

水酸化알루미늄·겔의 X線回折像과 制酸度*

趙 文 惠**

(Received May 16, 1964)

Moon Hae Cho : X-Ray Diffraction Patterns and Acid Consuming Capacity
of Aluminum Hydroxide Gel.

The relationships involving acid-consuming capacity and X-ray powder diffraction patterns of aluminum hydroxide gel were studied. The aging of antacid efficacy of aluminum hydroxide gel has also been characterized by using X-ray powder diffraction. The acid-consuming capacity decreased with progress of crystallization from amorphous aluminum gel, and it was found that aged product at 80°C. had crystal structure of böhmite (γ - $Al_2O_3 \cdot (OH)_2$). It was also noted that the rate of aging decreased with decreasing pH of aluminum hydroxide gel.

合成알루미나 수和物(hydrous aluminum oxide)은 一水和物인 böhmite(γ - $Al_2O_3 \cdot H_2O$)와 3水和物인 gibbsite(γ - $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), bayerite(α - $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), hydrargillite 등의 結晶性水和物과 암모니아 또는 炭酸나트륨等 알카리溶液과 알루미늄鹽類溶液을 相互作用시켜 얻을수 있는 膠狀沈澱인 無定形알루미나 수和物等¹⁾을 例로 들수 있다.

無定形알루미나 수和物 卽 水酸化알루미늄·겔은 結晶性알루미나 수和物과 區別하여 알루미늄·겔(以下 겔이라고 부르기로 한다)이라고 하며 水溶液中에서 老化되어 生成되는 알루미늄 수和物の 舉動에 對해서는 多數한 報告²⁾가 있으며 老化에 依하여 擬böhmite, bayerite, hydrargillite, nordstrandite 등이 生成된다고 되어있다³⁾. 그러나 겔의 生成條件, 老化條件等에 依하여 生成되는 結晶性알루미나 수和物の 舉動을 制酸劑로서의 立場에서 究明된것은 찾아 볼 수 없다.

制酸劑로서의 水酸化알루미늄·겔의 老化에 對해서는 兪⁴⁾가 老化速度定數및 老化反應의 活性化에너지를 發表한 바 있고 또 兪 및 洪⁵⁾은 sorbitol의 添加가 겔의 老化速度를 遲延시키는 安定劑役割을 함을 報告하고 있으나 制酸度低下로서 老化를 現象論적으로 追求하였을 뿐이고 老化의 本態와 制酸度低下와의 關係에 對한 究明은 없다.

著者は 明礬과 炭酸나트륨을 原料로 하는 常法에 依하여 製造된 水酸化알루미늄·겔을 各種溫度에서 老化시켜 結晶性알루미나 수和物の 生成을 X線回折像에 依하여 確認하고, 아울러 制酸度を 測定함으로써 結晶性으로의 轉移와 制酸度低下와의 關係를 追究하였으며 또한 水酸化알루미늄·겔의 老化防止條件을 찾고져 老化液의 溫度, pH, 添加劑等 條件을 檢討하였기에 이에 報告하고자 하는 바이다.

* 制酸劑에 關한 研究 第9報가 됨.

** College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul, Korea

實 驗

實驗試料水酸化알루미늄·겔 및 老液의 調製.—本實驗에 使用한 試料水酸化알루미늄·겔은 俞⁴⁾의 경우와 同一한 方法으로 製造하였다. 卽 炭酸나트륨水溶液에 칼리明礬水溶液을 常溫에서 攪拌下에 注加하여 生成된 沈澱을 充分히 水洗하여 알루미늄含量이 2% 程度가 되도록 blender로 均等懸濁液으로 한 것을 使用하였다.

老液은 炭酸나트륨飽和水溶液, N/10 鹽酸의 添加에 依하여 所定의 pH로 調節한 것과 各種 pH의 buffer 溶液을 10%(v/v)로 添加한 것을 使用하였고 pH 5.0 乃至 8.0인 buffer 溶液은 McIlvain⁶⁾의 標準 buffer 溶液製法에 따라 製造하였으며 pH 9.0 및 10.0인 buffer 溶液은 Clark and Lubs⁷⁾의 buffer mixture를 使用하였다. 卽 前者는 0.1M 枸橼酸溶液 0.2M 第二磷酸나트륨溶液으로 調節하였으며 後者는 M/5 H₃BO₃ M/5 KCl 溶液과 M/5 NaOH 溶液으로 調節하였다.

