30 分 100 分 120 分
(5% 塩化カルシウム水溶液中)

25 分 40 分 70 分
(5% 硫酸アルミニウム水溶液中)

写真5 α 型半水セッコウの生成過程(140°C), ($\times 150$)

認められた。この場合、最終的には大きいもので長軸 $50\sim 60\mu$ 、短軸 $15\sim 20\mu$ 程度の α 型半水セッコウが得られた。

つぎにまったく同様な方法で、二水セッコウを水単独の中で加

熱した場合と、従来 α 型半水セッコウの製造のさい、媒晶効果が大きいとされているコハク酸ナトリウム水溶液 (1%), 硫酸アルミニウム水溶液 (5%), および塩化カルシウム水溶液 (5%) などを用いた場合をそれぞれ写真4および写真5に示す。

以上、いずれの場合も、二水セッコウの溶解に伴って、 α 型半水セッコウの結晶核の生成およびそれに続く核の成長の過程が認められた。すなわち α 型半水セッコウの生成過程は、二水セッコウの溶解と半水セッコウの析出の過程を経るもので、前述の β 型半水セッコウとは、その生成機構が明らかに異なることを認めた。またここで用いた媒晶剤の影響としては、いずれも水単独の場合に比べ、半水塩を短軸方向に成長させ、幅広い結晶を生成する傾向があることを認めた。同時に、媒晶剤によっては生成する半水セッコウの方向が、母結晶である二水セッコウの方向と密接な関連を持つように見受けられた。この点については今後結晶構造と関連して検討したいと考えている。

(昭和41年6月、石膏石灰学会、第33回学術講演会発表)

終りに、有益なご教示を頂いた東京工業大学教授、資源化学研究所長舟木好右衛門先生に深甚の謝意を表する。

アルミン酸ナトリウム溶液の加水分解により生成するアルミナ水和物

(昭和41年8月22日受理)

清水 義勝^{*1}・三井 成秋^{*2}・舟木好右衛門^{*3}

アルミン酸ナトリウム溶液の加水分解により生成する種々のアルミナ水和物について、X線、示差熱分析、赤外線分析などにより実験を行なった。アルミナ水和物は $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 1.6 の溶液の温度を 0°C から 100°C まで変化させて、溶液に炭酸ガスを通じて分解したもの、またはモル比を 1.2 から 3.0 まで変化させて室温で自発分解によりえられたものである。

いずれの場合もハイドラルジライトとパイアライトの二つの生成範囲があり、新しいアルミナ水和物がこの二つの範囲の中間に発見された。この型は Fricke が発見したものと同一と考えられ、著者らは Fricke にしたがってこれをパイアライト (b) と名付けた。炭酸ガス分解の場合、液温 $0\sim 17^\circ\text{C}$ では結晶化度の低いパイアライトに似た型がえられた。ただしその (001) に該当する回折線は低角度側にややずれている。著者らは擬ペーナイトになぞらえて、これを擬パイアライトと名付けた。

パイアライト (b) および擬パイアライトは種々の測定から3水酸化アルミニウムであると結論した。

1 ま え が き

アルミン酸ナトリウム溶液の加水分解によりアルミナ3水和物の析出する工程は工業的に密接な関連をもち、いろいろの角度から検討されているが、種々の条件下でアルミナ水和物が析出する様相については比較的その報告が少ないようである。

Fricke¹⁾ はアルミン酸アルカリ溶液からアルミナ3水和物が析出する場合、一般にはハイドラルジライト (ギブサイト) が生成するが、その加水分解の速度が大きいときはハイドラルジライトと異なる生成物がえられることを見出し、このものにパイアライ

トの名称を与えたが、さらにパイアライトに二つの型の存在することを認め、これをパイアライト (a)、パイアライト (b) とし、三者のカセイソーダ溶液に対する溶解状況からみて、パイアライト (b) はハイドラルジライトとパイアライト (a) との中間にあるとした。パイアライト (a) は現在一般にいわれているパイアライトである。

また Derevyankin ら²⁾、Arkelyan ら³⁾、Chistyakova ら⁴⁾ はアルミン酸ナトリウム溶液の自発分解の場合、濃度、酸化ナトリ

*1 Yoshikatsu SHIMIZU 小山工業高等専門学校：小山市中久喜。

*2 Nariaki MITSUI 梅光女学院：下関市丸山町。

*3 Koemon FUNAKI 東京工業大学資源化学研究所：東京都目黒区大岡山。

1) R. Fricke, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 175, 249 (1928); 179, 287 (1929).

