この研究により、溶液の組成とこれから得られる塩基性硫酸アルミニウムの組成との関係をその製造方法に関連して明らかにすることができた。

本研究に当り終始御鞭撻を賜った研究所長桑田 智博士、部長渡辺 厚博士に謹謝する。また実験に協力された岡田喜代子、岡田一雄の両氏に感謝する、

武田薬品工業株式会社研究所

U. D. C. 546.623.131

13. 田部日出雄：アルミニウム化合物の研究（第7報）

塩基性塩化アルミニウム溶液の組成と塩基性硫酸アルミニウムの性状との関係

Hideo Tanabe: Studies on Aluminum Compounds. VII. Relationship between the Composition of Basic Aluminum Chloride Solutions and the Properties of Basic Aluminum Sulfates.

(Research Laboratory, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.)

The properties of basic aluminum sulfate, formed by the combination of hydroxo-aluminum ion and sulfate ion in the basic aluminum chloride solution, differs according to the degree of ionic condensation. The substances formed by combination with ions of greater degree of condensation are in globular form in the majority, generally possess smooth appearance, rapidly dissolve in dilute hydrochloric acid, and easily liberate the sulfate ion with alkali to form aluminum hydroxide. On the other hand, the substances formed by combination with ions of lower degree of condensation do not show such properties. Titration of basic aluminum sulfate in paste form with alkali showed that the pH curve does not show almost any jump but the solution obtained by separation of that paste does. Therefore, there is a great difference in the pH of a solution containing the paste and that of a solution separated from it. The pH of the solution, during the formation of basic aluminum sulfate in the solution, lowers irrespective of the manner of its preparation and n .

(Received October 31, 1956)

塩基性塩化アルミニウム溶液の組成はその製法の種類および溶液の濃度、温度および時間経過等によつて塩基度は同一でも著しい影響を受けるから、これから得た塩基性硫酸アルミニウムの性状もまた相違するであろうと推察される。第6報ではこの物質の組成について研究を行つたが、本報ではその性状との間にどのような関係があるかを検討した。

さて溶液はその組成により次の2種に大別される。

1) 縮合度の大きなヒドロクソ・アルミニウムイオンを含む溶液：これに属する溶液はA法によるものおよびB、C法により100°で加熱した溶液であるが、A法による溶液は酸中和曲線からみて一段と縮合度の高いことが推定される。

2) 縮合度の小さなヒドロクソ・アルミニウムイオンを含む溶液：B、C法の製法により加熱することなく、また時間を経過しない溶液およびA法による $n=1$ に相当する溶液がこれに属する。

以上のように組成上2大別した溶液から $[\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{OH}_2)_z]^{(3x-y)+}$ と SO_4^{2-} との結合によつて生成する塩基性硫酸アルミニウムについて、二、三の性質を観察し、著しい相違を認めた。

実験方法

粒 状 A、B、C法による溶液のAl濃度を1%とし、これに10%芒硝溶液を加え、第6報で述べた方法により製造した物質について触感、顕微鏡による粒子の性状、沝別の難易等を観察した。

酸に対する反応性：試料 1) A法によつて得た $n=1, 4, 7, 10$ の溶液から第6報で述べた方法によつて製造し、これ等を60°、100°で乾燥した物質。

2) B, C 法によつて得た $n=4, 2$ の溶液について Al の濃度を 1, 3, 5% とし, これ等を生成直後の溶液と 100° 水浴上で 1 時間加熱した溶液とに 2 分し, それぞれ常温で 10% 芒硝溶液を加えて第 6 報で述べた方法によつて製造し, これ等を 60°, 100° で乾燥した諸物質。

操 作 上記の試料を乳鉢で軽く搗つて粒子を 150~200 メッシュに整え, これ等の 0.05 g を 0.1 N HCl 20 cc に加えて 37° 恒温槽中に保ち, 時々ふりまぜながら一定時間毎にとり出して Colman Junior Spectrophotometer を用いて光の透過度を測定した。各試料の粒子の形, 大きさは同一ではないから, 濁度は塩酸の反応率とは完全に比例しないが大差は無いものと考えられる。この際これ等の粒子を均等に混在せしめた蒸留水の示す計器の数字の読みを透過率のゼロ点とした。したがつて透過率はこの基点と, 蒸留水の示す透過率すなわち計器の読み 100 との間を 100 分率で示したものである。

