アルミノケイ酸塩の合成における原料混合比と生成物組成の関係¹⁾

中垣正幸, 中村康彦

京都大学薬学部²⁾

Relation between Mixing Ratio of Raw Materials and Composition of Products in the Synthesis of Aluminosilicates¹⁾

MASAYUKI NAKAGAKI and YASUHIKO NAKAMURA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University²⁾

(Received September 20, 1971)

When Na_2SiO_3 and AlCl_3 solutions were mixed, the pH of mixed solution at a constant ratio was different according to the order of mixing, but the composition and pH of suspension in water were not different. The composition of the products varied with the mixing ratio of Na_2SiO_3 to AlCl_3 . In the case of the mixing ratio below 1.7, aluminum hydrogen silicates were mainly obtained and the ratio of Si/Al in the products became the higher, the lower the mixing ratio was. When the mixing ratio increased from 1.7 to 2.0, aluminum began to be taken into silicate structure and sodium also began to be taken as counter ion of aluminosilicates, so that the products changed from aluminum hydrogen silicates to sodium aluminum aluminosilicates. Above 2.0 of the mixing ratio, all of aluminum was taken into the silicate structure and sodium was taken as the counter ion. As a result, sodium aluminosilicates, $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$, were obtained.

Then the pH of the solution in which Na_2SiO_3 and AlCl_3 were mixed was kept constant by pH-Stat with HCl or NaOH solution. The composition of products synthesized in strong alkaline solution was sodium aluminosilicates, $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$, which was not affected by the mixing ratio. The composition of the product obtained in weak alkaline solution, however, changed according to the ratio of mixing.

前報³⁾では、試料合成の原料としてメタケイ酸ナトリウム Na_2SiO_3 、塩化アルミニウム AlCl_3 および水酸化ナトリウム NaOH を種々の割合に混合すれば、酸性溶液中ではケイ酸アルミニウムナトリウムが、またアルカリ性溶液中ではアルミノケイ酸ナトリウムができると考え、この両者の差異を明らかにする目的で各カチオンの塩酸溶液への溶解性を調べ、溶解機構および骨格構造を考察した。その結果、まず Na が溶出し、Na の溶出がほぼ終了してから Al の溶出が始まることを示した。しかもこれらの溶出量は添加塩酸量と各々当量の関係にある。一方 Si の溶出量は、合成時の混合液 pH が低い程少ない。その結果、試料合成時の混合液 pH がアルカリ性のときには、アルミノケイ酸骨格をもったアルミノケイ酸ナトリウムができるのに対し、混合液の pH が弱酸性のときには、ケイ酸骨格とアルミノケイ酸骨格の両者の骨格構造をもつアルミノケイ酸アルミニウムナトリウムができ、更に低い酸性側ではケイ酸骨格のみをもつ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ができると結論した。これらの点を研究し解明することは、局方品のケイ酸アルミニウムの合成およびその制酸作用の研究上重要であると考えた。

そこで本報告では、これらの点を更に詳細に研究するため、原料として用いた Na_2SiO_3 と AlCl_3 との混合比と生成物組成⁴⁾ の関係および混合比の異なる溶液の pH を HCl または NaOH を添加することによって一定に保ちながら合成した生成物の組成と混合液 pH の関係について検討した。

混合液 pH と懸濁液 pH

試料合成の原料としては、1M Na_2SiO_3 と 2M AlCl_3 との混合液を用いた。 Na_2SiO_3 と AlCl_3 との混合モル

1) 日本薬学大会第 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, 91, 667 (1971).

4) R.M. Barrer, J.W. Baynhan, J. Chem. Soc., 1956, 1951; 1956, 2882.

比（以下混合比とよぶ）を変えると混合液の pH は変化し、混合比が大きい程 pH は大きくなる。Na₂SiO₃ と AlCl₃ の反応は常温ではゆるやかに進行するため、両溶液を混合してから十数分間はその混合液の pH は変化するが、混合後約 20 分で一定値に達する。このときの混合液 pH と混合比との関係は Fig. 1 のようになる。

Fig. 1. Relation between pH of Mixed Solution of Na₂SiO₃ and AlCl₃ and Mixed Ratio

- : in the case of the addition of Na₂SiO₃ solution to AlCl₃ solution
●: in the case of the addition of AlCl₃ solution to Na₂SiO₃ solution

Fig. 2. Relation between pH of Suspension and Mixed Ratio

- : products synthesized by addition of Na₂SiO₃ solution to AlCl₃ solution
●: products synthesized by addition of AlCl₃ solution to Na₂SiO₃ solution

