

# アルミニウムの無機および有機酸塩の熱分解と生成アルミナの熱転移

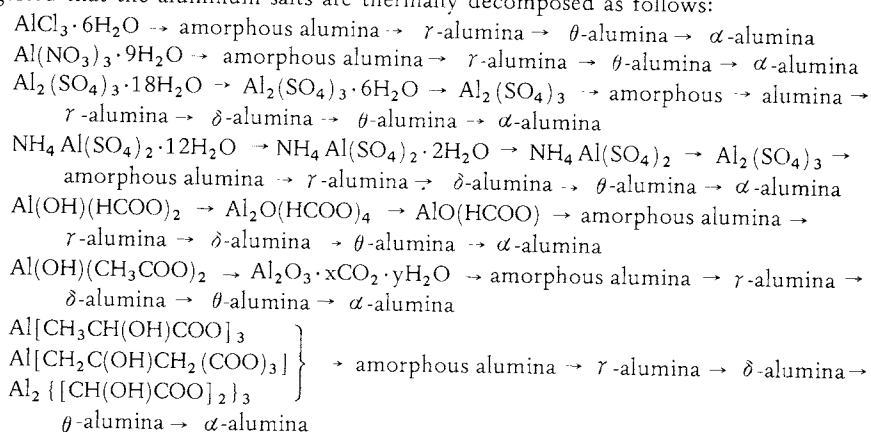
佐藤 太一\*

(昭和61年2月13日受理)

## Thermal Decomposition of Inorganic and Organic Acid Salts of Aluminium and Thermal Transformation of the Formed Aluminas

Taichi Sato

The thermal decomposition behaviours of the hydrates of aluminium chloride, nitrate and sulphate, and of ammonium alum, the formate and acetate of basic aluminium and the lactate, citrate and tartrate of aluminium and the thermal transformation of the formed anhydrous aluminas to  $\alpha$ -alumina have been investigated by thermogravimetry, differential thermal analysis, X-ray diffraction and infrared spectrophotometry. From the results, it is suggested that the aluminum salts are thermally decomposed as follows:



### 1. 緒言

周知のように熱分析は種々の物質の熱分解過程を解明するのに非常に有用な方法であるが、最近の測定技術の進歩は精度を著しく向上し、より一層有用な知見を提供している。そのうえ測定の際の試料量が少量で済むようになったため、主反応に伴う二次反応を極力抑えた熱分解過程の追求が可能になり、また熱天秤自体の感度が増

大したので分解反応機構の詳細な検討が加えられるようになった。

従来から筆者は水酸化および酸化アルミニウムの生成と性状に関して研究を行っており、アルミナ水和物およびアルミニウム塩類の熱分解によるアルミナの生成に関して広範な検討を加えて来た<sup>1-12)</sup>。そしてアルミナ水和物の熱分解挙動に関しては既に報告したので<sup>13)</sup>、本稿ではアルミニウムの無機酸塩類(塩化物、硝酸塩、硫酸塩およびアンモニウム明礬)および有機酸塩類(塩基性のギ酸塩および酢酸塩、乳酸塩、クエン酸塩および酒石酸塩)につき、これらの熱分解過程の解明結果を示して、諸賢の参考に資したいと考える。

\* 静岡大学工学部合成化学科：浜松市城北3-5-1  
〒432

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Hamamatsu 432

2. 実験方法

塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムおよび硫酸アルミニウムアンモニウム(アンモニウム明礬)は市販特級試薬を再結晶して使用した。各試料の組成は $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  (Ganeyら<sup>14)</sup>は $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ の試料を使用している)および $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ であった。塩基性カルボン酸アルミニウムのギ酸塩は無定形水酸化アルミニウムをギ酸に溶解した後アセトンを添加して析出させた結晶を、酢酸塩は市販特級試薬を使用した。オキシカルボン酸アルミニウムの乳酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩は無定形水酸化アルミニウムをそれぞれ乳酸、クエン酸、酒石酸に溶解した後析出(乳酸およびクエン酸塩は室温で数日間母液を熟成し、酒石酸塩は母液にエチルアルコールを添加)させた結晶を試料とした。それらの試料の組成は $Al(OH)(HCOO)_2 \cdot 0.5H_2O$ ,  $Al(OH)(CH_3COO)_2$ ,  $Al\{CH_2CH(OH)COO\}_3$ ,  $Al\{CH_2C(OH)CH_2(COO)\}_3$ ,  $Al\{CH(OH)COO\}_3$ であった。

以上のような試料について熱分析を行ない、各試料およびそれらの熱分解生成物をX線回折実験および赤外線吸収スペクトル測定により調べた。熱分解生成物は各試料を昇温速度 $5^\circ C \text{ min}^{-1}$ で所定温度まで加熱した後、その温度で2時間保持して調製した。TGはアグネ技術センター製高温型熱天秤、DTAは真空理工製示差熱天秤TGD-1500RH-P型により行なった。そして熱電対は白金-白金/13%ロジウム、標準試料は $\alpha$ -アルミナを使用し、試料重量100mg(ただしギ酸塩の場合は20-55mg)、昇温速度 $5^\circ C \text{ min}^{-1}$ で静止大気中または $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の流速の窒素気流中で測定した。高温におけるDTAには各塩類を予め特定の温度で2時間ずつ加熱した生成物を試料とした。すなわち塩化物および硝酸塩は $500^\circ C$ で熱分解したものをそれぞれ300および500mg、硫酸塩およびアンモニウム明礬は $900^\circ C$ で熱分解したものをそれぞれ300および200mg、ギ酸塩、酢酸塩、乳酸塩、クエン酸塩および酒石酸塩はいずれも $700^\circ C$ で熱分解したものを300-450mg用いた。

X線粉末回折実験は理学電機製のGigerflex回折装置を使用し、操作条件はすべての測定において次のように一定とした。すなわち対陰極はCu(Niフィルター)を用い、電圧30kV、電流15mA、divergence slits  $1^\circ \times 1^\circ$ , scanning speed 2または $1/4^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ , chart speed  $1 \text{ cm min}^{-1}$ , time constant 2s, scale factor 16, multiplier constant 1.0とした。赤外線吸収スペクトルは日本分光製IR-A1型( $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ )およびIR-F型( $700-200 \text{ cm}^{-1}$ )によりペースト法またはア

