

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE  
(Journal of the Korean Chemical Society)  
Vol. 13, Number 2, 1969  
Printed in Republic of Korea

## 膠質土酸, Alkali 處理에 의한 Dawsonite 의 合成에 관한 研究

漢陽大學校 文理科大學 化學科

權 相 旭

(1969. 3. 4 接受)

## Synthesis of Dawsonite (Basic Sodium Aluminum Carbonate) from Colloidal Earth (Allophane) by Treatment with Acid and Alkali.

by

Sang Wook Kwon

College of Art and Science, Hanyang University.

(Received march 4. 1969)

### ABSTRACT

Allophane was treated with 30% Hydrochloric acid at 18°C for two hours with stirring in order to obtain the insoluble form of  $\text{SiO}_2$  gel and to extract quantitatively both  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as and  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $\text{Fe} \text{ and } \text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  forms, respectively, at the same time.  $\text{SiO}_2$  gel was filtered and to the filtrate Ammonia was added to precipitate  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $[\text{Fe(OH)}_3]$  Contaminated]

The precipitate was separated by filtration and the filtrate was recovered as the form of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The precipitate was treated with 200g ( $\text{NaOH}$ )/l Concentration of  $\text{NaOH}$  a little excessively to the equivalent at 65~70°C. as  $\text{Fe(OH)}_3$  formed was insoluble, it was filtered off and to the filtrate Containing  $\text{NaAl(OH)}_4(\text{OH}_2)_2$  Carbon dioxide gas was bubbled at 50°C~90°C to Obtain the precipitate with excellent filterability and crystallinity.

The product was certified to be Dawsonite ( $\text{NaAl(OH)}_2\text{CO}_3$ ) by X-Ray diffraction analysis at below 40°C, when  $\text{CO}_2$  gas was bubbled into the relatively lower Concentration of  $\text{NaAl(OH)}_4(\text{OH}_2)_2$  solution, the precipitate of very fine particles was formed, which was hard to filter and with the Composition of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (Boehmite).

### 1. 序 論

종래 알루민酸나트륨에  $\text{CO}_2$  gas 를 吹込하여 Alumina 를 製造할 때에 生成한 沈澱을 아무리 洗滌하여도 除

하기 힘드는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  가 存在한다는 것이 認定되어 왔다. 이것은 Alumina gel 의 強力한 吸着力 때문에 吸着된 夾雜物로 看做되어 왔으나 著者는 이것의 本體가  $\text{NaAl(OH)}_2\text{CO}_3$  입을 究明하고<sup>(1)</sup> 膠質土<sup>(2)(3)</sup> 를 出發物로 하여 高純度의  $\text{NaAl(OH)}_2\text{CO}_3$  를 合成하는

에 성공하여 이의 property에 관하여 X-線回折, 示差熱天秤分析, 赤外線스펙트럼, 電子顯微鏡등에 의한 研究를 行함과 동시에 이의 工業的 利用에 관하여도 實驗을 行하였으나 이에 關하여는 別途로 特性에 關한 研究에서 著述하고 本報는 그 一報로써 Allophane을 starting material로 한 Dawsonite<sup>(4~7)</sup>의 合成에 關한 것이다.

## 2. 實 驗

### 2-1 試料 및 試藥

試料 Allophan은 日本栃木縣寺内產을 Novel式 水鍛裝置로 精製하여 100 mesh通過物을 110°C에서 3時間 건조한 것이다. 試藥은 HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, NaOH, CaCl<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> 등 모두 日本 Takahashi pure chemical Co.의 試藥一級品을 使用하였다. CO<sub>2</sub> gas는 日本高木岩酸製의 것을 使用하였다.

