塩酸溶液中におけるアルミノケイ酸塩の溶解 (第 2 報¹⁾) 溶解速度と溶解量

中垣正幸, 中村康彦

京都大学薬学部²⁾

Dissolution of Aluminosilicates in Hydrochloric Acid Solutions. II.¹⁾

Rate of Dissolution and Amount of Dissolution

MASAYUKI NAKAGAKI and YASUHIKO NAKAMURA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University²⁾

(Received March 15, 1972)

The dissolution behavior of aluminosilicates was different according to the mixing ratio of Na_2SiO_3 to AlCl_3 which had been used to synthesize the samples. When the mixing ratio was below 1.5, the samples, being aluminum silicates, were insoluble even in strong acid solution, but above 2.0, the samples, being sodium aluminosilicates, were easily soluble. When the mixing ratio was increased from 1.5 to 2.0, the pH value, at which the half amount of aluminosilicates was dissolved, increased rather suddenly. As for the samples synthesized at a constant pH, those obtained in strong alkaline solution were the most soluble irrespective of the mixing ratio. Solubility of the ones synthesized in a weak alkaline solution was not high and the value was little affected by the mixing ratio.

Dissolution of sodium and aluminum from sodium aluminosilicates followed the rate equations of the first order. When sodium and aluminum were dissolved, linear relations were obtained between $\log k_{\text{Na}}$ vs. pH and $\log k_{\text{Al}}$ vs. pH of the suspension, and both k_{Na} and k_{Al} were the higher, the lower the pH of the suspension was. From these relations, it has been concluded that $k_{\text{Na}}/k_{\text{Al}} \approx 20$ at each pH of the suspension.

メタケイ酸ナトリウム Na_2SiO_3 と塩化アルミニウム AlCl_3 の水溶液を混合したときに生ずる生成物の組成と両水溶液の混合比および混合液 pH との関係については前々報²⁾ で述べたが、今回は今までに得られた生成物の塩酸溶液中における溶解速度と溶解量について検討する。これらの試料にはアルカリ溶液中で合成されたアルミノケイ酸ナトリウム、酸性溶液中で合成されたケイ酸アルミニウムナトリウム、およびこれらの中間的性質を示すアルミノケイ酸アルミニウムナトリウムが存在する。これらの物質の酸に対する性質には興味深いものがあり、前報⁴⁾ でも述べたように、アルミノケイ酸ナトリウムでは Na と Al が添加 HCl 量に対して当量の関係で溶出する。そこで筆者らは、これらの酸に対する性質を研究するために次のような実験を行なった。

一定 pH の塩酸水溶液中に試料を懸濁させ、その塩酸水溶液の pH と同じ pH に調節してある pH-Stat を 3N HCl を入れてある auto-viuette と連結して作動させ、24 時間後の酸消費量を調べた。pH-Stat によって添加された HCl 量は高感度記録計で経時的に記録した。なお本報で実験に用いた試料の混合比、組成および混合液 pH については実験の部に簡単にまとめておいたが、詳しくは前々報³⁾ を参照されたい。

結 果

塩酸による溶解性

Fig. 1 には上述のようにして一定に保った懸濁液 pH を横軸にとり、塩酸溶液中に試料を懸濁させてから 24 時間後の消費 HCl 当量を試料中に含まれている (Na+Al) 当量で割った値を縦軸に示してある。前報⁴⁾ でも示したように、アルミノケイ酸ナトリウムの懸濁液中に添加した HCl 当量と溶出 (Na+Al) 当量とはちょうど当量の

1) 日本薬学会第 88 回総会で発表。東京。1968 年 4 月。

2) Location: Shimoadachi-cho, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto.

3) 中垣正幸, 中村康彦, 薬誌, 92, 599 (1972).

4) 中垣正幸, 中村康彦, 藤江忠雄, 薬誌, 91, 667 (1971).

