リン酸水素カルシウムの熱変化^{*1}

(昭和41年3月29日受理)

松 野 清 —^{*2}

リン酸水素カルシウムの加熱による脱水およびリン酸の縮合過程を中心として、リン酸水素カルシウムの熱変化を総合的に研究した。

リン酸水素カルシウム 2 水塩 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を常圧下で加熱していくと、115~210°C 間の段階的な吸熱変化を経て、X 線的に完全な無水リン酸水素カルシウム CaHPO_4 となるが、この間の脱水量は 19.8% 程度(理論量 20.9%)であり、なお約 1% の結晶水が残り、このものの赤外吸収スペクトルには、この水分に基づく吸収が認められた。また、2 水塩に認められた P-OH の吸収以外に、2790 cm^{-1} および 1450~1300 cm^{-1} にも P-OH の伸縮振動および変角振動のものと思われる吸収が認められた。この約 1% の水は 360°C までの加熱で徐々に失われる。360°C 以上になるとゆるやかな脱水変化が起こり、450°C 付近までには γ -ピロリン酸石灰となるが、この際にも、X 線的に完全に CaHPO_4 が分解して γ -ピロリン酸石灰となっても、約 1% の水分が残っており、このものの赤外吸収スペクトルには結合水に基づく吸収と P-OH に基づく吸収がわずかに認められた。 γ -ピロリン酸石灰は少量の水を含む準安定な形態と考えられる。

このほか、920 cm^{-1} 、720 cm^{-1} に吸収極大を持つ P-O-P の吸収も認められ、この吸収は時間の経過、温度の上昇とともに徐々に増大し、特に 720 cm^{-1} の吸収は γ から β 、そして α -ピロリン酸石灰と転移するにしたがって高波数側に移動した。これは γ 、 β 、 α -ピロリン酸石灰の順に P-O-P の結合が強まることを意味するものと思われる。このほか、リン酸水素カルシウムおよびその加熱生成物の溶解性についても若干の検討を加えた。

1 緒 言

従来、リン酸水素カルシウムには二水塩 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と無水塩 CaHPO_4 の 2 種類があり、これを空気中で 320~340°C に加熱すると、脱水縮合反応を起こし、 γ -ピロリン酸石灰が生成する。これはさらに高温で β 型、 α 型に転移するといわれてきた¹⁾。

リン酸水素カルシウムは水には溶けにくい、2% クエン酸には良く溶けるので肥料として有効であり、また最近では飼料、栄養剤やハミガキ粉の原料などに利用されるようになってきた。これらに使用するリン酸水素カルシウムの結晶の大きさや硬さ、溶解性などに関しては、多くの問題があるようである。

リン酸水素カルシウムに関する研究は、これまで多くあるが、常温から 400°C 付近までの領域における脱水、復水に関する研究が主で、その脱水温度や脱水量などについても報告者によりさまざまである^{2,3,4)}。また、400°C 付近以上の高温領域における研究はあまりない。

ピロリン酸石灰はその難溶性のため、特別の用途はないが、湿式反応で製造するリン酸石灰系の塩類を加熱するさいに往々にしてピロリン酸石灰が生成し、工業上問題となることが多い。しかしながら、ピロリン酸石灰の生成機構、加熱変化やその性質についての研究はこれまであまりなされていない。

このように、リン酸水素カルシウムおよびその脱水生成物の全般に関する系統的かつ総合的な研究はあまりなく(最近、Mooney 等⁵⁾ はアルカリ土類リン酸塩全般にわたって、最近の種々の基礎データを収録し、報告している)、その構造や性質に不明、曖昧な点が多いので、これらの点について明瞭な見解をうちたててことを目的として研究を行ない、今回は特にリン酸水素カルシウムの熱変化過程における赤外線分析結果を中心として検討を加えた。

2 実験方法

試料のリン酸水素カルシウム 2 水塩 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の合成は、下記のように Bale ら⁶⁾ の方法に従った。

塩化カルシウム $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 74 g を 1 l の水に溶かし、別に、リン酸二ナトリウム $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 180 g を 1 l の水に溶かした。一方、3 l のビーカーにリン酸二水素カリウム KH_2PO_4 10 g を 500 ml の水に溶かしたものをいれ、スターラーでかきまぜながら、塩化カルシウム溶液とリン酸二ナトリウム溶液を分液漏斗から 3 時間かけて少しずつ滴下させて合成した。合成は室温で行ない、この間の pH は常に 4~5 に保った。つぎにこれを口過し、pH 4.8 に調整した薄いリン酸液とエタノールで洗浄し、30~40°C で 1 昼夜乾燥して試料とした。この合成物は $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ モル比 2.00、Ig-Loss=26.2% で、結晶の大きさは 10~20 ミクロン程度の板状結晶で、X 線的にも完全なリン酸水素カルシウム二水塩であった。このほか、合成時の pH は 4~5 とし、合成温度を 45°C とした場合、および温度は室温で pH を 6.5 としたものなどを比較試料とした。これらの合成物についても X 線回折で塩類組成をしらべ、また光学顕微鏡で結晶の大きさや形状を調べた。これらの結果を表 1 にまとめて示した。

