

粘土鉱物の表面特性の測定に関する研究(2)

—酸塩基滴定による変異荷電の測定法—

村 石 治 人

(1995年9月27日受理)

1. はじめに

粘土鉱物の示す吸着およびイオン交換現象は、土壌の化学的挙動の中心的役割りを果たしているために古くから研究が行われてきた。一方、粘土鉱物は医薬品、化粧品といった身近なものや、触媒や放射性物質の吸着剤などに用いられているが、いずれも吸着やイオン交換機能を利用したものである。

このような機能をもつ粘土鉱物（一般には土壌）のイオン交換体としての能力を表す指標には、陽イオン交換容量（CEC；一般に pH 7, イオン濃度 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{M}$ の条件下で求められる）が用いられている。粘土鉱物は種類によって特有の陽イオン交換容量をもっているため、土壌の CEC を測定することによって土壌に含まれる粘土鉱物の種類と量を大まかに見積もることもできる。このイオン交換能は粘土鉱物の表面の荷電に基づいており、その荷電は同形置換によって生ずる永久荷電と、構成成分であるシリカやアルミナの表面水酸基によって生ずる変異荷電の二種類に分類できる。永久荷電は溶液の pH やイオン濃度によってほとんど変化しないが、変異荷電はそれらによって大きく変化するという特徴を持っている。

粘土鉱物のイオン交換能に対しては、これまでおもに CEC の値だけが重視されてきた。しかし、CEC の値は永久荷電と変異荷電の量を含んでいるものの、この両者を区別することはできず、また溶液の pH 変化に伴うイオン交換量の変化に対する情報などを与えることはできない。したがって荷電が主に変異荷電に基づいている粘土鉱物に対しては、種々の pH の溶液と土壌との間で起こる現実の陽イオン交換反応の予測には CEC の値はほとんど役立つという問題を含んでいた。その問題解決のために青峯⁽¹⁾ や、和田ら^(2,3) によって、土壌や一部の粘土鉱物の変異荷電の pH 依存性を調べるのが試みられた。その結果、種々の土壌の変異荷電の量とその pH 依存性の概略が明らかになり、土壌と水の間で進行するイオン交換反応の予測が可能になった。しかしそこで行われた測定は、調製された種々の pH 溶液中でそれぞれイオン交換反応を調べるために多大な時間を必要とした。したがって和田らによって用いられた方法は、研究の対象物を測定する方法とはなり得てもルーチンには適さない方法であった。またその測定はバッチで行われるために数十の測定点がない限り得られたデータからは変異荷電の量の大まかな変化が観測されるだけで、変異荷電の性質等に関する詳細な情報は得ることができなかった。

我々はこれまで、塩基性色素の吸着量をもとに粘土鉱物の永久荷電と変異荷電の量を見積もる方法を試みた⁽⁴⁾。その結果、これまでの測定方法と比較すると、非常に簡便な方法でありしかも荷電の種類とその量を測定できる優れた方法であることがわかった。しかし和

田らの方法と同様に変異荷電のより詳細な情報、たとえば変異荷電の種類や特性などは得ることができないという問題点をやはり含んでいた。

本研究は、変異荷電の pH に伴う挙動をより詳細に調べることができ、さらに前報と同様により簡便な測定方法の一つとして、粉体試料の懸濁液を酸塩基で滴定する方法を試みた。その結果、 H_2O 中および中性電解質溶液中で粘土鉱物の未処理試料、塩基処理試料の懸濁液を酸で連続的に滴定すると、変異荷電の量のみならずこれまで得ることができなかった変異荷電（おもにシリカ、アルミナ、およびシリカアルミナの水酸基）を区別できることがわかった。さらに本方法は自動測定が可能であるため、これまでの測定方法と比較すると実験の操作は非常に単純であり、また短時間でデータが入手ができた。

2. 変異荷電とイオン変換平衡

2.1 固体表面の変異荷電の特性

粘土鉱物粒子表面に存在する変異荷電はおもにシリカやアルミナの表面水酸基（弱酸性官能基）が解離して生ずる負荷電、あるいはアルミニウムイオンに基づく荷電である。この荷電量を測定する方法の一つとしては、たとえば固体表面の弱塩基性官能基を強酸で滴定する通常の酸塩基滴定法を用いることが考えられる。すなわち酢酸ナトリウムを強酸で滴定し、その当量までに要した滴定液のモル数（グラム当量数）から求める方法と基本的には同一の手法が考えられる。ところが固体表面上に存在する $-COOH$ 基（たとえばイオン交換樹脂、IRC-50 の表面官能基）や $-OH$ 基（たとえばシリカゲル表面にあるシラノール基）などは以下に述べるような3つの点で官能基が単独で存在する分子とは異なった挙動を示す。ここでは $-COOH$ 基をもつポリメタクリル酸を例にとって考えてみる。

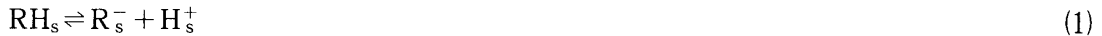
- ① 官能基が固体表面に集団で存在するときは官能基同志の相互作用が生ずる：固体（ポリメタクリル酸）表面上のある1個の $-COOH$ 基が解離する条件は、酢酸の場合と大きくは変わらないと考えられる。しかし隣接する次の基が解離するときは前に解離した $-COO^-$ 基の負荷電の影響で解離しにくくなるであろう。実際、固体表面上の $-COOH$ 基の解離定数は解離度の増加（中和度の進行）に伴い $pK_a=4.6\sim 6.3$ の範囲で変化することが報告されている⁽⁵⁾。これに対し酢酸の pK_a は4.76で一定である。
- ② 解離によって生じた H^+ は電気二重層内に留まる：分子状の酢酸の場合は解離した H^+ は溶液中に分散する。この場合は溶液の pH を測定することによって H^+ の濃度（あるいは H^+ のモル数）を求めることができる。いっぽう固体の場合は、解離した H^+ は表面の負荷電との間で電気的中性を満足させるために対イオンとして電気二重層内に留まる。この場合、溶液の pH を測定しても解離によって生じた H^+ の濃度に関する情報は得られない。ただし溶液に中性電解質（たとえば KCl や $NaCl$ (MX で表すことにする) など) を加え、電気二重層内の M^+ を増加させて H^+ の一部をバルクの溶液中に移動させると、電気二重層と溶液間の選択係数 $K_{M/H}$ が既知であれば、溶液の pH を測定することによって固体表面上の官能基の解離の程度を推測できる。一方、塩基処理された試料 ($-COO^-M^+$) は加水分解により生じた OH^- は電気二重層内に留まることなくバルク溶液中に拡散するために、溶液中の pH を測定することによって H^+ の濃度を求めることができる。
- ③ 塩（中性電解質）濃度に伴い表面荷電数が変化する：分子状である酢酸の場合は②で

述べたようにその周囲に電気二重層は形成されないので中性電解質を加えたときはその解離の程度や溶液中の $[H^+]$ (あるいは a_{H^+}) は共通イオン効果やイオン強度の影響だけを受ける。いっぽう固体表面の $-COOH$ 基 (あるいは $-COO^-$) の周囲に形成された電気二重層内では加えたカチオン M^+ の量が増すと M^+/H^+ 比が大きくなり、それに伴い表面 $-COOH$ 基の解離が進む ($-COO^-$) の数が増す)。すなわち中性電解質濃度が増すと表面荷電数が増すことになる。

以上のように分子状の酸・塩基と固体表面上の酸・塩基とは異なるので、固体表面の変異荷電の量とその種類を酸塩基滴定によって求めるには、その特性を考慮したものでなければならない。

2.2 イオン交換平衡

固体表面を取り囲む電気二重層も含めた固体表面上の弱酸性イオン交換基 RH の解離は次式で表される。



ここで RH_s , R_s^- , H_s^+ は固相中 (前二者は固体表面, 後者は電気二重層内) にあることを表す。

弱酸性イオン交換基 RH の酸解離定数 K_a と解離度 α は式(1)より

$$K_a = \frac{[R^-]_s [H^+]_s}{[RH]_s} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{[R^-]_s}{[R^-]_s + [RH]_s} \quad (3)$$

