

鹽基性炭酸알루미늄 알칼리金屬 化合物의 合成

金 炳 履

高麗大學校 理工大學 材料工學科

(1976. 3. 23 接受)

Synthesis of Basic Alkali Metal Aluminium Carbonates

Byong Ho Kim

Department of Materials Science, Korea University, Seoul, Korea

(Received March 23, 1976)

要約. 알루미늄산나트륨과 알루미늄산칼륨 용액에 CO₂ 가스 吹入法에 의해 NaAlCO₃(OH)₂ (Dawsonite)와 KAlCO₃(OH)₂를 合成하였다. 이 反應은 80~90°C에서 Na₂O/Al₂O₃, K₂O/Al₂O₃의 物比가 各 各 6~8, 8~10인 알루미늄산알칼리 용액중에 CO₂ 가스를 吹込하여 達成되었다. 알루미늄산알칼리 용액중에 HCO₃⁻이 多量 存在하며 알루미늄이 平衡固相으로서 Boehmite로 存在할 때 高純度の Dawsonite와 KAlCO₃(OH)₂가 生成된다는 것을 알았다. 이런 條件下에서 合成된 Dawsonite와 KAlCO₃(OH)₂의 示性式은 赤外線吸收스펙트럼 分析結果 各 各 NaAlO(OH)HCO₃와 KAlO(OH)HCO₃로 나타내는 것이 妥當하다고 생각된다. 또 電子顯微鏡觀察로부터 Dawsonite는 纖維狀結晶, KAlCO₃(OH)₂는 針狀結晶으로 되어 있다는 것을 알았다.

ABSTRACT. A method of synthesizing NaAlCO₃(OH)₂ (Dawsonite) and KAlCO₃(OH)₂ was investigated by blowing CO₂ gas into sodium and potassium aluminate solutions. The reactions were accomplished at a temperature of 80 to 90°C, while CO₂ gas was blowing into the solutions which the molar ratios of Na₂O/Al₂O₃ and K₂O/Al₂O₃ were 6 to 8 and 8 to 10, respectively. It was observed that highly purified Dawsonite and KAlCO₃(OH)₂ are produced when Alumina is present in Boehmite at an equilibrium solid phase with a large amount of HCO₃⁻ in the solutions.

The rational formulas of Dawsonite and KAlCO₃(OH)₂ synthesized under the conditions should be expressed as NaAlO(OH)HCO₃ and KAlO(OH)HCO₃, respectively, by IR analysis. In addition, electron microscopic observation also indicated that Dawsonite in a fibrous crystal and KAlCO₃(OH)₂ in a needleshaped crystal.

1. 序 論

鹽基性炭酸알루미늄 알칼리金屬 化合物의 일종으로는 天然礦物인 Dawsonite (NaAlCO₃(OH)₂)가 알려져 있다. Dawsonite는 地質學者들^{1,2}에 의해 世界各地에 多量分布하고 있는 것으로 報告되어 있다. Dawsonite(以下 "D"로 略記함)와

Dawsonite 中の Na를 K로 置換한 KAlCO₃(OH)₂(以下 "KD"로 略記함)의 合成에 대해서는 Tomilov 등^{3,4}과 Shvartsman 등⁵에 의해 研究報告되어 있다. Tomilov 등의 研究는 알루미늄, 또는 alumina gel, hydragillite와 탄산나트륨 또는 탄산칼륨과의 高溫反應에 의한 것이다. Shvartsman 등의 研究는 CO₂ 가스를 알루미늄산알

칼리 용액에 吹入하여 염기성탄산알루미늄 알칼리금속화합물의 합성을 행하였으나, 高純度の 合成物은 얻어지지 않았다. 著者는 알루미늄산알칼리 용액에 CO_2 가스를 吹入하여 염기성탄산알루미늄알칼리금속화합물을 合成할 때, 알루미늄산알칼리 용액중의 알루미늄산이온의 狀態와 용액에 불어 넣는 CO_2 가스가 合成物生成에 어떻게 作用하는가를 檢討함으로써 鹽基性炭酸알루미늄알칼리金屬化合物의 生成條件을 究明하였다.