これらの試料につき、理学電機製の比熱示差熱自動記録計と示差熱天秤自動記録計を使用して 2°C/min または 7°C/min の加熱

*1 本報を「リン酸水素カルシウムに関する研究(第1報)」とする。

*2 Seiichi MATSUNO 中央大学理工学部：東京都文京区春日。

1) A. O. McIntosh, W. L. Jablonski, *Anal. Chem.*, 28, 1424 (1956).

2) A. Boullé, Silicium, Schwefel, Phosphate, *Collog. Sek. Anorg. Chem. Intern. Union Reineu. Angew. Chem. Münster*, 1954, 217 (1955) (in French).

3) S. I. Vol'fkovich, V. V. Urusov, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 4, 341 (1951).

4) J. R. Van Wazer, "Phosphorus and Its Compounds Vol. 1", Interscience Pub. Inc., New York (1958) p. 521.

5) R. W. Mooney, M. A. Aia, *Chem. Rev.*, 61, 433 (1961).

6) Bale, et al., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17, 491 (1954).

表1 合成試料の分析結果

試料 No.	合成条件		化学分析値		結晶の平均 の大きさ (μ)	X線分析による 鉱物組成
	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	pH	CaO/ P ₂ O ₅ (mol比)	Ig- Loss (%)		
1	20	4~5	2.00	26.2	24×14	CaHPO ₄ ·2H ₂ O
2	20	6.5	2.03	25.9	28×11	CaHPO ₄ ·2H ₂ Oと 少量のアパタイト
3	45	4~5	2.01	26.2	61×24	CaHPO ₄ ·2H ₂ O

速度で、1200 $^{\circ}\text{C}$ 付近までの熱分析を行ない脱水温度、脱水量および転移温度を検討した。またリン酸水素カルシウム二水塩の熱分析過程で所定温度になった試料をすぐに取り出したもの、および焼成時間と焼成温度を変えたものについて、赤外吸収スペクトル、X線回折およびク溶率を測定し比較検討した。

赤外吸収スペクトルの測定は日本分光製の IR-S 型赤外分光光度計を使用し、2~16 μ の波長範囲の NaCl 領域で、KBr 錠剤法(試料 0.5%) および比較のためにヌジョール法でも行なった。ク溶率の測定はわが国公定法にしたがった。すなわち、2% クエン酸 150 ml に対して 100 mesh pass とした試料 1 g を加え、60 分間回転ふりまぜて、溶解したリン酸分を分析した。

3 実験結果と考察

3.1 CaHPO₄·2H₂O の加熱変化

上記の No.1 合成試料 CaHPO₄·2H₂O について、常圧下で、7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で示差熱分析および熱天秤による測定を行なった結果を図1に示す。図1では、CaHPO₄·2H₂O を加熱すると 115 $^{\circ}\text{C}$ 付近より吸熱変化が始まり、135 $^{\circ}\text{C}$ および 150 $^{\circ}\text{C}$ 付近の小さな屈曲に続いて、180 $^{\circ}\text{C}$ 付近から急激な脱水変化が起こり、210 $^{\circ}\text{C}$ で吸熱が終り、完全にリン酸水素カルシウムの無水塩となる。また、2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で行なった場合には、120~165 $^{\circ}\text{C}$ 間の小さな吸熱に続いて 185~215 $^{\circ}\text{C}$ 間の大きな吸熱の2段階で脱水した。このように加熱速度により脱水過程におけるみかけの現象が異なってあらわれる原因について、Rabatin ら⁹⁾ は水が触媒として作用するためとの仮定を行なっている。7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ のそれぞれの場合の脱水温度を比較してみても、加熱速度が遅い場合のほうがいくぶん高温側にずれる傾向が認められるところから、やはりこの原因は水蒸気の触媒作用によるものと思われる。

