磷酸二水素アモニウム $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の結晶構造¹⁾

上 田 隆 三

Crystal Structure of Ammonium Dihydrogen Phosphate.

Ryuzo Ueda, Waseda University.

In spite of the fact that the crystal structure of ammonium dihydrogen phosphate is said to be analogous to that of the potassium salt, electrical properties of the two salts are not similar. To develop the theories on the transition of dihydrogen phosphates, the author revealed the detailed structure of the ammonium salt by the Bragg-Fourier series' method. Lattice constants are $a=7.479 \pm 0.000 \text{ \AA}$, $c=7.516 \pm 0.005 \text{ \AA}$, space group $D_{2d}^{12}-I42d$. Atomic parameters and interatomic distances compared to those of the potassium salt are given in tables I and II.

Characteristic differences between the two structures are found to be:

- i) The axial ratios are reversed.
- ii) Hydrogen bonds $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ lie almost parallel to the (001) plane in the ammonium salt whereas those of the potassium salt are inclined to the same plane about 4° .
- iii) Interatomic distances between nitrogen and oxygen atoms in the ammonium salt are $2.87 \text{ \AA}$ which may be comparable to the hydrogen bond distances $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ in crystals of urea, glycine and diketopiperazine and the existence of such hydrogen bonds in the ammonium salt is highly suggested.

I. まえがき 磷酸二水素カリ KH_2PO_4 の結晶は約 122°K に於て強電性 (Ferro-elektrizität) を伴う二次の相轉移現象を示すことが知られている²⁾。その結晶構造は既に West³⁾ によつて明かにされているが最近この結晶構造を基礎にして相轉移並びに分極の統計力學的理論が提出された⁴⁾。こゝに問題とするアモニウム鹽 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の結晶は KH_2PO_4 と同形でその原子排列の様子は略々似ていると推定されるのに拘らず、電氣的には常電性的 (para-elektrisch) であり又分極の軸方向も異にしている等⁵⁾、この二つの結晶の相轉移には異なつた状況がみられる。この違いを根本的に理解するためには先づ結晶構造の詳細を知る必要に迫られる。

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の結晶については既に Hassel⁶⁾ 及び Hendricks⁷⁾ の X 線の研究がある。Hassel は格子常数として $a=7.48 \text{ \AA}$, $c=7.56 \text{ \AA}$, 空間群 $D_{2d}^{12}-I42d$ を定めた。この格子常数は迴轉寫眞の層線間隔から求めたもので精度は低い。Hendricks は真空スペクトログラフを用いて精密測定を行い次の値を得た。 $a=7.51 \text{ \AA}$, $c=7.53 \text{ \AA}$, $\rho/a=1.0017$ 。(Mitscherlich⁸⁾ の測角よりの軸率は $\rho/a=1.0076$)

II. 試料 約 80°C の恒温で蒸發速度を遅くして徐々に結晶せしめると良い結晶が得られる。X 線用の試料は稍大きな結晶からメリー粉で磨り出して準備した。この結晶は消光効果 (extinction effect) が比較的強いことが判つたので、この効果がなくなるまで磨耗し、或は液体空気で急冷して殆んど消光効果の認められない試料を作ることが出来た。

反射強度の測定には $\text{Mo K}\alpha$ (質量吸収係数 8.1) を用いたので上記の試料に對しては吸収の補正を行う必要を認めなかつた。

III. 格子常数の精密決定 對陰極として銅及びクロームを用い背面反射法により (620), (980) 及び (602) (903) の反射面の網面間隔を測定し、それ等の値から a, c を求めた。

その平均値として夫々次の値を得た (室温)

$$a=7.479 \pm 0.000 \text{ \AA}$$

$$c=7.516 \pm 0.005 \text{ \AA}, \quad \rho/a=1.005$$

この値と結晶の密度とから單位格子中の化學單位 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の數 $Z=3.94 \approx 4$ となり 4 個の化學單位を含むことを知つた。

