多核アルミニウムイオンの硫酸塩の溶解度積

(昭和 44 年 5 月 9 日 受理)

岩瀬 政吉^{*1}・四ッ柳 隆夫・後藤 克己・永山 政一^{*2}

1 緒 言

アルミニウム塩の加水分解反応により生成した多核アルミニウムイオンは、硫酸イオンと反応して難溶性の白色沈殿を生成することが知られている。この沈殿の組成とか、その構造 (X 線回折)¹⁻⁴⁾ に関しては、多数の研究者による報告があるが、この沈殿の生成に関する平衡論的な取扱いはほとんどなされていない。この沈殿の溶解平衡は、水処理における凝集反応に対する硫酸イオンの影響を考える場合とか、水処理凝集剤や医薬品としての塩基性硫酸アルミニウムを製造⁵⁾ する場合の基礎的な知見として重要なものである。そこで著者らの開発したモノアルミニウムイオンの定量法⁶⁾ (8-キノリノール塩抽出法) を使用して、多核アルミニウムイオン硫酸塩の溶解度積を測定した。

2 実験方法

実験は次の方法で行なった。なお試薬はすべて特級品を使用した。

500 ml のビーカーに塩化アルミニウム溶液を各 $[Al]_T = 1.48 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 一定になるように、またこれに硫酸ナトリウム溶液を各 $[SO_4^{2-}]_T = 0.02, 0.05, 0.1 \text{ mol/l}$ になるように加えた。各溶液に、0.2 N NaOH を添加して pH を 4.6~5.2 の範囲に調節し、 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中でかきまぜながら熟成した。1 時間後に、試料溶液を採取し、pH とモノアルミニウムイオン濃度 ($[Al]_M$) とを測定した。pH の測定には東亜電波 HM-8 型 (精度 $\pm 0.01 \text{ pH}$) pH メーターを用いた。

モノアルミニウムイオンの定量は、8-キノリノール塩抽出法⁶⁾ によった。

3 実験結果

多核アルミニウムイオンと硫酸イオンとの沈殿平衡に要する時間を測定した結果、1 時間で pH および $[Al]_M$ はほぼ一定と

なり、その後一週間ほとんど変化が認められなかった。

実験条件および実験結果を図 1 に示す。図 1 において、 $[Al]_M$ (mol/l) と pH との関係 (曲線 1~3) は、 $[SO_4^{2-}]_T$ の大きなものほど大きな溶解度を持つことを示しており、一見、溶解度積の概念から予想される結果と逆である。これは溶液のイオン強度の差異によるものである。

各測定値についてイオン強度 (μ)=0 に補正した結果を曲線 4 に示す。

図 1 単核アルミニウム錯体溶存量と pH との関係
 $[Al]_T = 1.48 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$
 $[SO_4^{2-}]_T = \bullet: 0.1 \text{ mol/l}$, $\square: 0.05 \text{ mol/l}$, $\triangle: 0.02 \text{ mol/l}$, $\circ$: 各硫酸濃度において、 K_{SO} の値 (表 1) と (3) 式とから計算した値。

4 考 察

多核アルミニウムイオン $Al_n(OH)_m^{(3n-m)+}$ が硫酸イオンと反応して沈殿 $Al_n(OH)_m(SO_4)_{(3n-m)/2}$ を生ずるものとし、その溶解度積を K_{SO} とすれば

$$K_{SO} = k_{SO}^{1/n} = [Al^{3+}][OH^-]^{m/n} [SO_4^{2-}]^{\frac{3n-m}{2n}} \quad (1)$$

8-キノリノール塩抽出法により抽出定量される単核錯体濃度⁵⁾ は、

$$[Al]_M = [Al^{3+}] + [AlOH^{2+}] + [AlSO_4^+]$$

$$= [Al^{3+}] \{1 + K_1/[H^+] + K_{SO_4}[SO_4^{2-}]\} \quad (2)$$

$$\text{ただし、} \quad K_1 = [AlOH^{2+}][H^+]/[Al^{3+}]$$

$$K_{SO_4} = [AlSO_4^+]/[Al^{3+}][SO_4^{2-}]$$

したがって

$$K_{SO} = [Al]_M [OH^-]^{m/n} [SO_4^{2-}]^{\frac{3n-m}{2n}} \{1 + K_1/[H^+] + K_{SO_4}[SO_4^{2-}]\}^{-1} \quad (3)$$

