

アルミニウムの溶解度とその温度変化

—— 温泉水中のアルミニウムの溶存状態 ——

鈴木孝雄, 平野富雄, 大木靖衛

神奈川県温泉研究所*

The Solubility of Aluminum in Water at Elevated Temperatures

by

Takao SUZUKI, Tomio HIRANO and Yasue ŌKI

Hot Spring Research Institute of Kanagawa Prefecture

Hakone, Kanagawa

(Abstract)

Titration curves for aluminum ions both in acidic and basic aqueous solutions are made to draw titration curves at several temperatures. Isoelectric point between Al^{3+} and $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ is pH 6.0 at 18°C and shifts to pH 4.8 at 83°C in the pH—Al solubility diagram. Equilibrium constants of aluminum ions calculated from titration curves. Hakone thermal waters are plotted in the pH—Al solubility diagram, suggesting that the waters were saturated or nearly saturated with aluminum hydroxide, mostly in the form of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

* 神奈川県箱根町湯本 〒 250—03

神奈川県温泉研究所報告 第4巻, 第2号, 73—82, 1973

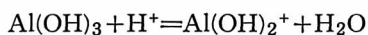
はじめに

水酸化アルミニウムの溶解度は、地球化学的に、古くから多くの研究が行なわれてきた。しかし、その溶解度は小さくて、分析が困難なために、研究者によって異なる値が報告されている。常温における平衡値は、たとえば次のようなものである。

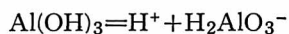
GAYER, THOMPSON
and ZAJICEK (1958)



$$K = 1.10 \times 10^{-33}$$



$$K = 2.52$$



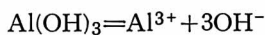
$$K = 2.98 \times 10^{-15}$$

後藤克己 (1959)

$$\text{pH} 4.5 \sim 6 \text{ で, } \log[\text{Al}] = 5.73 - 2.00\text{pH}$$

$$\text{pH} 7 \sim 8.5 \text{ で, } \log[\text{Al}] = 1.06\text{pH} - 13.05$$

KRAUSKOPF (1967)



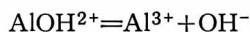
$$K = 10^{-32.3}$$



$$K = 10^{-14.0}$$



$$K = 10^{-9.3}$$



$$K = 10^{-9.0}$$



$$K = 10^{1.3}$$

BRONEVOI and MIHAILOFF
(1970)

$$\log[\text{Al}^{3+}] = 9.8 - 3\text{pH}$$

$$\log[\text{AlOH}^{2+}] = 5.1 - 2\text{pH}$$

$$\log[\text{Al}(\text{OH})_2^+] = 0.4 - \text{pH}$$

$$\log[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \text{pH} - 10.7$$

アルミニウムの移動を知る場合に、常温付近における溶解度の知識は、なくてはならないものであるが、熱水と岩石鉱物の因果関係をみきわめるためには、それに相当する温度の溶解度もまた必要である。高温におけるアルミニウムの溶解度の変化を求めた報告は少ない。

BRONEVOI and MIHAILOFF (1970) は、0°C から 100°C までのアルミニウムの溶解度変化を出しているが、熱力学的データより計算したものである。

KRAUSKOPF (1967), BRONEVOI and MIHAILOFF (1970), REESMAN, PICKETT and KELLER (1969) らは、アルミニウムのイオン種として、 Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等を想定

している。水溶液中で、これらのうちの種をとるかは、鉱物が生成あるいは溶解する際に重要な要因となるが、未だよく知られていない。特にアルミニウムは両性金属であるので、溶液のpHによっては、陰イオンをとる。アルミニウムを含むある鉱物が、ある水溶液と平衡にある時、その水溶液中のアルミニウムは、陽イオンであるのか、陰イオンの形をとっているのかは、考え方にかなり大きな差を与える。その等電点（アルミニウムの溶解度が最小になるpHともいえる）は次のように測定されているが、あまりよく一致しているとはいえない。