2) V. A. Derevyankin, S. I. Kuznetsov, O. K. Shabalina, *Nauch. Dokl. Vysshei. Shkoly Met.*, 1959, No. 1, 42, *Chem. Abst.*, 54, 3023 (1960).

3) O. I. Arakelyan, A. N. Lyapunov, A. A. Chistyakova, V. A. Kavina, *Tsvetn. Metall.*, 33, No. 11, 54 (1960).

4) A. A. Chistyakova, V. A. Kavina, *Tsvetn. Metall.*, 36, No. 11, 46 (1963).

5) H. Ginsberg, W. Hüttig, H. Stiel, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 309, 233 (1961).

ウム比, 時間を変化させ, また種子添加などを施し, さらに Ginsberg⁶⁾, 山口ら⁶⁾は該溶液に炭酸ガスを吹き込んで, その析出物を調べている。

アルミン酸ナトリウム溶液の加水分解によって生成する結晶性アルミナ水和物については以上のような検討が行なわれているが, 著者らはすでにアルミニウム塩とアンモニアとから種々の条件下で生成するアルミナ水和物について検討し, ハイドラルジライト, バイアライト, 新しいアルミナ 3 水和物(ノルストランダイト), 擬ペーライトなどの水和物の生成することを明らかにし, とくに新しい 3 水和物の生成について詳細に検討した⁷⁾。この報告は新しい型がアルミン酸ナトリウム溶液の加水分解の場合にも生成することを期待して, 検討したものである。

2 実験方法

アルミン酸ナトリウム溶液はアルミニウムの細片をカセイソーダ溶液に溶解させて調製した。この場合溶液の酸化ナトリウム比($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比)と濃度(Na_2O としての全量)が重要な因子となる。アルミニウムの純度は 99.996%, カセイソーダは試薬特級を用いた。

Pearson⁸⁾によるとアルミン酸ナトリウム溶液はその液温が 25~50°C, 濃度 90 g/l Na_2O 以下, 酸化ナトリウム比 1.3 以下においてはきわめて不安定であり, 静置しておいても直ちに加水分解が起き, 酸化ナトリウム比が 1.5~2.5 の場合は室温で安定である。

したがって酸化ナトリウム比 1.5 以上, 150 g/l Na_2O 程度の濃度では溶液の分解を促進させるにはつぎのような方法をとる必要がある。

- (1) 液温を下げる。
- (2) 濃度を低くする。
- (3) 炭酸のような弱酸により中和する。
- (4) アルミナ水和物を種子として加える。

実験の結果溶液の不安定性を増し, 加水分解速度を速めて順次生成するアルミナ 3 水和物を観察するためには以上の方法の中で, (1)と(3)を併用することが実験操作および所要時間などからもっとも適当と認めたので加水分解にはつぎの方法をとった。まず酸化ナトリウム比 1.6, 濃度 150 g/l Na_2O のアルミン酸ナトリウム溶液を作り, 液温を 0°C から 100°C まで変化させて, これに炭酸ガスを通じて沈殿を生成させた。

つぎに Na_2O 濃度を一定とし, 酸化ナトリウム比を 1.2 から 3.0 まで種々変化したアルミン酸ナトリウム溶液を調製し, 室温放置して生成する水和物を上述と同様に処理して調べた。さらに一部は種子添加についてもあわせて検討した。

生成物を温水または冷水にて口過洗浄をくり返してのち, 105°C 乾燥または室温送風乾燥を施し, これを試料として種々の検討を行なった。

X 線は Geigerflex により銅ターゲット, ニッケルフィルターによる CuK_α を用いた。

試料中に残存するナトリウムの分析は試料を 70% 硫酸に溶解

させて, 日立 EPU-2, FH-1 型を用いて酸水素による蛍光装置により行なった。用いた波長は 589 mμ である。

含水率は 105°C, 2 時間乾燥させたものが, 完全に α -アルミナに達する温度 (1300°C) にて 2 時間焼成し, 減量を含水分とした。

真比重はピクノメーターにより, 10^{-2} mmHg 程度の真空として蒸留水により測定した。

生成物中に含まれる微量の金属元素は各試料を 500°C, 2 時間焼成してのち, 島津分光写真器 (QF-60) により検出した。

粒子の状態を電子顕微鏡により観察し, また吸着質に窒素を用い, BET 法により -195.7°C における等温吸着線から比表面積を算出した。

なお含有水分の状態を観察するため, 赤外吸収スペクトルの測定をパーキンエルマー 125 型を用いて, Nujol 法で行なった。

水熱処理はステンレス鋼オートクレーブ中に試料と蒸留水を入れたガラス容器を密セシ入れて, 各 5 時間ずつ行なった。

示差熱分析 (DTA) は理学電機製自記式装置で, 10°C/min の昇温速度で求めた。つぎに各試料を 200°C から 1300°C まで 100°C, ときには 50°C おきに 2 時間ずつ加熱して X 線により調べ, 加熱によるアルミナの変態経路を求めた。