精製膠質土 (Novel式 水鍛精製 100 mesh通過物을 110°C 건조)를 30% 鹽酸으로 80°C에서 약 2시간攪拌處理하여 SiO<sub>2</sub>를 不溶性으로 만들기 위하여 약 10분간 漬液한 후 漬過한다. 沈澱은 잘 洗滌하여 洗液을 漬液과 합친다. 漬液에 암모니아를 通하면 pH 3附近에서 完全히 沈澱한다. 이때의 沈澱은 Fe(OH)<sub>3</sub>를 含有하기 때문에 黃褐色을 띤다. 이것을 漬過하여 漬液을 NH<sub>4</sub>Cl로 써 回收하고 沈澱은 NaOH溶液을 加하여 65°C~70°C에서攪拌處理하면 Al(OH)<sub>3</sub>는 쉽게 溶解이를 漬過分離하여 NaAl(OH)<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>溶液을 얻고 여기에 여러 가지 條件으로 CO<sub>2</sub> gas를 吹込하여 Dawsonite의 生成條件를 찾아낸다.

## 3. 結果 및 考察

### 3-1 allophan의 酸, alkali에 대한 溶液度

Allophan으로 부터 Alumina를 溶出시키는 最高條

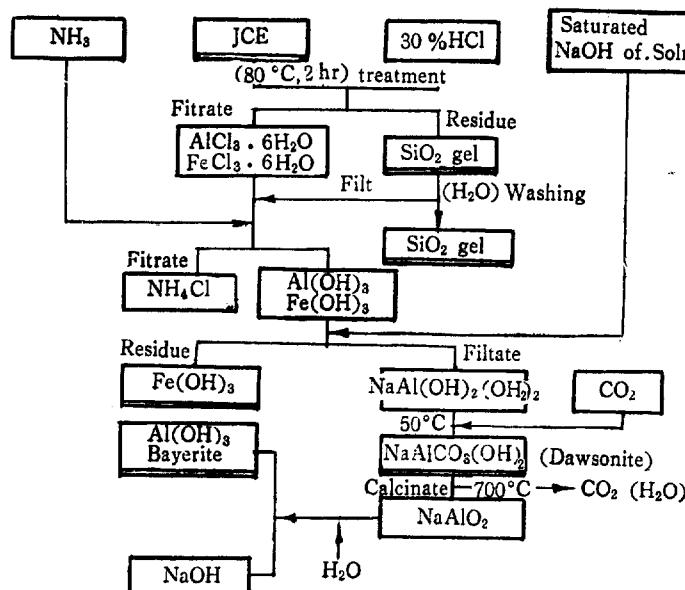


Fig. 1. Overall Synthetic process of Dawsonite.

### 2-2 장 치

Novel式 水鍛裝置

眞空濾過裝置

恒溫加熱裝置

X-ray Diffracto Meter "D-3F" (日本理學電機株式會社製)

### 2-3 實驗方法

件를 찾기 위하여 實驗을 하였다. 試料 100g을 각 渦度의 鹽酸으로 80°C에서 2時間동안 處理한 후 漬過洗滌하여 漬液 및 洗液을 分析하여 Table 1의 結果를 얻었다. Table 1에서 보면 處理 鹽酸의 浓度가 높을 수록 SiO<sub>2</sub> gel의 溶解度는 작게되고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 溶解度는 커짐을 알 수 있다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>處理의 경우에도 浓度가 높아질수록 SiO<sub>2</sub> gel의 溶解度는 작아지며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 溶解度는 增大한다.

Fig. 2는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 각 浓度에 대한 Allophan의 각 成

TABLE 1

Concentration of HCl (N)	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8	1.0	1.4	2.0	3.0	4.0	5.0	7.0	10.0
SiO <sub>2</sub> (%)	11.4	29.1	28.9	23.9	19.4	17.0	12.0	8.1	4.3	2.2	0.8	0.5	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	16.8	23.2	30.4	32.1	32.8	32.8	33.8	34.8	34.9	35.6	36.0	37.1	37.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.7	0.8	0.9	1.3	1.9	1.9	2.2	2.4	2.6	2.7	2.8	2.8	2.8

TABLE 2

NaOH (N)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	19.6	23.6	37.6	39.3	39.8	39.9	40.0	40.2
SiO <sub>2</sub> (%)		1.8	19.2	23.0	25.2	26.8	26.9	26.3
全 溶 液	19.6	25.4	56.8	62.3	65.0	66.7	66.9	66.5