KRAUSKOPF (1967)	pH 6.3
BRONEVOI and MIHAIOFF (1970)	pH 5.5
REESMAN, PICKETT and KELLER (1970)	pH 6.70
GAYER, THOMPSON and ZAJICEK (1958)	pH 7.7
後 藤 克 己 (1960)	pH 6—7

われわれは、アルミニウムの酸性溶液をアルカリで滴定して、その滴定曲線から水酸化アルミニウムの溶解度を求めた。溶解度は、常温におけるものと、83°Cにおけるものを測定した。さらにその値を用いて、箱根の地下熱水中のアルミニウムのイオン種を決めることができたのでここに報告する。

実験および実験結果

アルミニウム酸性溶液：金属アルミニウムを塩酸にとかして作成した塩化アルミニウムの塩酸溶液の一定量を水酸化ナトリウム溶液で滴定した。その時のpH変化をpH meterで測定して、滴定曲線を描いた。かくはんは、N₂ガスで行ない、同時に、溶液中に溶け込んでいる炭酸ガスも追い出した。温度は恒温槽に容器を浸し、±1°Cに保った。pH meterは東亜電波製HM—5A型を使用し、高温用

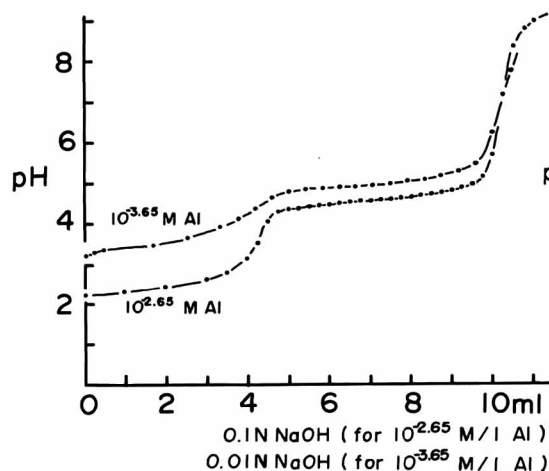


図 1 滴定曲線

アルミニウムの塩酸酸性溶液を水酸化ナトリウム溶液で滴定。18°C

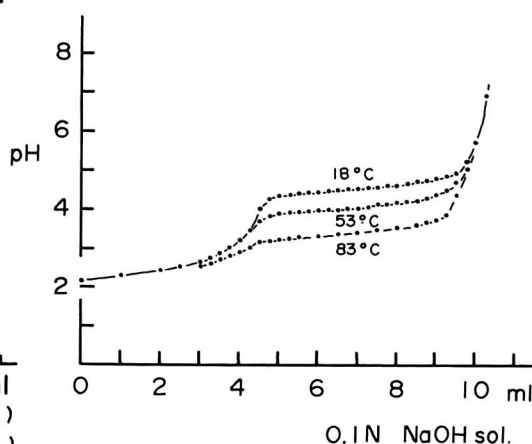


図 2 滴定曲線、温度による変化

10-2.65mol/ℓ Al 100ml

電極を用いた。標準pH緩衝溶液は、中性リン酸塩溶液、フタル酸塩溶液、ホウ酸塩溶液を使用した。

図1には Al^{3+} の濃度が $10^{-2.65}\text{mol}/\ell$ である塩酸酸性溶液 100ml を、水酸化ナトリウムで滴定したもの、および Al^{3+} の濃度が、 $10^{-3.65}\text{mol}/\ell$ の溶液 100ml を滴定した時の滴定曲線を一緒に描いたものを掲げた。