Ⅳ. 空間群 結晶の對稱を考慮に入れて $[100]$ 及

び $[001]$ を迴轉軸とする振動迴轉寫眞を夫々露出8時間, 16時間の2種ずつ撮り, 殊に後者は高次スペクトルの強度測定に参考にした。スペクトルの相對強度の測定は標準光學鏡に準據しつつ、理研製 B 型マイクロメーターを使つた。寫眞に現はれたスペクトルを整理してその消滅則より空間群は前述の研究者の求めた $D_{2d}^{12}-I4_2d$ であることを確めた。

單位格子中には 4P, 4 NH_4 , 8H, 16 O の原子及び基がある。空間群の對稱性から要求される同價點を考慮に入れると 8 個の水素を一應除いて各々は次の位置を占めることになる。

$$\text{P} \cdots \cdots 4(a) \ 000; \quad \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{4}.$$

$$\text{NH}_4 \cdots \cdots 4(b) \ 00 \ \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{3}{4}.$$

$$\text{O} \cdots \cdots 16(c)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x \ y \ z; \ y \ \bar{x} \ \bar{z}; \ \bar{x} \ \bar{y} \ z; \ \bar{y} \ x \ \bar{z}; \\ \frac{1}{2}-x, \ y, \ \frac{1}{4}-z; \ \frac{1}{2}-y, \ \bar{x}, \ z+\frac{1}{4}, \\ x+\frac{1}{2}, \ \bar{y}, \ \frac{1}{4}-z; \ y+\frac{1}{2}, \ x, \ z+\frac{1}{4}. \end{array} \right.$$

及びこれ等に $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ の並進を加えたもの。但し座標軸は 4 回迴轉心を原點に選んで表した。こゝで決定すべきパラメーターは酸素原子の x, y, z の 3 個でこれは又次の如くにも表される。

$$\begin{aligned} \theta_1 &= 2\pi x, \quad \theta_2 = 2\pi y, \\ \theta_3 &= 2\pi z. \end{aligned}$$

V. θ_1 及び θ_2 の決定

先ず酸素原子の大略の位置を求め、次にこれを使つて Fourier 合成を行う。反射面 $(h00)$ の偶数次スペクトルを同じフィルムに記録し、その強度の値から $|F(h00)|$ の相對強度比を求めた。さて、近似構造を求めるためにこの結晶内に於ける PO_4 基の形狀と大きさを適當に假定し、酸素原子の坐標値 θ_1, θ_2 をそれぞれ X 軸と P-O の (001) 面への投影とのなす角 φ の函數として表すことができる。従つて構造因子 $F(h00)$ も φ のみの函數として表すこと

ができる。かくして實測から求めた $F(h00)$ の値を最もよく説明する φ の値として 80° 又は 60° を得た。この結晶は正方晶系でどちらを X 軸, Y 軸に採用しても本来任意であるから、今假りに φ の値として 60° を採用すれば、次の値が得られる。

$$\theta_1 = 29.8^\circ \quad \theta_2 = 51.8^\circ$$

この際行つた $F(h00)$ の計算に於いて原子散亂因子は James-Brindley⁹⁾ の値を、溫度因子としては West の與えた KH_2PO_4 の値を假りに使用した。

さて、既述の座標値を用いると構造因子 $F(hk0)$ は次の如くなる。

$$\begin{aligned} F(hk0) &= 2(f_{\text{P}} + f_{\text{NH}_4})(1 + \cos \pi k) + 4f_{\text{O}} \\ &\times \{ \cos(h\theta_1 + k\theta_2) + \cos(h\theta_2 - k\theta_1) + \\ &\quad + \cos(h\theta_1 - k\theta_2 - \pi k) + \cos(h\theta_2 + k\theta_1 + \pi k) \} \end{aligned}$$

従つてこの場合

$$h, k \text{ が共に偶數なるとき } F(hk0) = F(\bar{h}\bar{k}0)$$

$$h, k \text{ が共に奇數なるとき } F(hk0) = -F(\bar{h}\bar{k}0)$$

となり (001) への電子密度投影 $\rho(x, y)$ は

第1圖 a (001) に對する 電子密度投影圖 $\rho(x, y)$
(P+ NH_4) に相當する部分の等高線は間隔を他の部分の 2 倍にとつてある。
Fig. 1.a. Projection of the electron density upon (001) .