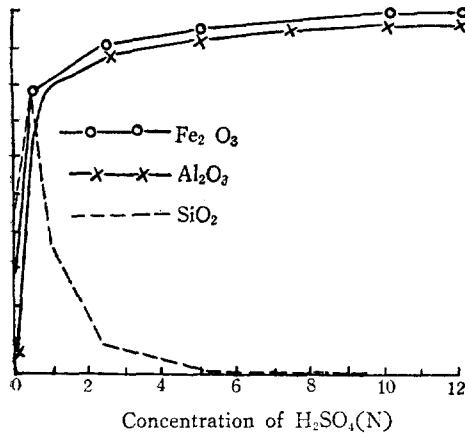


Fig. 2. Extraction rates of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> from Japanese Colloidal earth at various concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> when treated for 2 hrs at 80°C

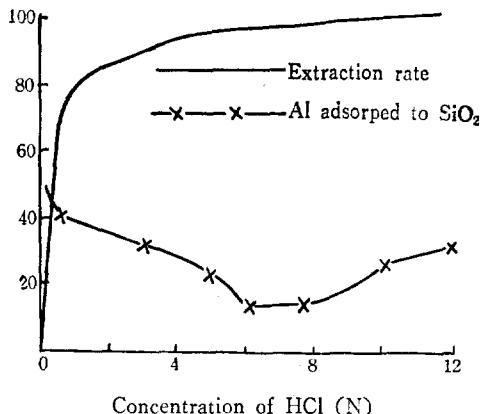


Fig. 3. Extraction rates of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from J.C.E. at various Concentration of HCl and Al<sup>+++</sup>% adsorbed to SiO<sub>2</sub> at the initial step of the filtration

분의 溶解率을 나타낸 것이다.

또 精製 Allophan 100g 을 NaOH 각 濃度로써 80°C 2時間 處理하여 稀釋 후 滤過分離하여 滤液 및 洗液을 分析하여 Table 2에 나타냈다.

### 3-2 鹽酸濃度와 SiO<sub>2</sub>의 吸着力과의 관계

鹽酸處理 후 滤過時 多量의 Al<sup>+++</sup> 가 SiO<sub>2</sub> gel에 附着되기 때문에 洗滌할 때에 注意하지 않으면 Al<sup>+++</sup>의 損失이 크며 또 洗液을 합친 滤液 전체의 濃度가 낮아진다. 따라서 Allophan의 酸處理에 의한 Alumina 抽出의 경우 處理하는 酸의 濃度에 따른 SiO<sub>2</sub> gel의 Al<sup>+++</sup>에 대한 吸着力을 考慮에 넣지 않으면 안된다. Fig 3는 鹽酸處理에 의하여 Allophan으로부터 抽出되는 alumina의 抽出率과 SiO<sub>2</sub> gel에 吸着되는 Al<sup>+++</sup>의 率

을 나타낸 것이다. 이 結果로 보면 Alumina 抽出을 위한 Allophan의 鹽酸處理는 6N~7N HCl이 適當하다고 하겠다.

### 3-3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 溶解度와 pH의 관계

膠質土에 含有되어 있는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 抽出 分離된 이후에도 pH의 변화에 대하여 敏感하게 溶解되고 또 沈澱된다. Fig. 4는 HCl, NH<sub>4</sub>OH, NaOH 등에 의한 pH의 변화와 Al(OH)<sub>3</sub> 및 Fe(OH)<sub>3</sub>의 溶解度와의 關係를 나타낸 것이다.

이에 의하면 Al(OH)<sub>3</sub>는 pH 13 부근에서 완전히 溶解하고 Fe(OH)<sub>3</sub>는 pH 28에서 완전히 沈澱한다. 따라서 Fe(OH)<sub>3</sub>의 除去는 pH 13에서 行함이 적당하다 하겠다.