アルミニウムイオンは、次のように反応する。



$$K = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} \quad (2)$$

図1の滴定曲線の上ならばどの点をとってみても(2)式は成立しているはずである (ALBERT and SERJEANT 1962)。 Al^{3+} がどんな濃度であっても平衡定数を決めることができるが、簡単にするために、ちょうど Al^{3+} の半分が $\text{Al}(\text{OH})_3$ として沈澱してしまうだけ、アルカリを加えた時のpHを滴定曲線から読みとり、(2)式によって平衡定数を計算した。アルミニウムの濃度が $10^{-2.65}\text{mol}/\ell$ の溶液の場合は、 Al^{3+} が半分だけ $\text{Al}(\text{OH})_3$ として沈澱すると、溶液中の濃度は、 $10^{-2.95}\text{mol}/\ell$ となる。その時のpHは4.62であるので、(2)式に代入して、Kの値は $10^{10.91}$ となる。同様の操作を $10^{-3.65}\text{mol}/\ell$ の溶液についても考えてみると、Kは $10^{10.81}$ となり、 $10^{-2.65}\text{mol}/\ell$ の場合とよく一致する。

アルミニウムの濃度 $10^{-2.65}\text{mol}/\ell$ の溶液を恒温槽中で、 53°C 、 83°C と高い温度にして、 18°C の場合と同じように滴定した。それらの滴定曲線を描いて、 18°C のものと一緒に図2として掲げた。高い温度になると、 Al^{3+} の加水分解するpHが低い方に移動してくるのがよくわかる。

測定結果と、(2)式から求めた平衡定数値を表1にまとめた。

アルミニウムアルカリ性溶液：水酸化アルミニウムは、アルカリ性においてもよく溶解することが知られている。アルミニウムをアルカリ性溶液としておき、酸を加えると、水酸化アルミニウムが沈澱してくる。この場合の反応式は次のようである。

表1 アルミニウムの平衡定数

Temp.	pAl	NaOH conc.	pH	pKw	pKs	-pK
18°C	3.95	0.01N	4.92	14.17	31.70	10.81
18	2.95	0.1	4.62	14.17	31.60	10.91
53	3.95	0.01	4.15	13.2	31.10	8.50
53	2.95	0.1	3.85	13.2	31.00	8.60
83	3.95	0.01	3.60	12.5	30.65	6.85
83	2.95	0.1	3.24	12.5	30.73	6.77

酸性, $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$, KRARUSKOPF (1967). $K_s = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$, $K = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3}$



$$K = [\text{Al(OH)}_4^-] [\text{H}^+] \quad (4)$$

アルカリ性にしてあるアルミニウム濃度 $10^{-2.88}\text{mol/l}$ の溶液100mlを酸性溶液の場合と同じように恒温槽で温度を保ち、 N_2 気流中で塩酸溶液によって滴定した。(3)式からもわかるように、この反応において、アルミン酸イオンは一酸塩基として行動している。図3に滴定曲線を掲げた。 18°C と 83°C にて実験を行なった。表2にアルミン酸イオンが半分消費された時の濃度とpH、それから計算された平衡定数を示した。

等電点より低いpHでのアルミニウムのイオン種

REESMAN, PICKETT and KELLER (1969) は、pH 3 と 6.3 との間では Al(OH)_2^+ が主たるアルミニウムのイオン種であろうと述べている。彼らは、電気泳動法によってそれを確認し、その溶解度から粘土鉱物の自由エネルギーの値を決めている。また KRAUSKOPF (1967) は SILLEN (1964) のデータ集から、アルミニウムのイオン種の平衡関係を出している。それをグラフで表わすと図4のようになる。等電点が pH 6.3 になり、pH 4.8 から pH 6.3 までの間で、やはり Al(OH)_2^+ が圧倒的に多いイオン種であることを示している。GAYER, THOMPSON and ZAJICEK (1958) もまた、たとえば AlOH^{2+} が存在しているとしても、主たるイオン種になることはなく、 Al(OH)_2^+ が pH 4.5 から pH 7.7 で圧倒的に多くなるという平衡定数値を報告している。しかしそれに対して Al(OH)_3 は OH^- を 2 つ放出して AlOH^{2+} のようなイオン種が存在する方が良いという報告もある。後藤 (1960) は、比色法によるアルミニウムの分析によって溶解度を出しているが、その溶解度の値は pH 4.5 から pH 6 の間では、溶解度を S (mol/l) とすると、