アルカリに対する反応: 試 料 1) 縮合度大なるイオンとの結合体: Table I における No. 1, 3 がこれに属する。

2) 縮合度小なるイオンとの結合体: Table I の No. 2, 4 がこれに属する。

操 作 1) A 法によつて得た $n=7$ に相当する Al 1% の溶液 100 cc から生成した塩基性硫酸アルミニウムを溶液中で加熱した後水洗し, これをビーカーに移して約 50 cc とし, 直ちに N NaOH で滴定し, 堀場 pH メーター モデル P を用いて pH 曲線を求めた (Fig. 10 A)。つぎに同じく paste を含む液 50 cc に一定量のアルカリを加えた液の pH と, ひき続いてその溶液の一部についての pH とをそれぞれ測定し, 測定後は溶液をもとの液にもどし, 再び同様の操作を滴定毎にくりかえし行い, paste を含む溶液とその分離液の示す pH との差を検出した。

2) C 法によつて得た $n=4$ に相当する Al 1% の溶液 100 cc から得た物質を溶液中で加熱した後, 水洗して上記と同様に pH 曲線を求めるとともにまたアルカリ滴下毎に充分なる時間を与えて測定した。しかしこの物質は極めて糊状であるから溶液が困難で, アルカリ滴下毎にその溶液の pH を測定することはできなかった。

以上の実験により paste 状の物質がアルカリによつて次式のように $Al_{\infty}(OH)_{3\infty}$ と Na_2SO_4 とに分解する反応の難易を検討した。

塩基性硫酸アルミニウムの生成過程における液性の変化: 試 料 A 法による $n=1, 4, 7, 10$ の溶液: B, C 法による $n=4$ の生成直後の溶液および 100° 水浴中で加熱処理を行つた溶液。

操 作 Al の濃度を 1% とし, この 50 cc に 10% 芒硝溶液を加え, 沈澱が生成し始めるまでに要する芒硝溶液の量を測定した。また芒硝溶液 25 cc を加え, 沈澱生成直後および完結後における pH を測定した。

実験結果

粒状その他 触感, 粒状, paste の状態等を Table I に示す。

Table I.

No.	溶液の製法	n^*	イオンの縮合度	Paste の状態	粒の性状	溶液, 水洗	乾燥物触感
1	A	4, 7, 10	大	沈降性	球形が多い, 希に啞鈴型, 楕円型	極めて容易	$n=7$ の溶液から得たものは特に滑感
2	〃	1	やや大	糊 状	一定の形状なし	困難	粗硬感
3	B, C (加熱)	4	大	沈降性	やや球形	極めて容易	滑感
4	〃 (加熱なし)	〃	小	糊 状	一定の形状なし	困難	糊硬感

* $Al_{2+n}(OH)_{3n}Cl_6$ のもの

$n=7$ の溶液から得られたものは特に球形が多い。球形, 啞鈴型, 楕円型を示す物の顕微鏡写真を Fig. 1, 2, 3, また球形の電子顕微鏡写真を Fig. 4 に示す。

Fig. 1.

×1,000

Fig. 2.

×1,000

Fig. 3.
×1,000 Fig. 4.
×15,000電子顕微鏡
写真

粒子の大きさ、球形の直径 2μ 、啞鈴型の長さ 10μ 、長楕円型の長さ $5\sim6\mu$ 。

酸に対する反応性 試料(1)は大部分が速かに反応して溶解するが、 $n=1$ の溶液から得た物質のみは極めて僅かに反応する (Fig. 5)。試料(2)については第5報で濃度と縮合度との関係を示した Fig. 1~6 に関連して、縮合度の進んだイオンから得た物質は大部分比較的早く溶解する。しかし溶液の製法は異なっても縮合度の低いイオンとの結合体はこの条件では殆んど酸と反応しない (Fig. 6, 7, 8, 9)。

アルカリに対する反応性 (1) 式の反応が行われるならば、pH の飛躍が認められる筈であるが、i) 縮合度大なるイオンとの結合体の実験では Fig. 10 の A 線のように僅かに飛躍しているに過ぎない。そこで一定量の

Fig. 5. Reaction between 0.1N HCl and Basic Aluminum Sulfates at 37°

Preparative method of soln.: A

— dried at 60°
 --- " 100°
 n of Soln.

●..... 1
 ○..... 4
 □..... 7
 △..... 10

Fig. 6. Reaction between 0.1N HCl and Basic Aluminum Sulfates at 37°

Preparative method of soln.: B (n=4)

— } same as in Fig. 5
 --- }
 × Substance precipitated immediately after the soln. was produced without heating.
 Al % of basic aluminum chloride soln.

