ケイ酸塩のケイ酸重合形態 (第 2 報¹⁾) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系ゲル中の 重合ケイ酸の形態分布について

横井秀輔, 榎本三郎
富山医科薬科大学薬学部²⁾

Polymeric Forms of Silicic Acid in Various Silicates. II.¹⁾ Molecular Distribution of Polysilicic Acids in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System Gels

HIDEHARU YOKOI and SABURO ENOMOTO

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toyama Medical and
Pharmaceutical University²⁾

(Received March 22, 1978)

The polymeric forms of silicic acid in various aluminosilicate gels was investigated by the trimethylsilylation method. Aluminum silicate consists mainly of insoluble polysilicic acids. It also contains some anions, such as SiO_4^{4-} , oligosilicic acids, and soluble polysilicic acids. On the other hand the aluminosilicate contains mainly anions, such as SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$, and soluble polysilicic acids. It also contains some insoluble polysilicic acids. The molecular distribution of silicic acids in the aluminosilicate was the same as that of the original sodium silicate used in the synthesis.

Soluble polysilicic acids were estimated to have a network molecular structure having a molecular formula of $\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n+2}^{2(n+2)-}$. The average degree of polymerization, $2n$, was estimated to be 8.62—15.67.

Keywords—aluminum silicate; aluminosilicate; soluble polysilicic acid; insoluble polysilicic acid; trimethylsilylation; trimethylsilylated polysilicic acids; antacid; polymeric forms; molecular distribution

前報¹⁾で著者らは市販ケイ酸マグネシウムのトリメチルシリル化によって、このケイ酸塩中にオルトケイ酸基と数種の可溶性重合ケイ酸基および不溶性重合ケイ酸基の存在していることとそれらの分布状態を明らかにした。

本報告では組成の異なる種々の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系ゲルを調製し、そのトリメチルシリル化によってケイ酸の重合形態の分布を調べた。特にこの内、アルカリ性溶液から調製したアルミノケイ酸と酸性溶液中で得られるケイ酸アルミニウムの骨格構造についての比較を行った。

無定形ケイ酸塩の構造に関して X 線動径分布解析や酸に対する溶解性などから二三の研究がある³⁾がケイ酸塩中のケイ酸の重合形態を調べることは、合成ケイ酸アルミニウムやその他の合成ケイ酸塩の薬効ならびに副作用の改良に意義のあることと考えられまた触媒やその担体として幅広い応用を持つこの種のケイ酸塩の触媒活性の機構解明も期待される。

ケイ酸塩のトリメチルシリル化は、(I) 酸分解によって生成したケイ酸塩基やケイ酸のシラノール基に (II) トリメチルシリル基を反応させて得られるケイ酸のトリメチルシリル誘導体からもとのケイ酸塩中のケイ酸の構造を検討するものである。

1) 第 1 報: H. Yokoi, S. Enomoto, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **26**, 1846 (1978).

2) Location: 3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama.

3) K.D. Ashley, W.B. Innes, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2857 (1952); 横井秀輔, 榎本三郎, 材料, **16**, 341(1967); 中垣正幸, 中村康彦, 薬誌, **92**, 1380 (1972).

ここで M は 2 価のアルカリ性金属とする。Lentz⁴⁾ によって提案されたこの方法はその後、種々のケイ酸塩鉱物、ケイ酸ナトリウムなどの研究に応用されている。⁵⁾ トリメチルシリレーション法としてはトリメチルクロシランを用いる直接法⁶⁾ とヘキサメチルジシロキサン (以下 HMDS と略記する) を用いる Lentz の方法がある。HMDS は (III) 式によって溶媒としての働きとともにトリメチルシリル化剤として作用する。