$$\log S = 5.73 - 2.00\text{pH} \quad (5)$$

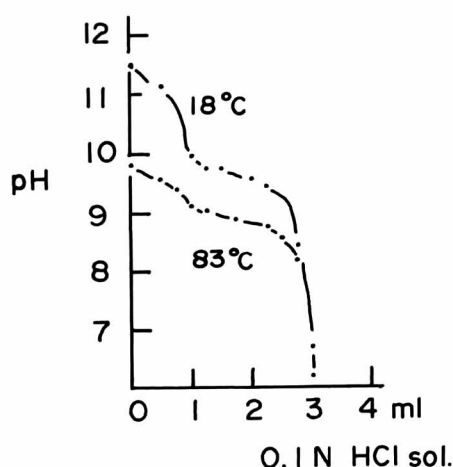


図3 滴定曲線
 $10^{-2.88}\text{mol/l}$ Al 100ml

表2 アルミニウムの平衡定数

温 度	pH	pK
18°C	9.60	12.77
83°C	8.80	11.97

アルカリ性, $K = [\text{Al(OH)}_4^-] [\text{H}^+]$

に従がうと報告している。実際にどのような形で存在しているか疑問な点も残るがとしながらも



とすると都合よく説明できるとしている。

このように、酸性側のイオン種については、それぞれの報告によって見解がわかれている。アルミニウムの溶解度が弱酸性では小さいこと、分析法に優れた方法がない等のためであろう。

われわれは、図1、図2のような滴定曲線を描いたので、その滴定曲線からイオン種を推定できるかどうか検討してみた。一連の実験によって得られた表1の平衡定数から、こんどは逆に滴定曲線を描いてみる。その時に図1のような滴定曲線を描くためにはどのようなイオン種を考えたらよいのだろうか。(a)まず(1),(2)式のようにアルミニウムのイオン種を Al^{3+} とのみ限定し 滴定曲線を描いてみた。そして次に (b) KRAUSKOPF の値を用いて、 Al^{3+} , AlOH^{2+} , Al(OH)_2^+ の3種のイオン種をとるとして、それぞれの平衡関係から滴定曲線を描いてみた。

(a)塩化アルミニウムの塩酸酸性溶液を水酸化ナトリウムで滴定する時にも、イオンの電気的中性は保たれているので溶液中で次の式が成立する。

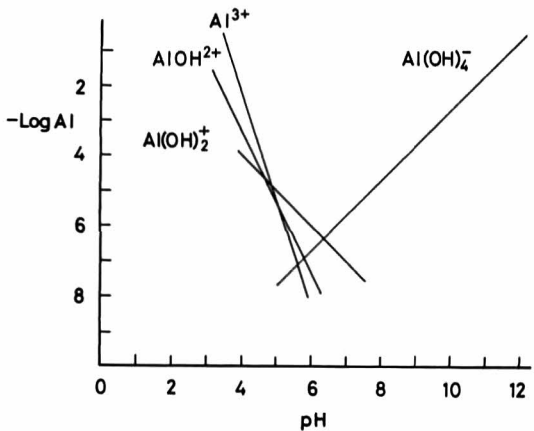


図4 Al(OH)_3 と平衡にあるイオン種
KRAUSKOPF (1967)