式(2), (3)から固相中の pH (pH_s) は

$$pH_s = pK_a - \log \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (4)$$

解離度 α が 0.5 のとき

$$pH_s = pK_a$$

すなわち $\alpha=0.5$ のとき固相中の pH_s は pK_a に等しい。 pH_s は直接測定することはできないので以下の2つの仮定を設ける。

- ① 中性電解質 MX の水溶液中で固体電解質を塩基 MOH を用いて部分中和したときに、 M^+ 濃度と H^+ 濃度の比は固相中でも溶液中でも等しいとする (すなわち選択係数 $K_{M/H} = 1$ とする) と、

$$\frac{[M^+]_s}{[H^+]_s} = \frac{[M^+]}{[H^+]} \quad \frac{1}{[H^+]_s} = \frac{[M^+]}{[M^+]_s[H^+]} \quad (5)$$

② 50%中和したとき，固相中の全交換基数 A の $1/2$ が R^- になって解離しており，残りはほとんどが (RH) になっているとする。すなわち中和率50%のとき $\alpha=0.5$ とする。

$$[M^+]_s = \frac{[RH]_s + [R^-]_s}{2} = \frac{[A]_s}{2} \quad (6)$$

ここで $[A]_s$ は溶液中に懸濁した試料表面にある交換基数をもとにした交換基濃度である。式(4), (5), (6)から

$$pK_a = pH + \log [M^+] - \log \frac{[A]_s}{2} \quad (7)$$

式(7)より弱酸性官能基をもつ固体の見掛けの pK_a は，中和率50%のときの溶液の pH と，溶液中の対立イオン濃度，および固相表面のイオン交換基濃度から求めることができる。

一方，式(1)とは逆方向のイオン交換，すなわち弱酸性イオン交換基 RH を塩基で処理してイオン交換基を R^-M^+ なる塩にした状態を酸で滴定する場合は



または



のように表される。イオン交換基 R^- の解離定数 K_b と解離度 α は式(9)より

$$K_b = \frac{[RH]_s[OH^-]}{[R^-]_s} \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{[R^-]}{[R^-]_s + [RH]_s} \quad (11)$$

式(10), (11)から溶液の pH は

$$[OH^-] = K_b \frac{[R^-]_s}{[RH]_s}, \quad [H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad (12)$$

これより

$$pH = 14 - pK_b - \log \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (13)$$

解離度 α が0.5のとき $pH = 14 - pK_b = pK_a$ となり前述と同様の関係(7)が得られる。しかし

式(1)で示された“弱酸性イオン交換基 RH を塩基で滴定する場合”と、式(8)で示された“塩基で処理してイオン交換基を R^-M^+ なる塩を酸で滴定する場合”とではその測定条件の設定の仕方に大きな違いがある。前者の場合は $10^{-1} \sim 10^0$ M 濃度の中性電解質を加えた溶液中での滴定でなければならないし、またイオン交換平衡に達するまでの時間は約 1 週間を要する。また後者の場合は原則として中性電解質を加えない溶液中での滴定を行い、その交換速度は速く約 1 日かそれ以下で平衡に達する。その詳細については 3.2 および 4.1 で述べる。

3. 実 験

3.1 試 料

本研究では粘土鉱物のイオン交換特性および変異荷電量を測定するための基礎データ(たとえば酸塩基滴定法を用いる際の問題点、および滴定曲線から得られる情報の内容など)を得るために、弱酸性イオン交換樹脂、シリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、およびシリカアルミナ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$) を標準物質として用いた。なお用いた試料の詳細は以下の通りである。

- (1) 弱酸性イオン交換樹脂(オルガノ製, ポリメタクリル酸, IRC-50): $-\text{COOH}$ 基をするイオン交換樹脂。
- (2) シリカゲル: 市販品(和光純薬製, カラムクロマトグラフ用, ワコーゲル-Q-22 through 200 mesh) および実験室合成品(テトラエトキシシランを加水分解して合成)
- (3) ケイ酸ナトリウムゲル: 実験室合成品(テトラエトキシシランとナトリウムエチラートを所定のモル数混合した後に加水分解して合成)
- (4) 層状ポリケイ酸結晶: 実験室合成品(シリカゲルを $140 \sim 160^\circ\text{C}$ の炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム溶液中で熱水反応させたもので, $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (magadiite) および $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (kenyaite) の 2 種類)
- (5) アルミナ: 市販品(和光純薬製, カラムクロマトグラフ用, through 300 mesh)
- (6) シリカアルミナ: 市販品(和光純薬製, ケイ酸アルミニウム, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$)

また本研究に用いた粘土鉱物試料(モンモリロナイト, バーミキュライト, イライト, カオリナイト, ハロイサイト)は前報⁽⁴⁾と同様のものを用いた。

測定に用いるすべての試料は、未処理試料と塩基処理試料(1% NaOH, 1M NaCl 溶液中に試料を浸漬させ、数日間定期的に振とうさせた後、洗浄、吸引濾過、および風乾した試料)の 2 種類を用意し、それぞれ H_2O 中および中性電解質溶液中で測定を行った。

3.2 実験方法

すでに述べたように CEC は pH 7 付近における交換性陽イオンの量であり、また変異荷電量は pH 4~8 付近の種々の pH に調製した溶液中での試料の交換性陽イオンの量(pH 8 と pH 4 における交換性陽イオンの量の差が変異荷電量となる)である。この方法によると測定には専用の実験装置を用い、少なくとも 4~6 点の測定を要するのでかなりの時間を要する。したがって特定の試料を研究対象として取り扱うときは別として、ルーチンには不向きな手法であることは明らかである。

一方、未処理および酸処理した試料（H型粘土）を KOH または NaOH 溶液で滴定する方法（いわゆる酸塩基滴定法）も行われている。これは式(1)で示されるように、粉体表面や層間表面のイオン交換基である水酸基（R-OH）を種々の pH の条件下でその交換容量を求める方法である。この場合、イオン交換平衡に達するまでには約 1 週間を要する。このように長時間を要する理由の一つには、水和した M^+ イオンが大きいことに基づいている。すなわち M^+ イオンはイオン交換樹脂の表面や層状化合物の層間に存在する R-COOH や R-OH 基に接近し H^+ と交換しなければならないが、 M^+ は水和しているために官能基までの拡散および交換に時間を要するためである。それゆえ酸塩基による連続滴定は行えず、種々の pH の溶液を調製しておきバッチで行なわなければならない。

本研究では式(8)に示されたように、固体表面の弱酸性官能基を $-R^-M^+$ 型にし H^+ でイオン交換することを試みた。その結果、 R^-M^+ を H^+ でイオン交換するときには 1 日かそれ以下の時間で交換平衡に達することがわかった。これは以下のように考えられる。プロトンは水分子間の水素結合が切断、再結合することによって移動するために、層間においてもその移動、交換が素早く行われるためであると考えられる。このように交換速度が速いことを利用し、自動滴定装置を用いて行い連続的に滴定曲線を描くことを試みた。その結果、標準試料および粘土鉱物を塩酸で滴定するとき、試料 0.20~0.50g を 50ml の蒸留水に懸濁し、毎時 0.50ml 以下の速度で滴定を行うことにより、上記のバッチで行ったイオン交換法で描かれた滴定曲線と同様のそれが得られた。しかも滴定曲線のディテールが描かれるために、変異荷電のより詳細な特性を議論することができた。

本実験では滴定曲線は以下のようにして得た。まだ未処理および塩基処理の各試料 0.50 g（イオン交換量が大きいときは 0.20g とした）を 50ml の蒸留水または 1M-KCl 溶液（または 1M-NaCl 溶液）に懸濁し、マグネツクスターラーで 1 時間攪拌した後 0.1M-HCl 溶液で滴定した。滴定は自動滴定装置（フルエ科学製、マイクロフィーダー）を用い、毎時 0.50ml の滴定速度で行った。また滴定は炭酸ガスの影響がないように滴定容器中に窒素ガスを流しながら行った。