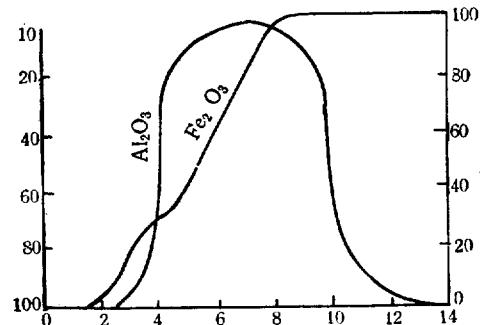


Fig. 4. The relation between pH and Solubility of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### 3-4 알루민酸나트륨의 調製

Allophan의 酸, 알칼리에 대한 溶解度 및 含有成分으로 보아 Bayer process<sup>(8)</sup>로는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 抽出精製하기는 困難함을 알 수 있다. Allophan으로 부터 純粹한 Alumina를 精製하려면 먼저 酸處理로  $\text{SiO}_2$ 를 除去하고 다음에 alkali處理로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 除去하는 酸, alkali處理를 共用함이 좋다고 생각된다.  $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$ 溶液을 酸으로 滴定하면서 그 pH의 변화를 測定하면 pH 11附近에서 曲線은 變曲點을 나타낸다. 이 點은  $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$ 를 形成하는 데 所要되는 이외의 NaOH 즉 溶液중에 存在하는 遊離 NaOH가 中和되는 終點이라고 生覺된다. 이 點에서  $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$ 를 形成하는  $\text{Al} : \text{Na} = 1 : 1$ 이라고 볼 수 있으며 따라서  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 에서  $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$ 를 調製할 때는  $\text{Al} : \text{Na} = 1 : 1$ 보다 약간 多量의 NaOH를 加하는 것이 結果가 좋았다.

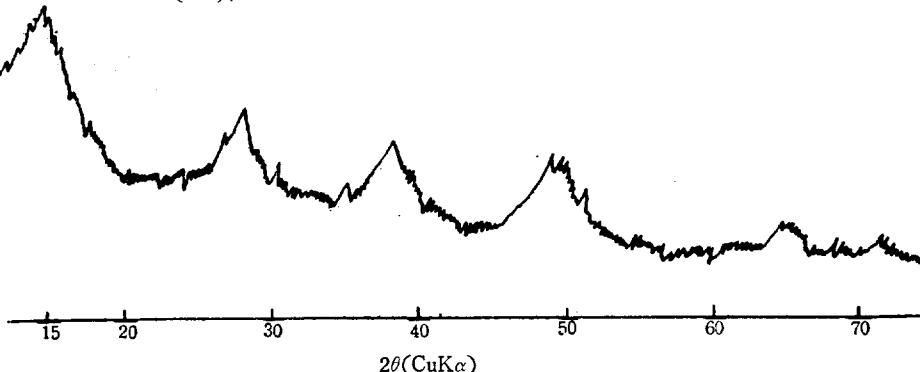


Fig. 5. The X-Ray powder diffraction pattern of the product obtained from the reaction of  $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$  and  $\text{CO}_2$  at  $30^\circ\text{C}$

#### 3-5 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Boehmite) 및 Dawsonite의 生成

從來  $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$  solution에 seed 첨가 또는  $\text{CO}_2$  gas를 吹込하여 Alumina를沈澱시키는 方法이 施行되어 왔으나  $\text{CO}_2$  gas吹込法은 生成하는 Alumina의 粒子가 微細하여 濾過が 힘들며 製品의 粒子도 粗어지는 缺點이 있어 거의 seed 첨가법만이 適用되고 있다.<sup>(10)</sup> 本實驗은 Allophan으로부터 調製한  $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$ 에  $\text{CO}_2$  gas를 吹込하여沈澱을 일었다.  $\text{CO}_2$ 吹込時의 溫度,  $\text{CO}_2$  gas吹込速度,  $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$ 의 濃度等 條件의 着異로 生成物도 달라진다.  $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$ 의 濃度가 100g/l以下일 때  $30^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CO}_2$  gas를 吹込하여 pH를 強制的으로 8.5까지 이르게 하여 生成한沈澱을 濾過水洗後  $110^\circ\text{C}$  전조하여 X-線回折의 結果 Fig. 5 및 Table 3에 나타낸 것처럼 Table 4의 Boehmite의 X-線回折 data와 一致함을 알 수 있다.

이沈澱을 擬 Boehmite<sup>(11)</sup>로써 微細하여 表面活性이 強하여 濾過가 困難하다.