2. 實驗方法

2.1. 合成 및 分析. 수산화나트륨 또는 수산화칼륨용액에 Gibbsite 粉末을 넣어 加熱 溶解한後 여과하여 알루미늄산나트륨과 알루미늄산칼륨용액을 調製하였다. 調製한 알루미늄산알칼리용액의 濃度는 다음과 같은 方法⁶으로 決定하였다. 一定量의 알루미늄산알칼리용액을 鹽酸으로 滴定하였을 때 $\text{pH}=11\sim 12$ 와 $\text{pH}=7\sim 8$ 에서 各各 變曲點이 나타나는데, 이는 $\text{pH}=11\sim 12$ 에서 과잉의 NaOH 또는 KOH 가 中和되며 $\text{pH}=7\sim 8$ 에서는 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 또는 $\text{KAl}(\text{OH})_4$ 가 中和되므로 鹽酸의 所要量으로부터 알루미늄산알칼리용액의 濃도와 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 物比를 決定하였다. 合成實驗은 한쪽에 condenser, 다른 쪽에 溫度計를 꽂은 三口플라스크에 一定量의 알루미늄산알칼리용액을 넣고 恒溫槽 中에서 一定溫度를 유지하면서 一定速度로 CO_2 가스를 吹入하였다. CO_2 가스의 速度는 알루미늄산알칼리용액중의 Na_2O 또는 K_2O 가 30分에 中和되는 速度를 미리 實驗적으로 定한후, 그 速度에서 1時間 反應시켜 용액의 pH 가 9.5가 되었을 때 反應을 中止하였다. 이 pH 點에서는 原液중의 알루미늄은 완전히 沈澱하였다. 생성된 沈澱物은 濾別한 후, 洗液의 pH 가 7이 되어 沈澱物중에 遊離의 나트륨 또는 칼륨이온이 없어질 때까지 純水로 洗滌하였다. 以上の 操作에 의해 얻어진 沈澱을 110°C 에서 乾燥시켰다. X-線分析은 自己式 X-線回折計 D-3F(日本理學電機)를 사용하였고, 赤外線吸收스펙트럼 測定은 分光光度計 IR-S型(日本分光)을 사용하여 KBr 錠劑法으로 測定하였다.

2.2. 合成條件과 生成物의 關係. 合成條件으로는 反應溫度 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 또는 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 物比, 알루미늄산나트륨 또는 알루미늄산칼륨의 濃度를 各各 變化시켜 D와 KD의 生成率(生成沈澱物중의 D 또는 KD의 重量%)과의 關係를 檢討하였다. 즉 D의 경우는 反應溫度 $20\sim 95^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 物比 2~8, 알루미늄산나트륨 濃度 $0.25\sim 1.0$ mole/l로 變化시켜 合成實驗을 하였다. KD의 경우는 反應溫度 $25\sim 90^\circ\text{C}$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 物比 3~10, 알루미늄산칼륨濃度는 $0.3\sim 1.0$ mole/l로 變化시켜 合成實驗을 하였다. D와 KD의 生成率은 試料를 鹽酸滴定하여 分解 發生되는 CO_2 를 飽和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 용액중에 導入하여 生成하는 BaCO_3 의 重量으로부터 換算하여 구하였다. 또 試料를 800°C 에서 加熱處理하여 生成하는 NaAlO_2 와 KAlO_2 를 水中에 넣어 加水分解에 의해 生成하는 NaOH 와 KOH 를 鹽酸滴定하여 換算에 의해 生成率을 구하는 方法도 行하였다. 이들 두 方法에 의한 結果는 거의 一致하였다.

2.3. 合成物의 氣孔率 및 電子顯微鏡觀察. 氣孔率은(眞比重-假比重) $\times 100/(\text{眞比重})$ 으로 구하였다. 眞比重은 Picknometer法에 의해 測定하였고 假比重은 試料 1g을 눈금실린더에 넣고 10cm의 높이에서 두께 10cm의 종이 위에 100회 떨어뜨려 그 부피로부터 구하였다. 電子顯微鏡觀察은 日立 100 KeV(HU II) 電子顯微鏡을 사용하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1. 反應溫度, D와 KD의 生成率과 反應溫度와의 關係를 Fig. 1, 2에 나타냈다. Fig. 1, 2에서 一定濃度の 알루미늄산알칼리 용액에서는 反應溫度가 높아짐에 따라 또 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 物比가 커짐에 따라 D와 KD의 生成率이 增加함을 알 수 있다. D와 KD의 生成率은 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 物比가 各各 6과 10에서는 反應溫度 80°C 以上에서 거의 100%를 나타내고 있다.