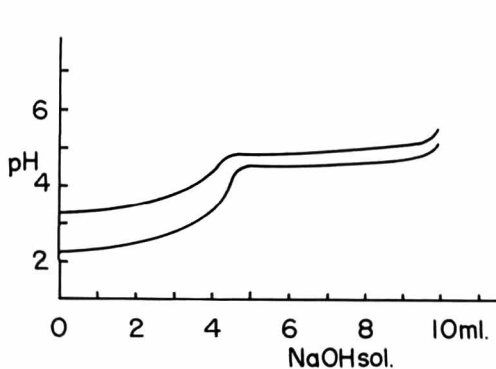


図5 滴定曲線

(9)式により描いたもの $10^{-2.65}\text{mol/l Al}$ および $10^{-3.65}\text{mol/l Al}$

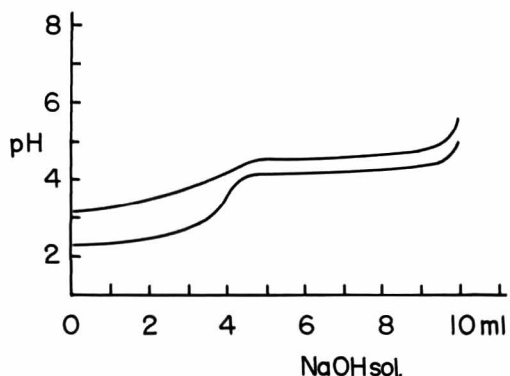


図6 滴定曲線

(11)式より描いたもの、 $10^{-2.65}\text{mol/l Al}$ および $10^{-3.65}\text{mol/l Al}$

pH 5 以下では $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ と $[\text{OH}^-]$ は省略しうるので、

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + 3[\text{Al}^{3+}] = [\text{Cl}^-] \quad (8)$$

となる。 $[\text{Cl}^-]$ は、はじめの濃度よりわかる。 $[\text{Al}^{3+}]$ は(2)式よりpHに換算できるので(8)式は次のようにpHと水酸化ナトリウムに関する式となる。

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] - [\text{H}^+] - 3K[\text{H}^+]^3 \quad (9)$$

(9)式は滴定曲線として描けるのでそれを図5に示した。図1とほとんど同じものとなる。

(b)まえがきに KRAUSKOPF の平衡定数を示してある。滴定の時に、やはり溶液中で次の式が成立している。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + 2[\text{AlOH}^{2+}] + 3[\text{Al}^{3+}] \\ = [\text{Cl}^-] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] \end{aligned} \quad (10)$$

アルミニウムの各イオン種の濃度はアルミニウムの総量と pH によってきまる。次のようにナトリウムイオン濃度とpHとの関数になる。

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] - 2[\text{H}^+] - 2K_2[\text{H}^+]^2 - 3K_3[\text{H}^+]^3 \quad (11)$$

