_3 濃度 58.6 g/l , Na_2O 濃度 90.4 g/l

溶液 II : Al_2O_3 濃度 32.7 g/l , Na_2O 濃度 80.1 g/l

2.2 実験方法

2.2.1 アルミン酸ナトリウム溶液の炭酸ガス吹き込みによる分解の経時変化 D が生成しやすい高アルカリアルミン酸ナトリウム溶液 I に炭酸ガスを吸収させて分解を行なう。1 l の溶液に炭酸ガスを 50 ml/min (空気 200 ml/min を混合) の流速で吹き込んだ。反応温度は 70°C である。そのさいの溶液の Al_2O_3 濃度と pH の経時変化を測定して分解状況を調べた。また分解途中で沈殿をピペットで採取して、蒸留水で十分洗浄後 100°C 以下で 5 時間乾燥したのち、沈殿中ナトリウム量の分析、X 線回折、電子顕微鏡観察を行なった。

2.2.2 アルミン酸ナトリウム溶液の炭酸ガス分解における温度の影響 500 ml の溶液 II に炭酸ガスを 100 ml/min^* の流速で吹き込み、反応温度を 40 から 90°C まで変化させて D を作り、ろ過、洗浄、乾燥後、電子顕微鏡によりその形状変化を調べた。なお各測定方法はつぎの通りである。

pH・ガラス電極式 pH 計を用いて測定。

X 線回折: 乾燥試料を粉碎して自記式 X 線回折計 ($\text{CuK}\alpha/\text{Ni}$) を用いて測定。

電子顕微鏡観察: 検鏡試料をシートメッシュに張ったコロジオン支持膜上にのせて直接観察。

沈殿中アルミニウムの分析: 乾燥試料を 2 N 塩酸に加熱溶解させ 0.1 N EDTA により定量。

沈殿中ナトリウムの分析: 乾燥試料を 2 N 塩酸に加熱溶解させ、アンモニアで pH を $7 \sim 8$ に調整してアルミニウム分を水酸化物として除去後、炎光光度計により定量。

沈殿中炭酸ガスの分析: 乾燥試料を 2 N 硫酸で分解させ、発生する炭酸ガスを U 字管につめたソーダライムと塩化カルシウムに吸収させ、その重量増加より定量。

D 生成量の分析: 乾燥試料中のナトリウム量を D 生成量に換算する。換算係数は 6.26 である。なお D が生成していなくても沈殿中には微量 (約 0.4%) のナトリウムが母液から含まれるので、

*2 反応温度による D の形状変化を調べる目的で、炭酸ガス流速を増して D 生成量が多くなるようにした。

*1 Tetsuro SEIYAMA, Makoto EGASHIRA, Eiji SAKAMOTO, Masako KONO 九州大学工学部応用化学教室: 福岡市箱崎町。

1) I. W. Grote, J. M. Holbert, M. Fox, J. Am. Pharm. Assoc., 44, 219 (1955).

2) M. N. Smirnov, Zhur. Priklad. Khim., 32, 1192 (1959).

3) 著者ら, 九州大学工学集報, 投稿中

この量を実測値から差引いて D 量に換算した。

2.3 結果および考察

2.3.1 アルミン酸ナトリウム溶液からのドーソナイト生成

70°C で溶液 I を炭酸ガスにより分解させたときの Al_2O_3 濃度、pH および D 生成量の経時変化を図 1 に示す。また分解途中で採取した析出物の X 線回折の結果を図 2 に示す。これは各成分の最大ピークの強度比を分解進行率に対して表わしたものである。各成分の最大回折線は同程度の強度を示すので、この比を一応成分比とみなしてよい。

図 1 溶液中のアルミニウム濃度、pH およびドーソナイト生成量の経時変化

(初濃度: Al_2O_3 58.6 g/l, Na_2O 90.4 g/l, 反応温度 70°C)
 —□—: Al_2O_3 濃度, —○—: pH, —△—: ドーソナイト生成量
 ①, ②, ③, ④ は図 4 (a), (b), (c), (d) の検鏡試料採取位置