ここで注目すべきことは、Fig. 1 に示されているように混合順序によって混合液の pH がかなり異なることである。図中白丸印は AlCl₃ に Na₂SiO₃ を、また黒丸印は Na₂SiO₃ に AlCl₃ を加えた場合について、混合後 20 分における pH の値を示す。前者の場合には添加後徐々に pH は低下し、後者の場合には徐々に pH は上昇するが、pH 変化の終了後においてもなお後者 (Na₂SiO₃ に AlCl₃ を加えた場合) の方が常に低い pH を示している。これは混合順序によって混合途中の混合液 pH が異なり、AlCl₃ に Na₂SiO₃ を加えた時には主として酸性溶液中で、また Na₂SiO₃ に AlCl₃ を加えた時には主としてアルカリ性溶液中で反応が進行するためである。したがって、この領域では生成物の組成および性質が混合液 pH によってきまるのか、最終混合比によって定まるのかは興味ある問題である。

次に、前報³⁾ で詳細に説明したように、この混合液中の沈殿物を水洗、乾燥して得られた試料 500 mg を蒸留水 50 ml 中に懸濁した時の懸濁液 pH と混合比の関係は Fig. 2 に示してある。ここに示されている通り、懸濁液の pH は混合比のみによって決まり、混合順序によってほとんど変わらないことが認められた。したがって、水洗乾燥された試料はほとんど混合順序の影響を受けていないと思われる。さらに Fig. 2 から明らかなように、混合比が 2.0 以上（懸濁液 pH が 9.5 以上）であれば、混合比がそれ以上大きくなっても懸濁液 pH がほとんど変わらないのは、Na₂SiO₃ と AlCl₃ との反応が停止していることを意味している。

混合液 pH と懸濁液 pH の関係は、Fig. 3 に示されているように懸濁液 pH が 9.0 の前後で大きく折れまがっている。この折れまがりの見られる点の混合液 pH および混合比は Na₂SiO₃ に AlCl₃ を加えた場合（黒丸印）は pH 4.5、混合比 1.75 であるのに対し AlCl₃ に Na₂SiO₃ を加えた場合（白丸印）は pH 7.0、混合比 1.70 である。混合比がさらに大きくなり混合液 pH が約 9.5（混合比 1.9—2.1）になると懸濁液 pH は混合液 pH に等しくなり（Fig. 3 の 45° の破線との交点）、混合比がさらに大きく、したがって混合液 pH が大きい場合にも懸濁液 pH はほとんど変化しない。そこで Na₂SiO₃ と AlCl₃ との反応は（混合比）< (1.70—1.75) の場合、(1.70—1.75)< (混合比)< (1.9—2.1) の場合および (1.9—2.1)< (混合比) の 3 つの場合にわけて研究せねばならない。

Fig. 3. Relation between pH of Suspension and pH of Mixed Solution

○: in the case of the addition of Na_2SiO_3 solution to AlCl_3 solution
●: in the reversed case

比をとった。混合比が 2.0 以上では一定組成の生成物が得られ、Na と Al 成分は等しい g·atom 量、Si 成分はこれらのちょうど 2 倍 g·atom 量含まれており、この混合域では 2 モルの Na_2SiO_3 と 1 モルの AlCl_3 が反応して $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ なる一定組成の生成物ができている。したがって、混合比 x が 2 以上のときは次の反応が起っていると考えられる。

ただし、 $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$ は方沸石 (analsite) と同一組成である。このように混合比 x が 2.0 を越えた領域では Na_2SiO_3 が過剰となり、Fig. 1, Fig. 2, に見られるように混合液 pH は大きくなるが、生成物組成が一定であるために懸濁液 pH はほとんど変化しない。

次に混合比 x が 2.0 以下のときには、式(1)の右辺の Na_2SiO_3 の係数が負になるために、式(1)は成り立たなくなる。 $x < 2$ における混合比と生成物組成の関係をより明らかにするために、Fig. 5 に示すように縦軸に試料中の原子比 (Si/Al) および (Na/Al) を示した。これによると混合比が 1.7—2.0 の領域では生成物中の (Si/Al) 比は原料中の (Si/Al) 比にはほぼ等しいことが明らかになった。またこの領域で (Na/Al) 比は 0 から 1.0 まで増大し、Na 原子は混合比 1.7 ではほとんど取り込まれていないが、混合比 2.0 では Al 原子とほぼ同数存在している。そこで $1.7 \leq x \leq 2.0$ では、