結 果 と 考 察

トリメチルシリル誘導体はいずれの試料でも揮発性フラクション、可溶性不揮発性フラクションおよび不溶性フラクションに分離され、これらの割合は試料の調製条件や組成によって著しく変化する。揮発性フラクションとしては $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{SiO}_4$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_6\text{Si}_2\text{O}_7$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8\text{Si}_3\text{O}_{10}$ および $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$ などが検出された。それぞれ出発ケイ酸塩中の SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ および $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ などのケイ酸塩基に相当する。Fig. 1 に代表的なガスクロマトグラムを示す。揮発成分には前記のほか $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}\text{Si}_6\text{O}_{17}$, $(\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-})$ や微量成分として $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_6\text{Si}_3\text{O}_9$, $(\text{Si}_3\text{O}_9^{6-})$; $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8\text{Si}_5\text{O}_{20}$, $(\text{Si}_5\text{O}_{20}^{8-})$; $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{25}$, $(\text{Si}_{10}\text{O}_{25}^{10-})$ など⁷⁾ の重合ケイ酸基および二三の未知物質が検出された。AS 1, AS 2 などの試料ではトリメチルシリル化後、HMDS 層を蒸留水で洗浄するとき、新たに微量のゲル状沈殿が生成し界面に分離した。この沈殿はイソプロピルアルコール (以下 IPA と略記する) に容易に溶解するところから重合度の高い可溶性トリメチルシリル重合ケイ酸中に一部未反応のシラノール基が残存しそのシラノール間に水分子が介在して架橋し凝集体を形成した重合度の高い可溶性重合ケイ酸であろうと思われる。このフラクションは実験操作上不溶性重合ケイ酸に加えた。本実験においてトリメチルシリレーション法による全ケイ酸の回収率は 74.0—92.8 % である。また可溶性不揮発性フラクションは収量に多少バラツキが認められるがこれは減圧蒸留後固型物として回収するためと考えられる。しかし低分子ケイ酸、不溶性ケイ酸については誤差変動は $\pm 1.37\%$ 以下である。

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系ゲル中のケイ酸の重合形態分布

トリメチルシリル化によって得られた各試料中のケイ酸基の分布を SiO_2 の割合として Fig. 2 (AS 1—10), Fig. 3 (AL 1—10) に示す。アルミン酸ナトリウムとケイ酸ナトリウムの反応によってアルカリ性溶液から得られた AS 1, 2 では単量体〜四量体などの低分子ケイ酸が 7.1—8.8%, 可溶性重合ケイ酸 21.8—31.6%, 不溶性重合ケイ酸 0—3.2% である。しかし AS 6—10 などのケイ酸含量の高い試料では不溶性重合ケイ酸が著しく増加する傾向がある。これに対し塩化アルミニウムとケイ酸ナトリ

Fig. 1. Typical Gas-Liquid Chromatogram for the Volatile Trimethylsilylated Derivatives (Sample AS 2)

1, SiO_4^{4-} ; 3, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$; 4, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$; 6, $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$; 7, $\text{Si}_5\text{O}_{15}^{8-}$; 8, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{8-}$; 10, $\text{Si}_{10}\text{O}_{25}^{10-}$; 11, $\text{Si}_7\text{O}_{19}^{10-}$; 12, 13, $\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$; 14, $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$; 2, 5, 9, unknown.

- 4) C.W. Lentz, *Inorg. Chem.*, **3**, 572 (1964); C.W. Lentz, *Highway Research Board, Special Report, No. 90*, 269 (1966).
- 5) たとえば 小松宏二, 遠山一郎, 川原昭宣, 中村富三, 工化誌, **74**, 160 (1971); L.S. Dent Glasser, S.K. Sharma, *Br. Polym. J.*, **6**, 283 (1974).
- 6) J. Götz, C. R. Masson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 2683.
- 7) Retention time は文献値⁸⁾ によった。
- 8) Von D. Hoebbel, G. Garzo, G. Engelhardt, H. Jancke, P. Franke, W. Wieker, *Z. anorg. allg. Chem.*, **424**, 115 (1976).

Fig. 2. Distribution of Various Silicic Acids in Aluminosilicate (AS 1—AS 10)

○, SiO_4^{4-} ; ●, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ — $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$; ◐, soluble polysilicic acids; ●, insoluble polysilicic acids.

Each point represents the mean $\pm$ S.E. of three experiments of the trimethylsilylation.