3 実験結果

3.1 炭酸ガス分解

アルミニウムの細片をアセトンにて脱脂し, アルカリ, 酸, 蒸留水洗浄を施してから乾燥したもの 10 g をとり, 別に 23.7 g のカセイソーダを約 100 ml の蒸留水に溶解させ, これに上記のアルミニウムを完全に溶解させたのち, 口過し, 生成したアルミン酸ナトリウム溶液に蒸留水を加えて 122 ml (比重 1.25) とする。すなわち, 150 g/l Na_2O の濃度, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=1.6 のアルミン酸ナトリウム溶液を調製した。えられたアルミン酸ナトリウム溶液を 200 ml の広口ビンに移し, 水浴ソウ内で溶液が所要の温度に達してから, ポンベから流量計を通して溶液内に炭酸ガスを吹き込んだ。反応の終止点は決定しがたいので, すべて 1.5 時間とした。炭酸ガス (99%) の吹き込み量は 250 ml/min とした。沈殿生成物は室温送風乾燥と 105°C 乾燥とを行なったが, X 線回折による分析では同じ結果がえられた。

0°C から 100°C の間を 12 カ所とり, 各液温にて上述の操作を行なった結果を表 1 に示す。表の左の欄は液温, 右の欄はその液温において沈殿生成したもののアルミナ水和物の種類を表わす。表中 H はハイドラルジライト, B はバイアライト, B(b) はバイ

表 1 アルミン酸ナトリウム溶液に炭酸ガスを通じて生成するアルミナ水和物

酸化ナトリウム比 1.6, 濃度 150 g/l Na_2O	
液 温 (°C)	生成するアルミナ水和物
0	PS-B
7	PS-B
13	PS-B
17	PS-B
25	B
40	B(b)* B ⁺⁺⁺
50	B(b)** B ⁺⁺⁺
60	B(b)** B ⁺⁺
65	B(b)*** B ⁺
70	H ⁺ B(b)** B ⁺
80	H ⁺⁺⁺ B(b)** B ⁺
93	H ⁺⁺⁺ B ⁺

6) 山口悟郎, 坂本憲一, 白須賀公平, 工化, 61, 307 (1958).

7) 清水義勝, 宮重 敏, 舟木好右衛門, 工化, 67, 788 (1964).

8) T. G. Pearson, "Chemical Background of the Aluminium Industry" (London) (1956).

アライト(b), PS-B は擬バイアライトを表わす。今後の図表の記号はこれに準ずる。肩印の +++, ++, +, ± はそれぞれの生成量の概略の大, 中, 小, 微小を示す。

0°C 処理の場合のX線結果はバイアライトの変形したと考えられるものがえられた。すなわち各回折線はバイアライトのそのの

図1 擬バイアライト(a)とバイアライト(b)のX線回折図

表2 擬バイアライトのX線回折値

バイアライトと比較, br はブロードを表わす

擬バイアライト		バイアライト	
d (Å)	比強度	d (Å)	比強度
4.784	80 br	4.733	100
4.374	100 br	4.374	85
3.20	15 br	3.20	40
		2.70	5
		2.46	7
		2.36	10
2.23	25 br	2.23	90
		2.17	5
		2.07	5
		1.99	6
		1.92	2
		1.80	2
1.72	50 br	1.72	50
		1.60	10
		1.57	5
		1.56	10
1.45	25 br	1.46	20
		1.45	15
		1.39	10

比較的ブロードのものであり、異なる点はバイアライトの最強の線である(001)に該当する回折線がとくにブロードで強度小さく、その位置が小角側にずれている。この傾向は7°C, 13°C, 21°Cの各処理においてもみられる。処理温度を上げるにつれて、(001)面の強度は増し、その位置は普通のバイアライトのそれに近づき、25°C 処理において一般にいうバイアライトと一致する。このバイアライトの変形とみられる生成物は種々検討の結果、アルミナ3水和物の一種であることが明らかとなったので、これに擬バイアライトの名称を与えた。