TABLE 3

(d and I/I <sub>1</sub> of Fig. 5)	
Data from the X-Ray pattern of Fig. 5	
dÅ	I/I <sub>1</sub>
6.1	100
3.16	65
2.34	59
1.86	44
1.85	39
1.45	17
1.31	14

TABLE 4

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Boehmite) Index to the power  
Diffraction File (1964) Sample from the Aluminium  
Company of America

dÅ	I/I <sub>1</sub>
6. 11	100
3. 164	65
2. 346	53
1. 86	32
1. 85	27
1. 453	16
1. 312	15

$\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$  에  $40^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CO}_2$  gas 를 吹込하여  $\text{pH } 12$ 에서  $\text{CO}_2$  gas 吹込을 中止하고 이때까지沈澱한 것은 澤過洗滌하여  $110^\circ\text{C}$ , 3時間 건조한 후 X-線回折을 行한 結果도 Fig. 5 와 같은 結果를 나타낸다.

다음 澤液에 다시  $\text{CO}_2$  gas 를 吹込하면 다시沈澱이生成하며  $\text{pH } 8.5$  까지  $\text{CO}_2$  gas 를 繼續吹込하여沈澱을澤過洗滌한다. 이때의沈澱은 大端히 容易하게 泽過된다. 이것을  $110^\circ\text{C}$ , 3時間 건조하여 X-線回折을行한 結果 Fig. 5의 結果를 얻었다. Fig. 6 은 Dawsonite의 peak에 近似하다. 또工程途中  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에서  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를沈澱시킬 때  $\text{NH}_3 \cdot (\text{NH}_4\text{OH})$ 를 使用하였을 때는 조작上 便利한 點도 있고 泽過의 한段階를省略하는 利點도 있으나 이때의 最終生成物은 X-線回折 結果 Fig. 7 ( $30^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CO}_2$  gas吹込) Fig. 8, ( $60^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CO}_2$  gas吹込)이 나타내는 것처럼 모두 Boehmite에類似한 X-線回折 結果를 얻었다.

### 3-6 Dawsonite의 生成條件

$\text{pH } 12$  以上에서 生成된沈澱은 游度에 關係없이 擬Boehmite이다. Dawsonite는 반드시  $\text{pH } 12$  以下에서 生成된다.

$\text{pH } 12$ 는 알카리性側에서  $\text{HCO}_3^-$ 의 生成이 始作하

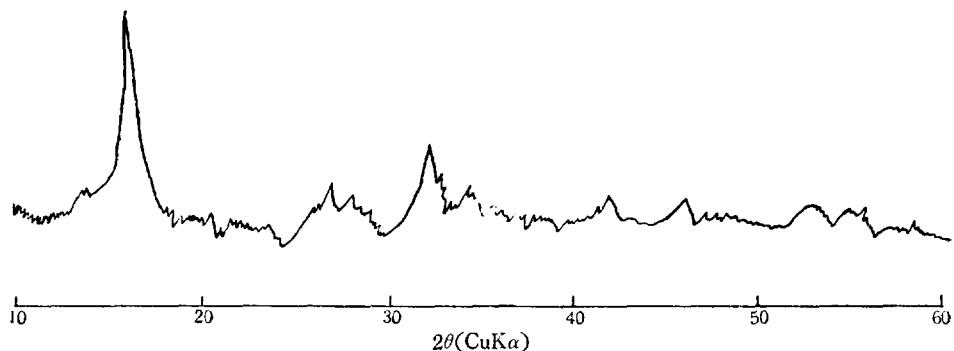


Fig. 6. The X-Ray powder diffraction pattern of sample which was obtained from the reaction of  $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$  and  $\text{CO}_2$  at  $40^\circ\text{C}$ , Under  $\text{pH } 12$