3.2. 알루미늄산알칼리용액의 濃度 및 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 物比. 反應溫度 80°C 에서

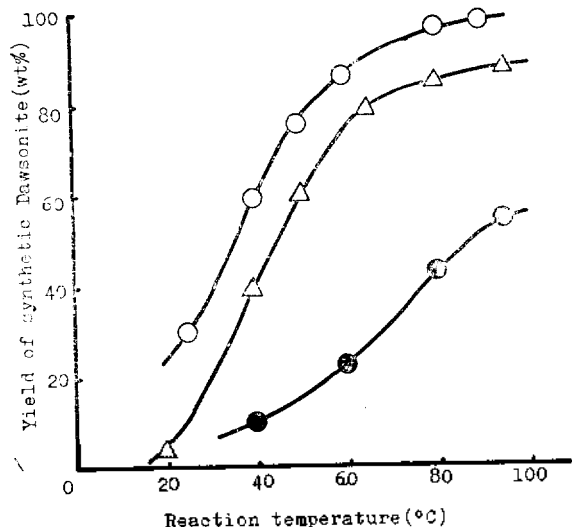


Fig. 1. Yield of synthetic Dawsonite vs. reaction temperature.

- : $\text{NaAl(OH)}_4 = 1.0 \text{ mole/l}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$
- △: $\text{NaAl(OH)}_4 = 0.4 \text{ mole/l}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$
- : $\text{NaAl(OH)}_4 = 1.0 \text{ mole/l}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$.

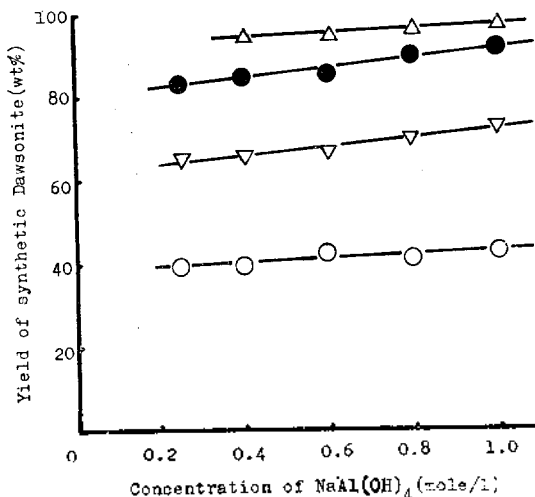


Fig. 3. Yield of synthetic Dawsonite vs. concentration of sodium aluminate solution (reaction temp. = 80°C).

- △: $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$, ●: $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$,
- ▽: $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$, ○: $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$.

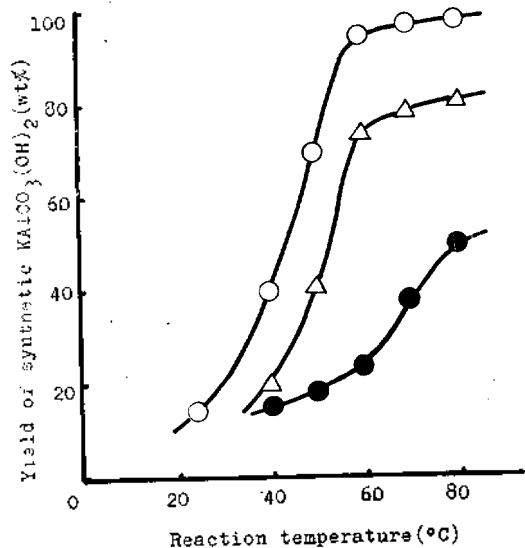


Fig. 2. Yield of synthetic $\text{KAlCO}_3(\text{OH})_2$ vs. reaction temperature.