ルカリハライド錠剤法でタリウムハライド窓板またはポリエチレン膜上で測定した。

3. 結果と考察

3.1 無機酸塩の熱分解

3.1.1 塩化アルミニウム

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ のDTA曲線(Fig.1)は $225^\circ C$ に強い吸熱反応を示し、また $275^\circ C$ を中心にした幅広い肩の吸熱反応が認められる。TG曲線(Fig.2)には約 $240^\circ C$ までの急激な減量と、それに続く $310^\circ C$ までの緩やかな減量が見られ、DTAの結果とよく対応している。これらの吸熱反応は $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ の脱水と塩素原子の脱離によると思われる。しかし脱水反応(6分子の水の脱離は44.8%の減量に相当)と3原子の塩素の脱離反応とはこの順

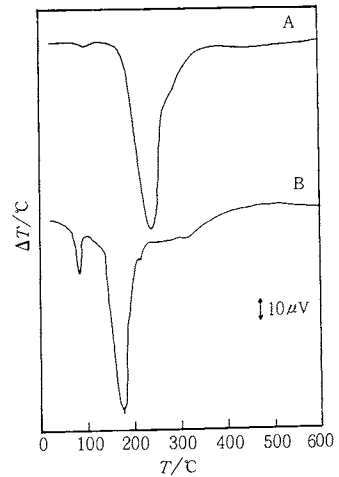


Fig. 1 DTA curves of aluminium salts (A, Chloride; B, Nitrate).

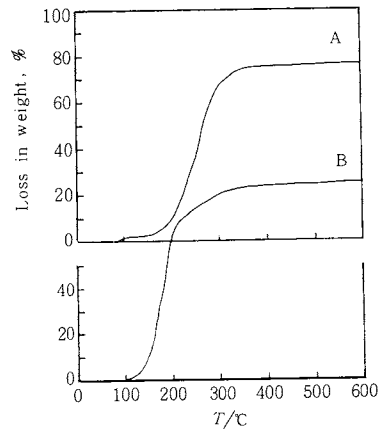


Fig. 2 TG curves of aluminium salts (A, Chloride; B, Nitrate).

序で連続的に生じるものではなくて、ある程度脱水分解が進んだ時に後者の反応が並行して進むと考えられる。これは加熱温度の相違による熱分解生成物中の塩素量の变化を調べた結果により明確にされた。

一方  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  の赤外線吸収スペクトルには  $Al^{3+}$  に配位した水分子の存在に基づく幅広い  $\nu_{OH}$  ( $3000\text{ cm}^{-1}$  付近を中心),  $\delta_{OH}$  ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ),  $Al-OH$  ( $1170, 835, 590, 315\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{Al-O}$  ( $480\text{ cm}^{-1}$ ) の吸収が認められるが、これらの吸収帯の強度は  $200^\circ\text{C}$  の加熱によって非常に弱くなる。そして X 線回折結果 (Table 1) では  $200^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  での加熱生成物はいずれも無定形アルミナであるが、 $700^\circ\text{C}$  では  $\gamma$ -アルミナが生成することが判る。

### 3.1.2 硝酸アルミニウム

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  の DTA 曲線 (Fig. 1) は  $90^\circ\text{C}$  の小さく鋭い吸熱ピークと、 $175^\circ\text{C}$  の強い吸熱反応を示し、後者の反応が終わった後も約  $400^\circ\text{C}$  まで弱い吸熱反応が続く。 $90^\circ\text{C}$  の吸熱ピークは TG 曲線 (Fig. 2) に重量変化が認められないことから、結晶の融解現象によると考えられる。TG 曲線 (Fig. 2) には DTA の結果と対応して約  $200^\circ\text{C}$  までの急激な減量と、それに続く  $400^\circ\text{C}$  付近までの緩やかな減量が観察される。強い吸熱反応は 9 分子の水の脱離と硝酸根の分解 (減量の計算値はそれぞれ  $43.2$  および  $49.6\%$ ) によるものと思われる。しかし  $175^\circ\text{C}$  の吸熱反応に対応する減量が約  $65\%$  にも達するので、塩化アルミニウムの場合と同様にこれらの脱水および分解反応は脱水分解の途中から並行して進むと考えられる。Yanakiev<sup>15)</sup> は  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  の最初の分解生成物は  $Al(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$  であり、脱水分解によると見なされる減量が約  $62\%$  にも達するのは、硝酸アルミニウムの分解を同時に

含むためであると報告している。これに対し昇温速度を極めて遅く ( $20-50^\circ\text{C h}^{-1}$ ) した場合には第 1 段階で先ず 1 分子の水の脱離に相当する約  $4.5\%$  (計算値は  $4.8\%$ ) の減量が観察され、中間段階としての 8 水塩の生成が確認される。しかしこの場合には融解による吸熱ピークは 9 水塩から 8 水塩への減量が終り、次の 8 水塩からの急激な減量が始まる直前の約  $80^\circ\text{C}$  に認められる。

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  の赤外線吸収スペクトルには  $Al^{3+}$  への配位水による幅広い  $\nu_{OH}$  ( $3000\text{ cm}^{-1}$  付近を中心),  $\delta_{OH}$  ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ),  $Al-OH$  ( $780, 565, 315\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{Al-O}$  ( $475\text{ cm}^{-1}$ ) の吸収および硝酸根の振動 ( $1410, 1350, 820\text{ cm}^{-1}$ ) が観察される。これらの吸収帯は  $200^\circ\text{C}$  の加熱によってほとんど消滅するが、 $1350\text{ cm}^{-1}$  の硝酸根の吸収は保持され、 $400^\circ\text{C}$  加熱によって消失する。X 線回折結果 (Table 1) は  $200-600^\circ\text{C}$  での加熱生成物では無定形アルミナであることを示すが、 $700^\circ\text{C}$  加熱では  $\gamma$ -アルミナの随伴を示唆する。

### 3.1.3 硫酸アルミニウム

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  の DTA 曲線 (Fig. 3) には  $125, 145, 260$  および  $835^\circ\text{C}$  のいずれも吸熱反応が観察される。 $125^\circ\text{C}$  の吸熱ピークは結晶の融解によるものであるが、水分子の一部の脱離が随伴するため減量を示しており、測定条件によってはこのピークは認められない場合もある。すなわち試料を少なくしてホルダーへの充填をゆるくすると、 $180^\circ\text{C}$  までの減量に対応した一つの吸熱反応を示し、TG 曲線にも  $130^\circ\text{C}$  付近の変曲点は認められず一段階の減量のみが現われる。 $145^\circ\text{C}$  の吸熱ピークは 18 水塩から 6 水塩への脱水分解、 $260^\circ\text{C}$  を中心にした幅広い吸熱反応はさらに無水塩への脱水分解に帰属され

Table 1 X-ray diffraction results of the products derived from aluminium salts heated at various temperatures.