図 2 分解進行率と析出物の X 線強度比

(各生成物の最大強度の比をとる)

A: バイアライト, B: ジブサイト, C: ドーソナイト
 矢印は検鏡試料採取位置

アルミン酸ナトリウム溶液の炭酸ガス分解反応により、まずアルミナ水和物が過飽和状態を破って析出してくる。このときはジブサイト、バイアライトが同程度析出する。さらに反応が進むと、主にジブサイトが析出し、D は反応開始後 6 時間を経てようやく析出しはじめる。この時の pH は 13~12 である。また D 生成のころ pH は急に低下することがうかがわれる。D が生成しはじめる pH は溶液中の Na_2O 濃度によりかなり変化する。

以上の実験結果に対し、同濃度のアルミン酸ナトリウム溶液に炭酸ガスを吸収させたときの、25°C における pH と HCO_3^- 、 CO_3^{2-} および $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ イオン濃度との関係を計算し、その結果から炭酸ガスの吸収速度を一定に考えて、pH、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} お

図 3 分解時の溶液の pH、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} および $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 濃度の経時変化—計算値 (25°C)

—○—: pH, —△—: HCO_3^- , —●—: CO_3^{2-} , —□—: $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

および $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ イオン濃度の経時変化を求めると図 3 のようになった。この計算にはつぎの各式とその平衡定数 (Latimer⁴⁾ による) を用いた。

図 3 が図 1 に対応するものであるが、D の生成は考慮されていない。これによれば、アルミナ水和物の析出が始まる直前と (2) の反応で CO_3^{2-} が HCO_3^- イオンに変化するとき、pH の急激な低下が見られる。後者の pH 低下領域は pH 12 付近から始まっているけれども、図 1 中の pH 低下領域に対応すると考えられる。従ってこの領域は、溶液中に HCO_3^- イオンが生成しはじめる領域であり、D 生成は HCO_3^- イオン濃度の増大に伴うことがわかる。また図 3 から明らかなように、D 生成に CO_3^{2-} イオン濃度の大小が関与することはない。そして D 生成は、最初に析出したアルミナ水和物が途中で一部 D に変化するのか、あるいは、溶液から直接 D が析出するかのいずれであるが、つぎに述べる顕微鏡観察から、溶液から直接 D がアルミナ水和物上に析出することが明らかとなった。

2.3.2 70°C における分解析出物の形状 70°C で溶液 I より得られた分解析出物の電子顕微鏡写真を図 4 に示す。検鏡試料採取点は図 1, 2 中 ①→ などで示したところである。

沈殿生成直後の粒子は (a) のように矩形状となっている。これらはソマトイド型⁵⁾ 粒子のようであるが、現段階では断定できない。(b) はわずかに D が生成したところの粒子である。アルミナ水和物粒子のまわりに認められる微細なヒゲ状粒子が D の結晶である (D の生成量が増したつぎの (c), (d) 図とあわせてこのように判定される)。さらに反応が進行すると (c), (d) のようにアルミナ水和物粒子を囲んで繊維状に D の結晶が発達、増大する。このように D はアルミナ水和物粒子を核として生成し易いこ

4) W. H. Latimer, "Oxidation Potentials", Prentice-Hall, Inc., New York (1953).

5) W. L. Watson, J. Parsons, A. V. Freire, P. S. Santos, *Kolloid-Z.*, 140, 102 (1955).