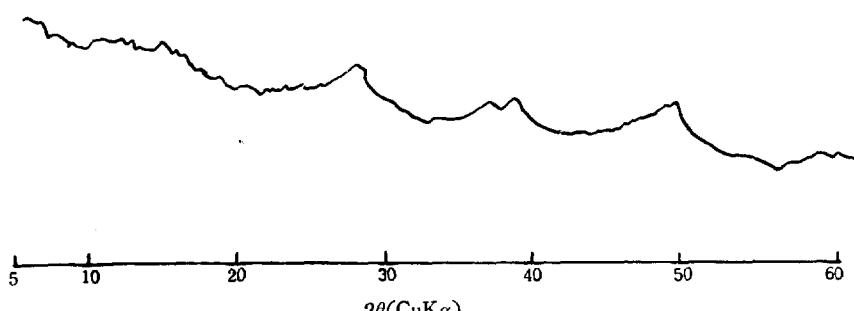


Fig. 7. The X-Ray powder diffraction pattern of the product when  $\text{NaOH}$  was used instead of  $\text{NH}_4\text{OH}$  during Synthetic process (ppt at  $30^\circ\text{C}$ )

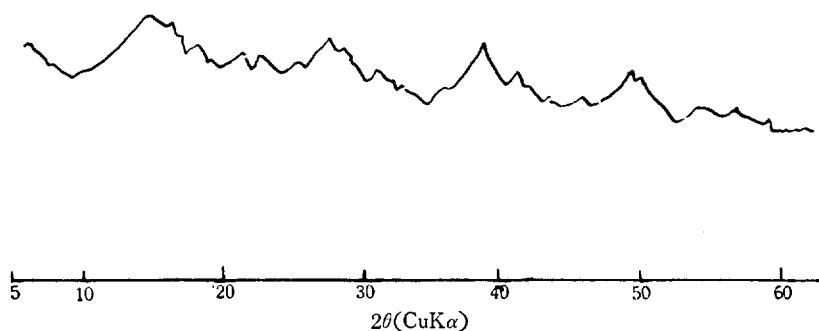


Fig. 8. The X-ray powder diffraction pattern of the product when NaOH was used instead of  $\text{NH}_4\text{OH}$  during Synthetic process. (ppt at  $60^\circ\text{C}$ )

는 點이기 때문에 Dawsonite의 生成은  $\text{HCO}_3^-$ 의 경향을 받는 것으로 推定된다. pH 12 以下라도  $\text{CO}_2$  gas 吹

込時の 溫度가  $40^\circ\text{C}$  以下일 때는 亦是 摭 Boehmite 가 生成된다. (Fig. 5 를 參조) 工程上 다음과 같이 進行

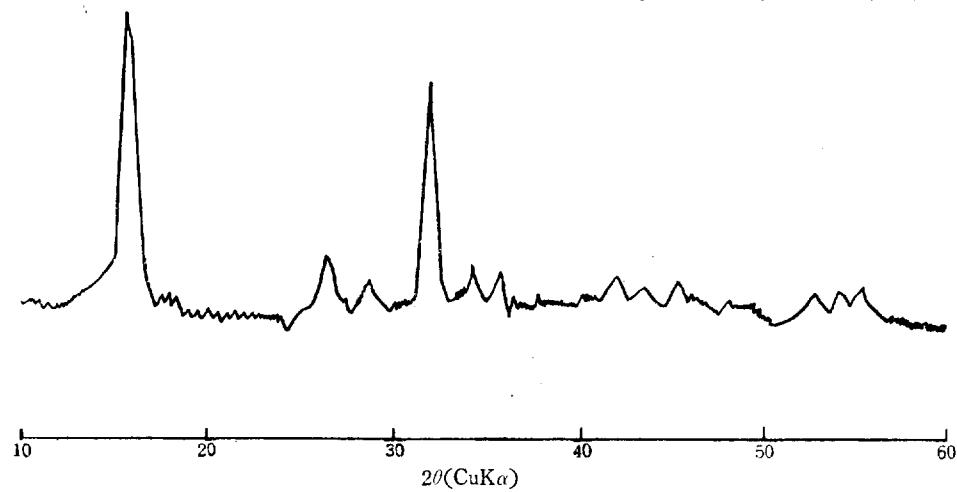


Fig. 9. The X-Ray powder diffraction pattern of the product obtained from the reaction of  $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$  and  $\text{CO}_2$  at  $85^\circ\text{C}$