T °C	Phase detected			
	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
200	Am <sup>1)</sup>	Am	$Al_2(SO_4)_3 +$ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$	$NH_4Al(SO_4)_2 +$ $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot xH_2O$
300	Am	Am	$Al_2(SO_4)_3$	$NH_4Al(SO_4)_2$
400	Am	Am	$Al_2(SO_4)_3$	$NH_4Al(SO_4)_2$
500	Am	Am	$Al_2(SO_4)_3$	$Al_2(SO_4)_3 +$ $NH_4Al(SO_4)_2$
600	Am	Am	$Al_2(SO_4)_3$	$Al_2(SO_4)_3$
700	$\gamma$	Am + $\gamma$	$Al_2(SO_4)_3$	$Al_2(SO_4)_3$
800	$\gamma$	$\gamma$	$Al_2(SO_4)_3 + Am$	$Al_2(SO_4)_3 + Am$
900	$\gamma$	$\gamma + \theta$	$\gamma$	$\gamma$
1000	$\theta + \gamma$ <sup>2)</sup>	$\alpha$	$\gamma$	$\gamma$
1100	$\alpha$	$\alpha$	$\delta + \theta + \alpha$	$\theta + \alpha$
1200	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$

1) Am indicates amorphous alumina.

2) + denotes a mixture of  $\theta-Al_2O_3$  and  $\gamma-Al_2O_3$ .

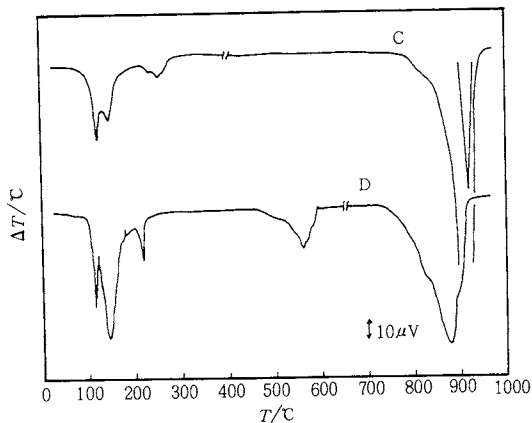


Fig. 3 DTA curves of aluminium salts (C, Sulphate; D, Ammonium alum).

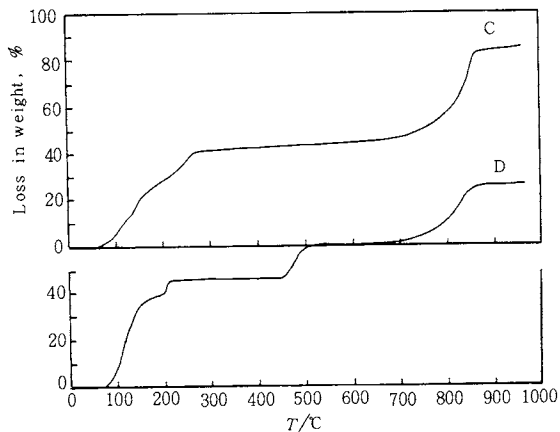


Fig. 4 TG curves of aluminium salts (C, Sulphate; D, Ammonium alum).

る。そして 835°C に極大を示す幅広い吸熱反応は無水硫酸アルミニウム  $Al_2(SO_4)_3$  の分解によるアルミナの生成に起因するものである。TG 曲線 (Fig. 4) には DTA におけるそれぞれの吸熱反応に対応する減量が認められる。なお 700°C 付近から始まる大きな減量は  $SO_3$  の 3 分子の脱離 (700–900°C の減量値が 37.0% で実験値は 37.2%) に相当する。また 900°C 以上の温度で緩やかな減量を示すが、同様な挙動はアンモニウム明礬の場合にも認められる。それで 1100°C まで昇温して 1 時間同温度に保持すると恒量に達する。これはアルミナの結晶格子中に残存する硫酸根の除去の困難さ由来するものと思われる。

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  の赤外線吸収スペクトルは  $Al^{3+}$  への配位水による幅広い  $\nu_{OH}$  (3060  $cm^{-1}$  付近を中心),  $\delta_{OH}$

(1660  $cm^{-1}$ ),  $\delta_{Al-OH}$  (695, 570, 322  $cm^{-1}$ ),  $\nu_{Al-O}$  (450  $cm^{-1}$ ) の吸収および硫酸根の振動 (1090 ( $\nu_3$ ), 935 ( $\nu_1$ ), 600 ( $\nu_4$ )  $cm^{-1}$ ) を示す。250°C の加熱により OH 吸収の強度は減少し、硫酸根の吸収は対称性の低下を示唆して分裂する ( $\nu_3$  は 1280, 1180, 1120  $cm^{-1}$ ,  $\nu_1$  は 970  $cm^{-1}$ ,  $\nu_4$  は 680, 647, 607  $cm^{-1}$ )。さらに硫酸根の  $Al^{3+}$  への配位に基づく  $\nu_{Al-O}$  の吸収 (450, 417, 395  $cm^{-1}$ ) が現われる。そして X 線回折結果 (Table 1) では 200°C の加熱生成物には一部  $Al_2(SO_4)_3$  が混在し、250–700°C で  $Al_2(SO_4)_3$  のみとなり、800°C で無定形アルミナの形成が伴われ、900–1000°C で  $\gamma$ -アルミナが生成する。