4. 結果および考察

4.1 標準試料に対する滴定

4.1.1 弱電解質型陽イオン交換樹脂

$-COOH$ 基が交換基であるメタクリル酸樹脂（アンバーライト、IRC-50）をアルカリ性溶液中で Na^+ または K^+ とイオン交換した試料（ $-COO^-M^+$ の状態にある；以下塩基処理試料とよぶ）を HCl で滴定して得られた滴定曲線を図 1 に示す。(a)は H_2O 中で、また(b)は 1M-NaCl 溶液中での滴定曲線である。未滴定のときはいずれの溶液もアルカリ性を示すが、これは以下の式に示すように（式(8), (9)参照）加水分解によって M^+ と OH^- が生じ、 M^+ の一部は R^- の対イオンとして電気二重層中に、また OH^- のすべてがバルク溶液中に移動した結果である。



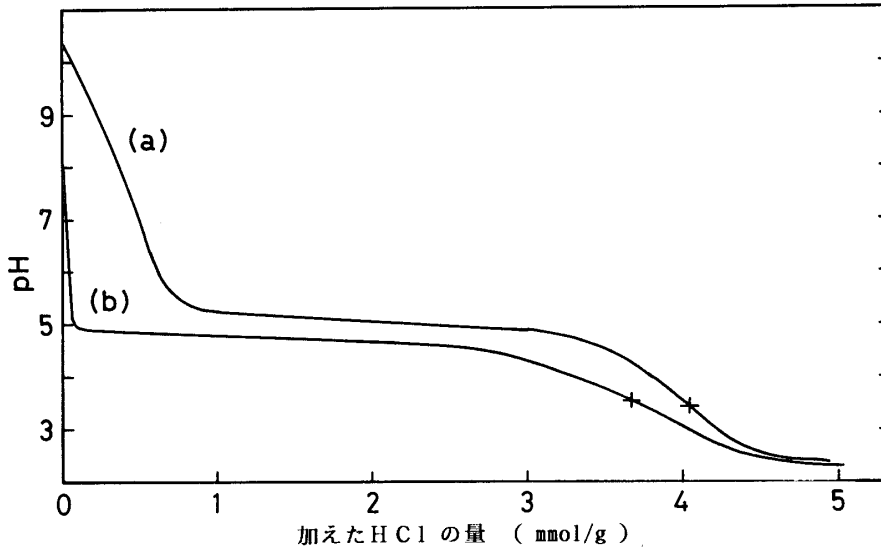


図1 塩基処理イオン交換樹脂 (IRC-50) の滴定曲線
溶媒: (a) H₂O, (b) 1M-NaCl 溶液

中性電解質 (MX とする) を添加した溶液中での滴定曲線は pH が低下した。これは中性電解質を添加すると、溶液と電気二重層中の M^+ 濃度が増加し、同時に式(14)の平衡は左に移動するので、バルク溶液中の OH^- 濃度が低下 (溶液の pH が低下) した結果である。

つぎに塩酸を滴定すると溶液中の OH^- が中和されるが、同時に電気二重層とバルク溶液との間で成り立っているイオン平衡に従い、電気二重層内のいくつかの Na^+ は H^+ と交換する。電気二重層内に入った H^+ は R^- と即座に反応して RH を形成する。したがって塩酸の滴定に伴い表面荷電量は減少していくことになる。当量点を越すと H₂O 中と NaCl 溶液中での滴定曲線はほとんど重なり合うようになる。2つの曲線のわずかなずれはイオン強度と共通イオン効果によるものである。NaCl 溶液中で得られた滴定曲線は当量点における pH ジャンプが小さく、また当量点までに要する塩酸の量は減少することが観察された。一方、H₂O 中で得られた pH 曲線は通常の水溶液の弱塩基-強酸滴定曲線に相当する S 字型曲線であった。また当量点の中間点の pH は 5.1 であった。2.2 で述べたように $\alpha = 0.5$ において $pH \sim pK_a$ の関係が満足されているのであれば当量点の中間点の pH はイオン交換樹脂の pK_a を表していることになる。本多⁽⁶⁾ は同一種のイオン交換樹脂 (IRC-50) の pK_a は 5.5 であることを報告している。この相違は主に塩基処理試料を塩酸で滴定して得られた滴定曲線の当量点の中間点では見掛け上 $[-COONa] = [-COOH]$ であると仮定したが (2.2 参照), 本研究で行った測定の下では $\alpha = 0.5$ においても樹脂表面上では $[-COONa] < [-COOH]$ であるためと考えられる。この補正を行うと、 pK_a は 5.5 より近い値となる。

以上の結果から、塩基処理試料を酸で滴定するときは、酸処理試料を塩基で滴定する場合は異なり、中性電解質を添加しない溶液中で測定を行う必要があると考えられた。この場合、HCl の滴定に伴い溶液中のイオン強度は次第に増加し、それに伴い pH 曲線は酸性側にわずかにシフトすることは避けられない。また、得られた pH 曲線は緩衝域の pH 変化は通常酸塩基滴定曲線と同様に小さいので、イオン交換基の解離度は中和度にかかわらずほぼ一定であることが推定された。

4.1.2 ポリケイ酸のゲルおよび層状結晶

以下に述べる3種類の特徴ある構造からなるポリケイ酸に対してそれぞれ滴定を行った。

- ① 塩基処理シリカゲル：市販シリカゲルを1% NaOH-1M-NaCl 溶液で処理した試料で、シリカゲル表面の水酸基は、 $=\text{SiO}^-\text{Na}^+$ の形になっている。
- ② ケイ酸ナトリウムゲル：ナトリウムエトキシドとオルトケイ酸テトラエチルを所定の割合で混和させたあと加水分解させて得られたゲルで、ゲル中でネットワークを形成している $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 結合の一部がナトリウムイオンによって切断され $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Na}^+$ になっている。
- ③ 層状ポリケイ酸結晶：層状に連なったケイ酸基四面体が六層（マガディアイト ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)) および八層（ケニヤアイト ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)) 積み重なって1ユニットの層を形成しており、その層間にナトリウムイオンが配置されている結晶である。層状ポリケイ酸結晶は層間の表面にはケイ酸基四面体の頂点が突き出ており、その頂点の酸素イオンがナトリウムイオンとクーロン力で引き合っていることが特徴である。これに対し多くの粘土鉱物では層表面はすべてケイ酸基四面体の底面から成っているため層表面には $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ (または $\equiv\text{Si}-\text{OH}$) 基は存在せず、主に結晶の破断面に露出している。

塩基処理シリカゲルの滴定曲線を図2に示す。(a)は H_2O 中、(b)は1M NaCl 溶液中での滴定曲線である。塩基処理シリカゲルを水中に懸濁するとゲル表面の $\equiv\text{Si}-\text{ONa}$ は式(14)に従い加水分解する。4.1.1で述べたように Na^+ は電気二重層内に対イオンとして存在するが、 OH^- はバルクの溶液中に移動するために溶液はアルカリ性を示す。水と中性電解質を添加した溶液中での塩基処理シリカゲルの滴定曲線の関係も弱電解質型陽イオン交換樹脂の場合と同様であった。

得られた pH 曲線は通常の溶解性の弱塩基-強酸で得られる S 字形滴定曲線や上記のイオン交換樹脂の場合とは異なり明瞭な緩衝域がなく、滴定に伴い山形の曲線が得られた。これまでコロイド状シリカやシリカゲルの表面では、H 型のときは $\text{pK}_a=6.4\sim 6.9$ で⁽⁷⁾、完全に Na 型になっているときは $\text{pK}_a=9.6$ であると報告されている⁽⁸⁾。すなわちシリカ