- : $\text{KAl(OH)}_4 = 0.6 \text{ mole/l}$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$
- △: $\text{KAl(OH)}_4 = 0.6 \text{ mole/l}$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$
- : $\text{KAl(OH)}_4 = 1.0 \text{ mole/l}$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$

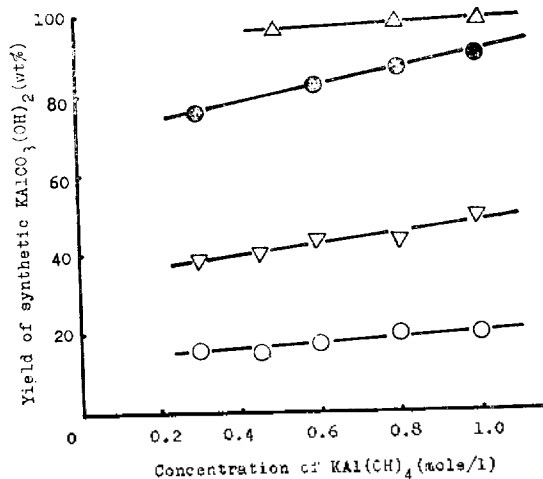


Fig. 4. Yield of synthetic $\text{KAlCO}_3(\text{OH})_2$ vs. concentration of potassium aluminate solution (reaction temp. = 80°C)

- △: $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8$, ●: $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$,
- ▽: $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$, ○: $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$

알루미늄산알칼리 용액의 濃度 및 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비에 對한 D 및 KD의 生成率

을 Figs. 3, 4, 5, 6에 나타냈다. Figs. 3, 4, 5, 6에서 보는 바와 같이 D 및 KD의 生成率은 알루미늄산알칼리 용액의 濃度에는 거의 無關하며 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 커짐에

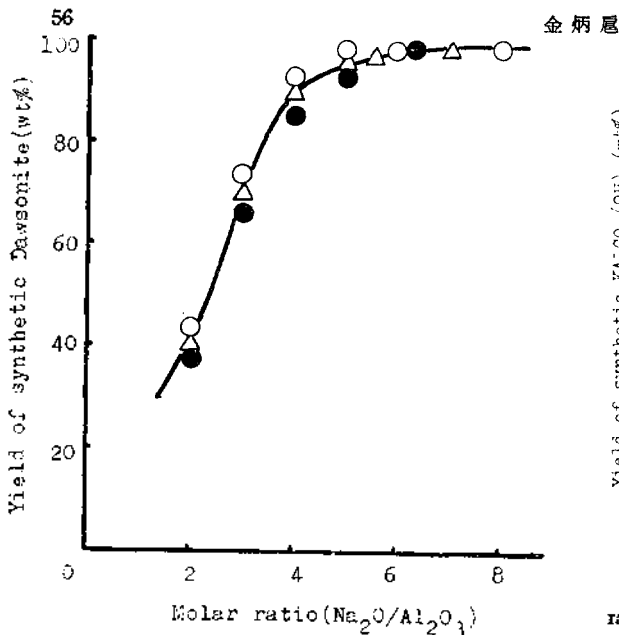


Fig. 5. Yield of synthetic Dawsonite vs. molar ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (reaction temp. = 80°C).
 ○: $\text{NaAl}(\text{OH})_4=1.0$ mole/l, △: $\text{NaAl}(\text{OH})_4=0.8$ mole/l, ●: $\text{NaAl}(\text{OH})_4=0.4$ mole/l.

따라 增加함을 알 수 있다. 또한 反應溫度 80°C 에서, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물비 6 과 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물비가 8 以上에서는 生成率이 거의 100% 이었고 이때 合成된 D와 KD는 純度가 좋은 것임을 알았다.

3.3. 反應液의 pH. 反應溫度 80°C 에서 各種 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물비의 알루미늄산알칼리용액에 CO_2 가스를 吹入할 때, 沈澱生成開始의 pH를 조사한 結果 다음과 같았다. $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물비 5~8 및 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물비 6~10 일 때는 pH 12 以下, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물비 2~3과 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물비 3~4에서는 pH 12.5 以上에서 沈澱이 生成하기 시작하였다. 以上과 같이 알루미늄산알칼리용액의 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물비가 작을 때는 pH 13 부근에서 물비가 클 때는 pH 12 부근에서 沈澱이 生成하기 시작한다는 것을 알았다. pH 12 부근에서는 吹入된 CO_2 가스가 HCO_3^- 으로 存在하기 시작하는 영역이며, 後述하는 3.5 項을 참고로 생각하면 反應溫度 80°C 에서 알루미늄산알칼리용액에 CO_2 가스를 吹入할 때 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물비가 작을 때는 HCO_3^- 가 존재하기 전에