實驗方法.—老液操作은 試料水酸化알루미늄·겔 一定量씩을 三角 flask에 넣고 30°C 및 80°C의 2種溫度에서 一定時間 恒溫靜置後에 內容物을 水溶性鹽類反應이 없을때까지 水洗, 吸引濾過한 것을 常溫通風乾燥하여 Al₂O₃含量, 制酸度, X線回折像等을 測定하는데 使用하는 試料로 하였다.

pH別 老化過程을 測定키 爲한 겔의 液性調節은 試料 50ml에 上記 炭酸나트륨飽和水溶液과 N/10 鹽酸을 滴加하여 pH 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 로 各各 調節하였다.

pH別 buffer 溶液의 添加는 試料겔 45ml에 上記方法에 依한 buffer pH 10, 9, 8, 7, 6, 5, 溶液을 各 5ml씩 添加하여 老液시켰고 아울러 pH 5.0인 buffer 溶液을 10%, 8%, 6%, 4%, 2%, 0%(v/v)씩 添加하여 老液시키는 試驗도 並行하였다.

制酸度測定.—Al₂O₃含量 및 制酸度測定은 藥典의 公定方法에 準하였다.

X-線回折像.—試料를 粉碎하여 250 mesh 篩를 通過한 粉末을 使用, 自記式 X-線回折裝置(美 Philco社 water cooled X-Ray diffraction unit)를 利用하여 다음의 條件으로 寫眞을 作成하였다.

測定溫度: 25°C, Target: Cu, K α (Ni filter 使用)

走査速度: 2°/min 로써 2 θ 의 5°~70° 範圍를 測定하였다.

以上的 條件으로 얻은 圖表는 Bragg's equation $n\lambda = 2d \sin \theta$ 에서 2 θ 의 값을 읽어 d 값을 求하고, ASTM의 X-Ray powder data에 依하여 結晶型을 確認하였다.(Table I)

實驗結果.—I. 水酸化알루미늄·겔의 80°C에서의 制酸度 및 X線回折像의 經時變化: Table. I, II, Fig. 1

2. 老液의 pH別 制酸度 및 X線回折像變化: Table. III, IV, V, Fig. 2, 3, 4.

TABLE I.—Change of acid-consuming capacity of aluminum hydroxide gel with time at 80°C

Time(min)	ml of N/10 HCl per Al ₂ O ₃ 1gm.	Time(min)	ml of N/10 HCl per Al ₂ O ₃ 1gm
0	528.4	100	324.4
20	522.3	120	203.3
40	489.1	140	76.8
60	414.4	160	61.7
80	387.7	180	43.6

TABLE I.—X-Ray diffraction data of aluminum hydroxide.

Time: min)	1		2		3		4		5		Structure of crystal
	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)	2θ	d(Å)	
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	amorphous
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	amorphous
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	amorphous
60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	amorphous
80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	amorphous
100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	amorphous
120	14.0	6.3256	28.5	3.1318	38.2	2.3559	48.8	1.8661	64.8	1.4387	böhmite *
140	14.0	6.3256	28.5	3.1318	38.2	2.3559	48.8	1.8661	64.8	1.4387	α -Al ₂ O ₃ (OH) ₂ böhmite
160	14.0	6.3256	28.5	3.1318	38.2	2.3559	48.8	1.8661	64.8	1.4387	α -Al ₂ O ₃ (OH) ₂ böhmite
180	14.0	6.3256	28.5	3.1318	38.2	2.3559	48.8	1.8661	64.8	1.4387	α -Al ₂ O ₃ (OH) ₂ böhmite

