

## 알루미나水和物の 沈澱pH가 物性に 미치는 影響

李 啓 胃

國立保健研究院

### Effect of pH of Precipitation on Physical and Chemical Properties of Hydrus Aluminum Oxide

Gye Ju Rhee\*

(Received March 23, 1976)

A study on the effect of the pH of precipitation on the acid consuming capacity, aging stability, physical and chemical properties of hydrus aluminum oxide prepared by the reaction of aluminum chloride and ammonium hydroxide solution was carried out by means of X-ray diffraction, IR spectra and differential thermal analysis. The results from these experiments are as follows:

1. Hydrus aluminum oxide precipitated at lower pH showed better acid consuming capacity, higher stability and more anion contained in the structure than that prepared at higher pH.
2. The hydrus aluminum oxide prepared at lower pH is amorphous and that prepared at higher pH is crystalline hydrated hydrus aluminum oxide, i.e., Bayerite and these results are conformed to Rhee's hypothesis.
3. The rate of loss of reactivity and the end-point reactivity are related to the pH of precipitation.

### 緒 論

胃酸過多 胃潰瘍等に 頻用되는 hydrus aluminum oxide( $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ )는 優秀한 制酸劑 이나 製造條件이나 貯藏에 依해 經時的으로 老化現象이 일어나고 있음이 問題된다.

\* National Institute of Health

Hydrous aluminum oxide의 製造時 沈澱 pH가 制酸能, 陰이온의 吸着量 및 安定성에 影響을 준다는 報告<sup>1)</sup>가 있으나, 沈澱 pH와 結晶學의 本態에 對한 相關성은 研究된 바 없고, 다만 X線回折像과 制劑의 pH 關係<sup>2)</sup>, 市販品에 對한 老化和 制酸能과의 關係를 X線回折像과 示差熱分析으로 檢討<sup>3)</sup>한 例가 있으며, Stanly等<sup>4)</sup>은 水酸化알루미늄·겔의 老化過程을 X線回折像과 赤外線吸收스펙트럼으로 比較 檢討한바 있다. 또한 李<sup>5,6)</sup>는 無定形알루미나水和物과 老化生成物 間에는 構造的 差異가 있어서, 無定形알루미나水和物은 알루미나의 一段階水和物이고, 老化 生成物은 알루미나의 二段階水和物로서 前者는 脫水解離에너지가 約 20 Kcal/mol.deg.인데 比하여 二段階結合水의 脫水活性化에너지는 約 30Kcal/mol.deg.라고 報告하였다.

이에 著者는 hydrous aluminum oxide의 製造條件에서 沈澱 pH와 制酸能 및 陰이온 吸着量과 結晶構造와의 相關성을 把握하고자, hydrous aluminum oxide를 各 pH에서 製造하고, 그 制酸能을 X線回折像 示差熱分析 및 赤外線吸收스펙트럼으로 測定한 物性を 比較 分析한 結果 若干의 知見을 얻었기에 報告한다.

## 實 驗 方 法

**Hydrous aluminum oxide의 製造**—8.5%- $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液에 14%- $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液을 常溫에서 一定한 速度로 攪拌下 注加하면서 最終 pH를 4.8, 6.0, 7.7 및 9.1로 調節하여 製造하고 濾過 洗滌한 後 常溫에서 乾燥하였다.

**制酸度 測定**—大韓藥典 乾燥水酸化알루미늄·겔의 制酸度 測定法에 準하였으며 다만 指示藥을 使用하는 代身, pH meter를 使用하여 pH3.5까지 滴定하고 制酸度は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 含量에 對한 百分率로 表示하였다.