関係にあるが、ケイ酸アルミニウムナトリウムあるいはアルミノケイ酸アルミニウムナトリウムでは、添加 HCl 量に対し、当量関係よりも少ない量の Na と Al しか溶出せず、これらの一部は酸によって溶出しないことがわかった。しかしながら、本報のように、pH-Stat を用いて pH を一定に保ったときに試料が消費した HCl 量は、その一定 pH 条件下で試料から溶出した (Na+Al) 量と当量の関係にある。このことは試料がアルミノケイ酸ナトリウムであろうと、ケイ酸アルミニウムナトリウムであろうと成り立つ。したがって、例えば Fig. 1 においてこのような条件下で、添加 HCl 当量と試料中に含まれている (Na+Al) 当量との比が 1.0 となるのは、試料中の Na と Al の全量が塩酸溶液中に溶出したことを示している、Fig. 1 において、黒丸印は Na_2SiO_3 に AlCl_3 を添加して合成した試料についての測定値を、また白丸印は AlCl_3 に Na_2SiO_3 を添加して合成した試料についての測定値を示し、pH 8 および pH 14 と記したのは混合液の pH をそれぞれ 8 および 14 に調製して合成した試料についての測定値であることを示している。試料合成の原料として用いた Na_2SiO_3 と AlCl_3 の混合モル比（以下混合比と略す）が 1.65 以上の試料および混合液 pH 8 と混合液 pH 14 の試料で

は、懸濁液の pH を 1—2 にすればほとんど全量の Na と Al が溶出する。混合比 1.25 と 1.50 の試料は酸性溶液中で合成され、Na を微量にしか含んでいない試料であるが、懸濁液の pH を 1.0 にしても Al の溶出はほとんど見られない。Al の溶出は Na がほぼ溶出し終ってから始まることはすでに報告⁴⁾したが、混合液 pH 8 および pH 14 の試料では、Fig. 1 の曲線が、それぞれ懸濁液 pH 3.5 と pH 4—4.5 で大きく折れ曲っているのが見られる。この点は Na の溶出が終了する点（矢印で示してある）とはほぼ一致しており、蒸留水と同じ pH の塩酸溶液中にこれらの試料が懸濁されても、Na の一部が溶出するだけで Al はほとんど溶出しないことがわかる。

Fig. 1 から各試料の溶解性はわかるが、塩酸消費量がある pH 域で急激に大きくなるので、試料中に含まれている全 (Na+Al) 当量の半量が溶出する pH、いいかえると Fig. 1 における縦軸 $\text{HCl}/(\text{Na}+\text{Al})$ の値が 0.5 となる pH を試料溶解性の目安と考え、この pH と混合比の関係を求めると Fig. 2 のようになり、各試料の塩酸溶液中での溶け易さがよくわかる。混合液の pH を 14 に保って合成した試料は最も溶け易く、混合比に関係なく (Na+Al) の半量が懸濁液 pH 3.7—3.9 で溶出する。pH 8 の混合液から合成した試料では、混合液 pH 14 で合成した試料よりも溶解性が低く、わずかではあるが混合比の影響を受け、混合比の大きい方が溶け易いことを示している。これは混合比が大きいほど Al よりも先に溶け出す Na 成分が多いためだと思われる。

一方、混合比だけを変えて合成した試料では、混合比が 1.5—1.7 の間では溶解性が急激に変わり、混合比がこれ以上では混合液の pH を 14 に保って合成した試料とほぼ同じ溶解性を示した。混合比がこれ以下の試料では、いくら HCl を加えて pH を下げても Al の溶出はほとんど見られないことを示している。

以上の結果より、酸性溶液中で合成された混合比 1.25（混合液 pH 3.2—3.5）および混合比 1.50（混合液 pH 3.7—4.0）の両試料は、ほとんど酸に溶けないこと、および Na 成分が少ないことからほぼケイ酸アルミニウムであると考えられる。混合比 1.65（混合液 pH 4.1—5.7）の試料は混合順序によって溶解性に多少の差はあるが、

Fig. 1. Effect of pH of Suspension to the Ratio of the Amount of Hydrochloric Acid relative to the Amount of (Na+Al) in the Samples, the Acid being consumed to keep the Constant pH of the Suspension, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{AlCl}_3$ means Samples synthesized by adding Na_2SiO_3 Soln. to AlCl_3 Soln. and $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$ means the Samples synthesized by adding AlCl_3 Soln. to Na_2SiO_3 Soln., pH 8 and pH 14 mean controlled pH of Mixed Solutions at which the Samples are synthesized, Mixed Ratio is Ratio of Na_2SiO_3 mole to AlCl_3 mole and Na→means equilibrium Point of Na with HCl.