* ASTM X-Ray powder data 에 의한 böhmite 의 回折值

d(Å)	I/I ₁	hkl	d(Å)	I/I ₁	hkl
6.11	100	020	1.850	27	002
3.164	65	021	1.770	6	022
2.346	53	041, 130	1.662	13	151
1.980	6	131	1.527	6	080
1.860	32	150	1.453	16	132

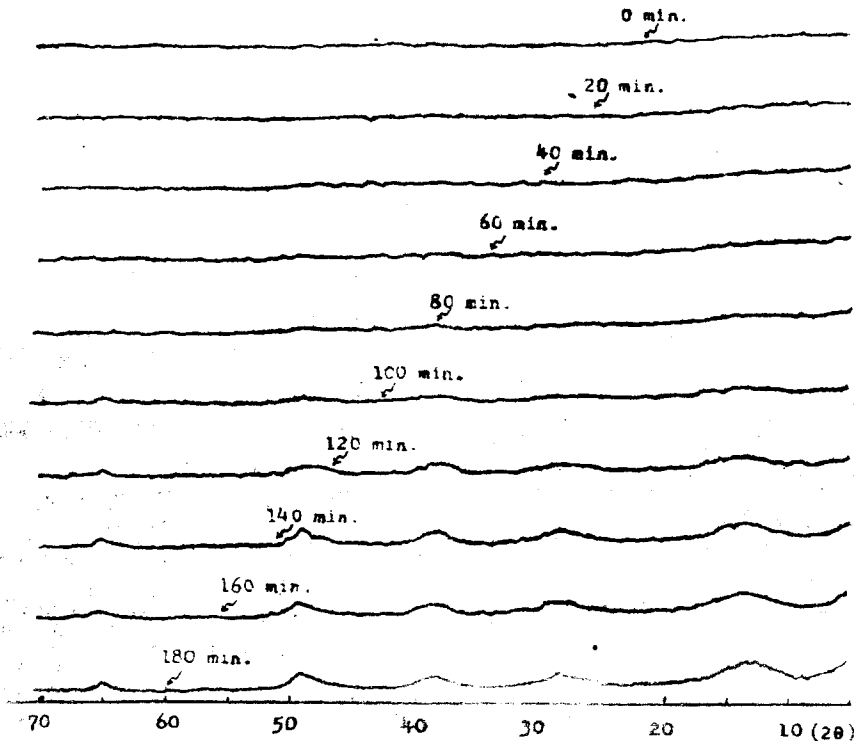


Fig. 1.—X-Ray diffraction patterns in aging of aluminum hydroxide gel with time at 80°C

TABLE I.—Effect of pH on aging of aluminum hydroxide gel at 80°C 1hr.

pH of aging soln.	ml of N/10 HCl per Al_2O_3 1 gm.	pH of aging soln.	ml of N/10 HCl per Al_2O_3 1 gm.
5.0	492.2	9.0	336.8
6.0	412.9	10.0	179.7
7.0	405.8	11.0	114.7
8.0	352.3		

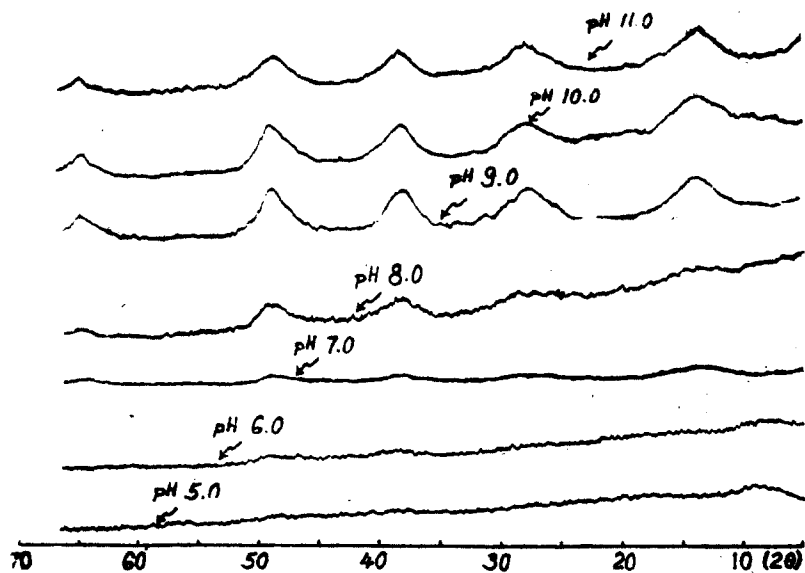


Fig. 2.—X-Ray diffraction patterns in aging of aluminum hydroxide gel with pH at 80°C 1 hr.

