

Title	日本薬局方酸化マグネシウムおよび乾燥水酸化アルミニウムゲルの脱水
Sub Title	Dehydration of magnesium oxide and dried aluminium hydroxide gel in the Japanese pharmacopoeia
Author	藤江, 忠雄(Fujie, Tadao) 福田, 須美( Fukuda, Sumi)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1973
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.18 (1973. ) ,p.117- 120
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	抄録
Genre	Technical Report
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000018-0117">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000018-0117</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

日本薬局方酸化マグネシウムおよび乾燥  
水酸化アルミニウムゲルの脱水\*

藤江忠雄, 福田須美

Dehydration of Magnesium Oxide and Dried Aluminium  
Hydroxide Gel in the Japanese Pharmacopoeia

TADAO FUJIE and SUMI FUKUDA

医薬品の安定性とくに吸湿の問題は製剤学上重要である。粉末薬品として酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムを選び、相対湿度 (以下 R.H. と略す) 5—90% の保存条件下における吸湿について Freeman, Carroll の方法<sup>1)</sup>による熱分析と X 線回析を行なって知見を得たので報告する。

①重質酸化マグネシウムと酸化マグネシウム

脱水曲線は両者とも 2 段階を示し、その共通点は R.H. が 60% 以下の試料では脱水率がほとんど変わらず、R.H. が 75% 以上になると両段階とも減量率が増大することである。ただしその率は重質酸化マグネシウムに較べて酸化マグネシウムの方がかなり大である。これは両者の比重および見かけ密度から考えて比表面積の大きな後者の方が吸湿の割合が多くなった結果と思われる。

減量率を MgO をもとにして何分子の H<sub>2</sub>O が脱水前に存在していたかを示す量として x を算出し、これを縦軸とし、R.H. を横軸にとって R.H. による含水率変化をみたのが Fig. 1 である。R.H. の影響は 60% 以下ではほとんど認められず、特に 1 段目の脱水は 0.1 分子水程度

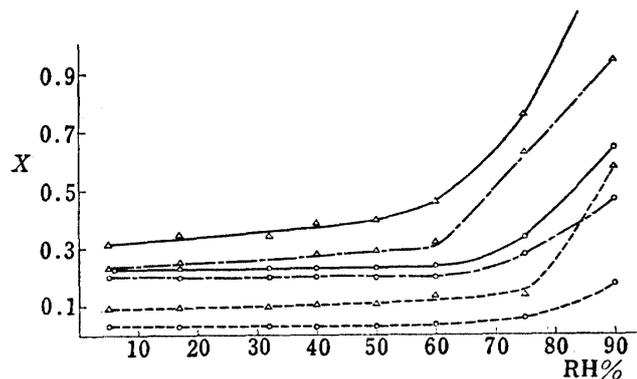


Fig. 1. X vs. R.H. of Magnesium Oxide

	total	1st step	2nd step
△: magnesium oxide	—	- - -	- - -
○: heavy oxide	—	- - -	- - -

で 2 段階とあわせても 0.4 分子水にとどまっている。この酸化マグネシウムはわずかに R.H. とともに増加する傾向にあるが、これは前記比表面積の大であることに起因するのであろう。R.H. が 60% 以上では両者とも 2 段階目の脱水率がまず増加する。そのうち第 1 段階が増加することが

\* 本報告は薬誌 93, 699 (1973) に発表。

認められる。いずれも R.H. 60% 以上では吸湿が強くなり始めることがわかる。

つぎに加熱脱水の前後の結晶状態を粉末 X 線回折法で検討したが両者とも X 線的には同じであった。

参照同定した ASTM データカードを回折解 ( $2\theta$ ) にしたがって、プロットした結果 R.H. 5—60% の試料は当然 Periclase (MgO) が主体であるが、わずかの Brucite (Mg(OH)<sub>2</sub>) を混入していることがわかった。250° まで加熱しても結晶は変わらず 500° で Brucite のピークは消失した。R.H. 90% の試料では大部分が Brucite に変化しており、未変化 Periclase の方が少ない。これは第 1 段階脱水完了温度である 250° においてなお Brucite の結晶はそのままであり、第 2 段階脱水完了温度 (550°) で構造水を失ない Periclase のみになったことを示している。なお結晶は光学顕微鏡で 1.5—2  $\mu$  の大きさであった。また R.H. 90% の試料の両者を比較すると酸化マグネシウムの方が Brucite への変化が大で Periclase はほとんど存在せず、第 2 段階の分子水が 0.95 であることはこれを裏付けている。以上の結果から 1 段階目の脱水は酸化マグネシウムの表面に吸着されている付着水で、第 2 段階の脱水は構造水の脱離に起因するものである。

Table I Results of Dehydration of Magnesium Oxide

RH. (%)	H <sub>2</sub> O (%)		MgO (%)	$x$ (mol)		Activation Energy kcal/mole		Order of Reaction		
	1	2		1	2	1	2	1	2	
Magnesium Oxide	5	3.46	9.22	87.32	0.09	0.23	7.8	16.5	2.0	0.75
	17	3.84	9.78	86.38	0.10	0.25	5.2	14.6	1.3	0.7
	32	4.06	9.41	86.53	0.10	0.24	7.8	16.5	1.1	0.8
	40	4.06	10.65	85.29	0.11	0.28	7.3	14.6	2.0	1.1
	50	4.32	10.88	84.80	0.11	0.29		23.7		1.5
	60	5.08	12.04	82.88	0.14	0.32		32.9		1.5
	75	4.73	20.87	74.40	0.14	0.63	8.1	25.6	2.2	0.7
	90	15.61	25.22	59.17	0.59	0.95		40.2		1.0