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{AlCl}_3$	$\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$	Mixed ratio
○	●	1.25
○	●	1.50
○	●	1.65
○	●	1.75
○	●	2.50
●	pH 8	1.25
●	pH 8	3.0
●	pH 14	1.25
○	pH 14	3.0

Fig. 2. Relation between pH, at which Half Amount of Sodium and Aluminum are dissolved and Mixed Ratio, $\odot$ $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$, $\bullet$ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{AlCl}_3$, pH 8 ($\circ$) and pH 14 ($\ominus$) mean controlled pH of Mixed Solution.

Fig. 3. Amount of consumed Hydrochloric Acid by Samples pH 14 (1.25) in the Solutions kept at Constant pH, ----(Na+Al)---- means equivalent of (Na+Al) contained in Samples of 1 g, ----Na---- means equivalent of Na contained in Samples of 1 g

pH 1.0 でもまだ溶け出さない Al が存在することから、Al がケイ酸骨格中に含まれているものと、その対イオンとして存在するものとの両者が存在すると考えられるから、アルミノケイ酸アルミニウムナトリウムであると考えられる。その他のアルカリ溶液中で合成された混合比 2.50 (混合液 pH 12.0—12.7), 混合液 pH を 8 および 14 に保って合成した試料は酸によく溶けるのでアルミノケイ酸ナトリウムの構造をもつと思われる。これらの結論は、これまでの報告^{3,4)}の結果とよく一致する。

塩酸による溶解速度

さらに、前述した実験方法で測定した酸消費速度、すなわち溶解速度について検討する。⁵⁻⁷⁾

最も溶解性のよかった混合液 pH 14 (混合比 1.25) の試料を加熱乾燥したもの 1 g について、懸濁液 pH を一定に保つのに要した添加 HCl 量を経時的に記録した結果を Fig. 3 に示した。その結果は、この試料を酸性の強い溶液中に懸濁させるほど酸消費速度が速く、多量の Na および Al が急速に溶出することを示している。特に pH 1.1 および pH 2.0 では数分または十数分で試料は完全に溶けてしまい、全消費 HCl 当量は試料に含まれている (Na+Al) 当量とよく一致する。一方 pH 5.5 では 24 時間後になっても Na 成分しか溶出せず、Al は全く溶出していないことがわかる。Fig. 3 において、加熱乾燥試料 1 g 中の Na と (Na+Al) 当量は点線で示してあり、24 時間後の塩酸消費量は黒丸印で示してある。また試料中の Na および Al 成分の量は炎光法およびキレート滴定法により求めた。

この混合液 pH 14 (混合比 1.25) の試料と同様の結果が典型的なアルミノケイ酸ナトリウム、例えば混合液 pH 14 (混合比 3.0) および混合比 2.50 の試料などについても実験的に確かめられた。

考 察

混合液 pH 14 (混合比 1.25) の試料をアルミノケイ酸ナトリウムの代表として扱い、一定 pH の塩酸溶液中での Na および Al の溶出について速度論的考察を行なった。

一次反応としての取扱い

アルミノケイ酸ナトリウムの塩酸による溶解、つまり Na と Al の溶出が一次反応であると仮定すると

$$-\log \left(1 - \frac{x}{a} \right) = kt \quad (1)$$

5) 榎本三郎, 昭和四十三年, 日本薬学会発表 (於東京)。

6) 局方第一部, 合成ケイ酸アルミニウム。

7) 田部日出雄, 薬誌, 77, 37 (1957)。

Fig. 4. Relation between $-\log(1-x/a)$ and t , of Sample pH 14 (1.25) in the Suspension of $\odot$ pH 3.5, $\bullet$ pH 4.0, $\circ$ pH 5.5, $\bullet$ pH 3.0, $\bullet$ pH 2.0 and $\odot$ pH 1.1

とおくことができる。ただし x は t 時間後における HCl 消費量を、 k は一次反応速度定数を示す。 a としては 24 時間後の HCl 消費量を用い、縦軸に $-\log(1-x/a)$ を、横軸に時間 t を取り pH 1.1, 2.0, 3.0, 4.0 および 5.5 について示したのが Fig. 4 である。これによると pH 5.5 の場合は 1 つの直線関係が見られるが、これより小さい pH の場合はすべての直線は途中で折れ 2 つの直線部分からなり、屈折点以後では勾配が緩やかになっている。そこで原点から折点までは Na