0°C 処理と 25°C 処理による生成物のX線図を図1に、これから求めた両者のX線数値を表2に示す。なお 0°C

図2 擬バイアライト(001)の処理温度による変化

表3 処理温度による擬バイアライトの(001)の変化

処理温度 (°C)	2θ (°) CuKα	d (Å)	(110) に対する比強度
0	18.55	4.784	0.7
7	18.60	4.770	0.8
13	18.60	4.770	0.85
21	18.70	4.745	0.9
25	18.75	4.733	1.25

から 25°C 処理までの(001)を含む確認部の変化を図2に示す。

表3は図2からえられた(001)の変化を示している。

つぎに 40°C 処理の場合はバイアライトのほかにも別の回折線が現われる。X線回折図のアルミナ3水和物の識別域である $2\theta = 18 \sim 22^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$) においてハイドラルジライトの最強線は 18.30° , バイアライトは 18.80° , 新しい水和物は 18.55° であるが、このいずれにも該当しない 18.45° に新しい回折線が認められた。この回折線は検討の結果、別のアルミナ水和物に属することがわかったが、この新しい型はバイアライトと共存しつつ増大し、65°C 処理においてこの実験での最大値がえられた。さらに 70°C 処理ではハイドラルジライトが共存しはじめ、80°C 処理で3者が明らかに共存し、93°C 処理ではほとんどがハイドラルジライトであり、わずかにバイアライトが残る。この新しい型を最も多く含む 65°C 処理のもののX線回折図を図3に、新しい型のみのX線回折値を Fricke の報告によるバイアライト(b)と対比して表

図3 CO₂ 分解によりえられるバイアライト(b)のX線回折図 (バイアライトをわずかに含む)

表4 バイアライト(b)のX線回折値

この研究の測定値		Fricke の測定値	
d (Å)	比強度	d (Å)	比強度
4.809	100	4.85	s, st
4.364	80	4.34	st
3.22	19	3.20	m-st
		2.67	sw
2.47	11	2.48	m
2.39	16	2.37	m
2.25	19		
2.23	35	2.24	st
2.18	10		
2.08	7	2.07	sw
1.99	5	2.00	s, sw
1.92	4		
		1.82	s, sw
1.75	9		
1.72	18	1.74	st
1.65	6		
1.61	6	1.62	sw
1.57	6	1.57	sw
1.46	13	1.46	st
1.45	8		
1.41	5	1.41	sw
1.39	6		
		1.36	s, sw
1.33	7	1.34	m
1.20	6	1.21	m

4に示す。

これからみて、それぞれの回折線が大体一致する結果がえられており、この新しい型はFrickeの報告によるパイアライト(b)に該当するものと思われる。この生成物について後述のように種々検討の結果、アルミナ3水和物の一種と考えられるので、Frickeの命名に従ってパイアライト(b)と名付けた。図4は60°C処理および65°C処理におけるパイアライト(b)とパイアライト、図5はハイドラルジライト、パイアライト(b)、パイアライト3者の共存するX線図を示す。

なお溶液を0°Cにして炭酸ガスを通じた場合には約4°C、7°C処理の場合は約2°C、25°C処理でも約2°Cの液温の上昇をみた。40°C以上の処理では温度変化はみられなかった。

3.2 自発分解

アルミン酸ナトリウム溶液を所定の液温で放置して加水分解を行なわせる方法、いわゆる自発分解について述べる。

表5はNa₂O濃度を一定とし、酸化ナトリウム比を1.2から3.0まで変化させて室温で生成するものを、生成初期のものと長時間母液中に放置したものとにわけてその結晶形を調べた結果を示す。表5の酸化ナトリウム比1.2の場合はアルミニウムをカセイソーダに溶解すると高温(約90°C)になるが、同時に白色の沈殿物が生成しており、これは大部分ハイドラルジライトとなる。酸