### 3.1.4 アンモニウム明礬

$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  の DTA 曲線 (Fig. 3) は 115, 145, 220, 480 および 835°C に吸熱反応を示す。115°C の吸熱ピークは硫酸アルミニウムの場合 (125°C の吸熱ピーク) と同様に水分子の脱離を伴った結晶の融解によるものである。145 および 220°C の吸熱ピークはそれぞれ 2 水塩および無水塩への脱離によると考えられる。480°C の弱い反応は無水アンモニウム明礬  $NH_4Al(SO_4)_2$  の無水硫酸アルミニウムへの熱分解に対応する。そして 680–880°C の非常に広い範囲に生ずる吸熱反応は無水硫酸アルミニウムのアルミナへの熱分解によるものである。これらの吸熱反応はいずれも TG 曲線 (Fig. 4) の変曲点付近に生じ、その減量の挙動は DTA の結果と対応している。すなわち第 1 および第 2 段階の減量は正確に 10 および 2 分子の水の脱離に相当し、450–550°C の減量は約 1 分子量の  $(NH_4)_2SO_4$  に対応し、最後の減量は 3 分子の  $SO_3$  の脱離に該当している。なおこの場合にも硫酸アルミニウムの熱分解と同様に、さらに高温に至るまで硫酸根の分解による減量が続く。

$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  の赤外線吸収スペクトル (Fig. 5) は  $Al^{3+}$  への配位水による幅広い  $\nu_{OH}$  (3330 および 2940  $cm^{-1}$  付近を中心),  $\delta_{OH}$  (1615  $cm^{-1}$ ),  $\delta_{Al-OH}$  (690, 530, 338  $cm^{-1}$ ),  $\nu_{Al-O}$  (470  $cm^{-1}$ ) の吸収,  $NH_4^+$  の  $\nu_4$  吸収 (1440  $cm^{-1}$ ) および硫酸根の振動 (1085 ( $\nu_3$ ), 920 ( $\nu_1$ )  $cm^{-1}$ ) を示す。250°C の加熱により OH 吸収帯はほとんど消失し、 $NH_4^+$  および硫酸根の吸収は対称性の低下のため分裂を起こす ( $NH_4^+$  の吸収  $\nu_3$  は 3332, 3200, 3150, 3080  $cm^{-1}$ ,  $\nu_4$  は 1468, 1422  $cm^{-1}$ ; 硫酸根の吸収  $\nu_3$  は 1245, 1125, 1070  $cm^{-1}$ ,  $\nu_1$  は 970  $cm^{-1}$ ,  $\nu_4$  は 685, 606  $cm^{-1}$ ,  $\nu_2$  は 470  $cm^{-1}$ )。そのうえ  $Al^{3+}$  へ配位した硫酸根の存在に基因する  $\nu_{Al-O}$  の吸収 (385  $cm^{-1}$ ) が認められる。X 線回折実験の結果 (Table 1, Fig. 6) では 200°C の加熱生成物には一部無水の  $NH_4Al(SO_4)_2$  が混在し、250–400°C では無水の  $NH_4Al(SO_4)_2$  のみとなる。さらに 500°C の加熱では一部分  $Al_2(SO_4)_3$  を形成

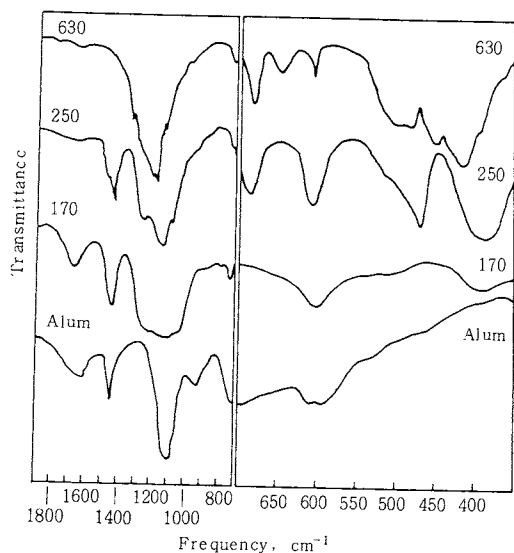


Fig. 5 Infrared spectra of the materials derived from ammonium alum heated at various temperatures (figures on curves are heating temperatures, °C).

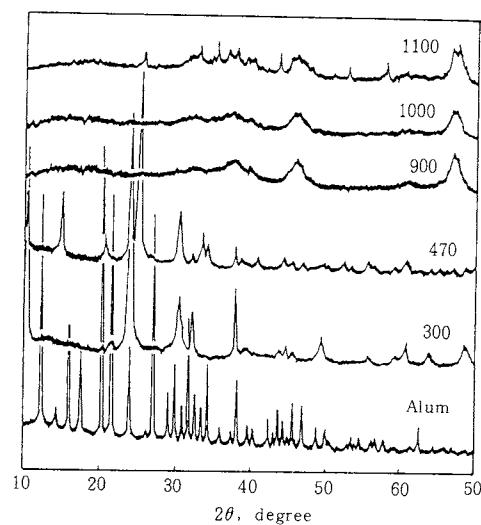


Fig. 6 X-ray diffraction diagrams of the products derived from ammonium alum heated at various temperatures (figures on curves are heating temperatures, °C).

し、600-700°Cでは $Al_2(SO_4)_3$ のみとなり、800°Cで無定形アルミナの生成が随伴し、900-1000°Cで $\gamma$ -アルミナが生成する。

**3.1.5 無機酸塩の熱分解での生成アルミナの熱転移**  
各無機酸塩の熱分解によって生成したアルミナが熱転移によって $\alpha$ -アルミナに至る過程を調べるため、各塩を一定温度で予め加熱した試料についてDTAを行なった。

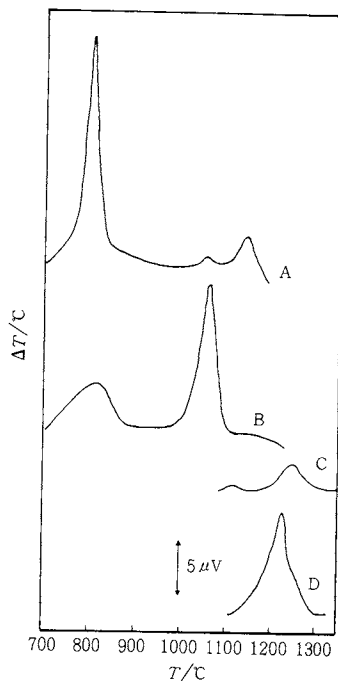


Fig. 7 DTA curves of the materials derived from aluminium salts heated at the required temperatures (A, B, C and D represent chloride, nitrate, sulphate and ammonium alum preheated at 500, 500, 900 and 900°C, respectively, for 2hrs).