図4 70°C 分解生成物の電子顕微鏡像

- (a) pH=12.9 バイライト:ジブサイト≒1:1
 (b) pH=12.8 ドーソナイト 1.3 wt%, バイライト:ジブサイト≒1:4.5
 (c) pH=11.1 ドーソナイト 14.1 wt%, バイライト:ジブサイト≒1:4
 (d) pH=10.7 ドーソナイト 9.3 wt%, バイライト:ジブサイト≒1:5

とがわかる。はじめ溶液中でさらさらしていた沈殿物は、D生成のころから急にふわふわしたものになるのが実験中に観察されるが、これはアルミナ水和物の表面に析出した繊維状のDによるものである。

2.3.3 ドーソナイトの析出形状に対する温度の影響 溶液Ⅱを用いて 40, 50, 60 および 90°C で作ったDの顕微鏡写真を図5に示す。70°C における形状は図4(c), (d)を参照していただきたい。40°C における析出物はX線回折ではDのみのピークが現われているが、化学分析からはD量は73 wt%であり、いずれにしても主生成物はDである。この場合は繊維状に生長せず、無定形アルミナ水和物との区別をつけることができない。50°C 以上になるとDは繊維状に生成しはじめ、アルミナ水和物との区別が明瞭になってくる。高温になる程Dは繊維状に太くまた長く生長するのが観察される。またX線回折結果によれば、温度が高いほど結晶性がよくなっている。

50, 60, 70 および 90°C の温度でDを作り、析出しはじめて一定時間(40分)後に採取した試料について、その長さを顕微鏡の視野内で50個程度測定し、その平均の長さの対数と絶対温度の逆数をプロットすると図6のように直線になった。常法により

図5 ドーソナイト形状の温度変化

(a): 40°C, (b): 50°C, (c): 60°C, (d): 90°C

図6 ドーソナイト繊維軸方向の長さとの関係

勾配からDの生長の見掛けの活性化エネルギーを求めると、38 kcal/mol となった。

3 ドーソナイトの調製と性状

3.1 ドーソナイトのみの析出

アルミナ水和物が析出するとき、かなりの過飽和状態が観察される。これはアルミナ水和物の析出速度があまり大きくないことを示している。この間に、炭酸ガス吸収速度を増し溶液のpHをHCO₃⁻イオンが生成する領域にまで下げれば、析出物はほとんどDのみになることが期待される。D生成についての文献があまりなく、アルミン酸ナトリウム溶液からの簡単な生成法の確立も望ましいので、この実験を検討した。この点に基づき、Al₂O₃濃度が30 g/l^{*3}, Na₂O/Al₂O₃重量比が約4のアルミン酸ナトリウム溶液に90°Cで炭酸ガスを急激に(200 ml/min以上)吹き込んで沈殿を析出させた。これを分析した結果、表1のようになり、純度98.7%のDが得られた。不純物の1.3%はアルミナ水和物、水分などである。

表1 化学分析結果 (wt%)

	Al	Na	CO ₂
分析値	18.88	16.00	30.2
理論値	17.73	15.96	30.6

3.2 ドーソナイトの繊維図形

図7(a)のD試料(90°Cで作成した)について制限視野法電子回折を行なった結果、(b)の繊維図形が得られた。これから繊維周期を求めると、5.60 Å となった。これは斜方晶系に属するD結晶格子⁶⁾(*a*: 6.76 Å, *b*: 10.42 Å, *c*: 5.60 Å)の*c*軸に一致する。*c*軸長さ5.60 Åが、アルミニウムに6配位した酸素原子間距離2.80 Å⁷⁾の2倍であることから、この方向は

の結合連鎖方向であると推察される。Dを焼成して結晶中の炭酸ガスを飛ばし、X線的に無定形状態にしても、繊維状の形状が保

*3 Al₂O₃濃度があまり高いと不安定である。

6) ASTM カード, No. 12-449.

7) 山口悟郎, 化学と工業, 17, 1326 (1964).