Fig. 3. Distribution of Various Silicic Acids in Aluminum Silicate (AL 1—AL 10)

○, SiO_4^{4-} ; ●, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ — $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$; ◐, soluble polysilicic acids; ●, insoluble polysilicic acids.

Each point represents the mean $\pm$ S.E. of three experiments of the trimethylsilylation.

TABLE I. Composition of Silicic Acids in Commercial Synth. Aluminum Silicate (J.P. IX)

Synth. Al silicates	SiO ₂ recovered as derivative of						Total recovered (%) Total SiO ₂
	SiO_4^{4-}	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	$\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$	$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$	Soluble polymer	Insoluble polymer	
1	0.14 $\pm$ 0.07	0.06 $\pm$ 0.05	Trace	Trace	0.04 $\pm$ 0.03	55.57 $\pm$ 0.86	86.22
2	0.19 $\pm$ 0.06	0.02 $\pm$ 0.01	Trace	Trace	Trace	53.43 $\pm$ 0.97	83.87
3	0.23 $\pm$ 0.08	0.09 $\pm$ 0.02	Trace	Trace	Trace	64.63 $\pm$ 1.22	92.80
4	0.40 $\pm$ 0.11	0.01 $\pm$ 0.01	Trace	Trace	Trace	53.60 $\pm$ 0.93	85.36

The value represents the mean $\pm$ S.E. of three experiments of the trimethylsilylation.

ウムを用いて酸性で調製した AL では、いずれの組成においても大部分のケイ酸が不溶性重合ケイ酸であり、単量体～可溶性重合ケイ酸は 0.2—2.3% にすぎない。

比較試料として用いた市販の合成ケイ酸アルミニウム (J.P. IX) の結果を Table I に示す。市販品の一般的製法としては JIS 3 号ケイ酸ナトリウムと硫酸アルミニウムとの複分解による方法が知られるが、その形態分布は本実験試料の AL 6—10 の値に相当する。

可溶性および不溶性重合ケイ酸の形態

Table II に可溶性および不溶性フラクションの元素分析値を示す。重合ケイ酸として考えられる分子モデルには $\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}^{2(n+1)-}$ (L とする), $\text{Si}_{4n+2}\text{O}_{11n+7}^{6(n+1)-}$ (H とする), で表わされる線状重合構造, $\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n+2}^{2(n+2)-}$ (D とする) で表わされる線状重合構造, 更に種々の平面ならびに立体網状重合構造があげられる。ここで各分子モデルのトリメチルシリル誘導体の炭素含有量は, L に対しては 32.39—37.45%, H に対しては, 29.72—32.39%, D に対しては 25.51—35.60% と計算される。立体網状重合構造では低分子においては高い炭素含有量を持つことは可能であるが重合度の増大とともに著しく減少する。

TABLE II. Results of Elemental Analysis of Soluble and Insoluble Trimethylsilylated Polysilicic Acids

Samples	Soluble polysilicic acids (Residual fraction)				Insoluble polysilicic acids		
	C (%)	H (%)	H/C	Degree of polymerization ^{a)} (2n)	C (%)	H (%)	H/C
AS 1	28.84	7.39	3.05	11.07±1.29	—	—	—
AS 2	27.97	6.98	2.97	15.88±4.02	16.75	4.71	3.35
AS 4	28.70	7.37	3.06	11.71±3.01	7.86	3.59	5.44
AS 6	29.44	7.45	3.01	8.73±0.33	2.13	1.61	9.00
AS 10	—	—	—	—	2.19	1.28	6.69
AL 1	28.56	7.28	3.04	11.94±0.98	7.86	2.79	4.23
AL 2	29.43	7.72	3.12	8.80±0.86	5.38	2.86	6.33
AL 4	—	—	—	—	5.16	1.94	4.48
AL 6	—	—	—	—	3.01	1.45	5.74
AL 10	—	—	—	—	3.30	1.31	4.73
Synth. Al Silicate							
1	29.52	7.71	3.11	8.51±0.32	8.39	2.54	3.60
2	—	—	—	—	2.08	1.39	7.96
3	—	—	—	—	7.16	2.09	3.48
4	—	—	—	—	2.35	1.57	7.95

^{a)} The value represents the mean±S.E. of three experiments of the trimethylsilylation.