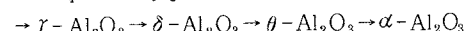
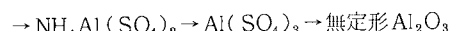
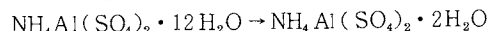
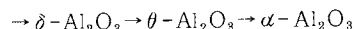
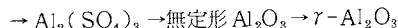
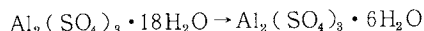
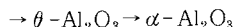
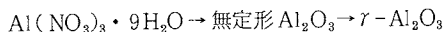
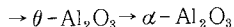
塩化アルミニウムのDTA曲線(Fig.7)には800, 1050および1140°Cに三つの発熱反応が認められるが、それぞれ無定形アルミナから $\gamma$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナから $\theta$ -アルミナおよび $\theta$ -アルミナから $\alpha$ -アルミナへの熱転移によると考えられる。硝酸アルミニウムでは820および1060°Cに発熱反応(Fig.7)が観察され、おのおの無定形アルミナから $\gamma$ -アルミナおよび $\theta$ -アルミナから $\alpha$ -アルミナへの熱転移であると思われる。この場合 $\gamma$ -アルミナから $\theta$ -アルミナへの転移が観察されないのは、Table 1からも判るように $\theta$ -アルミナが生成する温度範囲が極めて狭いので、1060°Cの発熱反応に覆われているためと推定される。硫酸アルミニウムのDTA曲線(Fig.7)には $\gamma$ -アルミナから $\delta$ -アルミナおよび $\delta$ -アルミナを伴った $\theta$ -アルミナから $\alpha$ -アルミナへの転移反応がそれぞれ1117および1245°Cに観察される。アンモニウム明礬の場合(Fig.7)には1230°Cに極大を持つ発熱反応が1120-1300°Cの広い温度範囲にわたって認められる。これは $\theta$ -アルミナから $\alpha$ -アルミナへの熱転移によるものであるが、 $\gamma$ -アルミナから $\theta$ -アルミナへの転移反応は幅広い発熱の低温側の裾に覆われていると考え

られる。

これらの熱分析の結果は各試料を高温で2時間ずつ加熱した生成物のX線回折実験結果および赤外線吸収スペクトルの測定結果ともよく対応している。

3.1.6 無機酸塩類の熱分解過程

以上の結果から無機酸塩類は次のような熱分解過程を経て $\alpha$ -アルミナを生成すると推論される。



なお塩類の熱分解により生成したアルミナの $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ への熱転移過程については、多くの研究者により検討が加えられ、種々の異なった見解が提出されている<sup>6)</sup>。

3.2 有機酸塩の熱分解

有機酸塩の熱分解挙動は無機酸塩の場合と異なり雰囲気の影響を受け易いので、熱分析の場合静止大気中と窒素気流中の結果を比較検討した。

3.2.1 塩基性カルボン酸アルミニウム

$\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ の空気中でのTG曲線(Fig.8(a))は200, 260, 350°Cでそれぞれ17, 32, 62%の減量を示す。これらの減量は $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}(\text{HCOO})_4 \rightarrow \text{AlO}(\text{HCOO}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ の熱分解過程

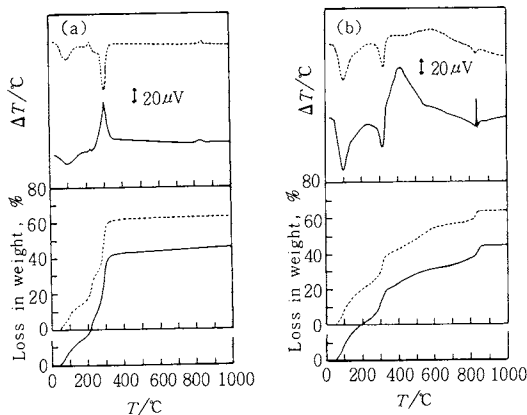


Fig. 8 TG and DTA curves of organic basic aluminium salts (continuous and broken lines represent under the atmospheres of air and nitrogen, respectively). (a) formate, (b) acetate

の計算値(12.6, 38.5, 64.3%)へ対応している。しかし窒素気流中の熱分解の減量は実験値と計算値がほぼ一致しておりDTA曲線(Fig.8(a))は50-150°Cに1分子の水の脱離に相当する吸熱反応、アルミナへの熱分解およびガス状生成物の発生による300°Cの吸熱反応、生成アルミナの結晶化に基づく840°Cの弱い吸熱反応を示す。これに対し空気中でのDTA曲線には300°Cの吸熱反応は認められず、代りに発生ガスまたは生成炭素の燃焼による発熱反応が同温度に現われる。そのうえ220°Cに弱い発熱反応が認められるが、これは次の急激な減量に随伴している。

$\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ の赤外線吸収スペクトルは幅広い $\nu_{\text{OH}}$ (3600-3000  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{CO}}$  +  $\delta_{\text{OH}}$ (強い1600  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\delta_{\text{CH}}$ (1340(肩), 1390  $\text{cm}^{-1}$ ), 幅広い $\delta_{\text{OH}}$ (1200-900  $\text{cm}^{-1}$ )の吸収を示す。200°Cの加熱によりOH吸収帯の強度は著しく低下し、300°CではCOやCHの吸収帯はほとんど消失するが、アルミナの形成に基づく1000  $\text{cm}^{-1}$ 以下の吸収帯が現われる。一方X線回折結果(Table 2)は300から700°Cでの加熱生成物はいずれも無定形アルミナであり、800°Cで $\gamma$ -アルミナに転移する。

$\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の大気中または窒素気流中のTG曲線(Fig.8(b))は3段階の減量(<320, 320-830, 840°Cでそれぞれ約40, 20, 5%)を示し、最終的な全重量減は64.5%(計算値は68.6%)であった。それ故出発試料の塩基性酢酸アルミニウムには約1.5分子の水が結合していると考えられる。空気中でのDTA曲線(Fig. 8(a))は三つの吸熱反応(100, 310, 840°C)および二つの発熱反応(420, 835°C)を示す。200°Cまでの弱い反応が続く100°Cの吸熱反応はOHおよび酢酸基の一部の脱離、310°Cの吸熱反応は残りの酢酸基の熱分解、420°C付近の幅広い発熱反応は熱分解生成物の燃焼、840°Cの吸熱反応は脱OH基に起因する。しかしアルミナの結晶化に基づく835°Cの発熱反応は窒素気流中のDTA曲線では観

Table 2 X-ray diffraction results for the products derived from organic basic aluminium salts heated at various temperatures.