図7 ドーソナイト電子回折図

(a): ドーソナイト電子顕微鏡像, (b): 電子回折図

図8 ドーソナイト焼成物(350°C)の電子顕微鏡像
(X線回折結果は無定形物質)

表2 ドーソナイト結晶格子の面間隔

層線番号	推定される面指数(hkl)	電子回折 $d, \text{\AA}$	X線回折 $d, \text{\AA}$	計算値 $d, \text{\AA}$
赤道線	110	5.68	5.75	5.67
	200	3.38	3.39	3.380
	130	3.09	3.11	3.089
	040	2.60	2.62	2.60
	150	1.987	2.00	1.992
第一層線	400	1.692	1.698	1.690
	011	4.92	4.94	4.93
	211	2.79	2.81	2.788
	141	2.22	2.23	2.230
	231			2.223
	051	1.955	1.96	1.953
	321			1.940
	161	1.602	—	1.614
第二層線	071	1.440	—	1.439
	002	2.80	2.81	2.800
	112	2.49	2.52	2.511
	022			2.466
	202	2.14	2.16	2.156
	132	2.07	2.08	2.075
	242	1.655	1.667	1.661
第三層線	062	1.479	1.482	1.476
	013	1.850	1.84	1.837
第四層線	033	1.644	1.630	1.640
	004	1.400	1.399	1.400

存されている(図8)ことから、この推察が妥当であると思われる。なお、この連鎖はペーサイト結晶中にも存在する。また電子回折により得られた多くの回折点から求めた面間隔は、表2に示すように、D単位格子を用いて計算した面間隔によく一致し、X線回折の結果ともよく一致した。

3.3 ドーソナイトの赤外吸収スペクトル

純度 98.7% のD試料を真空中で十分乾燥後、KBr錠剤法により赤外吸収スペクトルを測定した。その結果を図9および表3に示す。各吸収帯の帰属はアルミナ水和物⁸⁾、炭酸塩、重炭酸塩^{9,10)}のスペクトルを参照して行なったが、まだ不十分である。

8) L. D. Frederickson, *Anal. Chem.*, 26, 1883 (1954).

図9 ドーソナイトの赤外吸収スペクトル

表3 ドーソナイトの赤外吸収スペクトル

波数 (cm^{-1})	波長 (μ)	振動	波数 (cm^{-1})	波長 (μ)	振動
490	20.41	CO ₃ , ν_1	940	10.64	OH変角
512	19.53		954	10.48	
547	18.28	CO ₃ , ν_4	1098	9.11	CO ₃ , ν_3
698	14.33		1395	7.17	
731	13.68		1575	6.35	
848	11.79	CO ₃ , ν_2	3280	3.05	OH伸縮
861	11.61				

バイライト、ジブサイト、ペーサイトなど結晶中に多種のOHグループがあると、OH伸縮振動に対応する吸収は数本に分離する。ダイアスポア結晶中のOHグループは一種類であり、吸収帯も一本である。DのOH伸縮、変角振動に対する吸収はおのの鋭い一本の吸収帯となっているので、D結晶中のOHグループはすべて同価であると思われる。Na₂CO₃のCO₃グループの3個の酸素原子が等価であると、その ν_1 振動は赤外吸収にあらわれない。D結晶中のCO₃グループはその ν_1 振動が現われていることから、NaHCO₃におけるように、3個の酸素原子は等価ではない。DのCO₃グループに対応する吸収は、NaHCO₃のHCO₃⁻のスペクトルに類似している。したがってDの示性式としては、従来のNaAl(OH)₂CO₃よりもNaAlO(OH)HCO₃とするほうが妥当であろう。とすれば、DがHCO₃⁻イオン濃度とともに生成してくることも、当然であると理解される。しかしX線回折、電子回折による結晶構造の解析を行ない得ないので、この点また検討の必要がある。

3.4 ドーソナイトの水含有量とその乾燥

Dが未乾燥、風乾、100°C乾燥の場合、どの程度の水分を含むか、および乾燥によって分解がおこるかどうかを調べた。

各状態における試料を100°Cで9時間乾燥後その重量減少より水含有量を求めた。結果を表4に示す。各状態でDは多量の水分を含有していることがわかる。これは、Dが繊維状のものの集合体で、その間に毛管凝縮水を含んでいるためと思われる。

D乾燥試料(100°C, 9hr) 0.5~1gを精秤し、100mlの水を加え、フェノールフタレインを滴下すると、溶液は赤色を呈する。これはDが乾燥途中で一部分解して、遊離のNa₂Oが生じている

表4 ドーソナイトの種々の状態での含水量
(100°C, 9hr乾燥試料を無水状態として)

	含水量(wt%)
未乾燥状態	82
濾紙で脱水した状態	71
風乾(41時間)	11

9) K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, Inc., New York (1963).