TABLE IV.—Effect of pH on aging of aluminum hydroxide gel at 30°C 17 days.

pH of aging soln.	ml of N/10 HCl per Al_2O_3 1 gm.	pH of aging soln.	ml of N/10 HCl per Al_2O_3 1 gm.
6.0	537.2	10.0	522.7
7.0	533.4	11.0	530.4
8.0	524.2	* 6.4	542.0
9.0	533.8		

* Sorbitol 1%(v/v)添加.

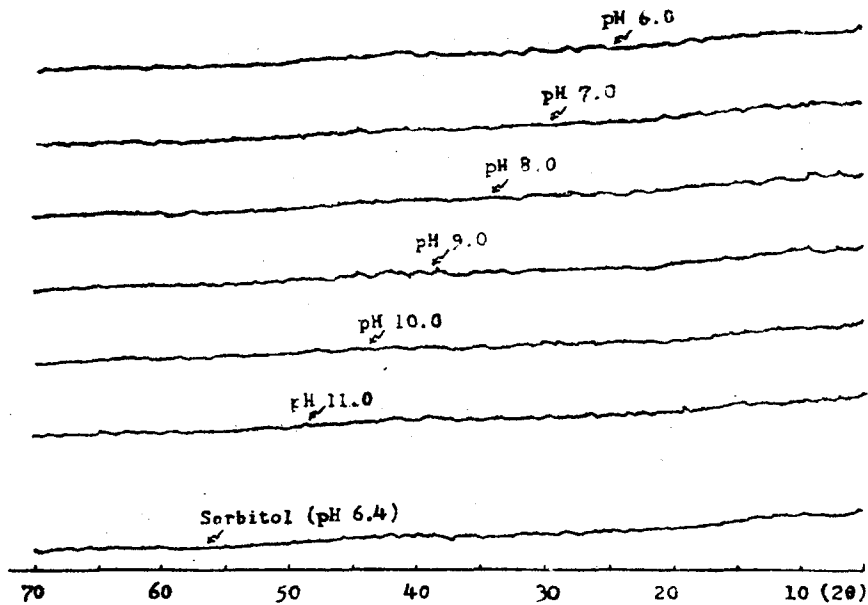


Fig. 3.—X-Ray diffraction patterns in aging of aluminum hydroxide gel at 30°C 17 days

TABLE V.—Effect of buffer soln. on aging of aluminum hydroxid gel at 80°C 1.5hrs.

pH of added buffer soln.	ml of N/10 HCl per Al_2O_3 1gm.	% of added pH 5.0 buffer soln.	ml of N/10 HCl per Al_2O_3 1gm.
5.0	371	0	227
6.0	322	2	348
7.0	320	4	394
8.0	294	6	446
9.0	190	8	450
10.0	150	10	486

考 察

實驗結果로써 制酸劑로 사용되는 無定形알루미늄나水和物은 各種溫度에서 經時的으로 老化現象이 일어나 結晶性알루미늄나水和物化합은 이미 報告된 바 本實驗에서도 Table I, Fig. 1에서 確認한 바와 같이 老化에 依하여 無定形이 böhmite($\alpha-Al_2O_2(OH)_2^*$)型으로 結晶化되는 同時에 이는 모두 N/10 鹽酸에 難溶이어서 制酸度도 減少됨을 알 수 있었으며 清水³⁾ 등의 40°C 以上溫度에서 老化生成物이 böhmite가 됐다는 實驗과 一致함을 알 수 있고, 常溫(30°C)에서 17日間에는 X線回折像 또는 그 制酸度에 있어서 뚜렷한 老化를 찾아 볼 수 없었으며

* Weiser 등은 $\gamma-Al_2O_3 \cdot H_2O$ 라고도 하였음.