なる反応がおこっていることになる。なお、この際の生成物 $\text{Na}_{(2x-3)}\text{AlSi}_x\text{O}_{3x}$ は前報³⁾によれば試料中の Al の一部はアルミノケイ酸骨格中に取り込まれ、残

Fig. 4. Relation between Composition of Products and Mixed Ratio

○: in the case of the addition of Na_2SiO_3 solution to AlCl_3 solution
●: in the reversed case: Na, —: Al, —: Si

原料混合比と生成物組成

上記の考察を確かめるため、各混合比における生成物の組成を測定し Fig. 4 に示した。縦軸には 500° で 30 分間強熱乾燥して得た試料 1 g 中の Na, Al および Si の量を mg·atom 単位で示し、横軸に混合

Fig. 5. Relation between Ratio of Atoms (Si/Al) or (Na/Al) of Products and Mixed Ratio

○: products synthesized by addition of Na_2SiO_3 to AlCl_3 solution
●: in the reversed case

り是对イオンとして存在し、アルミノケイ酸アルミニウムナトリウムとよぶべき状態にあると考えられる。

混合比 x のさらに小なる領域では、式 (2) は $x=1.5$ まで成立し、そのときにはケイ酸アルミニウム Al_2SiO_5 を生じるはずであるが、実際には x が 1.7 以下では反応の様相が全く変化することが Fig. 5 から明らかである。すなわち、混合比が 1.7 以下では混合比が小さい程 (Si/Al) 比が大きくなり、また Na 成分はほとんど含まれていないことが Fig. 5 からわかる。この混合領域では AlCl_3 が過剰となり、混合液が酸性となるためにケイ酸アルミニウムのカチオンの一部がプロトンで置換され、ケイ酸水素アルミニウム $\text{Al}_{(2-y)/3}\text{H}_y\text{SiO}_3$ を生じており、混合液 pH が低下するにつれて y が増大し、したがって $\text{Si/Al}=3/(2-y)$ が増大するのである。

前報³⁾ で示したようにアルミノケイ酸ナトリウムからの Na の溶出は pH 4.5 付近で終了し、Al の溶出は pH 4.5 以下で起こる。この pH 値は水酸化アルミニウムが AlCl_3 として溶解しはじめる pH 値と一致している。⁵⁾ 一方 Na_2SiO_3 は酸性溶液中でケイ酸を沈殿する。したがって AlCl_3 と Na_2SiO_3 の混合比が 1.5—1.7 以下、すなわち混合液 pH が 4.5 以下のときには Na は取り込まれず、さらに混合比が小さくなり pH が低くなるにつれてケイ酸が沈殿し Al も取り込まれなくなる。このためにケイ酸水素アルミニウム中の Al 含量が次第に低下するのである。

一方混合比が 1.7 よりも大きく、混合液 pH が 4.5 よりも大きくなると、Na の取り込みが急激に増加し、ケイ酸骨格中に取り込まれる Al も多くなり、アルミノケイ酸骨格をもつアルミノケイ酸アルミニウムナトリウムができると考えられる。

さらに混合比を大きくし混合液 pH を上げると Na も Al も、もうそれ以上取り込まれない飽和の状態となり混合比に関係なく $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$ なるアルミノケイ酸ナトリウムが生成する。

一定 pH における反応

アルミノケイ酸塩の組成および溶解性には混合液 pH が大きな影響を与えると言われている。^{4,6)} ところが上述した実験では Na_2SiO_3 と AlCl_3 との混合比、つまり原料として用いた SiO_2 成分と Al_2O_3 成分との比によって混合液 pH が異なるために、生成物の組成および溶解性を決める要因が混合比によるのか混合液 pH によるのかを明確に結論できない。そこで混合比を変えても混合液 pH が一定になるように pH-Stat を用いて HCl あるいは NaOH を加えて混合液 pH を一定に保ちながら合成すれば、混合液 pH の影響を研究する上で有効であると考えた。