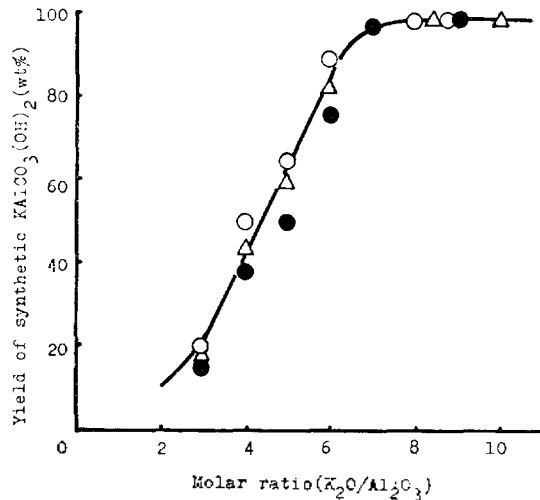
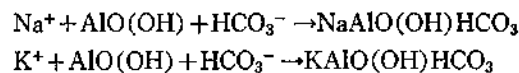


Fig. 6. Yield of synthetic $\text{KAlCO}_3(\text{OH})_2$ vs. molar ratio of $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (reaction temp. = 80°C).
 ○: $\text{KAl}(\text{OH})_4=1.0$ mole/l, △: $\text{KAl}(\text{OH})_4=0.6$ mole/l, ●: $\text{KAl}(\text{OH})_4=0.3$ mole/l.

용액중의 알루미늄산이온이 過飽和狀態로 존재하여 加水分解되어 Pseudo-Boehmite⁷ 가 沈澱하고, 물비가 클 때는 [알루미늄산이온은 용액의 pH가 12 以下에서도 加水分解되지 않고 HCO_3^- 의 生成과 함께 加水分解되면서 다음과 같은 反應에 의해 D 및 KD의 沈澱이 生成한다고 생각한다.



D 및 KD의 合成實驗時, 알루미늄산알칼리용액의 pH가 CO_2 가스의 吹入에 의해 12 부근이 되었을 때 NaHCO_3 또는 KHCO_3 를 넣으면 沈澱生成反應速度가 促進되고 高純度의 合成物을 얻을 수 있었다는 實驗結果로도 D 및 KD의 生成에는 HCO_3^- 이 重要한 因子가 된다는 것을 알 수 있다.

3.4. 合成物의 X-線分析. 各條件에서 生成된 沈澱物에 대한 X-線分析圖를 Fig. 7, 8에 나타냈다.

Fig. 7로부터, 反應溫度 80°C 에서는 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물비가 6일 때는 D⁸ 단이 存在하나, 물비가 3일 때는 Pseudo-Boehmite가 共存하고 있음을 확인할 수 있다. 또 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물비가 5~6과 같이 클 때도 反應溫度가 50°C 일 때는