各実験条件においては $[SO_4^{2-}]_{\text{Total}} \gg [Al]_{\text{Total}} (1.48 \times 10^{-3})$

*1 Masakichi IWASE 釧路工業高等専門学校 釧路市大楽毛。

*2 Takao YOTSUYANAGI, Katsumi GOTO, Masaichi NAGAYAMA 北海道大学工学部工業分析化学教室：札幌市北 12 条西 8 丁目。

- 1) G. Johanson, G. Lungen, L. G. Sillén, R. Söderquist, *Acta. Chem. Scand.*, 14, 769 (1960).
- 2) G. Johanson, *Acta. Chem. Scand.*, 16, 403 (1962).
- 3) 田部日出雄, 薬学誌, 77, 41 (1957).
- 4) G. Denk, L. Bauer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 267, 89 (1951).
- 5) 後藤克己, 四ッ柳隆夫, 日化, 89, 49 (1968).
- 6) R. K. Schofield, A. W. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 4445 (1945).
- 7) B. Behr, H. Wendt, *Z. Elektrochem.*, 66, 223 (1962).
- 8) J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1675 (1937).
- 9) A. Ringbom, "Complexation in Analytical Chemistry", John Wiley and Sons Inc., New York.

mol/l) であるから、各実験について $[\text{SO}_4^{2-}]$ は一定と見なすことができる。

(3) 式を書き換えると、

$$\log[\text{Al}]_M = -\frac{m}{n} \text{pH} + \log \{1 + [\text{H}^+]^{-1} K_1 + K_{\text{SO}_4} [\text{SO}_4^{2-}]\} + \frac{3n-m}{2n} \text{p}[\text{SO}_4^{2-}] - \text{p}K_{\text{SO}} + \frac{m}{n} \text{p}K_w \quad (4)$$

ここで、 $\frac{3n-m}{2n} \text{p}[\text{SO}_4^{2-}] - \text{p}K_{\text{SO}} + \frac{m}{n} \text{p}K_w$ の項は一定と見なすことができるから、(4) 式を pH に関して微分すると、

$$-\frac{\partial \log[\text{Al}]_M}{\partial \text{pH}} = \frac{m}{n} \frac{K_1/[\text{H}^+]}{1 + K_1/[\text{H}^+] + K_{\text{SO}_4} [\text{SO}_4^{2-}]} \quad (5)$$

となる。

$[\text{SO}_4^{2-}]$ が一定の場合、それぞれの実験における pH 範囲では、ポリマーの組成比 (m/n) は、ほぼ一定と考えられるから、 $\log[\text{Al}]_M \sim \text{pH}$ プロットは $[\text{H}^+]$ だけの関数となる。各実験条件においてえられた $[\text{Al}]_M \sim \text{pH}$ プロットの傾斜 ($-\partial[\text{Al}]_M/\partial \text{pH}$) から (表 1)、(5) 式の各濃度項と定数項に、実験条件における値を入れ計算すると、pH 4.6~5.2 の間では $m/n=2.20 \sim 2.06$ (表 1) が得られた。

これを (3) 式に用いて、実験値を代入し、イオン強度を補正して計算した結果は、表 1 のような値が得られた。

なお、平衡定数は $K_1=10^{-4.98}$ ($\mu=0$, 25°C)⁶⁾, $K_{\text{SO}_4}=10^{8.2}$ ($\mu=0$, 25°C)⁷⁾ を用い、各イオン強度における活量係数としては、Kielland ら^{8,9)} の値を用いた。

K_{SO} の値を用いて (4) 式の関係プロットした曲線 (1~3 の白丸) は実験値とよく一致している。

表 1 溶解度積および沈殿の組成 (m/n)