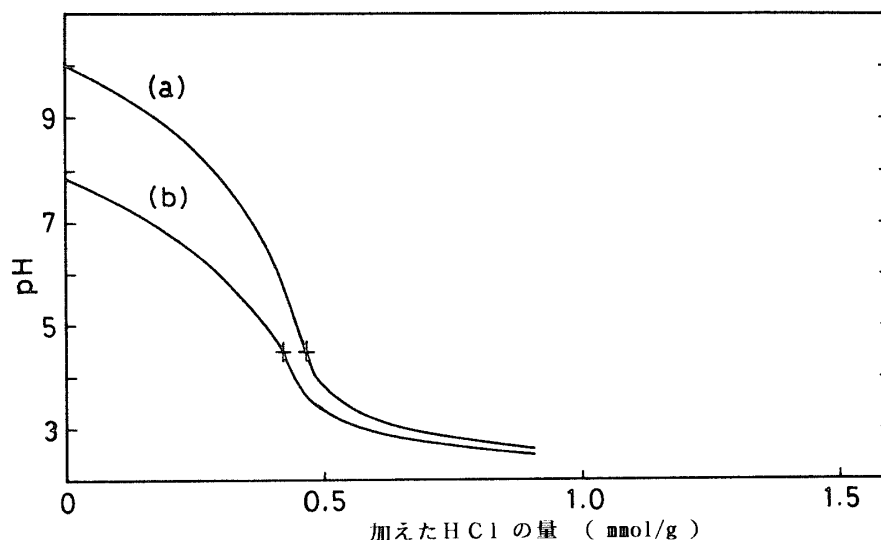


図2 塩基処理シリカゲルの滴定曲線
溶媒：(a) H_2O , (b) 1M-NaCl 溶液

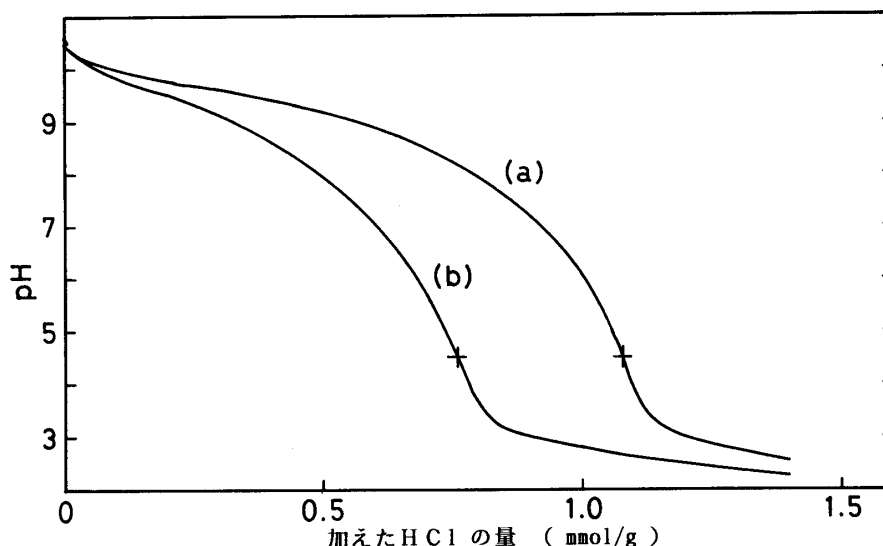


図3 ケイ酸ナトリウムゲルの滴定曲線

溶媒： H_2O ，試料：(ゲルの組成)；(a) $\text{Na}/\text{Si}=1/7$ ，(b) $\text{Na}/\text{Si}=1/10$

ゲル表面の水酸基の解離度は一般に $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 程度であるとされている^(8, 9, 10)。このように中和度に伴い、シリカ表面の水酸基の解離度が広範囲にわたって変化するので、ここで得られたような緩衝域のない pH 曲線をもたらしたと考えられる。これはあたかも pK_a がわずかに異なる無数の弱塩基の混合物を滴定したような pH 曲線であるといえる。

ケイ酸ナトリウムゲルの滴定曲線を図3に示す。(a)は $\text{Na}/\text{Si}=1/7$ ，(b)は $\text{Na}/\text{Si}=1/10$ のゲルに関する滴定曲線である得られた pH 曲線は塩基処理シリカゲルと同様な曲線であった。ケイ酸ナトリウムゲルは塩基処理シリカゲルとは表面の状態は類似しているが、バルクの状態は大きく異なっているにもかかわらずシリカゲルと同様の挙動を示したことは興味あることである。また中和に伴う水酸基の解離度はシリカゲルと同じく $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 程度に変化するものと考えられる。なお当量点までに要した塩酸のモル数は、含水量を差し引いた正味のゲルに含まれる Na 量 (= $\text{Si}-\text{O}^-$ の量でもある) に相当するものであった。すなわち通常の酸塩基滴定法と同様な手法で固体表面上およびバルク中の解離したシラノール基 (= $\text{Si}-\text{O}^-$) のモル数 (すなわち Na^+ のモル数) を求めることがわかった。

層状ポリケイ酸結晶の滴定曲線を図4に示す。なお(a)はマガディアイトで $\text{Na}/\text{Si}=1/7$ ，(b)はケニヤイトで $\text{Na}/\text{Si}=1/11$ の組成比の試料に対する滴定曲線である。ここで観察された滴定曲線は、通常の溶解性の弱塩基-強酸滴定で得られる S 字形の曲線がえられた (当量点の中間点の pH は約 7.2)。また当量点における pH ジャンプ (当量点の pH は約 4.7) は大きかった。この pH 曲線は $\text{pK}_a=7$ 付近のモノプロトン酸の塩 (たとえば次亜塩素酸塩) の滴定曲線に相当するものであった。シリカの水酸基に対するこのような S 字形の滴定曲線はこれまで報告された例はない。これは以下のように考えられる。層状ポリケイ酸結晶の水酸基はシリカゲル表面の水酸基とは以下に述べるように3つの点で異なった状態にあると考えられる。①層状ポリケイ酸結晶の層表面では隣り合った2個の水酸基が対をなし一定間隔で規則正しく配列しているため^(11, 12)，水酸基間の横の相互作用に規則性がある。②水酸基は層間にあるために相対する層表面との間で相互作用が生じている。③層間には電気二重層が形成されており層内で電気的中性が満たされている。これらの違いがもとで、結晶表面にある $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 基 (または $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ 基) はゲルの場合とは異なり、

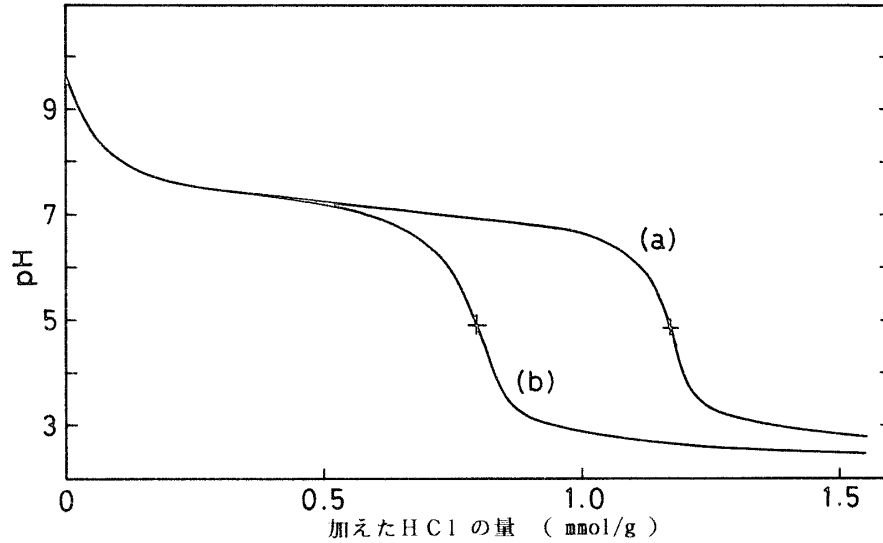


図4 層状ポリケイ酸の滴定曲線

溶媒：H₂O， 試料：(a) マガディアイト (Na Si O · 10H O； Na/Si=1/7)，
 (b) ケンヤアイト (Na Si O · 10H O； Na/Si=1/11)