T/°C	Formate	Acetate
700	Am <sup>1)</sup>	Am
800	$\gamma$	$\gamma$
900	$\gamma$	$\gamma$
950	$\gamma + (\delta)^{2)}$	$\gamma$
1000	$\gamma + \delta + \alpha$	$\gamma + \delta$
1050	$\alpha + \theta$	$\delta$
1100	$\alpha$	$\delta + \theta + \alpha$
1200	$\alpha$	$\alpha$

1) Am indicates amorphous alumina.  
2) Parenthesis indicates a small amount.

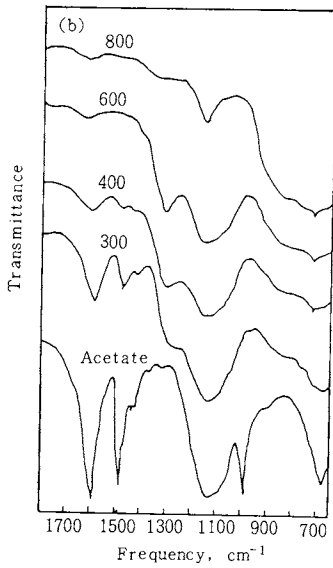


Fig. 9 Infrared spectra of the materials derived from basic aluminium acetate heated at various temperatures (figures on curves are heating temperatures, °C).

察されず、420℃の発熱反応の代りに350-550℃で弱い吸熱反応を示す。

Al(OH)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>の赤外線吸収スペクトル(Fig. 9)には強いν<sub>CO</sub>(1590-1480 cm<sup>-1</sup>), δ<sub>CH</sub>(1430 cm<sup>-1</sup>), δ<sub>OH</sub>(1250-950 cm<sup>-1</sup>)の吸収が認められる。300℃の加熱により酢酸基が熱分解されてδ<sub>CO</sub>およびδ<sub>CH</sub>の振動の強度は弱くなるが、δ<sub>OH</sub>の吸収帯はさらに維持される。400-600℃の加熱により1300 cm<sup>-1</sup>に現われる吸収は炭酸根の存在を示唆している。そして空気中のDTAにおいて550-650℃の熱分解生成物のバリタ水での試験では炭酸根の生成量は約550℃で最大であり、塩基性炭酸アルミニウムの形成を意味するが、加熱温度の上昇に伴いその量は減少する。そのうえアルミナの生成による1000 cm<sup>-1</sup>以下の吸収は400℃の加熱で観察される。しかし1150 cm<sup>-1</sup>におけるCO振動は800℃での加熱でもまだ認められる。X線回折結果(Table 2, Fig.10)は300-700℃での加熱生成物は無定形アルミナであることを示すが、800℃加熱ではγ-アルミナが生成される。

よって塩基性酢酸および酢酸アルミニウムは空気中では次のように無水アルミナに熱分解すると思われる。すなわち

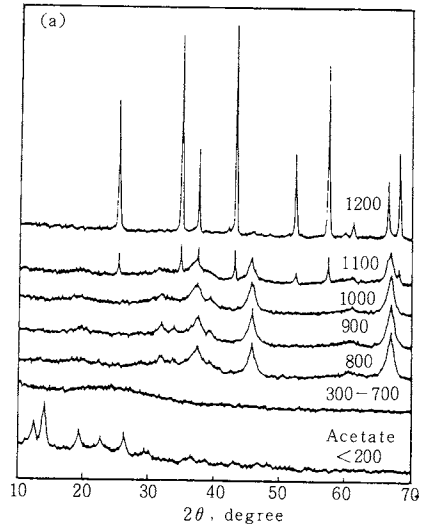
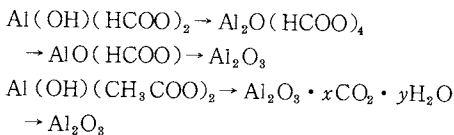


Fig. 10 X-ray diffraction diagrams of the materials derived from basic aluminium acetate heated at various temperatures (figures on curves are heating temperatures, °C).

で、Al(OH)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>からAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・xCO<sub>2</sub>・yH<sub>2</sub>OへはOH脱離、骨格の分解およびその生成物の燃焼を経ると思われる。しかしGrigorévら<sup>17)</sup>は酢酸アルミニウムAl(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>は熱分解して塩基性酢酸アルミニウムを生成するが、その途中で約120-140℃の加熱ではAlO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>またはAl<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub>を生成し、さらにAlO(CH<sub>3</sub>COO)への分解は200℃で起こるとしている。

### 3.2.2 オキシカルボン酸アルミニウム

Al[CH<sub>2</sub>CH(OH)COO]<sub>3</sub>の空気中でのTG曲線(Fig. 11(a))は約300℃で急激な減量を示し、1000℃での減量(80.8%)は計算値(82.7%)へ対応している。DTA曲線(Fig.11(a))は熱分解生成物の燃焼による305および340℃における二つの強い発熱ピークを示す。しかし窒素気流中のDTA曲線(Fig.11(b))には340℃の吸熱反応(360℃に肩を帯同)および550℃まで続く弱い幅広い吸熱反応を示す。これらの反応は試料骨格の分解や二次反応生成物の分解に基づくものと思われる。

乳酸アルミニウムの赤外線吸収スペクトルには2700-2000および1800 cm<sup>-1</sup>の弱い幅広いOH吸収、1600および1400 cm<sup>-1</sup>のCO振動、1440および1370 cm<sup>-1</sup>にCH変格振動が認められる。これらのOHおよびCHの吸収強度は吸熱反応の開始により減少し、400℃の加熱によりアルミナの生成に起因する1000 cm<sup>-1</sup>以下の吸収が現われる。そしてX線回折実験の結果(Table 3)は400-700℃での加熱生成物は無定形アルミナであることを示す。

Al[CH<sub>2</sub>C(OH)CH<sub>2</sub>(COO)]<sub>3</sub>の空気中でのTG曲線

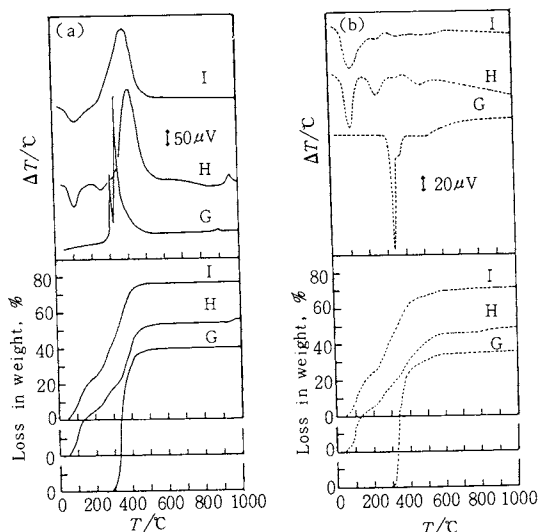


Fig. 11 TG and DTA curves of aluminium hydroxycarboxylates under the atmospheres of air and nitrogen (G, lactate; H, citrate; I, tartrate). (a) air, (b) nitrogen

Table 3 X-ray diffraction results for the products derived from aluminium hydroxycarboxylates heated at various temperatures.