** Weiser 등은 $\alpha-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 라 하였음.

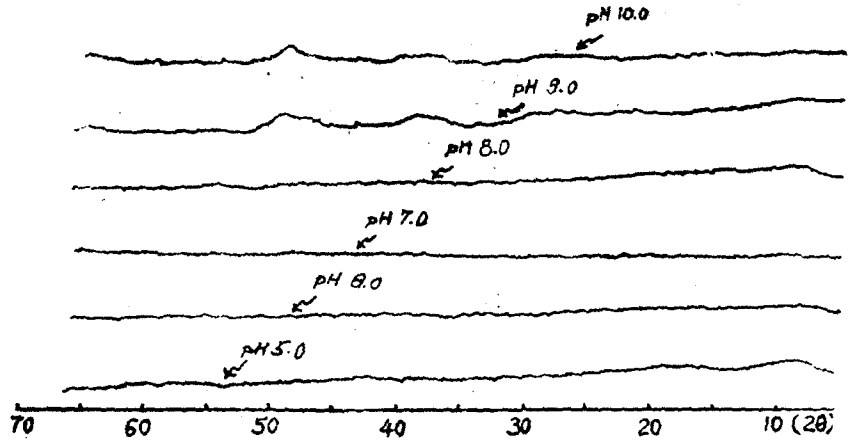


Fig. 4.—X-Ray diffraction patterns of aluminum hydroxide gel added buffer solns.

bayerite 等 低温老化生成物の 制酸度を 検討코져 E. Merck 社製 aluminium oxydatum hydricum puriss. 를 調査한즉 X 線回折로써 bayerite**($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)임을 確認(Table VI, Fig. 5) 그 制酸度を 測定한 結果 Al_2O_3 含量은 66.8%이나 制酸도는 N/10 鹽酸 1ml 도 消費하지 않았다.

TABLE VI.—X-Ray diffraction data of bayerite.

2θ	18.75	20.30	27.80	36.5	38.00	40.59	53.1	β -Aluminum oxide trihydrate
d	4.745	4.374	3.209	2.461	2.308	2.227	1.725	($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

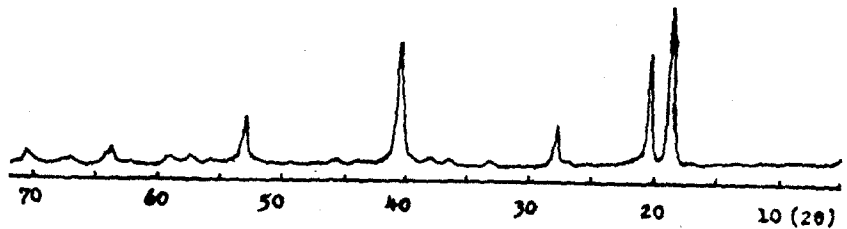


Fig. 5.—X-Ray diffraction patterns of bayerite.

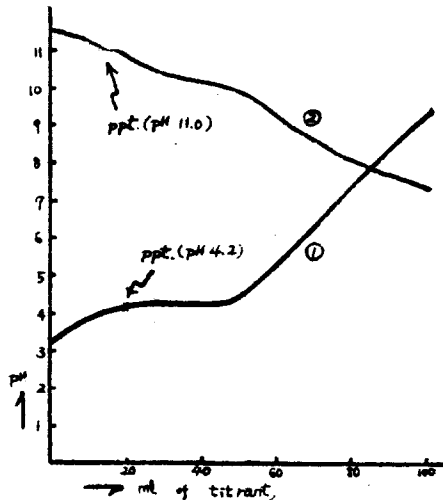
以上結果로써 無定形알루미늄수화물 各種 老化生成體인 結晶性알루미늄수화물은 制酸劑로써는 不適當함을 알 수 있다.