中和度にかかわらず解離度がほぼ一定になったのであろう。しかしこれらの詳細な理由については今後の研究を待たねばならない。当量点までに要した塩酸のモル数は、層表面上の解離したシラノール基 ($\equiv\text{Si-O}^-$) のモル数 (すなわち Na^+ のモル数) に相当するものであった。

以上のように酸塩基滴定によってシリカゲルタイプの水酸基と層状ポリケイ酸結晶タイプの水酸基の挙動の違いを明らかにすることができた。

4.1.3 アルミナ

アルミナ表面の水酸基は以下に示すようにシリカ表面の水酸基とは異なる挙動をとることが知られている。

塩基処理アルミナの滴定曲線を図5に示す。(a)は水中，(b)は中性電解質を加えた溶液中の滴定曲線である。この滴定曲線の特徴はアルミナ表面の水酸基に対してこの2つの曲線が交差したことである。これは以下のような理由に基づくものと考えられる。アルミナ

溶液の酸塩基性	$\equiv\text{Si-OH}$	$=\text{Al-OH}$
アルカリ性	$\equiv\text{Si-O}^-$	$=\text{Al-OH}^{(-)}$
中性	$\equiv\text{Si-O}^-$	$=\text{Al-O}$
酸性	$\equiv\text{Si-OH}$	$=\text{Al-OH} \cdot \text{H}^{(+)}$
	$\text{pKa} \cong 7$	$\text{pH}_0 \cong 5$

アルミナの水酸基に記した(-)と(+)は必ずしも1価の-と+ではなく、負および正に帯電した状態を表す。

表面の水酸基はシリカ表面の水酸基とは異なり両性である。この様な両性荷電表面におけるpHが当電点のpH(これを pH_0 とする)より高いとき($\text{pH} > \text{pH}_0$)には、中性電解質添加によって溶液のpHが低下する(これは4.1.1に述べたように中性電解質の添加によって電気二重層の電気容量が増加するにともない、未解離の-OH基の一部がHイオンとして放出され、それが電気二重層とバルクの溶液中との間で分配されたためである)。一方、 $\text{pH} < \text{pH}_0$ のときは、 $\text{pH} > \text{pH}_0$ のときとは逆の効果が生ずるために、中性電解質を添加したものがより高いpHを示すようになる。さらに $\text{pH} = \text{pH}_0$ のときは中性電解質添加の効果は

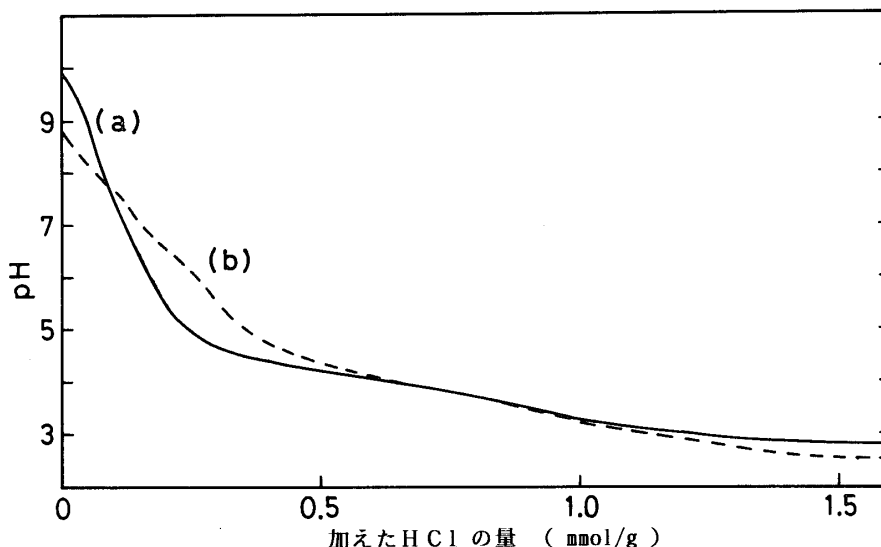


図5 塩基処理アルミナの滴定曲線
溶媒：(a) H_2O , (b) 1M-KCl 溶液

なくなるので、2つの曲線は同じ値をとる（すなわち交差する）ようになる。このように2つの滴定曲線が交差するものには、アルミニウム酸化物のほかには土壌の一成分である鉄酸化物（ヘマタイト）などがある。したがって粘土鉱物の変異荷電を測定するにあたっては、試料を H_2O 中のみならず中性電解質を加えた溶液中で滴定し、その結果を同一チャート上に記録しておくこと、両性荷電表面に関する情報も得られることになる。本研究ではこの2種の溶液中で同時に測定し、2ペンレコーダーで同一チャート上に記録した。

4.1.4 シリカアルミナ

塩基処理シリカアルミナを塩酸で滴定した際の滴定曲線を図6に示す。(a)は H_2O 中、(b)は KCl 溶液中での滴定曲線である。二つの pH ジャンプをもつ二段階の滴定曲線が得られた。第一段階は pH=10.8 から9.0 にかけてのなだらかな下降曲線（当量点の pH=8.2, 当量点の中間点の pH=10.0）を描いた後に pH ジャンプがあり、第二段階は pH=7.2 から6.4 にかけてのなだらかな下降曲線（当量点の pH=5.7, 当量点の中間点の pH=6.7）を描いた。これらの pH 曲線はシリカゲルなどと同様、弱酸性的性質をもつ Si-OH 基に基づく変異荷電によるもので、強酸性的性質をもつルイス酸やブレンステッド酸に起因するものでないことは明らかである。たとえば第二段階の曲線はシリカゲルや層状ポリケイ酸でみられた滴定曲線と同様な当量点の pH および当量点の中間点の pH を示すことから、シリカの表面水酸基に起因するものと考えられる。一方、第一段階の曲線はシリカゲル、層状ポリケイ酸およびアルミナではみられなかったもので、シリカアルミナ特有のものである。すなわちルイス酸あるいはブレンステッド酸のサイトの形成に伴って生じた新しい弱酸性サイトに基づくものと考えられる。これは以下のように考えられる。

シリカアルミナにはシリカ単独またはアルミナ単独にはないルイス酸あるいはブレンステッド酸が存在することが古くから知られている。これは図7のような構造に基づいたものであると考えられている。シリカアルミナはバルク中では Si および Al が4つの酸素に配位して三次元骨格を形成しているが、Al の荷電は+3であるため、 (AlO_4) サイトは-1の負荷電を帯びる。ここに H^+ が引き寄せられてブレンステッド酸が形成される（図7(a)）。