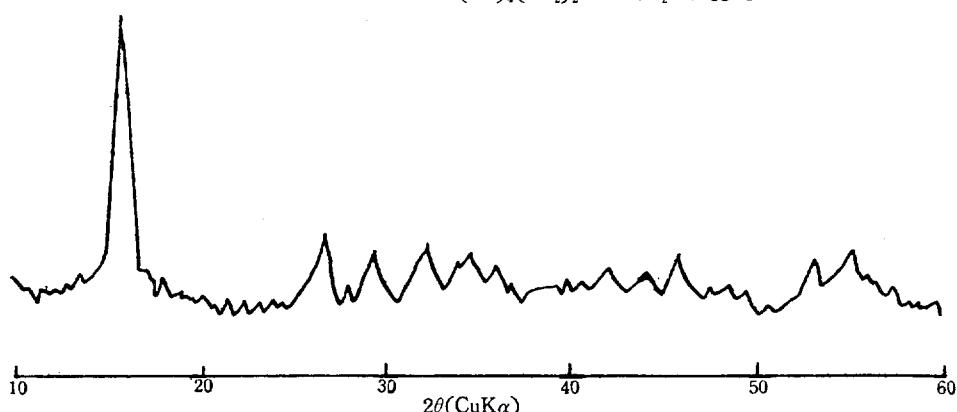


Fig. 10. The X-ray powder diffraction pattern of the product Obtained from the reaction of  $\text{NaAl}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$  and  $\text{CO}_2$  at  $60^\circ\text{C}$ ,

한結果 生成物은 Fig. 9 및 Fig. 10 과 같은 X-線回折結果를 얻었다. Fig. 9는 Table 6<sup>(12)</sup>, Fig. 10은 Table 7<sup>(13)</sup>과一致함을 알 수 있다.

Table 5와 Table 8은 本實驗 data이고 Table 5와 Table 7은 文獻引用이다.

#### Allophan

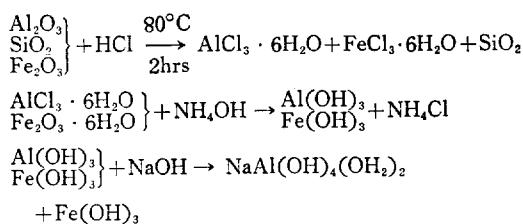


TABLE 7

d obs	I obs	hkl
10	5.7	110
7	3.38	130
4	3.000	200
9	2.79	002
7	2.61	040
5	2.50	112
4	2.23	141
6	2.15	202
8	1.989	150
7	1.732	060

TABLE 5

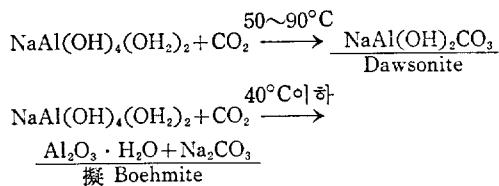
Data from the Fig. 10, which obtained from the reaction of NaAl(OH) <sub>4</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> and CO <sub>2</sub> at 60°C	
d Å	I/I <sub>1</sub>
5.7	100
3.38	19
3.02	14
2.78	16
2.61	14
2.5	8
2.15	7
1.99	13
1.73	9
1.69	13

TABLE 6

NaAlCO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> Dawsonite		
Data from Index to the powder Diffraction File (12~449) 1964.		
Sample from Montreal Canada		
d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
5.7	100	110
3.385	16	200
3.026	12	Ni <sup>x</sup>
2.787	8	211
2.607	8	040
2.504	2	112
2.150	<1	202
1.993	10	150, 222
1.730	2	312, 060
1.690	14	400, 123 <sup>+</sup>

TABLE 8

d obs	I obs
10	5.7
5	3.38
4	3.02
9	2.78
5	2.61
5	2.50
3	2.23
4	2.15
4	1.98
4	1.732