TABLE III. Preparing Conditions and Composition of Sodium Aluminosilicate Gels

Samples	Preparing conditions		Composition % (molar ratio)		
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ ratio	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
SAS 4-3	4.0	3.0	54.81(3.79)	24.57(1)	12.70(0.85)
SAS 4-2	4.0	2.0	52.37(3.80)	23.41(1)	10.62(0.75)
SAS 4	4.0	1.0	53.27(4.33)	20.87(1)	10.68(0.84)
SAS 4-1/2	4.0	0.5	53.72(4.20)	21.71(1)	6.20(0.47)

可溶性フラクションの元素分析値はいずれの試料とも 27.9—29.5% の範囲にあるところから $\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n+2}^{2-(n+2)-}$ の分子モデルに近い形態を持つと考えられる。Table II にこの分子モデルを用いて計算した平均重合度 (2n) を示した。

不溶性フラクションの炭素含有量が 2.1—16.8% の範囲にあることは、この重合ケイ酸が立体網状構造を形成していることを示している。またその値が試料によって著しく異なることはケイ酸の重合度やその形態の差によるものと考えられる。

アルミノケイ酸ナトリウムゲルの酸中和にともなう重合ケイ酸の縮合

本研究ではアルミノケイ酸試料としてケイ酸ナトリウムとアルミン酸ナトリウムの反応から得られるアルミノケイ酸ナトリウムを塩酸で中和して調製したが、中和にともなうケイ酸の重合形態の変化を調べるために、 $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の組成において $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 3.0 (SAS 4-3), 2.0 (SAS 4-2), 1.0 (SAS 4), 0.5 (SAS 4-1/2), 0 (AS 4) の範囲で変えてゲルを調製しケイ酸の重合形態の変化を調べた。その結果を Fig. 4, Table IV に示す。ケイ酸ナトリウムとアルミン酸ナトリウムのみから得られる SAS 4-3 では $3.79 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.85 \text{Na}_2\text{O}$ の組成のゲルが得られ、ケイ酸の分布形態は単量体から四量体が 14.4%, 可溶性重合ケイ酸 31.8% であり不溶性重合ケイ酸は微量である。SAS 4-2 では $3.80 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.75 \text{Na}_2\text{O}$, SAS₄ では $4.33 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.84 \text{Na}_2\text{O}$ の組成を

TABLE IV. Results of Elemental Analysis of Soluble and Insoluble Trimethylsilylated Polysilicic Acids (Sodium Aluminosilicates)

Samples	Soluble polysilicic acids (Residual fraction)				Insoluble polysilicic acids		
	C (%)	H (%)	H/C	Degree of polymerization ^{a)} (2n)	C (%)	H (%)	H/C
SAS 4-3	28.08	7.16	3.04	14.85±2.77	—	—	—
SAS 4-2	28.57	7.18	2.99	12.71±2.25	11.59	3.78	3.88
SAS 4	27.79	7.11	3.05	17.11±3.40	11.07	3.64	3.92
SAS 4-1/2	28.38	7.18	3.01	12.94±1.73	8.29	3.23	4.64

a) The value represents the mean ± S.E. of three experiments of the trimethylsilylation.

Fig. 4. Influence of $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratio on Distribution of Various Silicic Acids in $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Na}_2\text{O}$ Gel

○, SiO_4^{4-} ; ●, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ — $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$; ⊙, soluble polysilicic acids; ●, insoluble polysilicic acids.

Each point represents the mean ± S.E. of three experiments of the trimethylsilylation.