○..... 1
 ●..... 3

Fig. 7. Reaction between 0.1N HCl and Basic Aluminum Sulfates at 37°

Preparative method of soln.: B (n=2)

— } same as in Fig. 6
 --- }
 × Al % of Basic aluminum chloride

●..... 5
 ○..... 3
 △..... 1

Fig. 8. Reaction between 0.1N HCl and Basic Aluminum Sulfates at 37°
Preparative method of soln. : C ($n=4$)

— } same as in Fig. 6
- - - }
x }
Al % of basic aluminum chloride
● 3
□ 1

Fig. 9. Reaction between 0.1N HCl and Basic Aluminum Sulfates at 37°
Preparative method of soln. : C ($n=2$)

— } same as in Fig. 8
- - - }
●, □, x }

Fig. 10. Titration Curves of the Solution containing Paste obtained from the Basic Aluminum Chloride Soln. ($n=7$)
Preparative method of soln. : A

1% (Al) soln. 100 cc.
A....pH curve obtained as soon as the soln. is titrated with N NaOH
B....pH curve obtained by repeating the procedure which comprise determining the pH of the filtrate after the solution containing paste was titrated with a definite amount of N NaOH

Fig. 12. Titration Curves of the Solution containing Paste obtained from the Basic Aluminum Chloride Soln. ($n=4$)
Preparative method of soln. : C (no heating)
1% (Al) soln. 100 cc.
A....pH curve obtained as soon as the solution is titrated with N NaOH
B....pH curve obtained long time after the solution was titrated with N NaOH

Fig. 11. Aluminum Hydroxide

電子顕微鏡写真 $\times 15,000$

アルカリを加える毎にその paste から分離した液の pH を測定すると、予期した通り B 線のように明らかにその変化を認めた。また N NaOH 13 cc を加えて得られた沈澱物を汙別、水洗した物質すなわち水酸化アルミニウムは微量の SO_4^{2-} を含むのみであり、また汉別、水洗の操作も極めて容易であること、および粒状も球形を呈すること (Fig. 11) 等はいずれももとの塩基性硫酸アルミニウムの性状をそのまま受けつぐことができる。なお paste を含む溶液にフェノールフタレインを加えると A 線の pH 8.5~9 では赤色を呈するが、その汉液は無色である。このことから A 線の示す液性はアルカリを吸着した paste によるものであることが認められた。ii) 縮合度小なるイオンとの結合体は上記の事実と異なり複雑な曲線を示し、Fig. 11 の A 線のようになった。しかしアルカリ滴下毎に充分な反応時間を与えれば B 線を得る。なお i) の場合と同様アルカリ 13 cc を加えて得た物質中には SO_4^{2-} はかなり多く含まれている。またこの組成の paste はアルカリと長時間接触せしむれば SO_4^{2-} は或程度更に少なくなるが、一層糊状が強くなり、汉別は一層困難を極める。

塩基性硫酸アルミニウムの生成時における pH の変化 芒硝溶液により沈澱を生成するときの pH の変化を Table II に示した。

Table II. Changes of pH of Solutions when Basic Aluminum Sulfate is precipitated

Preparative method of soln.	n	Degree of ion condensation	pH (Al 1%)	At the beginning of precipitation		pH of solutions after all Na_2SO_4 solution was added		pH of solutions after heating in water bath (100°)
				Na_2SO_4 soln. consumed (cc.)	pH	immediately	after complete precipitation	
A	1	a little large	3.65	—	—	3.65	3.55	3.45
	4	large	3.94	15.0	3.70	3.80	3.80	3.70
	7	"	4.15	13.2	3.75	3.82	"	3.48
	10	"	4.42	10.0	4.0	4.15	4.10	3.86
B	4	"	4.0	12.0	3.9	3.88	3.80	3.70
	"	small	4.20	1.0	4.20	4.35→4.08	4.08	4.08
C	4	large	4.10			4.0	4.0	3.95
	"	small	4.21	6.2	4.15	4.45→4.10	4.10	4.10

n が大になる程少量の芒硝溶液で沈澱し始める。また縮合度小なるイオンを含む溶液では芒硝溶液を加え終つた後短時間内に沈澱生成を続けやがて完成することが pH の変化で認められ、したがって加熱によつては何等液性に変化を与えない。すなわち加熱されても他の溶液の場合のように沈澱をさらに生成することがない。

考 察

粒 状：縮合度の大きなイオンとの結合体は沈降性であるために汉別は極めて容易であり、A 法の溶液から得たものは特にこの傾向が強く、また球形を呈するものが多い。球形およびこれに類する形をとるにはその理由の一部として次に述べることも考えられる。この場合 $[\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{OH}_2)_z]^{(3x-y)+}$ は縮合の結果特定の条件では X がほぼ一定した値に達していると思われるから、 SO_4^{2-} との結合によつて得られる分子もかなり配列の整つた状態を保つことができるであろう。ついで粒子に成長の際、それぞれ特定の方向をとりつつ凝集することができる結果であろう。つぎに縮合度の小なるイオンは縮合度大なるイオンと異なり、常温において既に SO_4^{2-} と完全に結合して糊状となる。すなわち縮合度の極めて小なるイオンが八面体の頂点を共有した ol-bridge 結合型 (I)、ヒドロキシル結合型 (II)、(III) となつて存在し、また単核イオンもちろんある。しかし稜を共有した型のイオンは溶液の生成直後では比較的少いと考えられる。以上種々のイオンが SO_4^{2-} と結合し、