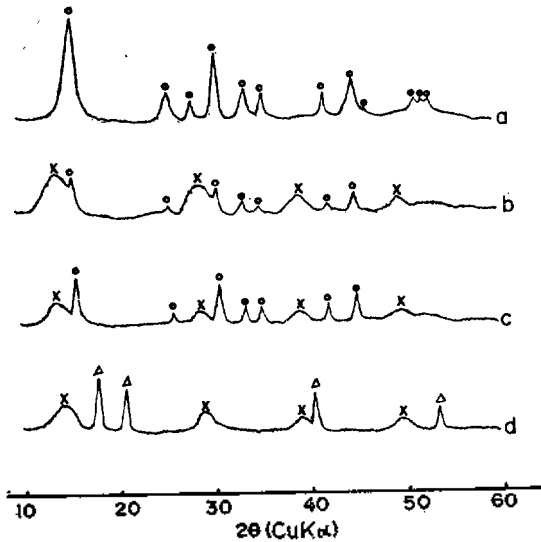


Fig. 7. X-ray powder diffractons of synthetic samples.
 a: Reaction temp. = 80°C, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=6$, $\text{NaAl}(\text{OH})_4=1.0$ mole/l
 b: Reaction temp. = 80°C, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=3$, $\text{NaAl}(\text{OH})_4=1.0$ mole/l
 c: Reaction temp. = 50°C, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=5$, $\text{NaAl}(\text{OH})_4=0.5$ mole/l
 d: Reaction temp. = 25°C, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=6$, $\text{NaAl}(\text{OH})_4=1.0$ mole/l
 ○: Dawsonite, ×: Pseudo boehmite, △: Bayerite.

Pseudo-boehmite의 共存과 함께 D의 X-線強度가 작아지고 있다는 것을 보여주고 있다. 反應溫度가 25°C 일 때는 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 6과 같이 클 때도 D의 結晶이 나타나지 않고 Pseudo-Boehmite와 Bayerite가 共存하고 있다는 것을 확인할 수 있다. Fig. 8에서도 反應溫度 80°C에서 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 몰비가 10일 때는 KD⁹의 結晶만이 存在하나, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 작아짐에 따라 KD의 X-線強度는 작아지면서 Pseudo-Boehmite가 共存하게 된다는 것을 확인할 수 있다. 反應溫度 40°C, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 6에서는 KD는 혼적만이 보이고 Bayerite의 結晶이 成長하여 Pseudo-Boehmite와 共存하고 있다. 反應溫度 25°C, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비 10에서는 Pseudo-Boehmite와 Bayerite만이 共存하고 있음을 알 수 있다. 以上과 같이 反應溫度가 낮으면 Bayerite와 Pseudo-Boehmite가 生成되고 高溫이 될수록 D 또는 KD가 生成되기 쉽다는

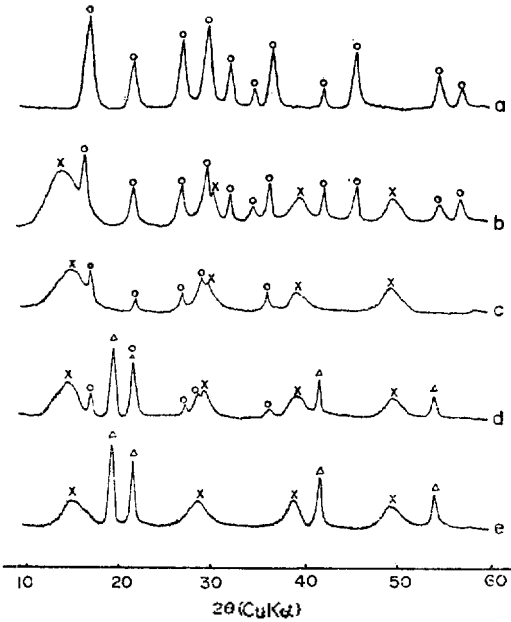


Fig. 8. X-ray powder diffractons of synthetic samples
 a: Reaction temp. = 80°C, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=10$, $\text{KAl}(\text{OH})_4=0.6$ mole/l
 b: Reaction temp. = 80°C, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=5$, $\text{KAl}(\text{OH})_4=0.6$ mole/l
 c: Reaction temp. = 80°C, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=3$, $\text{KAl}(\text{OH})_4=1.0$ mole/l
 d: Reaction temp. = 40°C, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=6$, $\text{KAl}(\text{OH})_4=0.6$ mole/l
 e: Reaction temp. = 25°C, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=10$, $\text{KAl}(\text{OH})_4=0.6$ mole/l
 ○: $\text{KAlCO}_3(\text{OH})_2$, ×: Pseudo boehmite, △: Bayerite.