**$\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 定量**—USP XIX Dried aluminum hydroxide의 定量法 EDTA 滴定法으로 定量하였다.

**Chlorine 定量**—試料를 묽은 窒酸에 加溫溶解하고  $\text{NaHCO}_3$ 로 中和하여 Ortho-Toluidine 比色法으로 測定하였다.

**X線回折像**—自記式 X線回折裝置(美 Philco社)를 使用하여 target Cu  $K\alpha$ 로 測定하고 ASTM X線 powder data에 依해 結晶型을 確認하였다.

**示差熱 및 熱天秤分析**—裝置는 Shimadzu MTB-11型을 使用하여, 試料重量 300~350mg, 標準物質  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 昇溫速度  $5^\circ/\text{min}$ , range  $250\mu\text{V}$ (DTA), 400mg(TGA),  $1000^\circ\text{C}$  (Temp.) 로 測定하였다.

**赤外線吸收스펙트럼**—Jasco-IR-S型을 使用하여 KBr-disc法에 依해 常法으로 測定하였다.

### 結果 및 考察

制酸度—알루미늄 鹽類 溶液에 암모니아수를 作用시켜 hydrous aluminum oxide를 만들 때 最終 pH가 制酸度 安定性 陰이온의 吸着量 및 粒子構造에 影響을 미친다. 낮은 pH에서 生成된 沈澱은 높은 pH에서 生成된 沈澱보다 制酸能과 安定性이 좋고, 鑛酸에 對한 溶解性이 좋으며, 洗滌時의 濾過性이 좋으나  $Al_2O_3$ 의 含量이 적다.

沈澱 pH와 陰이온 吸着量과의 關係는 沈澱 pH가 낮을 수록 陰이온 吸着量이 많아서  $Al^{+3}$ 과  $Cl'$ 의 mole比가 1에 가까워 진다.  $Al^{+3}$ 과  $Cl'$ 의 mole比가 클수록 制酸能이 좋은 原因은 알루미늄 鹽이 加水分解될 때 3개의 陰이온이 全部 -OH基로 置換되지 않고 낮은 pH에서는 2個 程度가 加水分解되고 1個는 分解되지 않는 狀態로도 推則되나,  $Cl'$ 의 再吸着 또는 部分分解 與否는 確認하지 못하였다. 다만 그와 같은 이온比의 構造下에서 制酸能과 安定性이 좋은 理由에 對해서는 앞으로 究明할 問題라고 生覺된다.

Table I—Analysis of Hydrous Aluminum Oxide Precipitated at Various pH Conditions

pH of Precipitation	Percent of $Al_2O_3$	Mole $Cl'$ / Mole $Al^{+++}$	Theoretical Acid Reactivity, %
4.8	42.82	0.79	84.1
6.0	43.84	0.47	82.3
7.7	51.99	0.09	51.5
9.1	61.68	0.027	29.8

Table II—Effect of Aging at 45° on the Acid Consuming Capacity of Hydrous Aluminum Oxide Precipitated at Various pH Conditions

pH of Precipitation	% of Theoretical Acid-Consuming Capacity after Storage at 45°								
	1 day	5 days	10 days	15 days	25 days	35 days	50 days	65 days	90 days
4.8	84.1	65.5	56.6	50.2	43.1	37.8	33.1	32.8	32.5
6.0	82.3	61.3	54.1	47.5	40.4	34.6	30.4	28.5	27.8
7.7	51.5	39.4	34.7	30.4	26.6	25.8	26.0	26.1	25.7
9.1	29.8	20.1	17.7	13.5	10.6	10.8	10.4	9.5	9.8

높은 pH에서의 沈澱物은 낮은 pH에서의 沈澱物보다 老化經路가 짧고, 一定한 終末點에서 平衡狀態에 達한다. 낮은 pH에서의 沈澱은 平衡狀態에 이르는 期間이 길고, 높은 pH에서의 沈澱은 그 期間이 짧다. 또한 終末點에 있어서의 制酸能도 낮은 pH에서의 沈澱物은 높은 pH에서의 沈澱物보다 良好하다.

X線回折像—各 試料의 X線回折像을 比較하면, 沈澱pH가 낮은 4.7 및 6.0은 無定形이고 pH 7.7 및 9.1은 結晶型으로서 이는 李<sup>56</sup>의 報告와 잘 一致한다.