種々の結合状態のものが乱雑に存在し、ヒドロキシル結合を行ないながら巨大分子となり全体として糊状となる。したがって汉別はすこぶる困難である。しかしこの糊状物質を 100° 水浴内で加熱を続けるとかなり汉別し易くなるから、この加熱操作中に各イオンは配列の組み替えを行つてやや安定な形に変化するものと推定される。

酸。アルカリに対する反応性：縮合度大なるイオンとの結合体における SO_4^{2-} の結合は $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{(1)}$ の場合と同様に、第6報で述べたように Al に配位している H_2O と水素結合を行なつているらしい。この推論の確からしさは次に示す酸、アルカリに対する反応性からもうかがえる。縮合度大なるイオンとの化合物に速やかに反

1) 桐山良一、関 集三：“結晶の化学” (創元社) 初版, 159 (1950)。

応して溶解し、アルカリに対しては SO_4^{2-} は速やかに Na^+ と結合して Na_2SO_4 となる。すなわち比較的ゆるく結合している SO_4^{2-} は H^+ によつて結合が切れる。一方 ol-brige もやがてばらばらに切れ単核イオンにまで進み、アルカリとの反応では SO_4^{2-} をうばわれた残基は水酸化アルミニウムにかわる。しかるに縮合度小なるイオンとの結合体は沈澱生成直後の状態では速やかに酸に溶けるが、 100° 水浴で加熱した物質特に乾燥物はもはやこのような性状を示さない。またアルカリによつて Na_2SO_4 を生成し難く、強アルカリ性でむりに反応すると一部はアルミン酸に達するとともに水酸化アルミニウムの糊化が更に進む。これ等の点から、ここに示す物質は縮合度大なるイオンとの結合体と比較して SO_4^{2-} の結合型において著るしい相違のあることが認められる。

塩基性硫酸アルミニウムの生成時における pH の変化：一般に溶液からこの物質が生成するときは pH はやや酸性に傾く。この事実は第 1 報でも既に説明したが、要するに H^+ と平衡関係を保っているヒドロクソ・アルミニウムイオンが SO_4^{2-} と結合して固体となり、この系外に出るためである。

以上これ等の実験結果から、極めて汙別、水洗が行いやすく、また滑感のある医薬用水酸化アルミニウムの進歩した製造方法の基礎的条件を確立するとともにまた塩基性硫酸アルミニウムの性状の一端を知ることができた。

本研究に当り終始御鞭撻を賜つた研究所長桑田 智博士、部長渡辺 厚博士に謹謝する。またこの実験に協力された岡本喜代子氏に併せて感謝する。

武田薬品工業株式会社研究所

U. D. C. 546.623.226

14. 田部日出雄：アルミニウム化合物の研究（第 8 報）

熱分解曲線による塩基性硫酸アルミニウムおよびその熱分解物の組成の決定

Hideo Tanabe: Studies on Aluminum Compounds, VIII. Determination of the Composition of Basic Aluminum Sulfates and their Thermal Decomposition Products by Pyrolysis Curves.

(Research Laboratory, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.)

Thermal decomposition of various basic aluminum sulfate was measured with a thermal balance and at the same time, determination of Al and SO_4^{2-} was carried out, thereby establishing the molar ratio of Al, SO_4 , OH, and H_2O . The same analyses of numerous thermal decomposition products established their composition. The pyrolysis curves were found to be classified into three kinds.

Basic aluminum sulfates possessing a composition of $\text{Al} : \text{SO}_4 = 1.5 : 1$ show different behavior to decomposition from other substances and the decomposition temperature of SO_4 was about 200° lower than that of other substances. This substance possesses two kinds of H_2O with different type of bonding and H_2O that liberates at around 500° shows a clear decomposition curve. In this substance, OH was found to still remain at above 700° while it is decomposed in other substances by 500° .

(Received October 31, 1956)

X および Y の異なる種々のヒドロクソ・アルミニウムイオンと硫酸根との結合によつて得られる塩基性硫酸アルミニウム $[\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{OH}_2)_z](\text{SO}_4)_{(3x-y)/2}$ は第 6, 7 報で述べたように、その組成および諸性質に著るしい相違を示すことを知った。そこでこれ等の熱分解曲線を求めることによつて H_2O , OH, SO_4^{2-} の結合状態と比較するとともに、熱分解が行われた温度における物質について Al と SO_4 とを定量し、その組成を決定した。この結果 H_2O , OH ならびに O の mol 数も明らかとなり、一方 H_2O , OH, SO_4 の結合型の差異も認めることができた。