#### 3-7 Dawsonite의 分析

NaAl(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 110°C에서 10時間 전조시킨 것을 20% HCl을注入하여 NaAl(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의分解에 의하여發生하는 CO<sub>2</sub> gas를 포화한 Ca(OH)<sub>2</sub>溶液에誘導하여生成하는 CaCO<sub>3</sub>를 전조秤量하여 Table 9의結果를 얻었다. 이結果로부터 本試料는高純度의 Dawsonite임을 나타낸다. 또 Dawsonite를 1100°C로연소시켜 CO<sub>2</sub> 및構造水를完全히放出시키고 NaAlO<sub>2</sub>로단든 다음 이것을水中에投入하여 NaAlO<sub>2</sub>를 Al(OH)<sub>3</sub>와 NaOH로分解시켜 1-N HCl로滴定하여完全히中和되는點까지의 HCl所要量을測定하여 Table 10의結果를 얻었다. Table 9와 Table 10의結果로부터 本試料는高純度의 Dawsonite로確認할수있다.

TABLE 9

NaAlO <sub>2</sub> (g)	1N-HCl (cc)	理論値(cc)
0.5	6.00	6.097
0.7	8.38	8.536
1.0	12.00	12.195
1.5	18.10	18.291
2.0	23.90	24.38

TABLE 10

Dawsonite(g)	ppt CaCO <sub>3</sub> (g)	理論値(g)
1	0.678	0.69444
2	1.371	1.3888
3	2.0	2.0833
5	3.451	3.4722

#### 4. 結 果

- Allophane 은 處理하여 調製한 NaAl(OH)<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>에 CO<sub>2</sub> gas 를 吹込하여 NaAl(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 를 合成하였다. 最適條件은 70°~90°C, 200g NaAlO<sub>2</sub>ll의 濃度以上이다.
- 40° 以下에서는 NaAl(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 는 生成하지 않으면  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O(Boehmite)가 生成된다.
- pH 12 以下에서 生成되며 HCO<sup>-</sup>, 경향을 받는다.
- 本實驗에서 合成된 Dawsonite 는 分析結果 高純度임이 確認되었다.
- 이의 결보기 特性으로 보아 工業的으로 有用한 材料가 될 것으로 推定된다.

#### 5. 附 記

Dawsonite 는 Algeria 및 Canada 等에서 天然의으로 產出되며 Montreal 의 J. W. Dawson에 의하여 發見되어 Dawsonite 로 命名된 鎌物이다. 人工的으로는 E.

Bader 等에 의하여 研究되어 加壓下에서 反應合成된 바도 있다. 또 金屬알루미늄粉末, 알루코라트, 重曹等을 反應시켜 合成한 例도 있으나 이는 非品質로써 X-線回折에서는 確認되지 못하였다.

本研究는 Allophane 의 研究로 한 CO<sub>2</sub> gas 吹込法에 의한 Alumina 的 製造過程에서 수반 생성하는 正體不明의 Na 鹽의 實體를 究明하기 위하였으나 結果의으로 高純度의 Dawsonite 를 合成할 수 있게 되었다.

그리고 本研究를 위하여 便宜를 提供하여 주신 일본早稻田大學 理工學研究所에 感謝를 드리며 親切히 指導하여 주신 同大學 化工研究室 主任教授 石川平七博士에게 謝意를 表합니다.

#### 參 考 文 獻

- S. W. Kwon & Ishikawa: *Bulletin of sci. Eng. Research Laboratory Waseda Univ.* Vol. 41. p. 55 (1968)
- 田中, 堀田, 早稻田應化誌 21, 58 (1952)
- Stevenson, J. S & Stevenson, L. S.: *The petrology of Dawsonite at the type locality.* Montreal. Canada Mineral. 8. 249-252 (1965)
- ASTM card 12-449
- Sang-Wook, Kwon 日本化學會講演 (1968)
- Sang-Wook, Kwon 日本粘土學會討論會講演要旨 (1967)
- 北川三郎: *Aluminium 工業* p. 42 (1963)
- ASTM card 5-0190
- W-Fulda und H. Ginsberg: *Tonerde und Aluminium.* Vol. I. p. 113 (1951)
- 舟木好右衛門, 清水: *電氣化學*(日本化學會) 28 p. 308 (1960)
- ASTM Card 12-449 (1964)
- A. J. Frueh, J. R. and J. P. Golighly: *canadian mineralogist* Vol. 5. p. 52 (1968)