の溶出部分、折点以後は Al の溶出部分と考えた。pH 5.5 だけが 1 つの直線関係が成り立ち折点が見られないのは、Fig. 3 から明らかなように、Al の溶出が全く見られなかったため、Na が一次反応にしたがって溶解しているためである。Fig. 4 のように pH が 5.5 よりも小さい場合にはまず Na が溶出し、次いで Al が溶出するので、Na と Al の溶出部分を分離し別々のグラフに書き直すことができる。

Na の溶出速度

Na の場合は酸性溶液中に試料を懸濁させるとすぐ Na の溶出が始まるので、その反応式は次のように書ける。

$$-\log(1-x/a_1) = k_{Na} \cdot t \quad (2)$$

ここで a_1 は試料中に含まれている全 Na 当量、 k_{Na} は Na の溶解速度定数である。縦軸に $-\log(1-x/a_1)$ を、横軸に t を取り示したのが Fig. 5 である。pH 1.1, 2.0 および 3.0 の条件では k_{Na} が余りにも大きくて測定ができなかったが、pH 4.0 および 5.0 ではかなりよく直線性を示し、その勾配から溶液の pH が小さいほど Na の溶解速度定数 k_{Na} が大きいことがわかった。

Al の溶出速度

Al の溶出については、Na の溶出終了後 Al の溶出が始まるので Al 溶出の一次反応式は、

$$-\log\left(\frac{a-x}{a-a_1}\right) = k_{Al} \cdot (t-t_{Na}) \quad (3)$$

とおける。ただし、 t_{Na} は Na の溶出が終了する時間であり、したがって $(t-t_{Na})$ は Al 溶出開始からの時間、 k_{Al} は Al の溶解速度定数である。 t_{Na} は HCl 消費量が試料中の Na 量に等しくなるまでの時間にほかならず既知であるから、 $(t-t_{Na})$ を横軸にとり $-\log\{(a-x)/(a-a_1)\}$ を縦軸にとると Fig. 6 となる。すべての pH でかなり良い直線性があり、Al も一次反応による溶出であること、溶液の pH が小なるほど k_{Al} が大きいことがわかった。以上述べたように、HCl 溶液中での Na と Al の溶出はおののおの一次反応であることがわかった。

Fig. 5. Relation between $-\log(1-x/a_1)$ and t , of Sample pH 14 (1.25) in the Suspension of $\circ$ pH 5.5, $\bullet$ pH 4.0 and $\odot$ pH 3.5

Fig. 6. Relation between $-\log \left(\frac{a-x}{a-a_1} \right)$ and $(t-t_{Na})$, of Sample pH 14 (1.25) in the Suspension of $\bullet$ pH 4.0, $\odot$ pH 3.5, $\bullet$ pH 3.0, $\bullet$ pH 2.0 and $\odot$ pH 1.1

溶出速度に対する pH の影響

そこで Fig. 5 と Fig. 6 から求めた各 pH における Na および Al の溶解速度定数 k_{Na} と k_{Al} を使って, $\log k_{Na}$ または $\log k_{Al}$ と懸濁液 pH の関係を求めると Fig. 7 のようになる. Al ではよい直線性が見られ, Na では実験上の困難さから測定点が三点しか得られなかったが, Al の場合とほぼ平行な直線関係が得られた. これらの直線関係は

$$\left. \begin{aligned} \log k_{Al} &= -0.55 \times (\text{pH}) + 0.3 \\ \log k_{Na} &= -0.55 \times (\text{pH}) + 1.6 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

で表わされ, 式 (4) を k_{Al} または k_{Na} と水素イオン濃度 $[H^+]$ の関係に書き改めると次のようになる.

$$\left. \begin{aligned} k_{Al} &= 2.0 \times [H^+]^{0.55} \\ k_{Na} &= 40 \times [H^+]^{0.55} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

この式によれば $k_{Na}/k_{Al} \approx 20$ となり同一 pH では Na が Al の約 20 倍の速さで溶出することがわかる.

以上述べた溶解速度論的考察は, 典型的なアルミノケイ酸ナトリウムには適用できるが, 酸性溶液中で合成されたケイ酸アルミニウムナトリウムでは Na を少量しか含まず, Al も酸性溶液中では余り溶け出さないため速度論的考察はできなかった.

