

# Synthesis of Imogolite: A Tubular Aluminium Silicate Polymer

Farmer, V. C., Fraser, A. R., Tait, J. M.

Journal of Chemical Society, Chemical Communications 1977, 462-463 (1977)

## 青字の部分は私の解説です

イモゴライトは水和アルミニウムケイ酸塩であり、高分解能電子顕微鏡下では外径約 2.2 nm で長さが数マイクロメートルのチューブ状であることが確認できる。それは、1962 年に日本の火山灰や軽石由来の土の成分として発見された。その後、比較的若い (800-30000 年) 火山性堆積物中に広く分布することが見いだされた。それはまた、固結岩由来の土の微量成分としても生成することがあることも報告されている。

電子線回折パターン、化学組成および、構造中にモノケイ酸イオンが含まれるという知見に基づいて、チューブの壁はギブサイト ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) の単位層からなり、モノケイ酸がチューブ内壁のヒドロキシ基を置換して結合している、という構造モデルが提案されている。このモデルに従えば、組成式は  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$  となる。この組成式の原子の並びは、チューブの外側から内側に向かったの原子の並びと対応している。

自然界におけるイモゴライトの生成様式は、イモゴライトは溶液からの沈殿によって生成することを示唆しており、このことから、イモゴライト合成は、ギブサイトの生成条件に類似の条件で行うことができる可能性がある。よく分散したイモゴライトチューブが、ヒドロキシアルミニウム-ケイ酸複合体を数日間加熱することによって生成した。イモゴライトは、pH が 5.0-3.1 である範囲の Si/Al 比の溶液から生成したが、pH が 4.5 以下で、ペーサイト ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) の生成を抑制するように、イモゴライトの理想組成よりもわずかに多い Si を仕込んだ溶液の場合に、生成速度が最も早く完全に反応した。典型的な合成法は次のとおりである。1.4  $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$  の単量体  $\text{SiO}_2$  (モノケイ酸  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  のこと) と 2.4  $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$  の  $\text{AlCl}_3$  を含む混合溶液を NaOH を用いて pH 5 に調節し、その後、溶液 1  $\text{cm}^3$  あたり 1  $\mu\text{mol}$  の HCl と 2  $\mu\text{mol}$  の酢酸を添加し、液温を沸点近くに保つ。イモゴライトは 1 日後には透明な溶液中に生成することが認められ、生成量は 5 日で最大になる。イモゴライトの生成は、生成物の赤外スペクトル、繊維状の形態、電子線回折パターンによって確かめることができるが、いずれの方法も、この方法での生成物の構造は天然物と比較するとわずかに乱れていることを示した。肉眼的には、イモゴライトの生成は、溶液をアルカリ性にして遠心分離したときのゲル体積が 10 倍以上に増加することから確認できる。そのゲルは約 0.1% のイモゴライトを含み、おそらくはイモゴライトチューブのゆるいネットワークで構成されていると考えられる。

この研究の過程で、イモゴライトの生成には不適な条件下でも、ヒドロキシアルミニウムイオンがモノケイ酸と反応し、pH 5 以下でも安定なゾルを生成することが見いだされた。このゾル中に生成している成分は、その散漫な電子線回折パターンと赤外スペクトルから、構造的にはイモゴライトに類似していると考えられた。この種の、低規則構造の化合物は土や天然水中でのアルミニウムやケイ素の移動において重要な役割を果たしていると考えられる。

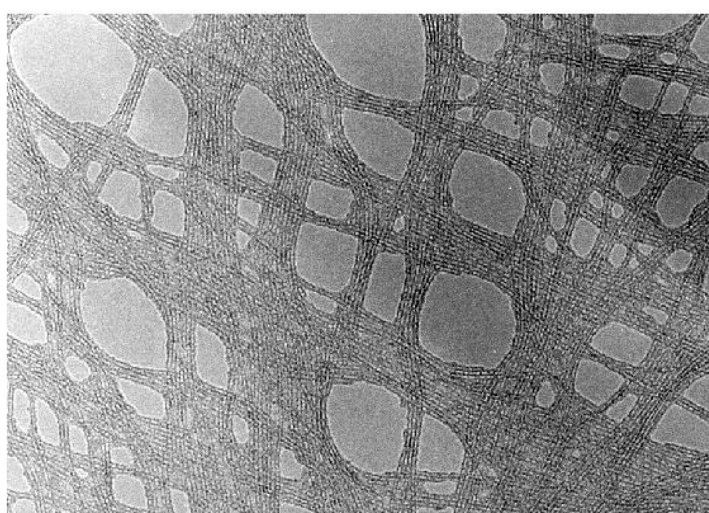
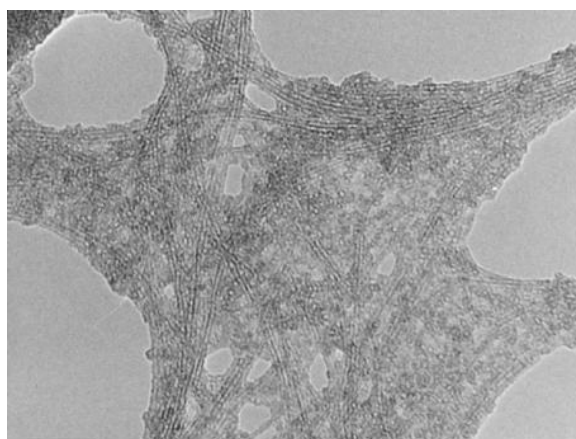
## 【解説】