第1図b (010)に対する $\rho(x, z)$ の電子密度投影図 最低の等高線は省略してある。

Fig.1.b. Projection of the electron density upon (010).

$$\begin{aligned} \rho(x, y) = & F(000) + 2 \sum_{\frac{h}{1}}^{\frac{h}{1}} F(h00) \cos h\theta_1 + 2 \sum_{\frac{k}{1}}^{\frac{k}{1}} F(0k0) \\ & \cos k\theta_2 + 4 \sum_{\frac{h}{1}}^{\frac{h}{1}} \sum_{\frac{k}{1}}^{\frac{k}{1}} F(hk0) \cos h\theta_1 \cos k\theta_2 \\ & - 4 \sum_{\frac{h}{1}}^{\frac{h}{1}} \sum_{\frac{k}{1}}^{\frac{k}{1}} F(hk0) \sin h\theta_1 \sin k\theta_2 \end{aligned}$$

$|F|$ の實測値と前に求めた大略の θ_1, θ_2 から F の符號が定まるからこの式から $\rho(x, y)$ を求めることができる。その結果が第1図aである。各原子について豫想された位置に夫々の極大値が得られたが更に酸素原子の精密な座標値を求める爲に密度極大値附近の次の6ヶ所を選び構造因子を計算した。

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{array}{l} \theta_1 = 30^\circ \\ \theta_2 = 51^\circ \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \theta_1 = 30^\circ \\ \theta_2 = 53^\circ \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \theta_1 = 30^\circ \\ \theta_2 = 53^\circ \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \theta_1 = 29^\circ \\ \theta_2 = 51^\circ \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \theta_1 = 29^\circ \\ \theta_2 = 52^\circ \end{array} \right\} \\ & \left\{ \begin{array}{l} \theta_1 = 29^\circ \\ \theta_2 = 53^\circ \end{array} \right\} \end{aligned}$$

これ等の中で實測強度を最もよく説明するものは10)

$$\theta_1 = 30^\circ, \quad \theta_2 = 53^\circ$$

Ⅶ. θ_2 の決定 $F(h0l)$ を計算する場合原點を

$(00\frac{1}{8})$ に移すと11) F の間には $F(h0l) = F(h0l)$ の関係があるから電子密度の表式は次の如くなる。

$$\begin{aligned} \rho(xz) = & F(000) + 2 \sum_{\frac{h}{1}}^{\frac{h}{1}} F(h00) \\ & \cos h\theta_1 + 2 \sum_{\frac{l}{1}}^{\frac{l}{1}} F(00l) \cos l\theta_2 \\ & + 4 \sum_{\frac{h}{1}}^{\frac{h}{1}} \sum_{\frac{l}{1}}^{\frac{l}{1}} F(h0l) \cos h\theta_1 \cos l\theta_2 \end{aligned}$$

l が $4n$ 次の場合 F 値は夫々、
 $l = 8n$ なるとき $F > 0$,
 $l = 8n \pm 4$ なるとき $F < 0$,

なる関係がありこの場合は F の符號が直に決定するから、先づこれ等の項のみを用いて Fourier 求和を行ひ、 θ_2 の値として $30^\circ \sim 45^\circ$ を得た。次に前に求めた θ_1, θ_2 、及び θ_3 としては此の値を用いて $F(h0l)$ を計算し、大略實測値と對應する結果が得られた。しかも θ_2 が上記の値の範圍では $F(h0l)$ の符號はいつでも變化がなかつたので、各實測の $|F(h0l)|$ に計算で求めた符號を附して

Fourier 合成を行つた結果が第1図bである。これより酸素の位置と考えられる密度極大の値として $\theta_3 = 45^\circ$ を得た。逆に $\theta_3 = 45^\circ$ として $F(h0l)$ を計算すると殆んど凡ての項について實測値と良好な一致が得られた。またこの結果から $\theta_1 = 30^\circ$, $\theta_2 = 53^\circ$ が求められたが、この値は前の pxy から獨立に得られた値と完全に一致する。以上で3個のパラメーターを決定することができた。