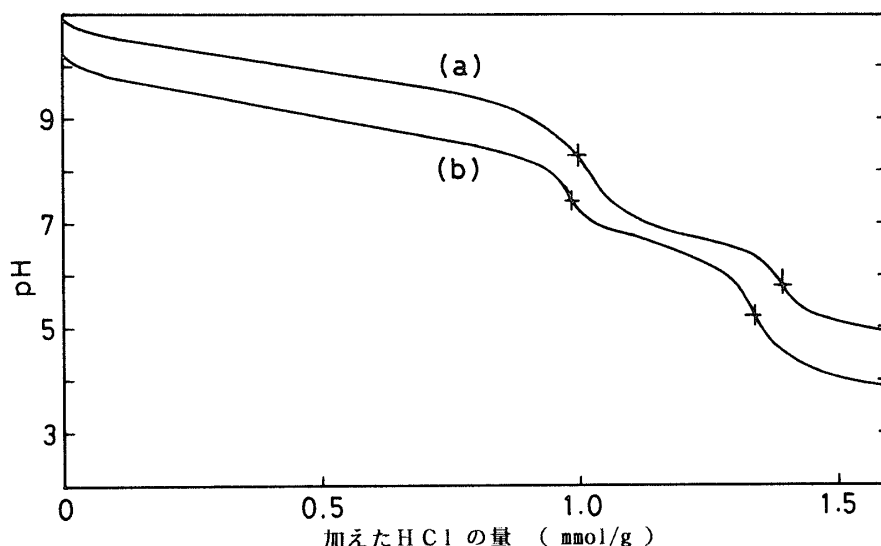


図6 塩基処理シリカアルミナの滴定曲線
 溶媒：(a) H₂O, (b) 1M-NaCl 溶液

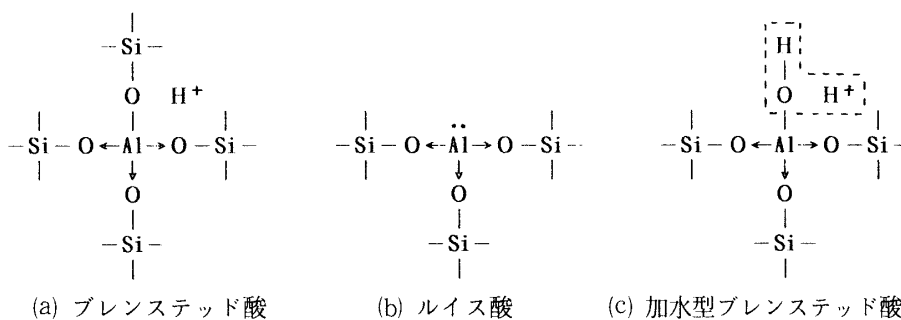


図7 シリカ-アルミナの酸点の構造

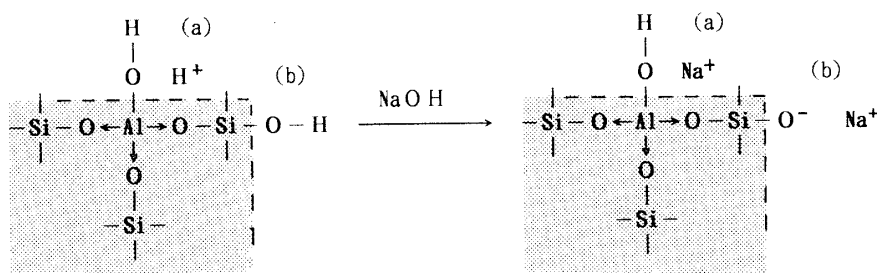


図8 加水型ブレンステッド酸点(a)および酸点に隣接するシラノール基(b)

表面付近では Al が 3 配位となると、ここではルイス酸が形成される (図7(b))。すなわち Al の電気陰性度は少なく酸素へ結合電子が引かれるために Al の電子密度は減少し、電子受容サイトになると考えられている。この際水分子が存在すると水が電子供与体となり、H⁺ が受容サイト付近に生じブレンステッド酸が形成される (図7(c))。形成されたルイス酸あるいはブレンステッド酸はいずれも永久荷電であり強酸性を示すので、本滴定法では測定にかかってこない。

一方、Al-O-Si 結合が生成すると、Al の電気陰性度は小さいので Al-O の結合電子は酸素側に引き付けられ、Al→O-Si-O 結合の Si の電子密度が多少高くなる。この Si が表面

に存在するのであれば、表面水酸基の O 原子の塩基度が大きくなり、結合する H は通常のケイ酸の水酸基よりもさらに弱い酸性を示すようになるであろう (図 8)。非常に弱い酸性を示す水酸基をアルカリ処理して得られた $Al \rightarrow O \rightarrow Si \rightarrow O^- Na^+$ はかなり強い塩基性を示すことになる。したがって第一段階の pH 曲線はルイス酸 (加水型ブレンステッド酸) サイトとなった Al の隣に存在する Si-OH 基に基づくものであることが考えられる。今回シリカアルミナで観察された 2 種類の変異荷電は、従来の CEC やその他の変異荷電の測定方法では区別することのできなかつたものである。

4.2 粘土鉱物に対する滴定

4.2.1 モンモリロナイトおよびパーミキュライト

モンモリロナイトとパーミキュライトは 2:1 型の和水型の粘土鉱物で、CEC はそれぞれ 80~150 および 100~150 eq/100g ((注) CEC は試料 100g 当たりのイオン交換容量で表される) という大きなイオン交換能力をもっている。また CEC の大部分は永久荷電に基づくイオン交換サイトであることが知られている。図 9(a) および (b) に未処理のモンモリロナイト試料と塩基処理モンモリロナイト試料に対する滴定曲線をそれぞれ示す。いずれも二つの段階が明瞭に区別できる滴定曲線が得られた。この滴定曲線はシリカアルミナの滴定曲線と著しく類似していることがわかった。表 1 に塩基処理モンモリロナイトと塩基処理シリカアルミナの pH 曲線を比較した結果を示す。

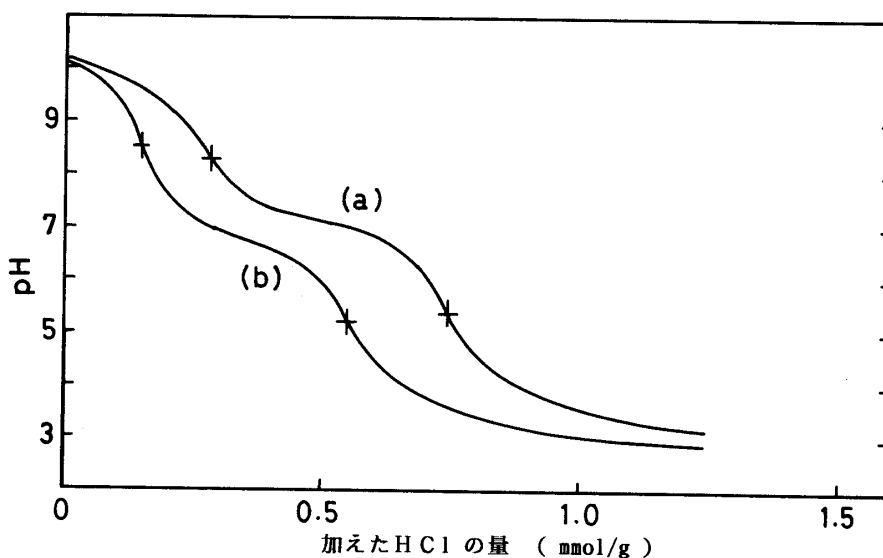


図 9 モンモリロナイトの滴定曲線
 溶媒: H_2O , 試料: (a) 未処理試料, (b) 塩基処理試料

表 1 塩基処理モンモリロナイトと塩基処理シリカアルミナの pH 曲線の比較

pH	塩基処理シリカアルミナ	塩基処理モンモリロナイト
第一当量点の中間点	10.0	9.8
第一当量点	8.2	8.3
第一と第二当量点の中間点	6.7	6.8
第二当量点	5.7	5.3

これからわかるように、モンモリロナイトの変異荷電はシリカアルミナで観察されたものと同様に、『シリカアルミナのルイス酸サイトとなった Al に隣接する Si-OH 基 (塩基処理試料では Si-O⁻ 基)』と『シリカの表面水酸基』の 2 種類の水酸基に起因するものと考えられる。これらの変異荷電は、粘土鉱物の結晶の破断面に生じていると考えられており、その割合は、未処理モンモリロナイトではそれぞれ 0.14 および 0.48 meq/g であり、塩基処理モンモリロナイトではそれぞれ 0.28 および 0.49 meq/g であった。すなわち塩基処理に伴い主にシリカアルミナに特有なルイス酸サイトとなった Al に隣接する Si-O⁻ 基が主に増加していることがわかった。