有するゲルが得られるがこれらのケイ酸の分布形態は SAS 4-3 とほとんど変わらないところから、フリーの Na^+ の中和によってケイ酸の重合形態は変化しないことを示している。しかし結合型の Na^+ の 1/2 を中和した SAS 4-1/2 では $4.20 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.47 \text{ Na}_2\text{O}$ のゲルとなり、可溶性重合ケイ酸が減少し、不溶性重合ケイ酸が急激に増加している。更に結合型の Na^+ のほとんどを脱離した AS 4 では $3.95 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.14 \text{ Na}_2\text{O}$ が得られるがケイ酸の大部分は不溶性重合ケイ酸を形成する。アルミノケイ酸ナトリウムの酸中和にともなうこのケイ酸の形態変化から SAS 4-3, 4-2, 4 などのアルミノケイ酸塩では原料ケイ酸ナトリウムの分布形態⁹⁾に近いが、酸中和にともなうシロキサン結合の末端をブロックしていた結合型の Na^+ がはずれ、重合ケイ酸分子内および分子間の縮合によって三次元構造の不溶性重合ケイ酸が生成するものと考えられる。またその過程では結合型の Na^+ の存在によって低分子ケイ酸の安定が保たれるものと考えることができる。

SiO_2 - Al_2O_3 システムの沈殿生成とケイ酸の重合過程

ケイ酸アルミニウムとアルミノケイ酸の区別は一般には明確ではないが、本研究においてはケイ酸ナトリウムと塩化アルミニウムの複分解によってケイ酸アルミニウムが、またケイ酸ナトリウムとアルミン酸ナトリウムの反応からアルミノケイ酸が生成することを予想したがいずれの調製方法においても $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 4 以上の組成では不溶性重合ケイ酸が生成しておりケイ酸アルミニウムの構造をとる。一方 AS 1, 2 の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4$ の組成では低分子ケイ酸基の割合が高いことからアルミノケイ酸の生成が認められる。この場合のケイ酸の形態分布は原料の重合形態に近いものであり SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$, $\text{Si}_{2m}\text{O}_{5m+2}^{2(m+2)-}$ などのケイ酸基から構成されている。したがってこの種のゲルでは低分子ケイ酸基や網状重合ケイ酸基とアルミン酸基が層構造を形成していることが考えられる。AL 1—AL 10 の組成においては不溶性重合ケイ酸の生成が認められる。これはアルミニウム塩の添加によってケイ酸ナトリウムとの定量的置換反応が起こるのではなくゲルの生成に先だってケイ酸分子間の縮合の生ずることを示すものである。このことは原料ケイ酸ナトリウムにおいて Si-O-Si 結合の末端の Na^+ が強く水和し分子間又は分子内の縮合をさ

9) 原料として用いた JIS 3 号ケイ酸ナトリウム中のケイ酸の形態分布は次のとおりであった。 SiO_4^{4-} 6.23%; $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 3.57%; $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ 0.98%; $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ 1.09%, 可溶性重合ケイ酸, 70.44%; 不溶性重合ケイ酸, trace. SiO_2 回収率 82.31%.

たげていることによって保たれていた種々の重合ケイ酸塩基の間の平衡が、pH すなわち OH^- の濃度の変化や、共存塩類の濃度の変化によってくずれ三次元網状重合ケイ酸に成長するものと考えることができる。また Al イオンも非常に重合しやすい性質を持つのでメタロキサン結合を持たない多くの Al は重合水酸化アルミニウムとして沈殿し、ゲルは重合ケイ酸と重合水酸化アルミニウムの複合体を形成しているものと考えられる。

実験の部¹⁰⁾

試料の調製 AS 1—AS 10) JIS 3 号ケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比 0.318) の 0.5 モル溶液中にアルミン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 1.71) の 0.5 モル溶液を約 30 分で添加し 1 時間かくはんした後、10% HCl で pH 3.7 まで中和し更に 1 時間かくはんを行う。次いで常法に従い洗浄、乾燥の後、100—200 メッシュに調製した。

AL 1—AL 10) 計算量の水酸化ナトリウムを加えた JIS 3 号ケイ酸ナトリウムの 0.5 モル溶液中に塩化アルミニウムの 0.5 モル溶液を添加し 1 時間かくはんする。最終 pH 3.5—3.7。以下同じ。