Ⅶ. 水素原子の位置 水素原子の位置はその X線散亂能が小さいため直接きめることはできないが化學的には重要な意義をもっている。先づ8個の酸水素 (Acid hydrogen) は對稱の要求から次の二つの位置のいずれかを占むべきである。

$$8(c) \quad 00u; 00\bar{u}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4} - u; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4} + u.$$

$$8(d) \quad \frac{1}{4} u, \frac{1}{8}; \frac{3}{4} \bar{u}, \frac{7}{8}; \frac{3}{4}, \bar{u}, \frac{1}{8}; \bar{u}, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}.$$

及びこれ等に $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ の並進を加えたもの。8(c)の位置は z 軸に平行な4回迴轉軸上にあつて軸上に隣接している P 原子 (例えば 000) 及び N 原子 $(00\frac{1}{2})$ を結

第2図 a 結晶構造の (001) への投影面
Fig. 2. a. Projection of the crystal structure upon (001).

ぶ直線上の兩原子 (原子間隔 3.76 Å) の間である。パラメーター u のどんな値を考へてもその位置は N 原子又は O 原子に余りにも近接して居り、恐らく酸水素がこの位置を占めることはあり得ないであろう。次に 8(d) の位置は X 及び Y 軸に平行な 2 回迴轉軸にあつてこの軸上には他原子は存在しない。假りに水素原子がこの座標のパラメーター $u = 0.147$ ($\theta = 58^\circ$) の位置を占めるものとすれば水素原子は XY に平行な平面上に存在する 2 個の酸素原子を結ぶ直線上の中央にあつて $\text{O} \cdots \text{H}$ 間隔は 1.25 Å. となり、この構造はイオン結合に該当する。然し實際には、むしろ水素原子は $\text{O} \cdots \text{O}$ 結合線上のいずれか一方に片寄つて存在し、 $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ の式で表し得るような状態にあるものと考えられる。これ所謂水素結合の模型であつて、水素原子の平均重心位置が 8(d) の位置となるのである。實際この種結晶の相轉移はこの模型によつて初めて理解せられた。

次に NH_4 基の水素原子は一般同價位置を占め、窒素原子の周圍に四面体的に配位して後述の如くこれまた $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ 型の水素結合を形成していると考えられる。

Ⅷ. 結晶構造 第2図 a, b は (001), (010) の兩面え結晶構造の投影をしたものである。豫想された如く原子排列の大略は KH_2PO_4 のそれに近いものであるが、詳細に検討して見よう。

第一表 原子座標値

Table 1. Atomic parameter values.

基又は原子	0_1	0_2	0_3
NH_4	0°	0°	180°
P	0°	0°	0°
O	39°	53°	45°
H	90°	(53°)	15°

i) PO_4 四面體 磷原子は 4 個の酸素によつて近似的に正四面体的に圍まれて居り原子間隔、原子價角は

$$\text{P} - \text{O} = 1.58 \text{ Å.},$$

$$\text{O} - \text{O} = 2.58 \text{ Å.} \left(\begin{smallmatrix} 4 \sim 4' \\ 5 \sim 5' \end{smallmatrix} \right), 2.59 \text{ Å.} \left\{ \begin{smallmatrix} 4 \sim 5 \\ 1 \sim 5 \end{smallmatrix} \right\};$$

磷原子の原子價角: $106^\circ 16'$ 及び $110^\circ 4'$.

ii) $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ 結合 $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O} = 2.49 \text{ Å}$ この値は KH_2PO_4 に於ける 2.54 Å. に比して若干小さく幾分強い結合が豫想される。且つこの水素結合は c 軸に垂直な平面内にあり、 KH_2PO_4 の場合にはこの平面に對し約 45° 傾いてゐる。

iii) $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ 結合

$$\text{NH}_4 - \text{O} = 2.87 \text{ Å} (\text{NH}_4 \sim 2, 2'),$$

$$\text{NH}_4 - \text{O} = 3.09 \text{ Å} (\text{NH}_4 \sim 4, 4'),$$

$$\text{O} - \text{O} = 4.37 \text{ Å} \left(\begin{smallmatrix} 7 \sim 2 \\ 7 \sim 2' \end{smallmatrix} \right);$$