10) F. A. Miller, C. H. Wilkins, *Anal. Chem.*, 24, 1253 (1952).

ためと思われる。

この Na_2O を中和するに要した 0.1 N 塩酸消費量から D の分解率を求めた。その結果、分解率は 1.2% となり、わずかではあるが D は分解している。なお各乾燥状態の試料の X 線回折図には差異は認められなかった。

3.5 ドーソナイトの分解

3.5.1 熱分解 風乾試料 (D 93%, 水分 7%) 0.2 g を精秤し熱天秤にかけ、D の分解状況を調べた。またその結果に基づいて、350, 700°C の温度で 2 時間焼成 (電気炉中) 後、焼成残分の X 線回折を行なった。

熱天秤の結果を図 10 に示す。第一段階で付着水分が飛んだのち、第二段階までの減量は 28.7% である。これは、D から炭酸ガスが飛ぶときの減量 30.6% に試料中の D 割合 0.93 を掛けた数値 28.4% によく一致する。また第一から第三段階までの減量は 40.7% で、これは構造水と炭酸ガスが取れるときの減量 40.4% ($=43.0 \times 0.93$) に一致する。したがって、D の分解反応は次式のように示される。

下線を施した式は便宜的に書き表わしたものである。X 線回折によれば、(1) 式の残分は無定形状態である (図 8 参照)。(2) 式の残分の X 線回折図には、 NaAlO_2 および未確認物質のピークが現われている。また、アルミナ類は生成していない。(2) の残分は吸湿性が強い。

図 10 ドーソナイトの熱天秤結果
(昇温速度 5°C/min)

①: 付着水分による減量, ②: 炭酸ガスによる減量, ③: 構造水分による減量

3.5.2 水中での分解 D 風乾試料 0.2 g と水 100 ml を混合し、ときどきふりまぜながら測定温度に 1 時間保ち、溶液中のナトリウム量を蛍光光度計を用いて定量し、分解率を求めた。結果を図 11 に示す。室温 (20°C) の水における D の分解はわずかであるが、加熱するとだんだん分解をはじめ、100°C の水ではほとんど分解し、擬ペーナイトになる。また 30°C で 62 時間分解を

図 11 ドーソナイトの水中での分解率
(測定温度に 1 時間保つ)

行なうと、分解率は 14.8% に達し、分解速度はかなり小さいことがうかがえる。

3.5.3 pH と分解率 D 風乾試料 0.2 g (約 1.4×10^{-3} mol) に pH を規定した溶液 100 ml を加えて、一定温度 (25°C および 70°C) に一定時間 (3 時間) 保ち、残った沈殿をろ過洗浄し、塩酸溶液に溶かして、ナトリウム量を蛍光光度計により求め、未反応 D を定量した。pH 溶液は

アルカリ側: 1 N カセイソーダに炭酸ガスを吹き込んで所定の pH にしたもの。

酸性側: 1 N 酢酸 + 1 N 酢酸ナトリウムの緩衝溶液を用いた。

図 12 pH とドーソナイトの分解率

—○—: 25°C, 3 hr, —●—: 70°C, 3 hr, ---: $\text{Al}(\text{OH})_3$, 25°C

結果を図 12 に示す。pH 3 以下および 13 以上では完全に溶解する。D が安定な pH 範囲は約 5~11 である。なお、水酸化アルミニウムのグラフを Latimer⁴⁾ の値を用いて計算し併せ示した。分解率 100% における溶解度は、D と同モルとった場合である。両者は類似しているが、アルカリ側においては、D の方が安定領域が広がっている。

終りに、本研究に対し、御援助いただきました八幡製鉄株式会社の御厚意に深く感謝の意を表す。