높은 pH의 結晶型은 bayerite로서 pH 9.1의 沈澱型은 pH 7.7의 沈澱型에 比하여 3.19Å (101)面과 2.21Å(111)面이 特히 發達하였고, intensity順은 pH 9.1이 4.72Å 2.21Å 4.36Å 3.19Å 1.71Å이고, pH 7.7은 4.72Å, 4.36Å, 2.21Å, 3.19Å 順으로 ASTM card와 比較할때 2.21Å과 4.36Å의 peak가 相互 바뀌고, 全體적으로 沈澱 pH 9.1이 7.7에 比해서 結晶型이 發達되고있다. 따라서 一般的으로 沈澱 pH가 높을 수록 結晶이 發達하고 特히 結晶面中 (001)面과 (111)面이 發達하였다(Fig. 1). 反面 沈澱 pH가 낮을 수록 無定形으로 이는 Weiser<sup>7)</sup>가 1水和物(böhmite), 3水和物(gibbsite, bayerite)等の 結晶性水和物과 膠質沈澱인 無晶形 alumina hydrate로 區別한 理由와 同一하다.

示差熱 및 熱天秤分析—各 試料의 熱分析 結果, 沈澱 pH 4.7 및 6.0에서 生成된 것은 150°와 175°에서 各各 吸熱 peak와 重量의 急速한 減少를 나타내고(Fig. 2, 3) 沈澱 pH 7.7

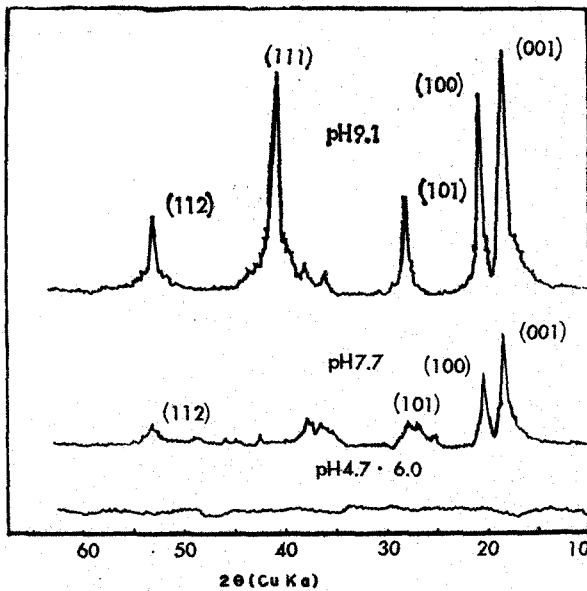


Figure 1—X-ray diffraction patterns of hydrous aluminum oxide prepared at pH 4.7, 6.0, 7.7, and 9.1.

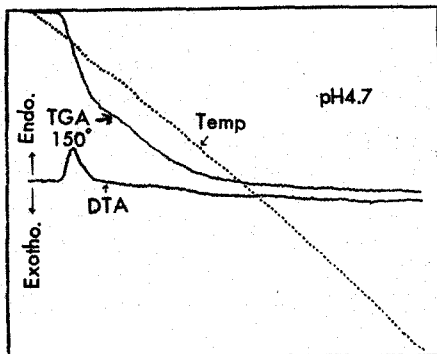


Figure 2—DTA & TGA thermogram of hydrous aluminum oxide precipitated at pH 4.7

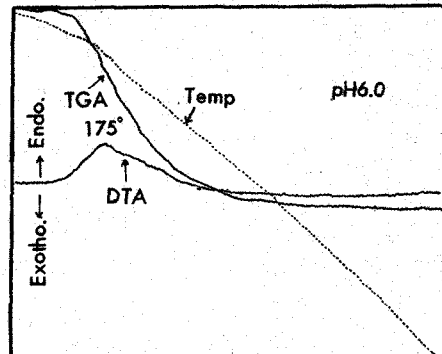


Figure 3—DTA & TGA thermogram of hydrous aluminum oxide precipitated at pH 6.0.