$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	Lactate	Citrate	Tartrate
400	Am <sup>1)</sup>	Am	Am
500	Am	Am	Am
600	Am	Am	Am
700	Am	Am	Am
800	$\gamma$ + Am	Am + $\gamma$	Am
900	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$
950	$\gamma$ + $\delta$	$\gamma$	$\gamma$ + ( $\delta$ ) <sup>2)</sup>
1000	$\delta$ + $\theta$ + $\alpha$	$\gamma$ + ( $\delta$ ) + $\alpha$	$\delta$ + $\theta$ + $\alpha$
1050	$\alpha$ + $\theta$	$\delta$ + $\theta$ + $\alpha$	$\theta$ + $\delta$ + $\alpha$
1100	$\alpha$	$\alpha$ + $\theta$	$\alpha$ + $\theta$
1200	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$

1) Am indicates amorphous alumina.  
2) Parenthesis indicates a small amount.

(Fig. 11(a))は約500℃までの3段階の減量および950℃の僅かな減量を示し、1000℃での減量(76.3%)はアルミナを最終生成物と考えた計算値(76.4%)と一致している。DTA曲線(Fig. 11(a))は110および250℃の二つの吸熱反応と420℃における強い発熱反応を示すが、これらの各反応はTG曲線の減量と対応している。そして110℃における吸熱反応は1分子の水の脱離に相当するOH基の放出、250℃の吸熱反応はカルボキシル基の分解、発熱反応は熱分解生成物の燃焼に起因すると考えられる。さらに950℃に弱い発熱反応が認められるが、これはアルミナの結晶化と生成炭素の燃焼との重複に基づくもの

と推定される。窒素気流中での300℃以下の熱分析結果(Fig. 11(b))は空気中のそれと類似している。しかしそれ以上の高温加熱では、より以上の熱分解および熱分解した試料からの生成物の放出に由来する吸熱反応が600℃までに観察されるが、950℃における発熱反応は最早認められない。

クエン酸アルミニウムの赤外線吸収スペクトルの測定結果では熱分解はカルボキシル基から始まることを示唆している。すなわち250℃以下での加熱では $\delta_{\text{CO}}$ および $\delta_{\text{OH}}$ の吸収帯が1700-1300  $\text{cm}^{-1}$ に現われるが、加熱温度の上昇に伴い $\delta_{\text{CO}}$ の吸収強度は低下する。400-600℃の加熱ではアルケンの存在による $\nu_{\text{C=C}}$ および $\delta_{\text{CH}}$ の吸収が認められるとともに、400℃以上の加熱ではアルミナの生成に基づく吸収が現われる。X線回折実験結果(Table 3)では乳酸アルミニウムの場合と同様400-700℃の加熱生成物は無定形であることが判る。

$\text{Al}_2\{[\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2\}_3$ のTGおよびDTA曲線(Fig. 11(a)および(b))は熱分解生成物の燃焼により380℃の強い発熱反応を示し、生成炭素の燃焼による発熱反応を示さないということを除けば、クエン酸アルミニウムの熱分析結果に類似している。そしてカルボキシル基の分解に基づく吸熱反応は380℃における強い発熱反応に覆われてしまい観察されない。なお酒石酸アルミニウムの赤外線吸収スペクトルの測定結果はクエン酸アルミニウムのそれに類似している。しかしX線回折結果(Table 3)は400-800℃での生成物は無定形であることを示唆している。

したがって空気中でのカルボン酸アルミニウムのアルミナへの熱分解は次のような過程を経ると推測される。すなわち乳酸アルミニウムはその骨格の分解およびその分解生成物の燃焼、クエン酸および酒石酸アルミニウムは脱OH、それらの骨格の分解およびその分解生成物の燃焼と続くと推定される。

**3.2.3 有機酸塩の熱分解での生成アルミナの熱転移**  
各有機酸塩の熱分解により生成するアルミナの $\alpha$ -アルミナへの熱転移過程を調べるための高温におけるDTAが測定された。塩基性カルボン酸アルミニウムもオキソカルボン酸アルミニウムのいずれの試料も熱分解により無定形アルミナを生成(塩基性ギ酸および酢酸アルミニウムはそれぞれ300および800℃、乳酸、クエン酸および酒石酸アルミニウムはいずれも400℃)し、それが温度の上昇とともに $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\theta$ -アルミナを経て $\alpha$ -アルミナへ熱転移することが知られる(Table 2-3)。しかしDollimoreら<sup>18)</sup>によると、シュウ酸アルミニウムの熱分解により $\alpha$ -アルミナを生成すると報告している。塩基性ギ酸および酢酸アルミニウムのDTA曲線(Fig. 12)に



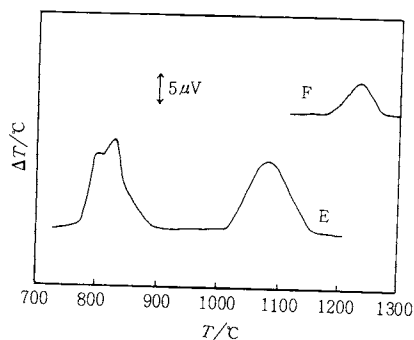


Fig. 12 DTA curves of the materials derived from organic basic aluminium salts preheated at 700°C for 2hr, under an atmosphere of air (E, formate; F, acetate).