것을 알 수 있다. 그러나, 反應溫度가 높아도 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 작으면 D 또는 KD와 함께 Pseudo-Boehmite가 生成된다는 것을 알 수 있다. Ginsberg¹⁰ 등은 수산화나트륨 용액에 알루미늄을 溶解할 때 Gibbsite를 平衡固相으로 하는 것과 Boehmite를 平衡固相으로 하는 溶解度曲線이 存在하며 Gibbsite로부터 Boehmite로의 轉移는 約 70°C라고 報告하고 있다. 또 佐藤 등⁹에 의하면 황산알루미늄과 알칼리反約에 의한 알루미늄나질의 生成時 pH=8~10에서는 Pseudo-Boehmite가 生成하기 쉽고 生成溫度가 높을 수록 또 황산알루미늄 수용액의 溫度가 클 수록 Pseudo-Boehmite의 生成量이 많다고 報告하고 있다. 本實驗에서도 高溫 또는 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 클 경우에

는 X-線分析結果 Pseudo-Boehmite의 沈澱이 얻어짐을 알 수 있다. 또 D 및 KD가 生成하는 條件下에 있는 알루미늄산칼리용액에 鹽酸을 滴下해 生成하는 沈澱物을 X-線分析한 結果 모두 Pseudo-Boehmite로 固定되었다. 低溫 또는 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 物比가 작은 알루미늄산알칼리용액에 鹽酸을 滴下하여 얻어진 沈澱物이 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 인 것을 考慮하면, 高溫 또는 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 物比가 큰 알루미늄산알칼리용액에서는 알루미늄산이온은 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 보다는 $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$ 로 存在한다고 생각하는 것이 妥當하다고 推定된다. 즉 D 및 KD가 生成되기 위해서는 알루미늄산알칼리용액중의 알루미늄산이 $\text{AlO}(\text{OH})$ (Boehmite)를 平衡固相으로 하는 상태로 存在해야 된다고 생각된다.

Table 1. The Infrared absorption spectra of synthetic dawsonite.

Wave number (cm ⁻¹)	Strength	Assignment
3280	Strong	OH stretching
1550	strong	CO ₃ stretching ν_3
1390	Strong	
1090	Medium	CO ₃ stretching ν_1
960	Strong	OH bending
858	Weak	CO ₃ bending ν_2
848	Medium	
727	Weak	CO ₃ bending ν_4
690	Medium	Al-O stretching

Table 2. The Infrared absorption spectra of synthetic $\text{KAlCO}_3(\text{OH})_2$.

Wave number (cm ⁻¹)	Strength	Assignment
3440	Strong	OH stretching
1540	Strong	CO ₃ stretching ν_3
1400	Strong	
1100	Medium	CO ₃ stretching ν_1
990	Strong	OH bending
866	Medium	CO ₃ bending ν_2
845	Weak	
760	Weak	CO ₃ bending ν_4
745	Weak	
670	Medium	Al-O stretching

3.5. 合成物의 赤外線吸收스펙트럼. 高純度の D 및 KD의 赤外線吸收스펙트럼의 測定結果를 Table 1과 Table 2 및 Fig. 9에 나타냈다. 各吸收帶의 歸屬은 알루미늄나水和物¹², 炭酸鹽¹³⁻¹⁶ 및 粘土鑛物¹⁷⁻¹⁹의 스펙트럼을 참고하였다. Fig. 9에서, D와 KD의 吸收帶는 거의 같은 스펙트럼을 나타내고 있다. Bayerite, Gibbsite, Boehmite에서의 OH伸縮振動의 吸收는 數個로 分離되어 나타나나, Diaspore에서는 吸收帶가 1個라고 報告¹²되고 있다. D 및 KD의 OH伸縮, 變角振動에 대한 吸收는 어느 것도 sharp한 한個의 吸收帶로 나타나 있어 D 및 KD의 結晶中의 OH group은 전부 同價라고 생각된다. Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 CO₃ group의 3個의 산소원자가 等價이던, 그 ν_1 振動은 赤外線스펙트럼에 나타나지 않는다. D 및 KD 結晶中의 CO₃ group은 그 ν_1 振動이 나타나 있는 것으로부터, NaHCO_3 및 KHCO_3 에서와 같이 3개의 산소원자는 等價가 아니다. D라 KD의 CO₃ group에 對應하는 吸收帶는 NaHCO_3 라 KHCO_3 에서의 HCO_3^- 의 스펙트럼에 類似하다. 이들 結果와 合成條件들로 보아 本實驗에서 合成한 生成物의 示性式을 D는 $\text{NaAlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$, KD는 $\text{KAlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 로 나타내는 것이 妥當하다고 생각된다.