表5 自発分解の生成物

室温処理 濃度 150g/l Na₂O

酸化ナトリウム比 Na ₂ O/Al ₂ O ₃	初期析出		母液中に放置	
	生成物	時間	生成物	時間(day)
1.2	H, B ^a	即時 b)	—	—
1.25	B	30 min	B	20
1.3	B(b)+B ^a	20 hr	H	20
1.4	B(b)	40 hr	H	20
1.6	B(b)	40 hr	H	20
1.8	B(b)	4 day	H	20
2.1	H, B ^a	17 day	H	35
3.0 ^{a)}	H, ±B	7 day	H	—
3.0	H	200 day	H	—

a) 種子添加

b) これのみ高温分解

図4 パイアライトとパイアライト(b)の共存するX線回折図

図5 パイアライト、パイアライト(b)、ハイドラルジライトの共存するX線回折図

化ナトリウム比1.25ではそのX線図は結晶化度は低い、(001)の回折線が小角側に流れるパイアライト特有の型を示している。酸化ナトリウム比1.3から1.8まではパイアライト、ハイドラルジライトいずれにも属さない新しい型が生成しており、この回折線はややブロードである。この場合酸化ナトリウム比1.3および1.4では炭酸ガス分解の場合に生成するパイアライト(b)と同一のX線回折図を示し、また他の3水和物を含まない、パイアライト(b)の純粋に近いものと推定する。このX線図を図6に示す。酸化ナトリウム比1.6および1.8では最強線が2θ(°):18.40となり、パイアライト(b)の最強線の2θ(°):18.45に対し、わずかに小角側にずれている。

図6 自発分解によりえられるパイアライト(b)のX線回折図

以上は初期析出のものであるが、これらをさらに母液老化すると、酸化ナトリウム比1.3以上はいずれもハイドラルジライトに変化する。なお酸化ナトリウム比1.2と3.0に生成するハイドラルジライトを比較すると、3.0の方が結晶化度がきわめて進んでいる。酸化ナトリウム比3.0では長期間析出をみないが、これにアルミナ水和物を種子として加える場合、7日後にハイドラルジライトの析出をみた。種子はハイドラルジライト、パイアライト、パイアライト(b)、新しいアルミナ3水和物の4種類であり、生成すべきAl(OH)₃の2%を加えて、いずれも同様な結果であった。

3.3 分解生成物の性状

以上の実験によりえられた生成物は一般に知られているハイドラルジライトとパイアライトのほかに擬パイアライトおよびパイアライト(b)のあることがわかった。この4種類についてそれぞれ適当な条件の試料を選び、検討を行なった。

まずナトリウム含有量および含水率を表6に示す。表7は分光分析の結果である。分析値既知のアルミナと比較して±は0.005%以下、±は0.002%以下と考えてよい。

図7は電子顕微鏡写真である。擬パイアライトは微粒子が集

表6 ナトリウムと水分の含有量

試料名	調製法	ナトリウム (Na ₂ O) (%)	水分(%) 105°C, 2hr →1250°C, 2hr
擬パイアライト	CO ₂ 分解, 0°C	0.14	34.4
パイアライト	CO ₂ 分解, 25°C	0.41	34.7
	自発分解, 酸化ナトリウム比1.25	0.26	34.7
パイアライト(b)	CO ₂ 分解, 65°C	0.30	34.8
	自発分解, 酸化ナトリウム比1.4	0.21	33.6
ハイドラルジライト	CO ₂ 分解, 93°C	0.42	34.9
	自発分解, 酸化ナトリウム比3.0	0.34	34.7

表7 分光分析結果

試料	Ca	Cu	Fe	Mg	Si	Ti
擬パイアライト	±	±	±	±	±	±
パイアライト	+	±	±	+	±	±
パイアライト(b)	±	±	±	+	±	±
ハイドラルジライト	+	±	±	+	±	±

図7 電子顕微鏡写真(1)~(5)

- (1): 擬バイアライト, CO_2 分解, 0°C
 (2): 擬バイアライトの水熱処理, 165°C , ペーマイトを含む
 (3): バイアライト(b), CO_2 分解, 65°C , バイアライトを含む
 (4): バイアライト(b), 自発分解, 酸化ナトリウム比 1.4
 (5): バイアライト(b) (自発分解) の水熱処理, 168°C

て塊状をなし、また自発分解のバイアライト(b)も塊状であるが、いずれも水熱処理により平板状に変化することを示す。

表8は真比重測定結果と比表面積および平均粒子径を示す。真比重測定の場合、水の試料に対する化学吸着が問題であるが、ハイドラルジライト、バイアライトの比重がこれまでの報告⁹⁾とほぼ一致するので、この影響はないものとした。

表9は水熱処理の結果を示す。 120°C から 200°C まで適当な温度を選び、各5時間ずつ処理した。バイアライトとハイドラルジライトの水熱処理はすでに報告したが¹⁰⁾、今回も同様の結果がえられている。バイアライト(b)の場合は 175°C 処理で原料がわずかに残るが、 180°C 処理ではペーマイトのみとなる。バイア