Table I は熱分析の結果得られた活性化エネルギー、反応次数等をまとめたもので 1 段階脱水の活性化エネルギーは 10 kcal/mole よりやや小さく、2 段階は大部分のものが 20 kcal/mole 以上である。Freeman, Carroll 法によるプロットがややばらつきを持っていた点を考慮すれば、これらの数値の信頼度にはやや問題があるが、しかしこの結果は上記 X 線回折の結論を支持すると思われる。

#### ②局方乾燥水酸化アルミニウムゲルおよび合成水酸化アルミニウム

局方乾燥水酸化アルミニウムゲルの脱水曲線から R.H. 60% 以下に保存した試料は脱水率に差異が殆んど認められず、ゆるやかな 1 段階のみの脱水を示すのに対し R.H. 75% 以上では 2 段階の脱水を示し、また合成した水酸化アルミニウムもすべて 2 段階の脱水を示す。これらの試料は同一条件で合成したのち乾燥条件をかえて吸湿に関する差異ならびに結晶構造に対する影響を期待したもので、すなわち合成 A (30°C 1 週間乾燥、以下同じ)、合成 B (100°C 24 時間)、および合成 C (120°C 8 時間) でこれを所定 R.H. の容器内で長期保存したものである。合成 B と

合成 C には差異がほとんどなく、この両者は合成 A にくらべて R.H. 75% と 90% の脱水曲線がやや明瞭な程度である。

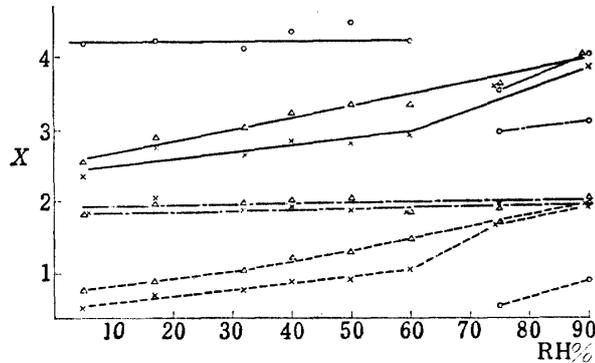


Fig. 2.  $X$  vs. R.H. of Dried Aluminium Hydroxide Gel

○: J.P. dried aluminium hydroxide gel	total	1st step	2nd step
△: 30° 1 week dried	—	---	---
×: 120° 8 hours dried	—	---	---

この結果を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を基とした  $\text{H}_2\text{O}$  分子数  $x$  で示すと Fig. 2 のようになり、局方品は R.H. 60% 以下で約 4 分子水に相当する水を吸着して  $x$  線回折の結果ゲルであったが、R.H. 75% および 90% の試料は保存中に Gibbsite ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) および Bayerite A ( $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) に大部分が結晶化していることがわかった。1 段目の脱水後の温度である 150°C でも結晶性は変わらず 2 段目の脱水後 (560°C) に  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  をわずかに含有するゲルが得られた。したがって R.H. 60% 以下の試料は酸化アルミニウムの多孔性ゲルに飽和吸着した水が 4.1—4.5 分子で吸着平衡状態にあり、それが R.H. 75% 以上になると結晶化して総含水量はゲルのときよりむしろ減少する。第 2 段の構造水も 3 分子で妥当な結果である。

一方合成 A, B, C はいずれも乾燥条件に関係なく Bayerite ( $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), Gibbsite の結晶および微量の Boehmite ( $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_2$ ) を含有しており、局方試料と同様 150°C に加熱しても結晶状態はかわらず、500°C 以上では  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  を僅かに含むゲルにかわる。したがって第 1 段の脱水は付着水、第 2 段は構造水と結論できる。Fig. 2 によれば第 1 段の脱水は R.H. 増加にしたがって漸増するのに比して第 2 段の水は R.H. に無関係にほぼ 2 分子であることもこの結論を支持すると思われる。ただ局方の結晶試料が 3 分子水であったのに対して合成品はいずれも 2 分子で、この理由は明確でないが合成品の結晶化の状態が必ずしも良好ではないので、もしこれらの試料の結晶化度が 65% 前後で R.H. によって結晶化度が変化しなかったと仮定すれば説明がつく。水酸化アルミニウムの付着水と構造水の活性化エネルギーには顕著な差が認められなかった。

## 総 括

### 局方酸化マグネシウムおよび局方重質酸化マグネシウム

試料中には僅かながら  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  が存在している。第 1 段の脱水は 70—150°C でおこり、粉体に吸着されている付着水である。その含量は R.H. 60% 以下では非常に小で吸湿性を示さない。第 2 段の脱水は 250°C 以上でおこり構造水の脱離に起因する。R.H. 60% 以上では  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  へと変化し R.H. が高いほど著しい。酸化マグネシウムは重質酸化マグネシウムより見

かけ密度が小であるので変化量が大きて R.H. 90% では殆んどが  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  になってしまう。したがって保存は少くとも R.H. 60% 以下が望ましい。

#### 局方乾燥水酸化アルミニウムゲル

R.H. 60% 以下ではゲル状態を保っているが R.H. 75% 以上では Gibbsite ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) および Bayerite ( $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) に結晶化するのでこれを避けるためには R.H. 60% 以下が望ましい。

#### 合成水酸化アルミニウム

試料精製のときに一部結晶化がおこっており乾燥条件による差異は認められない。第1段の脱水は付着水でその量は R.H. の変化にしたがい変化する。第2段の脱水は構造水の脱離に起因し、これが3水和物にならないのは結晶化が不十分であるためと思われる。

#### 文 献

- 1) E.S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., **62**, 394 (1958).