3.6. 合成物의 電子顯微鏡觀察 및 氣孔率. D 및 KD의 電子顯微鏡觀察結果를 Figs. 10, 11에 나타냈다. D 및 KD (150 mesh 以下의 粉末)의 氣孔率은 各各 91.6%, 90.8%이었다. 以上과 같이 D는 纖維狀 KD는 針狀多孔質結晶으로 되어있다는 것을 알 수 있다.

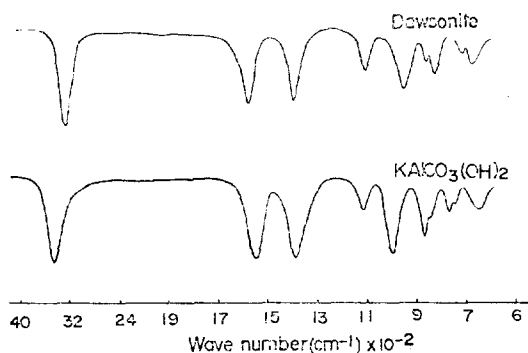


Fig. 9. IR-spectra of synthetic samples.



0.5μ (x30000)

Fig. 10. Electron micrograph of synthetic Dawsonite.



1μ (x15000)

Fig. 11. Electron micrograph of synthetic $KAICO_3(OH)_2$.

4. 結 論

以上の 結果를 要約하면 다음과 같다.

(1) D 및 KD의 生成條件은 反應溫度가 높을 수록 (80~90°C), 알루미늄 산알칼리 용액중의 Na_2O/Al_2O_3 및 K_2O/Al_2O_3 의 物比가 클수록 ($Na_2O/Al_2O_3=6\sim 8$, $K_2O/Al_2O_3=8\sim 10$), 高純度의 合成物을 얻을 수 있다. 즉, 알루미늄 산알칼리 용액중에 平衡固相으로 Boehmite와 HCO_3^- 가 存在하기 쉬운 條件을 形成해 주어야 한다.

(2) D의 示性式은 $NaAlO(OH)HCO_3$, KD의 示性式은 $KAlO(OH)HCO_3$ 로 나타내는 것이 타당하다고 생각된다.

(3) 電子顯微鏡觀察結果, D는 纖維狀結晶, KD는 針狀結晶으로 된 多孔質結晶이라는 것을 알았다.

引用 文 獻

1. J. W. Smith and C. Milton, *Econ. Geol.*, **61**, 1029 (1966).
2. F. C. Loughnan and R. Goldbery, *Amer. Mineral.*, **57**, 1437 (1972).
3. N. P. Tomilov and A. S. Berger, *Zh. Neorg. Khim.*, **14**, 674 (1969).
4. N. P. Tomilov, A. S. Berger and I. A. Vorsina,

- Zap. Vses. Mineral. Obshchest.*, **100**, 297 (1971).
5. Kh. Shvartsman and N. S. Volkova, *Zh. Prikl. Khim.*, **35**, 906 (1962).
6. 北川二郎, "알루미늄工業", P. 60, 試文堂新光社, 東京, 日本, 1963.
7. 舟木好右衛門, 清水義勝, *電氣化學*, **28**, 302 (1960).
8. ASTM Card No. 19-1175.
9. ASTM Card No. 21-979.
10. H. Ginsberg and M. Köster, *Z. Anorg. Allg. Chemie.*, **271**, 41 (1951).
11. 佐藤太一, 日化第28春季年會講演豫稿集 II, P. 1048, 1973.
12. L. D. Frederickson, *Anal. Chem.*, **26**, 1883 (1954).
13. H. H. Adler and P. F. Kerr, *Amer. Mineral.*, **48**, 124 (1963).
14. F. A. Miller and C. H. Wilkinr, *Anal. Chem.*, **24**, 1253 (1952).
15. K. Nakamoto, M. Margoshes and R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6480 (1955).
16. A. J. Frueh and L. P. Golightly, *Can. Mineral.*, **9**, 51 (1967).
17. 生沼郁, 兒玉秀臣, *粘土科學*, **3**, 35 (1963).
18. 林久人, 生沼郁, *粘土科學*, **6**, 29 (1967).
19. 加藤忠藏, *窯業協會誌*, **70**, 124 (1962).