吸熱反応が終った直後の試料を取り出してX線回折した結果は

図1 リン酸水素カルシウムの熱分析
DTA: 示差熱分析曲線, TGA: 熱天秤曲線

図2の(1)のように完全な無水塩であった。

この間の脱水過程に関して、Schilb⁷⁾ はリン酸水素カルシウム二水塩の脱水温度は水蒸気圧や微量の酸の存在によって影響されるとし、Volkovich ら⁸⁾ は水蒸気圧が 25~100 mmHg の場合には 100~110 $^{\circ}\text{C}$, 127~142 $^{\circ}\text{C}$, 172~175 $^{\circ}\text{C}$ の3段階で、125~220 mmHg 中では 68~69 $^{\circ}\text{C}$ の1段階で脱水するとの報告を行なっている。

この間の脱水量測定値は 19.8% で、理論量 (20.9%) と比べて 1% 近く少ないことが認められた。この点に関してはリン酸水素カルシウム二水塩の合成時の pH や温度を変えた場合の生成物 (No. 2, No. 3 試料) についてもほぼ同様の結果が得られた。

従来の文献でもこの間の脱水量は 19.5~19.8% と報告されており²⁾, これらの文献値とほぼ同一の結果が得られたが、この 1% 前後の減量分がどのような形で結晶中に存在するのかは従来は明らかでない。

この残りの約 1% 近い結晶水は、さらに温度を上げると徐々に失われてゆき、350 $^{\circ}\text{C}$ (脱水縮合反応が始まる近くの温度) までに、脱水量がちょうど理論量 ($-2\text{H}_2\text{O}$) に達した。

無水塩 CaHPO₄ となったものをさらに加熱してゆくと、360 $^{\circ}\text{C}$ 付近からゆるやかな吸熱変化が始まり、脱水縮合して γ -ピロリン酸石灰 Ca₂P₂O₇ が生成する。この吸熱は 450 $^{\circ}\text{C}$ 付近で終るが、ここまでの脱水量の合計は 25.3% であり、このさいも、理論量 26.2% とくらべて 1% 近く少ないことが認められた。この吸熱反応が終った直後 (450 $^{\circ}\text{C}$) の試料を取り出し、X線分析した結果

図2 リン酸水素カルシウム二水塩の加熱生成物のX線回折図形

(1): 210 $^{\circ}\text{C}$, (2): 450 $^{\circ}\text{C}$, (3): 600 $^{\circ}\text{C}$, 1 hr, (4): 848 $^{\circ}\text{C}$, (5): 1000 $^{\circ}\text{C}$, (6): 1200 $^{\circ}\text{C}$

7) T. W. Schilb, private communication reporting work done at the Monsanto Chemical Co.

は図2の(2)のようで完全な γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ であった。

これをさらに加熱すると徐々に脱水が進み、 β 型に変わる温度(約 780°C)に達してはじめて脱水が理論量に達することが認められた。この γ -ピロリン酸石灰は β -ピロリン酸石灰になり、さらに高温で α -ピロリン酸石灰になるが、これらの転移点は DTA 曲線には明瞭に現れない。

McIntosh ら⁸⁾は X線分析によって γ 型から β 型に転移する温度は $700\sim 750^\circ\text{C}$ で、 β 型から α 型に転移する温度は 1140°C であるとし、また Ranby 等⁹⁾は $\gamma \rightarrow \beta$ 転移温度は 750°C 以上で、 $\beta \rightarrow \alpha$ 転移温度は 1150°C だとしている。

しかし、 γ 型のものを 600°C 程度で長時間焼成すると、 β 型の X線回折図形に近いもの(図2の(3))が得られた。これは $\gamma \rightarrow \beta$ 転移点が文献値よりも低い温度領域にあり、転移速度は遅くて転移が徐々に進むためと思われる。なお、 550°C 付近にわずかな発熱ピークが認められるが、Rabatin ら⁹⁾はこれは amorphous $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ から結晶性 γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ への再結晶に基づくものとの考察を行なっている。

3.2 赤外吸収スペクトル

上述のように、リン酸水素カルシウム二水塩を加熱して 210°C 程度で X線のおよび熱分析的に完全に無水塩 CaHPO_4 となっても、なお 1% 程度の結晶水が残っていることが認められ、さらに無水リン酸水素カルシウムが 450°C 程度で X 線的にも熱分析的にもまったく γ -ピロリン酸石灰になっても、1% 程度の結晶水が残っていることが認められたので、この残留する水分が結晶中でどのような形態で存在するかを明らかにするために、赤外吸収スペクトルを測定した。その結果を図3に示す。