前報の塩基性色素を用いた荷電量の測定によると、ここで用いた同種の試料であるモンモリロナイトに対し、永久荷電と変異荷電はそれぞれ 0.62 および 0.60 と見積もられた。本研究では 2 種類の変異荷電量の合計は上記より 0.62 および 0.77 meq/g となり、塩基性色素を用いた荷電量の測定法と今回の酸塩基滴定による荷電量の測定法の整合性が認められた。しかも本研究で用いた酸塩基滴定法では変異荷電の量のみならずその種類も区別できることがわかった。またここで求められた変異荷電量 (総計 0.62~0.77 meq/g) はこれまで報告されている値 (せいぜい 0.20~0.30 meq/g) と較べるとかなり大きい値であった。

図10(a)および(b)に未処理のバーミキュライト試料と塩基処理バーミキュライト試料に対する滴定曲線をそれぞれ示す。ここで用いたバーミキュライトの試料は塩基性色素を用いた荷電量の測定によると、永久荷電と変異荷電の量はそれぞれ 0.13 および 0.08 meq/g であり、著しく小さな荷電量をもった試料であった。滴定によるとバーミキュライトの未処理試料は、未処理状態のシリカゲル、アルミナおよびシリカアルミナと同様に塩基性の性質をほとんど示さず、漸次減少する滴定曲線が得られた。ところが塩基処理を行うと変異荷電の量は少ないものの、モンモリロナイトと同様のシリカアルミナに特有な滴定曲線が得られた。ここで用いられたバーミキュライト試料は風化によってアルカリ分が溶出し、その表面はシリカの水酸基のみであったものが、塩基処理によって Si-O⁻ 基の形成と結晶の破断面に存在するシリカアルミナのルイス酸サイトとなった Al に隣接する Si-OH 基 (塩基処理試料では Si-O⁻ 基) が賦活されたものと考えられる。以上のことから、未処

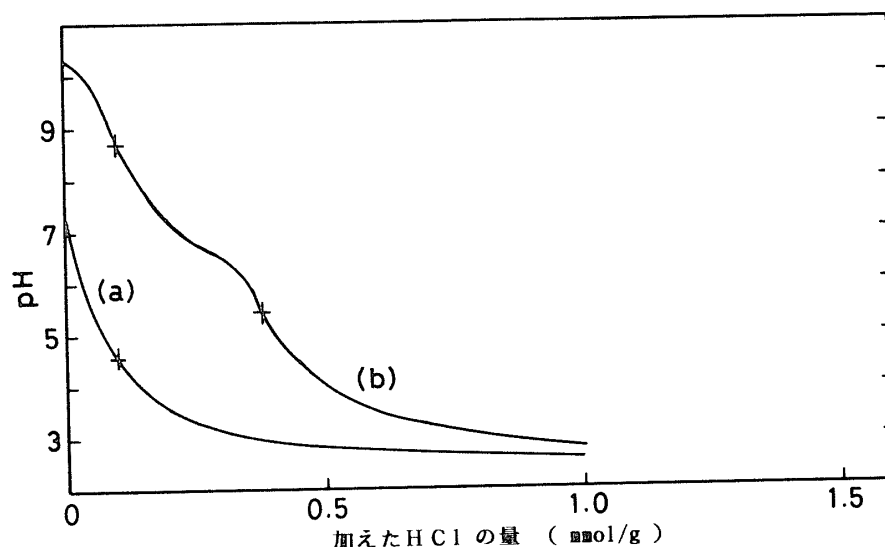


図10 バーミキュライトの滴定曲線
 溶媒: H₂O, 試料: (a) 未処理試料, (b) 塩基処理試料

理試料と塩基処理試料の滴定曲線を比較することにより、粘土鉱物の受けた化学的風化の程度を推定できることがわかった。

4.2.2 イライト

イライトは2:1型の非和水型の粘土鉱物であり CEC は一般に 10~40eq/100g である。H₂O および 1M-KCl 溶液中で測定した塩基処理イライト試料の滴定曲線（ここでは未処理、塩基処理ともに類似した滴定曲線であったのでは塩基処理イライト試料の滴定曲線のみを示した）をそれぞれ図11(a)および(b)に示す。H₂O 中と中性電解質溶液中で得られた滴定曲線が交差することが特徴であった。また当量点における pH ジャンプが明瞭でなく、当量点の pH は4.2と低い値を示した。これは塩基処理アルミナに特有の滴定曲線で、全粘土表面に対する両性荷電表面の割合が非常に大きいことを示唆するものである。すなわち、本研究に用いたイライト試料の表面には Al イオンが露出しており、かつて酸性溶液の影響を受け、いわゆる H 型粘土となった後に Al 粘土（表 1 参照）に変化していることが推定される。以上のことから（4.1.3で述べたように）、H₂O 中と中性電解質溶液中で粘土鉱物のそれぞれの滴定曲線を求め、2つの曲線が交差するかどうかを調べることにより粘土表面における両性荷電表面の寄与の程度を推定できることがわかった。

塩基性色素を用いた荷電量の測定によるとこのイライト試料の永久荷電と変異荷電の量はそれぞれ0.18および0.10meq/gであったが、酸塩基滴定法によると変異荷電量だけでも0.25~0.30meq/gと見積もられた。この2つの方法で得られた測定値の違いの主な原因は、両性荷電表面の pH₀（表面は Al-O）またはそれ以下（表面は Al-OH·H⁽⁺⁾）では色素の吸着は全く起こらないのに対し、H⁺ は Al-O 表面とさらに反応するという違いに基づくものと考えられる。

4.2.3 カオリナイトおよびハロイサイト

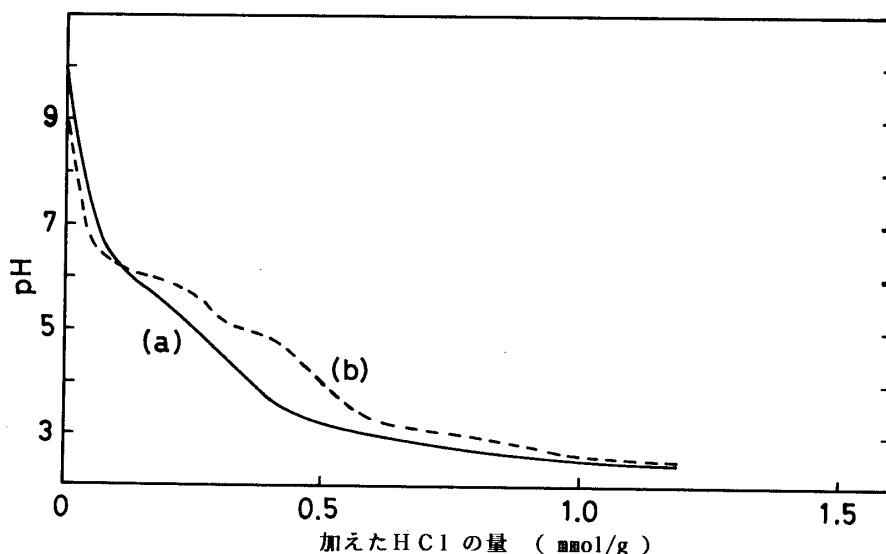


図11 イライトの滴定曲線
溶媒：(a) H₂O, (b) 1M-NaCl 溶液

カオリナイトとハロイサイトは1:1型の非和水型の粘土鉱物であり、CECは一般に3~15eq/100gである。未処理カオリナイト試料と塩基処理カオリナイト試料の滴定曲線を図12(a)および(b)に、またハロイサイトのそれを図13(a)および(b)にそれぞれ示す。これらの未処理試料は、未処理パーミキュライト試料(4.2.1参照)と同様に塩基性の性質をほとんど示さなかった。しかし塩基処理をするとモンモリロナイトと同様の2段階の滴定曲線が得られた。これはパーミキュライトの場合と同様に、塩基処理によって水酸基および結晶の破断面において生じた荷電のサイトが賦活されたものと考えられる。

塩基性色素を用いた荷電量の測定によるとカオリナイトおよびハロイサイトの試料の変異荷電の量はそれぞれ0.19meq/gおよび0.21meq/gであった。今回の酸塩基滴定法によると2種の粘土鉱物の未処理試料の変異荷電量はいずれも約0.14meq/gで、比較し得る値であった。また塩基処理することによって変異荷電量はそれぞれ0.32と0.25meq/gに