및 9.1에서의 생성물은 152° 및 332°와 127° 및 304°의 2地點에서 두段階 吸熱 peak와 同時에 二段階의 重量減少를 同伴하여 (Fig. 4, 5) 2群間에는 水分子의 結合上 構造가 區別된다. 이는 李<sup>8)</sup>가 報告한 無定形과 結晶型間의 熱分析 結果와 完全히 一致하여 낮은 pH에서의 沈澱物은 알루미늄의 一段階水和物이고, 높은 pH에서의 沈澱物은 二段階水和物임을 確認할 수 있다. 따라서 높은 pH에서의 生成物은 老化生成物과 同一한 構造를 가지며 낮은 pH에서의 生成物은 無定形의 構造를 갖는다.

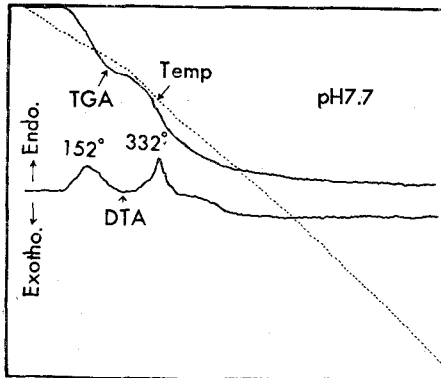


Figure 4—DTA & TGA thermogram of hydrous aluminum oxide precipitated at pH 7.7

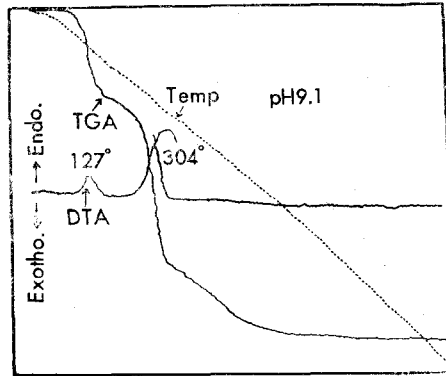


Figure 5—DTA & TGA thermogram of hydrous aluminum oxide precipitated at pH 9.1.

赤外線吸收스펙트럼—無機化合物의 構造를 IR스펙트럼 解釋으로 究明하려는 試圖가 最近 많이 報告<sup>9)</sup>되고 있다. hydrous aluminum oxide의 IR스펙트럼을 測定한 結果(Fig. 6~9) 大體로 類似한 spectra band를 나타낸다. 即 wave number 3500~3600cm<sup>-1</sup>에서 構造水 및 吸着水에 依한 O-H 伸縮振動이 나타나고, 1640cm<sup>-1</sup>에서 H-O-H의 變角振動에 依한 吸收帶가 보인다. 또한 900~1000cm<sup>-1</sup>에서 O-H deformation 振動이 나타나나 Fig. 9에서는 1410cm<sup>-1</sup>에서 微弱한 ammonium ion으로 生覺되는 吸收가 보인다. 이는 製造時 洗滌이 不充分하여 反應物質이 混入된 것으로 思料된다. 높은 pH에서의 沈澱物은 1000cm<sup>-1</sup>附近의 O-H deformation域에서 낮은 pH의 生成物 보다 강한 吸收를 나타낸다. 이같은 吸收帶를 全部 解釋할 수는 없어 그 構造를 밝힐 수는 없으나 그 差異는 Al, H<sub>2</sub>O 및 -OH間에 相異한 結合構造를 示唆하는 것으로 思料된다.