Fig. 7. Relation between $\log k$ and pH of Suspension of Sample pH 14 (1.25)

—: k_{Al} (Rate Constant of Dissolution of Aluminum)
 - - - : k_{Na} (Rate Constant of Dissolution of Sodium)

結 論

試料合成の原料として用いた Na_2SiO_3 と $AlCl_3$ との混合比を変えて合成したアルミノケイ酸ナトリウム, アルミノケイ酸アルミニウムナトリウム, ケイ酸アルミニウムナトリウムおよびケイ酸アルミニウムを一定 pH の塩酸溶液中に懸濁した時の溶解性について検討するため, 試料中に含まれている全 (Na+Al) 当量の半分が溶出する pH を溶解性の目安として用いた. その結果, 混合比が 1.7 以上のアルカリ溶液中で合成されたアルミノケ

イ酸ナトリウムは最も溶解し易く、その溶解性は混合比に関係なくほぼ一定である。混合比 1.5—1.7 ではアルミノケイ酸アルミニウムナトリウムが合成されるが、この混合域では混合比が小さくなるにしたがって急激に溶解性が低下し、混合比 1.50 以下の酸性溶液中で合成されたケイ酸アルミニウムナトリウムまたはケイ酸アルミニウムでは、懸濁液の pH をいくら下げても、ケイ酸骨格が崩壊しないために一部の Al は溶解しないことが認められた。

混合液の pH を Na_2SiO_3 と AlCl_3 の混合比に関係なく NaOH または HCl で一定に保ちながら合成した試料の溶解性は、混合液 pH が高いほどよく、混合比の影響は小さかった。

溶解速度については、塩酸に溶解し易いアルミノケイ酸ナトリウムに含まれている Na と Al の溶出が、おのの独立した一次反応式で表わされることがわかった。また、 $\log k_{\text{Na}}$ または $\log k_{\text{Al}}$ と pH の間に直線関係が成り立つこと、懸濁液 pH の低下にともない k_{Na} と k_{Al} は共に指数関数的に増大すること、および一定 pH においては $k_{\text{Na}}/k_{\text{Al}} \approx 20$ であることがわかった。

実 験 の 部

試料の合成法 前報⁴⁾ および前々報³⁾ 参照。

試料の混合比と生成物組成 試料合成に用いた原料の Na_2SiO_3 と AlCl_3 の混合比、混合順序、乾燥試料 1 g 中に含まれる Na, Al および Si 量と合成時における混合溶液の pH を Table I にまとめた。

TABLE I. Condition of the Synthesis and the Composition of the Products which were used in this Study

Control of pH	Condition of synthesis			Composition of dried products		
	Mixed ratio	Order ^{a)} of mixing of materials	pH of mixed solutions	Na ($\frac{\text{mmole}}{\text{g}}$)	Al ($\frac{\text{mmole}}{\text{g}}$)	Si ($\frac{\text{mmole}}{\text{g}}$)
No Control of pH of mixed solutions	1.25	N	3.2	0.65	5.22	12.03
	1.25	A	3.5	0.43	5.71	11.64
	1.50	N	3.7	0.44	6.08	11.39
	1.50	A	4.0	0.65	6.45	10.99
	1.65	N	4.1	0.70	5.82	11.24
	1.65	A	5.7	1.17	6.03	10.86
	1.75	N	4.5	3.54	5.93	9.75
	1.75	A	6.8	3.01	5.71	10.05
	2.50	N	12.0	4.73	4.59	10.21
	2.50	A	12.7	5.35	4.63	9.93
Control of pH of mixed solutions	1.25	A	8.0	2.27	6.71	10.21
	3.00	A	8.0	3.75	3.55	11.91
	1.25	A	14.0	4.80	5.91	9.02
	3.00	A	14.0	5.25	6.00	9.22

a) N shows to add Na_2SiO_3 Soln. to AlCl_3 Soln.
A shows to add AlCl_3 Soln. to Na_2SiO_3 Soln.

一定 pH における塩酸消費速度の測定 pH-Statt を利用して一定 pH に調整してある塩酸水溶液 50 ml 中に試料約 200 mg を入れると同時に pH-Statt が作動しはじめ、3N HCl を添加しはじめる。pH 計は東亜電波工業製 HM-1B, auto-baret は東亜電波工業製 HS-1B, であり容量は 1 ml である。記録計は東亜電波工業製高感度記録計 EPR-2T を使用した。

Na, Al の定量 前報⁴⁾ と同様に Na は炎光法, Al はキレート滴定法で測定。