Fig. 6 にはこの様に、混合液 pH を 6, 8 および 14 に保って合成した試料について、乾燥重量 1 g 当りに含まれている Na, Al および Si の成分の量を示した。pH 6 および 8 の試料では、混合比によって生成物の組成が明らかに異なり、混合比が大きくなるに従って Na および Si 成分は増大するが、Al 成分は減少している。混合比が 2.0 以下では混合比の影響はやや大きく、2.0 以上ではその影響は小さくなっている。またこの様に混合液 pH が 6 および 8 の場合には、pH 調整をしなかった Fig. 4 の場合に比べて明らかに組成を異にする。混合液 pH を 14 に保って得られた試料の組成は、混合比に関係なく一定で、Fig. 4 に示した混合比 2.0 以上の組成とほぼ同一物質が得られた。したがって、アルミノケイ酸ナトリウムの組成は、原料混合液の pH が強アルカリ性の場合には混合比に関係なく組成一定のアルミノケイ酸ナトリウム $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$ に近い生成物ができている。一方混合液 pH が 6 および 8 の場合には、Fig. 1 に示したように Na_2SiO_3 と AlCl_3 の混合順序によって混合液 pH の異なる領域に相当し、かつ Fig. 4 に示したようにケイ酸アルミニウムからアルミノケイ酸ナトリウムに変化する領域に相当する。この領域では生成物の組成は混合液の pH および混合比の両者に依存して変化する。

Fig. 6. Relation between Composition of Products Synthesized in the Solution of Constant H and Mixed Ratio

●: pH 6 ○: pH 8 ◐: pH 14 —: Na, ---: Al,: Si

5) 中垣正幸, 藤江忠雄, 薬誌, 83, 945 (1963).

6) 高橋 浩, “ゼオライトとその利用” ゼオライトとその利用編集委員会, 東京印刷センター発行, 昭和 42 年, 第 3 章 p. 97.

結 論

原料として用いた Na_2SiO_3 と AlCl_3 水溶液を一定の割合で混合するとき、混合順序によって混合液 pH はかなりの差異を示すが、生成物を蒸留水中に懸濁させた時の懸濁液 pH および生成物組成にはほとんど影響を示さなかった。

生成物の組成を分析した結果、原料の混合比によって組成の異なる生成物が得られることが明らかになった。アルミノケイ酸ナトリウムから、Al は pH 4.5 で溶けはじめ、Na は pH 4.5 以下で完全に溶け出してしまうために、混合比が 1.7 以下（混合液 pH が約 4.5 以下）では、混合比を小さくしていくと、ケイ酸アルミニウム Al_2SiO_5 から Al がプロトンと置換したケイ酸水素アルミニウム $\text{Al}_{(2-y)/2}\text{H}_y\text{SiO}_3$ になっていくため、生成物中の (Si/Al) 比が増大する。

混合比が 1.7—2.0 では、Al はケイ酸骨格中に取り込まれるようになり、生成物中の (Si/Al) 比は原料中の (Si/Al) 比とほぼ等しく、混合比が 2.0 に近づくにつれてケイ酸アルミニウムからアルミノケイ酸アルミニウムナトリウム $\text{Na}_{(2x-3)}\text{AlSi}_x\text{O}_{3x}$ へと移行していき、Na の含量も急速に増大していく。

混合比 2.0 以上では、Al はすべてアルミノケイ酸骨格中に取り込まれ、Na も Al と同じ原子数だけ対イオンとして存在するために、混合比に関係なく $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$ なるアルミノケイ酸ナトリウムが得られた。

pH-Statt を用いて、HCl または NaOH を添加しながら混合液の pH を一定に保って合成するとき、混合液が強アルカリ性ならばその組成は混合比の影響を全く受けず $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$ なるアルミノケイ酸ナトリウムができるが、弱アルカリ性溶液中で合成した場合には、生成物組成は混合比によって明らかに変化し、混合比が大きい程 Na と Si 成分は増大し、Al 成分は減少する。

実 験 の 部

試料の調製法 試料合成の原料として 1M Na_2SiO_3 と 2M AlCl_3 を用いた。まず Na_2SiO_3 と AlCl_3 の混合に際して混合順序および混合モル比を決め、徐々に混合しながら攪拌した。混合液の pH を一定に保たない場合は添加後も約 1 時間攪拌を行なう。混合液 pH を一定に保ちながら合成する場合には、pH が一定値よりも高い場合には HCl を、低い場合には NaOH 水溶液を pH-Statt と連結してある auto-burette から添加して調製し、混合液 pH が一定になってからも更らに約 1 時間攪拌を続けた。次にこの溶液を遠心分離機にかけ、取り出した沈殿物を水洗し、その上澄液の pH が 6—8 を示すまで水洗を繰り返した後、120° の乾燥器の中で約 10 時間乾燥させる。試料は飽和食塩水の飽和水蒸気圧状態にある 30° デシケーター中に保存した。用いた pH 計は東亜電波工業製 HM-5A, pH-Statt は東亜電波工業製 HS-1B, auto-burette は東亜電波工業製の HS-1B 用で、容量は 1 ml である。

Na, Al および Si の定量 前報³⁾ と同様である。