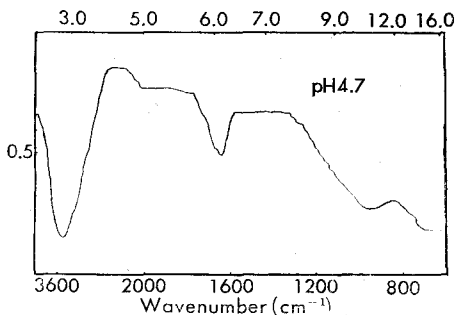


Figure 6—IR spectrum of hydrous aluminum oxide precipitated at pH 4.7

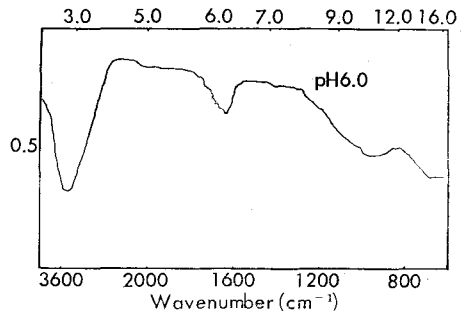


Figure 7—IR spectrum of hydrous aluminum oxide precipitated at pH 6.0.

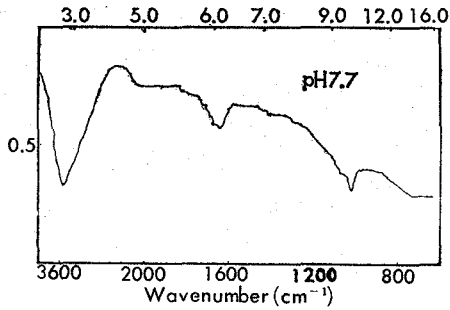


Figure 8—IR spectrum of hydrous aluminum oxide precipitated at pH7.7.

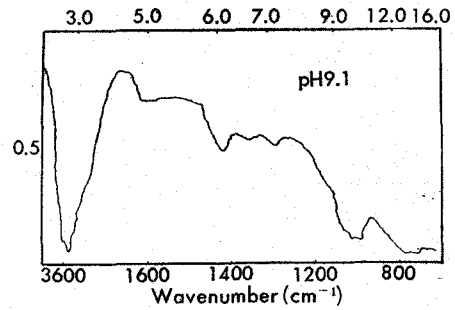


Figure 9—IR spectrum of hydrous aluminum oxide precipitated at pH 9.1

## 結 論

1. 알루미늄鹽類 溶液에 암모니아溶液을 加하여 hydrous aluminum oxide를 製造할 때, 最終pH가 制酸能과 安定性 및 物性に 影響을 주며, pH가 낮을 수록 制酸能 좋은 沈澱이 生成된다.

2. 낮은 pH에서 生成된 沈澱은 높은 pH에서 生成된 沈澱보다 陰이온의 吸着量이 많고, 制酸도가 좋으며 老化時間이 길고, 老化 終末點에 있어서의 制酸도가 良好하다.

3. 沈澱 pH가 낮을 때의 生成物은 amorphous인 hydrous aluminum oxide( $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ )이고, 沈澱 pH가 높은 生成物은 結晶型 hydrated hydrous aluminum oxide( $Al_2O_3 \cdot xH_2O \cdot yH_2O$ )로서 hydrous aluminum oxide의 老化生成物과 同型이다.

## 文 獻

- 1) Stanley L. Hem, *et al.*, *J. Pharm. Sci.*, **59** 313 (1970)
- 2) 趙文惠, 藥學會誌, **8**, 37 (1964)
- 3) Kennosuke Sakurai, *et al.*, 藥劑學, **28**, 318 (1969)
- 4) Stanley L Hem, *et al.*, *J. Pharm. Sci.*, **64**, 1166 (1975)
- 5) 李啓胃, 俞炳高, 藥學會誌, **18**, 1 (1974)
- 6) 李啓胃, *ibid.*, **19**, 219 (1975)
- 7) H. B. Weiser, *Inorganic Colloid Chemistry*, Vol. II, (1935) p. 90.
- 8) 佐藤公隆, 化學의 領域, **25**, 647 (1971)