表8 真比重と比表面積

試料名	調製法	真比重	比表面積 (m^2/g)	平均粒子径 (μ)
擬バイアライト	CO_2 分解, 0°C	2.23	20.1	0.134
バイアライト	CO_2 分解, 25°C	2.52	5.2	0.458
バイアライト(b)	{ 自発分解, 酸化ナトリウム比 1.4	2.36	10.5	0.242
	{ CO_2 分解, 65°C	2.44	4.2	0.585
ハイドラルジライト	自発分解, 酸化ナトリウム比 3.0	2.41	3.0	0.831

ライトに比べてペーマイトへの転移温度が 5°C の相違であるから、これを確認するため、バイアライトとバイアライト(b)を等量混合して処理したが、 175°C においてバイアライト(b)のみわずかに残っており、したがってペーマイトへの転移温度はバイアライト → バイアライト(b) → ハイドラルジライトの順に高くな

表9 水熱処理の結果

Bm はペーマイトを示す

試料名	調製法	水 熱 処 理 温 度 (℃), 各 5 hr								
		120	150	160	165	170	175	180	190	200
擬 バイアライト	CO ₂ 分解, 0℃	PS-B	PS-B	PS-B, Bm	Bm	Bm				
バイアライト	CO ₂ 分解, 25℃			B	B, Bm	B, Bm	Bm			
バイアライト (b)	自発分解, 酸化ナトリウム比 1.3				B (b)	B (b)	B(b), Bm	Bm		
ハイドラルジライト	自発分解, 酸化ナトリウム比 3.0						H	H	H, Bm	Bm

9) 舟木好右衛門, 電化, 10, 146 (1942).

10) 舟木好右衛門, 清水義勝, 工化, 62, 782 (1959).

ることが明らかとなった。擬パイアライトの場合は 120°C および 150°C 処理でも出発試料と同様な型を示し、160°C においてペー
マイトが相当量生成しており、4 試料の中でペーマイトへの転移
温度が最も低い。

アルミナ 3 水和物が加熱脱水されて、無水アルミナの生成に至
るまでの経路は興味あるところであり、種々検討されている¹¹⁾。

すなわちアルミナ 3 水和物を加熱する場合、粒子の大きいもの
の一部はペーマイトに転移し、一部は直接アルミナに転移するた
め、 α -アルミナに至るまでに二つの変態経路をとる。粒子の細か
いときは途中にペーマイトを生成しないで、直接アルミナに移行
する。したがってその DTA 曲線は粒子の大きいときは大体 250
°C, 300°C, 520°C にそれぞれ吸熱ピークが現われる。これについ
ては著者らもすでに報告した¹²⁾。この研究で生成した各種のアル
ミナ水和物もその DTA 曲線に 2 種類あることが認められた。
DTA 曲線で三つの吸熱ピークをもつものを A 型とし、一つの吸
熱ピークをもつものを B 型として、その曲線を図 8 に、これによ
り分類した各試料を表 10 に示す。吸熱ピークの温度は同じ試料
でも装てん量によりまた温度の上昇速度により多少のずれがある
のは普通である。表 10 の各試料において A 型の場合、吸熱ピー
クの第一は 220~250°C、第二は 310~350°C、第三は 530~570
°C、また B 型は 290~330°C の幅をもっているが、このことが試
料の性状と関係あるかどうかは現在不明である。なおすでに確
認されているようにこの場合も A 型のピークの第一がペーマイト
の生成、第二がアルミナ 3 水和物が脱水してアルミナの生成、第

図 8 アルミナ水和物の示差熱分析

表 10 各試料の示差熱分析による分類

試 料	調 製 法	DTA 結果
擬パイアライト	CO ₂ 分解, 0°C	B
	CO ₂ 分解, 13°C	B
パイアライト	CO ₂ 分解, 25°C	A
	CO ₂ 分解, 40°C	A
パイアライト (b)	自発分解, 酸化ナトリウム比 1.25	B
	CO ₂ 分解, 65°C	A
	自発分解, 酸化ナトリウム比 1.8	A, B
	自発分解, 酸化ナトリウム比 1.6	B
ハイドラルジライト	自発分解, 酸化ナトリウム比 1.3	B
	CO ₂ 分解, 90°C	A
	自発分解, 酸化ナトリウム比 1.2	A
	自発分解, 酸化ナトリウム比 3.0	A

11) たとえば, J. F. Brown, D. Clark, W. W. Elliot, *J. Chem. Soc.*, 84 (1953); R. Courtial, Y. Tranbouze, *Compt. Rend.*, 244, 1764 (1957); T. Sato, *J. Appl. Chem.*, 9, 331 (1959).