この論文は、私にとっては非常に思い出深い論文です。この論文が発表されたころ、私もイモゴライトの合成の研究を行っておりました。私も Farmer さんと目の付け所は同じで、イモゴライトは溶液から直接生成すると考えておりました。カギを握るのはアルミニウムですが、アルミニウムイオンにアルカリを加えるとき、OH/Al モル比が 2.5 以下では水酸化物沈殿を生ずることなく、多核水酸化物イオンとして溶存することも知っておりました。ということで、私も Farmer さんと同じような溶液を作成しておりました。違いは、Farmer さんたちが加熱したのに対し、私はひたすら室温で反応させました。その当時、私はほぼ自由に電子顕微鏡を使うことができたので、ときどき反応液を一滴サンプリングし、電子顕微鏡で生成物を観察しておりました。イモゴライトはフォトジェニックなので、1本でもできていれば確認できると思ったからです。

加熱しなかったのには理由があります。それは、イモゴライトの骨格はギブサイトの単位層からできていますが、ギブサイトは1気圧の下では90℃以上では不安定なのです。しかも、天然には（熱水性のカオリン鉱物やスメクタイトはいくらでもありますが）熱水性のイモゴライトは発見されていませんでした。それで、イモゴライトは水の沸点近い温度では不安定で生成しないと思いこんだというわけです。思い込みはつくづく恐いと思います。いまから思えば、室温から沸点近い温度まで、全部やってみればよかったのですが、なんであのように室温にこだわったのか訳がわかりません。

この論文は、出版される前の原稿を、Farmer さんがイモゴライトの発見者である吉永先生に送ってきており、私もそれを見せてもらいました。吉永先生も、そのころ合成の研究をやっていたようで、先を越されたことに落胆して、「もう追試する気もせん」とおっしゃっていました。しかし、私の落胆は、吉永先生の比ではなかったと思います。すでに手元に、加熱しさえすればイモゴライトが生成する溶液があったのですから。

私はさっそく追試しました。この追試は、Farmer さんのレシピのとおりではなく、塩化アルミニウムとモノケイ酸の混合液をOH/Al比が2.5になるように水酸化ナトリウムで中和した溶液です。その結果、得られたのが下の写真の左のようなものです。



確かにイモゴライトの繊維が生成していますが、繊維と繊維の間に、粒状の物質もたくさんできていました。よく見ると中空球状のアロフェンに似ているように見えます。

一方、Farmer さんたちのレシピに従ったときに生成したものの電子顕微鏡写真が上の写真の右のもの

です。粒状の物質はほとんどなく、イモゴライトの繊維だけがきれいにできています。この違いは、混合溶液に水酸化ナトリウムを添加して pH を 5 としたのち、塩酸と酢酸を添加するかどうかによります。水酸化ナトリウム水溶液を滴下すると、液滴が落下した瞬間には、その周囲がかなり強いアルカリ性になると考えられます。このとき溶液中のアルミニウムイオンが、 $Al(OH)_3$  の状態にまで加水分解されてしまうと考えられるのです。アルカリ添加後に酸を加えて再酸性化すると、このような中和過剰によって生成したものが溶解してしまうと考えられます。

今日でも、Farmer さんたちの方法で合成したイモゴライトの純度が一番高いです。

■この合成に用いるモノケイ酸は、オルトケイ酸ナトリウムの 2 mmol/L 水溶液を水素型陽イオン交換樹脂に通すことによって作成することができます。または、所定量のテトラエトキシシラン ( $Si(OC_2H_5)_4$ ) を少量のエタノールに溶解したのち激しく攪拌しながら蒸留水に滴下し、加水分解させることによって調製することができます。この場合も Si 濃度は 2 mmol/L 以下にしておく必要があります。

■また、混合溶液を中和するための水酸化ナトリウムは 0.1 mol/L 程度の濃度とし、滴下はごくゆっくりとする必要があります。滴下中に溶液が白濁（ごくうっすらとでも）した場合には、加熱してももはやイモゴライトはほとんど生成しません。

■論文の本文にも書かれていますが、合成したイモゴライトは天然のものとは若干異なります。まず、チューブの外径がやや大きく、電子線回折パターンが天然のものと比較するとやや乱れています。この乱れというのが具体的にどういうものであるのかは、まだ正確にわかっていないようです。