$[\text{SO}_4^{2-}]_T$ mol/l	$-\partial[\text{Al}]_M/\partial \text{pH}$	m/n	K_{SO}	${}^T K_{\text{SO}} (\mu=0)$
0.1	1.98	2.20	$10^{-25.0}$	$10^{-25.2}$
0.05	1.94	2.07	$10^{-24.0}$	$10^{-25.1}$
0.02	1.92	2.06	$10^{-24.3}$	$10^{-25.1}$

参考までに、イオン強度を補正 ($\mu=0$) した値を、 ${}^T K_{\text{SO}} (\mu=0)$ および図 1 曲線 4 に示した。

表 1 の結果から、pH<5.2 における実験条件において生成した沈殿の組成式は $[\text{Al}(\text{OH})_{2.06 \sim 2.20} (\text{SO}_4)_{0.47 \sim 0.40}]$ であり、その溶解度積は、 SO_4^{2-} イオンと OH^- イオンの含有比によって若干変化する (表 1. K_{SO} , ${}^T K_{\text{SO}} (\mu=0)$ 参照) ことが明らかとなった。

(1969 年 4 月、日本化学会第 22 年会講演)

ヨウ素との呈色反応によるポリ酢酸ビニルの比色定量^{*1,2}

(昭和 44 年 2 月 8 日 受理)

林 貞 男・川 村 長 蔵^{*3}

1 緒 言

ポリ酢酸ビニル (PVAc) はヨウ素と赤紫色の呈色反応を起こす。この呈色は PVAc の検出などにも使用されている¹⁾。この反応は PVAc の固体にヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液をふきつけるいわゆる不均一系反応であった。

Schweepe²⁾ は PVAc の検出で、PVAc を氷酢酸に溶解し、これにヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液を滴加し、水で希釈すると溶液が赤紫色になることを示した。また、PVAc を濃厚なヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液につけて十分膨潤させたのち、乳鉢ですりつぶし、これを水中に添加すると、青色溶液が得られることや、PVAc をメタノールやアセトンなどの水に溶解する溶媒に溶解し、これにヨウ素を溶かしてヨウ化カリウム水溶液中に添加すると、赤紫色溶液が得られることも見出されている³⁾。

このように、PVAc のヨウ素呈色は必ずしも不均一系反応でな

ければならないことではなく、均一系に近い反応も可能のように思われる。そこで本報では、水中での PVAc のヨウ素呈色を検討し、呈色の最適な条件で PVAc 濃度およびその重合と呈色の関係を調べた。

2 実験方法

2.1 試料および試薬

2.1.1 PVAc 酢酸ビニルをメタノール中で過酸化ベンゾイルを開始剤とし、60~62°C の温度で溶液重合した PVAc と、平均重合度 1.100 の PVA を水-*n*-プロピルアルコールで分別し、これをピリジン-無水酢酸系で再アセチル化した PVAc を試料とした。これらの PVAc の製造条件と、その重合度との関係を表 1, 2 に示す。PVAc の重合度はアセトン溶媒による粘度から次式⁴⁾により算出した。

表 1 VAc の重合条件と重合度

VAc (%)	メタノール (%)	VAc に対する過酸化ベンゾイル (%)	重合率 (%)	重合度
30	70	1.667	10.7	280
30	70	0.333	10.6	380
40	60	0.020	3.1	920
60	40	0.017	4.5	980
75	25	0.013	6.8	1830
80	20	0.013	5.4	2380

4) 中島, 高分子化学, 6, 451 (1944)。

*1 この報文を「ポリ酢酸ビニルおよびその誘導体に関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 前報 (第報), 林, 滝沢, 化工, 71, 2051 (1968)。

*3 Sadao HAYASHI, Chozo KAWAMURA 信州大学繊維学部繊維工業化学科: 上田市常入。

1) F. D. Hartley, *J. Polymer Sci.*, 34, 397 (1959)。

2) H. Schweepe, *Paint Technology*, 27, 14 (1963)。

3) 本山, 林, 中野, 第 44 回ポバール会記録, 95 (1964)。