12) 清水義勝, 舟木好右衛門, 工化, 67, 798 (1964).

表 11 加熱変態経路

試 料	調 製 法	変 態 経 路
擬パイアライト	CO ₂ 分解, 0°C	$\eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$
	CO ₂ 分解, 13°C	$\eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$
パイアライト (b)	CO ₂ 分解, 65°C	$\eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$
	自発分解, 酸化ナトリウム比 1.3	$\eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$

三はペーマイトの脱水、B 型は
3 水和物からアルミナ生成であ
ることは X 線により確かめた。

なお表 8, 表 10, 図 7 など
からみて、粒子の細かいものが
途中にペーマイトを生成してない
ことがわかる。

さらに DTA 結果と関連して
擬パイアライト、パイアライト
(b) の α -アルミナに至る加熱
変態経路を求めた。これを表 11
に示す。

赤外吸収スペクトル測定の結
果はパイアライト (b)、擬パイ
アライトともに OH の伸縮振動
に該当すると考えられる吸収が
存在し、HOH の変角振動に該
当する 1600 cm⁻¹ 前後の吸収は
現われていない^{5,13)}。これらを
図 9 に示す。

4 考 察

この実験条件の下ではノルス
トランダイトに該当するものは
見出されなかった。パイアライ
ト (b) は自発分解の酸化ナト
リウム比 1.4 の場合に結晶化度
は進んでいないが、ほぼ純粋と
みられるものが生成しているの
で、この実験結果から、水分含
有量は 33.6%, ナトリウムそ
他の金属元素の含量が微量であ
ること、真比重, 示差熱分析, 加熱変態経路などは他の 3 水和物と
ほぼ同様であり、また赤外吸収スペクトルはハイドラルジライト、
パイアライトと同様に 4000~3000 cm⁻¹ に OH の伸縮振動と考
えられる吸収があり、HOH の吸収が認められないことなどから
アルミナ 3 水和物の一種と考えられる。表 1, 表 5 からわかるよ
うにこのものはパイアライトとハイドラルジライトの中間に生成
しており、またハイドラルジライトの生成側に近づくと、パイア
ライト (b) の生成はなく、パイアライトのみわずかに残る。この
ことは中間生成物として矛盾しているようであるが、パイアライ
ト (b) はハイドラルジライトとパイアライトのある量比の組成に
よりパイアライト (b) が生成し、しかも溶液の条件がハイドラル
ジライトとパイアライトの同時に生成するような環境にあるとき
にのみ生成する。たとえば表 1 の液温 93°C の場合は微量のバイ

図 9 アルミナ水和物の赤外吸
収スペクトル

(1): パイアライト (b), 自発分解, 酸化
ナトリウム比 1.3, (2): パイアライ
ト (b), CO₂ 分解, 65°C, (3): 擬パイ
アライト, CO₂ 分解, 13°C, (4): パイ
アライト, CO₂ 分解, 40°C, (5): ハイ
ドラルジライト, 自発分解, 酸化ナトリウム比 2.0

13) T. Sato, *J. Appl. Chem.*, 11, 207 (1961).

アライトはハイドラルジライトより早く生成が終っており、両者の共沈する環境にないため、パイアライト(b)は生成しないものと推定する。3者のX線数値¹⁴⁾を比較すると、パイアライト(b)はきわめて未発達の高ドラルジライトと少量のパイアライトの混合物のようにみえる。しかし水熱処理の場合、ペーマイトへの転移温度が他の2者と明らかに異なり、最後までこの型の変化しない点は決して混合物とは考えられない。したがってハイドラルジライトのOH層とパイアライトのOH層が交互に積み重なったものと推定できる。OH層の間隔を示す回折線はハイドラルジライトは4.848 Å、パイアライトは4.720 Åであるが、パイアライト(b)は4.809 Åで、ほぼその中間にある。

なお表5の酸化ナトリウム比1.6および1.8では最強線が $2\theta(^{\circ})$:18.40となり、わずかにハイドラルジライト側に近づいている。しかもこれは酸化ナトリウム比1.3または1.4のそれに比べてやや強くなっていることからハイドラルジライトの層が多くなったものと考えられ、これは固溶体に起こる現象に似ている。したがってパイアライトとハイドラルジライトの間に両者の量比が順次変化してゆく生成物が存在し、その安定型としてパイアライト(b)が存在するとも考えられる。