この式により推定される滴定曲線を図6に示した。形については図1と同じようであるが、平坦部の

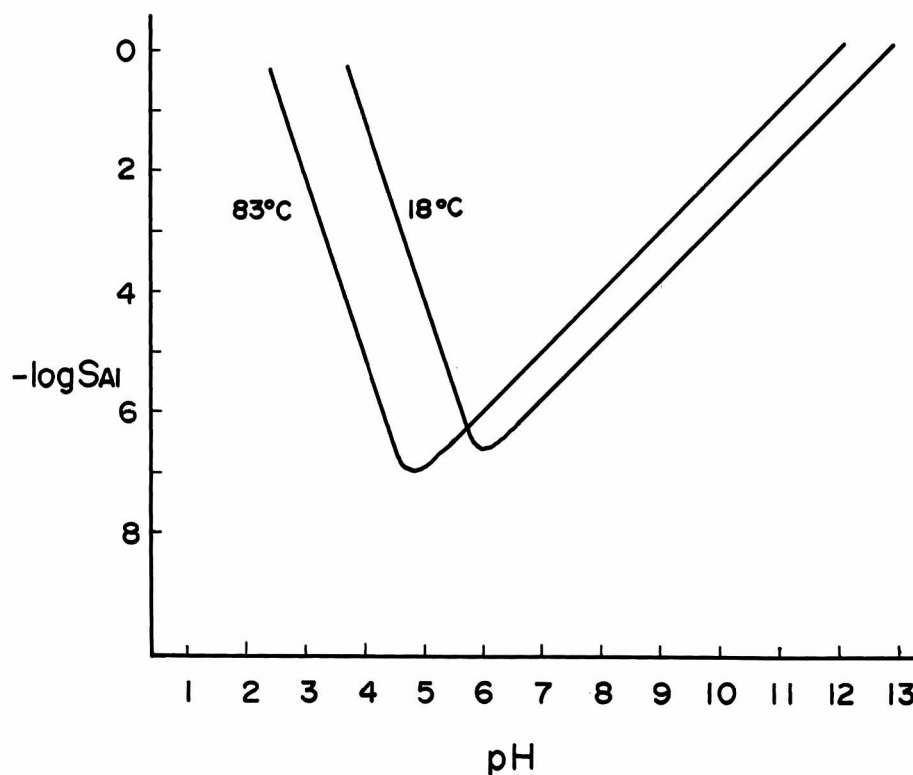


図7 アルミニウムの溶解度

pHはやや低いようである。その部分のpHを決めているのは、主として $3K_3[H^+]^3$ の項である。 $Al(OH)^{2+}$ $Al(OH)_2^+$ の項は大勢に変化を与えていないことが(11)式を検討した結果わかった。

これらのことによって次のことが結論づけられる。アルミニウムの酸性でのイオン種は滴定曲線だけから決定することは不可能である。また、それにもかかわらず、 Al^{3+} の濃度とpHとの関係は図1から明確に求められる。

溶解度曲線

表1および表2の平衡定数から、各pHにおけるアルミニウムの溶解度を計算し、図7に溶解度曲線として示した。アルミニウムの溶解度の極小になるpHは $18^\circ C$ で約6.0となる。この溶解度曲線は $Al(OH)^{2+}$ や $Al(OH)_2^+$ の存在を考慮せずに描いたものであるのも、もし、そのようなイオン種が存在するならばpH5.5~6.0付近の溶解度はもう少し高くなる可能性がある。また溶解度の極小になるpHも、ほんの少しであらうけれど酸性側にずれる可能性もある。

温度を上げて $83^\circ C$ にした場合の溶解度は、 $18^\circ C$ の場合と大きさにおいては、ほとんど変りはないのだけれど、溶解度曲線全体が低いpH側にずれている。アルミニウムの溶解度が極小になるpHが約4.8とかなり酸性側に移動している。この傾向はBRONEVOI and MIHAILLOFF (1970) が示したものと同じである。

箱根熱水のアルミニウム

箱根の強羅を中心とする温泉は、エアーリフトポンプで揚湯している。温泉水の温度は $60^\circ C$ 以上のものが多く、たいていのもののpHは8.0付近である。地下の熱水脈において $CaCO_3$ と平衡におかれ