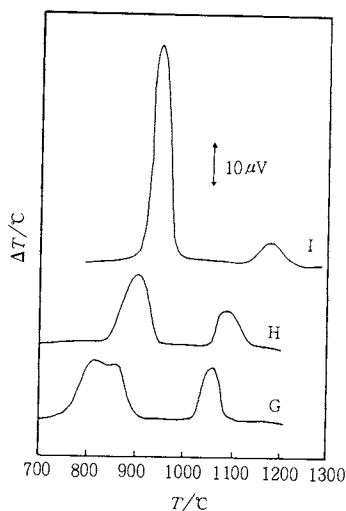


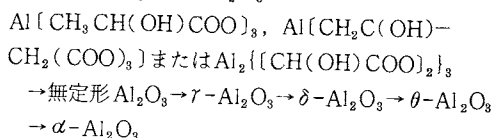
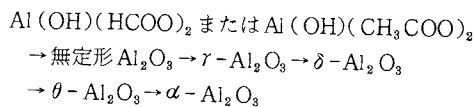
Fig. 13 DTA curves of the materials derived from aluminium hydroxycarboxylates, preheated at 700°C for 2 hr, under an atmosphere of air (G, lactate; H, citrate; I, tartrate).

は無定形アルミナから $\gamma$ -アルミナへの結晶化に基づく発熱反応がそれぞれ820および835°Cに現われ、さらに $\theta$ -アルミナから $\alpha$ -アルミナへの転移に起因する発熱反応がそれぞれ1080および1230°Cに認められる。これらの過程において $\gamma \rightarrow \delta$ および $\delta \rightarrow \theta$ -アルミナへの転移による反応は、 $\theta$ から $\alpha$ -アルミナへの発熱反応により覆われてしまい測定されないものと考えられる。これらの結果に対し、乳酸、クエン酸および酒石酸アルミニウムのDTA曲線(Fig.13)には無定形アルミナの $\gamma$ -アルミナへの結晶化による発熱反応がそれぞれ830, 940および900°Cに認められ、 $\theta$ -アルミナから $\alpha$ -アルミナへの熱転移は1050, 1180および1080°Cに観察される。そしてこれらの場合も同様に $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ -アルミナの熱転移は

$\theta \rightarrow \alpha$ -アルミナの発熱反応により覆われる。これらの結果はX線回折実験および赤外線吸収スペクトルの測定結果からも支持される。

### 3.2.4 有機酸塩類の熱分解過程

よって有機酸塩類は次のような熱分解過程によりアルミナを生成すると思われる。



すなわち本研究の範囲内ではいずれの有機酸塩も熱分解により無定形アルミナを生成し、さらに高温での加熱で $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ -アルミナを経て $\alpha$ -アルミナへ転移することが判る。

## 4. 結 語

以上のように数種類のアルミニウムの無機および有機酸塩の熱分解によるアルミナの生成につき検討を行なった。しかしこのような塩類の熱分解過程の解明には、さらに熱分析と並行して発生ガスの組成を調べる必要があると思われる。それには種々の方法が考えられるが<sup>19)</sup>、現状ではそれらの測定が必ずしも簡便には行なわれないので、この面からの究明はあまり進展していない。またDTAによる高温でのアルミナの相転移の検討はその反応熱が極めて小さいこと、特定の相の単離が難かしいことなどの問題を含んでいるが、生成アルミナの性状を論議するうえで欠かすことが出来ない問題である。それ故将来これらの観点からのより以上の究明が期待される。

## 文 献

- 1) T. Sato, *J. Appl. Chem.* **9**, 331 (1959).
- 2) T. Sato, *J. Appl. Chem.* **12**, 9 (1962).
- 3) T. Sato, *J. Appl. Chem.* **12**, 553 (1962).
- 4) T. Sato, *J. Appl. Chem.* **14**, 303 (1964).
- 5) T. Sato, *Z. anorg. allgem. Chem.* **381**, 69, 167 (1972).
- 6) T. Sato, F. Ozawa and S. Ikoma, Proc. 6th ICTA, 1980, Bayreuth, Vol. 2, Birkhäuser Verlag, Basel, 187 (1980).
- 7) T. Sato, S. Ikoma and F. Ozawa, Proc. 7th ICTA, 1983, Kingston, Vol. 1, John Wiley, Chichester, 578 (1983).
- 8) T. Sato, F. Ozawa, H. Terada and S. Ikoma, Proc. 5th ICTA, 1977, Kyoto, Kagaku Gijutsu-sha, 269 (1977).
- 9) T. Sato, F. Ozawa and S. Ikoma, *J. Appl.*

- Chem. Biotechnol.* **28**, 811 (1978).
- 10) T. Sato, S. Ikoma and F. Ozawa, Proc. 7th ICTA, 1983, Kingston, Vol. 1, John Wiley, Chichester, 450 (1983).
  - 11) T. Sato, S. Ikoma and F. Ozawa, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **33A**, 415 (1983).
  - 12) T. Sato, S. Ikoma and F. Ozawa, *Thermochim. Acta* **75**, 129 (1984).
  - 13) T. Sato, *Thermochim. Acta* **88**, 69 (1985).
  - 14) A. B. Gancy, J. M. Rao and W. M. Wenner, *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 119 (1981).
  - 15) N. Yanakiev and D. Trendafelov, *Izv. Otd. Khim. Nauki, Blug. Akad. Nauk.* **7**, 51 (1974).
  - 16) 例えば, 舟木, 清水, 工化, **62**, 788 (1959); P. T. Davey, G. M. Lukaszevski and T. R. Scott, *Auster. J. Appl. Sci.* **14**, 137 (1963); N. M. Drobot and E. J. Khazanov, *Izv. Inst. Nefte-Uglekhim. Sin. Irkutsk Univ.* **10**, 25 (1969); 加藤, 伊賀, 佐野, 石井, 窯協誌, **77**, 32 (1969); N. M. Drobot, K. G. Ione and N. E. Bujaniva, *Kinet. Katal.* **11**, 1280 (1970); 土田, 近藤, 古市, 石井, 日化, 1443 (1974).
  - 17) A. I. Grigorév, E. G. Pogdilova and A. N. Novoselova, *Zh. Neorg. Khim.* **10**, 722 (1965).
  - 18) D. Dollimore, J. Dollimore and P. D. Perry, *J. Chem. Soc. A*, **448** (1967).
  - 19) 例えば, T. Sato, *Thermochim. Acta* **100**, 119 (1986).