清水等³⁾은 老化液의 pH가 老化速度와 關係가 있음을 밝히고 있어 本實驗에서도 老化液 pH 別로 老化速度를 制酸度 및 結晶性 與否로 測定한 結果는 Table, III Fig. 2 인바 老化液의 pH가 클수록 老化가 促進되며 一例로 同時間 老化에 있어서 pH 5.0일때의 制酸度 492.2에 比하여 pH 11인 경우 114.7로 老化速度가 約 4倍程度 빠른것을 볼 수 있다. 老化의 pH를 調節하기 爲하여 酸, 알카리, 또는 緩衝液等의 添加로 共存되는 이온 또는 鹽類物質이 老化遲延에 影響을 주었으리라고 생각되나 이 點은 아직 밝히지 못했다.

老化液의 pH를 5~10으로定함은 Al鹽類溶液과 알카리溶液을作用시켜 겔의沈澱曲線을作成하여 보건대 그結果는 Fig.6에서 보는 바와 같이 pH 4.2以下 그리고 pH 11以上에서는沈澱의溶解現象이 일어나 이와 같은範圍의 pH溶液은老化液으로서의意味가 없는 것으로 思料 되므로 이에 根據를 둔 것이다.

上記實驗에서 示唆한 바 水酸化알루미늄·겔의 老化를 防止함에는 겔의 pH를 가능한 限 酸性化함이 可한 것이다.

老化液의 pH가 sorbitol의 安定作用에 影響을 주는가를 檢討코져 겔 一定量에 sorbitol 70%



- ① 0.2M Alum Soln. 100ml
에 0.4M Na_2CO_3 Soln.
을 注加.
② 0.4M Na_2CO_3 Soln. 100
ml에 0.2M. Alum Soln.
을 注加.

Fig. 6.—Precipitation curves of aluminum hydroxide.

液을 1%(v/v)의 比率로 添加하고 二等分하여 一部에 炭酸나트륨溶液을 加하여 pH를 11.0으로 調節한 것과 알카리添加를 하지 않은 것과를 80°C 恒溫에서 2時間 同時老化시킨後 制酸度の 比較測定値는 Table VII과 같다. 表에서 보는바 sorbitol添加의 경우도 역시 老化液 pH의 影響을 받으나 sorbitol無添加에 比하면 影響을 받는 度가 적음을 알 수 있다.

TABLE VII.—Effect of pH on the aging of aluminum hydroxide gel added 1% of sorbitol, at 80°C 2hrs.

pH of aging soln.	ml of N/10 HCl per Al_2O_3 1gm.
6.4	521
11.0	430

結 論

1. 制酸劑 水酸化알루미늄·겔을 各種溫度에서 老化시켜 얻은 結晶性알루미늄 水和物은 制酸劑로서의 價値가 없다.

2. 制酸劑 水酸化알루미늄·겔의 老化는 老化液의 pH가 클수록 促進된다.

따라서 老化를 防止함에는 可及的 적은 pH(例컨대 5程度)로 老化液을 調節함이 必要하다.

本研究을 實施함에 始終 指導하여 주신 主任教授 洪文和 博士께 深謝하며 아울러 實驗에 協助하여 주신 俞炳高 先生에게 感謝를 드리며, X線回折을 도와주신 工業研究所當局과 李瑞鳳氏에게 感謝코져 한다.

REFERENCES

1. H. B. Weiser, *Inorganic Colloid Chemistry*, **I**, 90(1935)
2. R. Willstätter, H. Kraut, and O. Erbacher, *Ber.*, **58B**, 2449(1925).
H. B. Weiser, and W. O. Milligan, *J. phys. Chem.*, **36**, 3010(1932), **38**, 1175(1934).
舟木, 電化, **10**, 103, 136, 146(1942).
D. Papée, and R. Tertion, *Bull. Soc. Chim. France*, 1301(1958).
H. Ginsberg, W. Hüttig, and H. Stiehl *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **309**, 233(1961), **318**, 238(1962).
3. 清水, 宮重, 舟木, 工化, **67**, 788(1964).
4. 倉, 藥學會誌, **6-2**, 7(1962).
5. 倉, 洪, 藥學會誌, **6-2**, 13(1962)
6. C. D. Hodgman, *Handbook of Chem. and phys.*, 28th Ed.
7. *Remington's Practice of Pharmacy*. 9th Ed.