各試料の化学分析値を Table V に示す。

トリメチルシリル化 18% HCl 30 ml, IPA 50 ml および HMDS 50 ml を共栓付エーレンマイヤーフラスコに入れ、17—21° で 1 時間かくはんした後、約 25 ml の水に懸濁した試料 5 g を加え 1 時間反応させる。次いで分液ロートで水層を除去し HMDS 層は 3000—3500 rpm で遠心分離する。得られた沈殿は約 10—20 倍量の HMDS で洗浄し更に蒸留水と IPA の混液で良く洗浄した後、150° で 5 時間乾燥し不溶性フラクションとする。分離液は HMDS 洗浄液と合わせ塩素イオンのなくなるまで水洗した後、非水用イオン交換樹脂 Amberlyst 15 (Rohm and Haam 社製) 10 g を加えて 2 時間振盪する。次いで樹脂を分離し更に約 50 ml の HMDS で洗浄しその洗浄液と分離液は液温 110—120° で蒸留し過剰の HMDS を回収する。揮発成分はこの段階でガスクロにより分析した。濃縮液は 17—20 mmHg で減圧蒸留を行う。液温 119° でオルトケイ酸のトリメチルシリル化物 (液体: $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{SiO}_4$) が留出した後、液温を 180—190° に上げるとオリゴケイ酸のトリメチルシリル誘導体が揮発性フラクションとして蒸留フラスコの器壁に付着する。フラスコ内には可溶性不揮発性フラクションが透明なガラス状固体として残留する。

ガスクロマトグラフ 日立製モデル 063 を用い、溶媒として HMDS、カラム充填剤として和光純薬製 Silicon gum SE 30, 10 ml を用いた。またカラム温度は 7.5°/min にプログラムした。トリメチルシリル誘導体の定量は、 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{SiO}_4$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_6\text{Si}_2\text{O}_7$ については JIS 3 号ケイ酸ナトリウム; $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8\text{Si}_3\text{O}_{10}$ については Natrolite, $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$ については Laumontite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; のそれぞれのトリメチルシリル化物を合成し精製して検量線を作成した。

TABLE V. Preparing Conditions and Composition of Silicates

Samples	Preparing conditions		Composition % (molar ratio)		
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio	Preparing method ^{a)}	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O
AS 1	1.0	E	33.84(1.59)	36.23(1)	2.26(0.10)
AS 2	2.0	E	47.51(2.96)	27.20(1)	2.75(0.17)
AS 4	4.0	E	55.67(3.95)	23.93(1)	2.07(0.14)
AS 6	6.0	E	58.22(6.16)	16.05(1)	1.84(0.19)
AS 10	10.0	E	61.69(9.98)	10.49(1)	1.38(0.22)
AL 1	1.0	F	31.78(1.61)	33.58(1)	1.16(0.06)
AL 2	2.0	F	52.21(3.61)	24.55(1)	1.08(0.07)
AL 4	4.0	F	59.67(5.58)	18.14(1)	1.34(0.12)
AL 6	6.0	F	62.11(8.51)	12.39(1)	0.87(0.12)
AL 10	10.0	F	64.36(11.21)	9.74(1)	1.13(0.19)
Synth. Al silicate ^{b)}					
1	—	—	64.75(10.79)	10.18(1)	1.68(0.27)
2	—	—	63.96(10.12)	10.72(1)	1.73(0.27)
3	—	—	69.70(10.77)	10.98(1)	2.76(0.41)
4	—	—	63.28(9.44)	11.37(1)	1.35(0.20)

a) E shows to add sodium aluminate soln. to sodium silicate soln., and F shows to add aluminum chloride soln. to sodium silicate soln.

b) Sample 1 (Heavy grade, lot No. 3622), sample 2 (Light grade, lot No. 7254) and sample 3 (Special Light grade, lot No. 7264) produced by Kyowa Chem. Ind., sample 4 (Light grade, lot No. 209499) produced by Tomita Pharm. Co.

10) 実験に使用した試薬類は JIS 3 号ケイ酸ナトリウムを除き、他は試薬特級である。