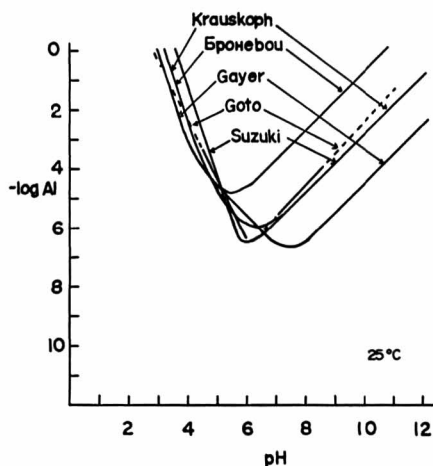


図8 アルミニウムの溶解度

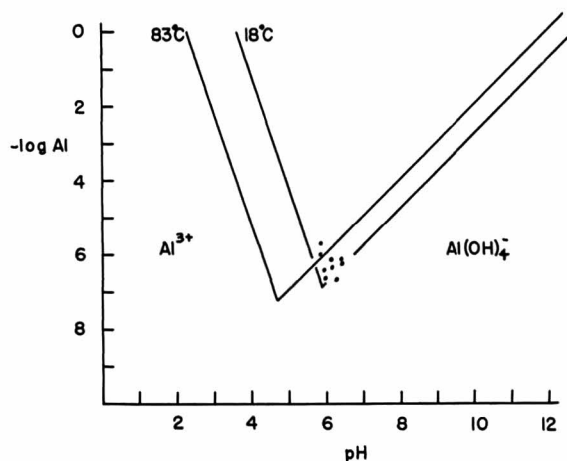


図9 箱根の熱水中のアルミニウム

ていた系が急に地表に出されるので、炭酸ガス分圧が急激に変化し pH が上昇し、カルサイトあるいはアラゴナイトとしてスケールが沈澱する。鈴木、平野、田嶋、大木(1971)は、これらのことから、箱根火山の温泉は、湧出する時には約 pH 8 であるけれど、地下熱水の状態では約 pH 6 であろうと推定した。それらの温泉の全成分の分析が、田嶋、平野 (1966)、大木、平野、田嶋 (1968)、平野、田嶋 (1970) によって報告されている。それらのうちから、炭酸カルシウムスケールが沈積し、地下における pH が推定でき、しかも、アルミニウムの分析値が報告されているものを抜き出して図 9 に溶解度曲線と共に示した。温泉水の温度は 50°C から 98°C までのものを含むが、大部分は 60°C から 90°C の間である。図からわかるように 83°C の溶解度曲線にかなり接近していて、水酸化アルミニウムにほぼ飽和しているものと思われる。この事実は、熱水の pH が 6 付近であるという推定を支持していることにもなる。

熱水脈中を熱水が通過してゆく時に通路の岩石、鉱物を溶解したり、新らしく飽和に達した鉱物を晶出させたりする。その時に、アルミニウムは、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ というイオン種をとっていることが、図 9 から推定される。

ま と め

(a) アルミニウムの酸性、および、アルカリ性溶液を滴定し、その滴定曲線から、アルミニウムの溶解度を算出した。図 7 にみられるように、その等電点は 18°C で pH 6.0、83°C でやや酸性側に移って pH 4.8 となる。

(b) 常温において求められた溶解度曲線は、KRAUSKOPF や後藤の提出したものとよく一致する。

(c) 等電点より酸性側でのイオン種は Al^{3+} 、 AlOH^{2+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ が考えられるが、滴定曲線からイオン種を決めるのは難しい。

(d) 箱根の温泉水の pH、アルミニウム含量を溶解度曲線に目盛ることによって、箱根の熱水中のアルミニウムは、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ というイオン種をとっていることがわかる。

謝 辞

この研究は、神奈川県温泉研究所温泉等研究調査費によって行なわれた。関係者の皆様に厚く御礼申し上げる。

参 考 文 献

- ALBERT, A. and E.P. SERJEANT (1962), 松浦貞郎訳, イオン定数 (測定法と応用), 丸善.
- BRONEVOI, V.A. and B.M. MIHAILOFF (1970), Geochemistry of aluminum in sediments, Petrology and Mineralogy, No. 6, 8—23.
- GAYER, K.H., L.C. THOMPSON and O.T. ZAJICEK (1958), The solubility of aluminum hydroxide in acidic and basic media at 25°C, Can. J. Chem., Vol. 36, 1268—1271.

後藤克己 (1960), 水酸化アルミニウムの溶解度について, 日本化学雑誌, Vol. 81, No. 2, 349—350.

平野富雄, 田嶋縺子 (1970), 神奈川県温泉研究所分析集 (その 2), 神奈川温研報告, Vol. 1, No. 10.

KRAUSKOPF, K.B. (1967), *Introduction to geochemistry*, McGraw-Hill.

大木靖衛, 平野富雄, 田嶋縺子 (1968), 箱根温泉の成因, 神奈川温研報告, Vol. 1, No. 6, 35—50.

REESMAN, A.L., E.E. PICKETT and W.D. KELLER (1969), Aluminum ions in aqueous solutions, *Am. J. Sci.*, Vol. 267, 99—113.

SILLEN, L.G. (1964), *Stability constants of metal-ion complexes*, Section I, The Chemical Society, London.

鈴木孝雄, 平野富雄, 田嶋縺子, 大木靖衛 (1971), 箱根温泉沈澱物の生成条件について, 神奈川温研報告, Vol. 2, No. 3, 121—132.

田嶋縺子, 平野富雄 (1966), 神奈川県温泉研究所分析集 (その 1), 神奈川温研報告, Vol. 1, No. 3.