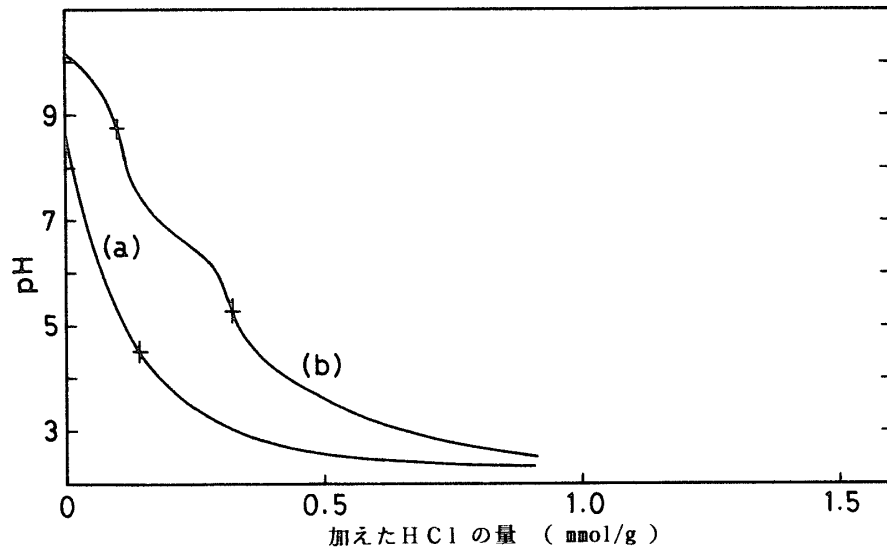


図12 カオリナイトの滴定曲線
 溶媒: H₂O, 試料: (a) 未処理試料, (b) 塩基処理試料

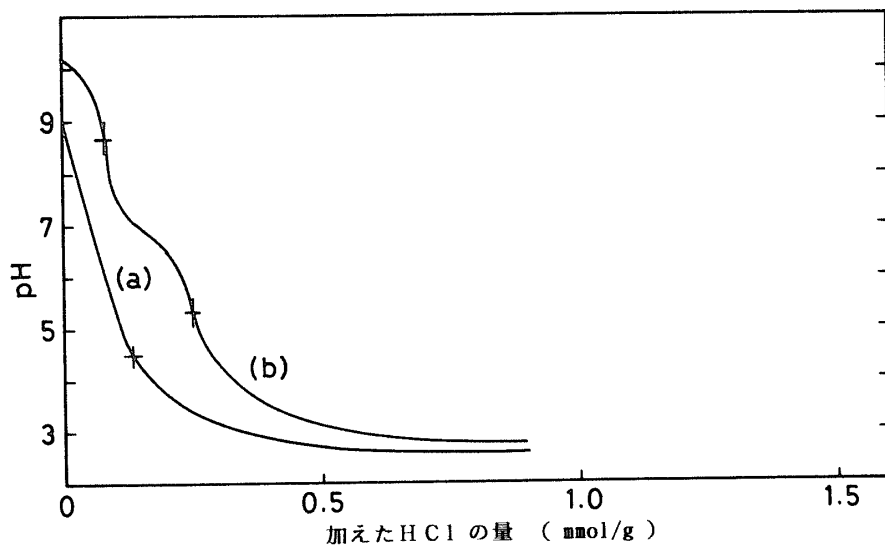


図13 ハロイサイトの滴定曲線
 溶媒: H₂O, 試料: (a) 未処理試料, (b) 塩基処理試料

増加した。

以上、酸塩基滴定法によって求められた粘土鉱物の変異荷電量を塩基性色素吸着法による結果と合わせて表 2 に示す。

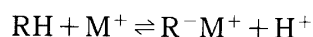
表 2 塩基性色素吸着法および酸塩基滴定法によって得られた変異荷電量の比較

	塩基性色素吸着法 (meq/g)	酸塩基滴定法 (meq/g)	
		未処理試料	塩基処理試料
モンモリロナイト	0.60	0.55 (0.14+0.41)	0.75 (0.28+0.47)
バーミキュライト	0.08	0.10	0.38 (0.10+0.28)
イライト	0.10	0.25	0.30
カオリナイト	0.19	0.14	0.32 (0.10+0.22)
ハロイサイト	0.21	0.14	0.25 (0.08+0.17)
シリカゲル	0.22		0.42
シリカアルミナ	—		1.38 (1.00+0.38)

酸塩基滴定法で測定された A：『シリカアルミナのルイス酸サイトとなった Al に隣接する Si-OH 基（塩基処理試料では Si-O⁻ 基）』と、B：『シリカの表面水酸基』の 2 種類の水酸基の量比を (A+B) で示した。

5. ま と め

(1) 酸塩基滴定法によって粘土鉱物の表面特性、とくに表面水酸基に基づく変異荷電の種類と量を測定した。これは以下に示したイオン交換反応式において（右方向への反応が平衡に達するには約 1 週間を要するが）、左方向への反応が平衡に達するには比較的短時間であることを利用し、自動滴定装置を用いて連続滴定を行ったところ、再現性のよい滴定曲線を得ることができた。



しかも得られた滴定曲線は、通常の酸塩基滴定における pH 曲線と同様に当量点およびその pH、解離定数などに関する議論が可能であった。

(2) 連続滴定によって得られた pH 曲線からは、シリカ、シリカアルミナ、アルミナおよび層状ポリケイ酸の表面水酸基が区別、定量できた。またこれまでの方法では明らかにすることのできなかつた変異荷電の種類（シリカの表面水酸基およびシリカアルミナのルイス酸サイトとなった Al に隣接する Si-OH 基（塩基処理試料では Si-O⁻ 基））を区別することができた。

- (3) 粘土鉱物の未処理試料および塩基処理試料を H₂O 中に懸濁してそれぞれの滴定曲線を測定することにより、その試料が採取されたときの固体表面の状態とその試料の本来のイオン交換能力についての情報を入手できることがわかった。すなわち両者を比較することにより粘土鉱物の受けた化学的風化作用の程度を推定できた。
- (4) 同一種の試料を H₂O 中および中性電解質 (NaCl や KCl) 溶液中でそれぞれ測定し、得られた 2 つの滴定曲線を重ね合わせる (同一チャート上に記録する) ことにより、その曲線が交差するかどうかによって全試料表面に対する両性荷電表面の寄与の大きさを判断できることがわかった。たとえば酸性溶液の影響を長期間受けて Al 粘土化した状態を推測できた。

参 考 文 献

- (1) 青峯重範, 日本土壤肥料, **34**, 131 (1963)
- (2) Y. Wada and Y. Okamura, *J. Soil Sci.*, **31**, 307 (1980)
- (3) 岡村 穰, 和田光史, 土肥学会講演要旨集, **23**, 27 (1977)
- (4) 村石治人, 柳 勝美, 九州産業大学教養部紀要, **29**, 121 (1992)
- (5) M. Nagasawa, T. Murase, and K. Kondo, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4005 (1965)
- (6) 本田雅健, 分析化学, **2**, 155 (1953)
- (7) K. Marshall, G. L. Ridgewell, C. H. Rochester, and J. Simpson, *Chem. Ind. (London)*, (1974) p. 775.
- (8) P. Schindler and H. R. Kamber, *Helv. Chim. Acta*, **51**, 1781 (1968)
- (9) D. N. Strazhesko, V. B. Strelko, V. N. Belyakov and S. C. Rubanik, *J. Chromatogr.*, **102**, 191 (1974)
- (10) L. H. Allen E. Matijević and L. Meites, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1293 (1971)
- (11) W. Schwieger, D. Heidemann, and K. H. Bergh, *Rev. Chim. Mineral*, **22**, 639 (1985)
- (12) A. Brandt, W. Schwieger, and K. H. Bergk, *Cryst. Res. Technol.*, **23**, 1201 (1988)