パイアライト(b)とは明らかに異なるノルストラングナイトは現在アルミニウム塩とアルカリとからのみ生成する型であり、ハイドラルジライト、パイアライト、ノルストラングナイトの順に生成¹⁵⁾、中間的生成物とは考えにくい。しかしノルストラングナイトは両者の重なりをもったものと考えられており¹⁶⁾、これは今後

の検討に待つ。

擬パイアライトは擬ペーマイトと同様にパイアライトの層構造の未発達のもので、(001)面は強度小さく、層間に水分などが介在してその面間隔を拡げているものと推定されるが、これの水分およびナトリウム含有量も他の結晶化の発達したアルミナ3水和物と大差なく、これを水熱処理してもその発達のみられない点は擬ペーマイトの水熱処理の様相と異なる¹⁶⁾。しかし種々の測定結果から3水和物と推定できる。

表9の水熱処理の結果はペーマイトへの転移温度が擬パイアライト→パイアライト→パイアライト(b)→ハイドラルジライトの順に高くなっており、一応この順に安定度が高くなるものと考えられるが、これは今後蒸気圧測定などで明らかにしたい。

表5の自発分解の生成物は酸化ナトリウム比1.25の場合パイアライトが生成し、さらに母液中放置しても変化はないが、その他は母液中放置ですべてハイドラルジライトに変化している。パイアライト、パイアライト(b)を純水中または酸、アルカリの希薄溶液中に長期間放置しても変化のないことはすでに報告した¹⁷⁾。したがって表5のパイアライトまたはパイアライト(b)のハイドラルジライトへ母液中で変化するのはカセイソーダ溶液の濃度に関連することは明らかである。著者らはこの現象は溶解析出によるものと考えているが、これについてはさらに検討を続ける予定である。

(昭和40年4月、日本化学会第18年会講演)

14) 舟木好右衛門, 清水義勝, 電化, 28, 302 (1960).

15) R. A. V. Nordstrand, W. P. Hettinger, C. D. Keith, *Nature*, 177, 713 (1956); 山口悟郎, 化学と工業, 17, 1326 (1964).

16) 舟木好右衛門, 清水義勝, 工化, 62, 788 (1959).

17) 清水義勝, 石島 格, 舟木好右衛門, 工化, 67, 1187 (1964).

希土類元素の 2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸錯体の合成とその性質^{*1}

(昭和41年8月3日受理)

足立 吟也・塩川 二郎・石野 俊夫^{*2}

セリウム、プロメチウムをのぞくランタニド元素の 2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸錯体(1:1)を合成し、赤外吸収スペクトル、X線回折、示差熱分析および溶解度の測定を行なった。得られた錯体の結晶水は元素の種類により錯体1分子あたり、4, 5, 6, 7, 8 分子の各種あった。

赤外吸収スペクトルでは主として 2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸中のカルボキシル基とランタニドイオンとの結合を中心に考察し、その結合はイオン性が強いことを見出した。

溶解度は25から60°Cの範囲で測定したが、ネオジウム錯体をもっとも大で、ランタン錯体をもっとも小であった。ネオジウム、ガドリニウム、ホルミウムおよびエルビウムの各錯体の溶解度は30~40°Cで最小値を示した。

1 緒 言

2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)とイットリウムをふくむ希土類元素との錯体については、安定度定数の測定^{1,2)}をはじめ、溶液中での性質はくわしく研究されており、これを利用したイオン交換分離³⁾がおこなわれている。

この錯体を単離し、諸性質を考察することは Moeller ら⁴⁾がイットリウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウムおよびガドリニウム等の若干の軽希土の炭酸塩から合成した以外はなされていない。

*1 本報文を「希土類元素に関する研究(第23報)」とする。前報は、足立、加藤、塩川、石野, 工化, 69, 2268(1966).

*2 Gin-ya ADACHI, Jiro SHIOKAWA Toshio ISHINO 大阪大学工学部応用化学教室：大阪市都島区東野田。

1) F. H. Spedding, J. E. Powell, E. J. Wheelwright, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 34 (1956).

2) J. E. Powell, J. L. Mackey, *Inorg. Chem.*, 1, 418 (1962).

3) 足立、塩川、石野, 工化, 68, 639 (1965).

4) T. Moeller, E. P. Horwitz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12, 49 (1959).