$$\text{O} - \text{O} = 5.42 \text{ Å} (7 \sim 7', 2 \sim 2');$$

アモニヤ基の原子價角 $141^\circ 40'$, $96^\circ 10'$

アモニヤ基には 4 個の酸素原子が四面体的に隣接し、窒素酸素間の原子間隔は上掲の如くである。アモニヤ基の水素原子が電氣的陰性度 (Electronegativity) の高い酸素原子にこの様に近接して配置する場合、水素酸素兩原子間にはファンデルワールス力以外に靜電氣的引力及び多少とも交換エネルギーに基づく安定化を豫想するに難くない。上掲の窒素酸素原子間隔は實際に水素結合の存在の證左を示す下記の物質の結晶内に於ける原子間隔に比較し得るものである。

	$\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ 距離 (Å) ⁽¹²⁾
尿 素	2.98, 3.08
グリシン	2.88
デケトピペラジン	2.85

iv) KH_2PO_4 との比較 上に得た $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の値と West の決定した KH_2PO_4 の値との比較を第2表に掲げる。兩者の著しい相違を要約すると次の

第2図b 結晶構造の(010)への投影図

Fig.2.b. Projection of the crystal structure upon (010).

如くである。

a) KH_2PO_4 では a 軸に比して c 軸が長く, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ではその反対である。

b) $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 水素結合は KH_2PO_4 では (001) 面に平行な平面に對し約 4° 傾斜しているに反し $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ではこの平面に全く平行である。

c) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ では $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ の外に $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ なる水素結合がある。これ等の相違が結晶構造の類似して居るに拘らず兩結晶に性質の相違を與える主要な原因と考えられる。

1) この研究は物理學會年會 (1946年4月) に於て講演したものである。

2) 例えは G. Bush u. P. Scherrer: *Naturwiss.* 23 737 (1935); G. Bush: *Helv. Phys. Acta* 11 269 (1938)

3) J. West: *Z. Krist.* 74 306 (1930)

4) J. C. Slater: *J. Chem. Phys.* 9 16 (1941)
高橋秀俊: 數物記事 23 1069 (1941) 高木豊: 數物會誌 17 280 (1943)

5) 例えは 吹田徳雄: 電氣學誌 63 952 (1943)

6) O. Hassel: *Z. Elektrochem.* 31 523 (1925)

7) S. B. Hendricks: *Am. J. Sci.* 14 269 (1927)

8) P. Groth: *Chemische Kristallographie* I 796 (1908)

第2表 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と KH_2PO_4 の結晶構造の比較

Table II. Corresponding data of the structure of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and KH_2PO_4 .

	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	KH_2PO_4
空間群	$D_{2d}^{12}-I42d$	$D_{2d}^{12}-I42d$
Z	4	4
a	7.479 Å.	7.48 Å.
c	7.516 Å.	6.97 Å.
P-O	1.58 Å.	1.56 Å.
O-O	2.53 Å.	2.46 Å.
O-O'	2.59 Å.	2.60 Å.
$\text{NH}_4(\text{K})-\text{O}$	2.87 Å.	2.81 Å.
$\text{NH}_4(\text{K})-\text{O}'$	3.09 Å.	2.79 Å.
O-H...O	2.49 Å.	2.54 Å.

終りに、この研究は戦時中阪大理學部仁田研究室に於いて行われた。仁田、渡邊兩教授、櫻井勝一氏並びに教室員各位に對し、又宮部宏、三宅靜雄の兩博士に對し、厚く謝意を表する。

(早稲田大學理工學部)

9) *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen* II, 571 (1935)

10) 各反射面に對する實測強度と計算強度の比較表は紙數の都合上省略した。

11) この原點の轉換によつて (010) 面の投影構造は原點に關して對稱的となり従つて $F(h0l)$ の表現に於ける虚數項は零となる。

12) L. Pauling: *Nature of the Chemical Bond*, 2nd ed., 295 (1939). 小泉正夫譯: 化學結合論 366頁 (昭和17年)