測定は示差熱分析装置内で所定温度まで加熱したものを取り出して赤外吸収スペクトルを測定した。

3.2.1 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の赤外吸収スペクトル 図3(1)のリン酸水素カルシウム二水塩の赤外吸収スペクトルにみられる $3600\sim 3050\text{ cm}^{-1}$ と $1740\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の吸収は結晶水の OH 伸縮振動と HOH 変角振動に基づくものであり、水蒸気の基準振動に基づく 3756 cm^{-1} 、 3652 cm^{-1} および 1595 cm^{-1} の吸収と比較して、伸縮振動は低波数側に、変角振動は高波数側に移動している。これは水分子が結晶中で強い水素結合をしているためである。一般に、結晶水の場合、結晶内での水分子の結合が強い場合ほど、伸縮振動は低波数側に、また変角振動は高波数側に shift することが知られている。このように水素結合の形成による伸縮振動数の低下は、おもに $\text{OH}\cdots\text{O}$ 結合の形成にともなう OH 結合の力の定数の減少によるものと考えられる。なお、 $3600\sim 3050\text{ cm}^{-1}$ 間の二つの吸収はそれぞれ doublet であり、これから二水塩の結晶水の結合のしかたに 2 通りある事が予想される。これに関しては、Boullé ら¹⁰⁾はリン酸水素カルシウム二水塩について、 3500 cm^{-1} 付近の吸収が doublet であることを指摘し、これから沸石水的結合をした水が存在するとしている。この関係は $1740\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯にも認められる。すなわち、 1720 cm^{-1} のブロードで小さな吸収と 1650 cm^{-1} の鋭い吸収がそれである。こ

図3 リン酸水素カルシウムおよびその加熱生成物の赤外吸収スペクトル

(1): 40°C , (2): 210°C , (3): 350°C , (4): 450°C , (5): 523°C , (6): 848°C , (7): 1200°C

れも結晶水の結合のしかたに 2 通りあることを暗示するものである。

2400 cm^{-1} に小さなブロードな吸収が認められるが、この付近には P-H の吸収 ($2440\sim 2280\text{ cm}^{-1}$) や P-OH 伸縮振動の吸収 ($2700\sim 2650\text{ cm}^{-1}$) がある。二水セッコウにみられる $2400\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ の小さな吸収を Hass ら¹⁰⁾は SO_4^{2-} と結晶水の結合音(combination frequency)¹¹⁾だとしていることから、リン酸水素カルシウム二水塩にみられるこの 2400 cm^{-1} の吸収も HPO_4^{2-} と結晶水の結合音だとも考えられるが、この吸収はつぎに示す無水塩では大きくなり、また γ -ピロリン酸石灰の初期生成物にもわずかに認められることなどから、結合音ではなくて P-OH 伸縮振動に基づくものと思われる。

$1220\sim 985\text{ cm}^{-1}$ 間の吸収は P-O 伸縮振動にもとづくものである^{12,13,14)}。Corbridge ら¹²⁾は P-OH 変角振動の吸収は $1050\sim$

8) P. W. Ranby, D. H. Mash, S. T. Henderson, *Brit. J. Appl. Phys., Suppl.*, No. 4, S18-S25 (1954) (Pub. 1955).

9) J. G. Rabatin, R. H. Gale, A. E. Newkirk, *J. Chem. Phys.*, 64, 491 (1960).

10) N. Hass, G. B. N. Sutherland, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 236, 427 (1956).

11) A. D. Cross, "An Introduction to Practical Infra-red Spectroscopy", Butterworths Sci. Pub., London (1960) p. 6.

12) D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1954, 493.

13) D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1954, 4555.

14) D. E. C. Corbridge, *J. Appl. Chem.*, 6, 456 (1956).

850 cm^{-1} に現われるとしていることから、870 cm^{-1} の吸収は P-OH 変角振動に帰属できる。また、790 cm^{-1} のブロードな吸収も HPO_4^{2-} に関連する特性吸収と思われるが正確な帰属の決定は明らかでない。

3.2.2 CaHPO_4 の赤外吸収スペクトル 示差熱分析で常温から 210°C まで加熱して吸熱反応が終了した直後の試料(約 1% の残留結晶水を含む)を取り出し、赤外吸収スペクトルおよび X 線分析を行なった結果を図 3 の (2) および図 2 の (1) に示した。X 線分析(図 2 の (1))では完全に無水塩 CaHPO_4 となっているが、赤外吸収スペクトルには結合水に基づく吸収がわずかに認められ、二水塩で見られた結晶水の OH 伸縮振動に基づく吸収は 3400~3100 cm^{-1} 付近のブロードな吸収となり、これに伴って 1620 cm^{-1} 付近の HOH 変角振動の吸収もブロードになっている。このように赤外吸収スペクトルの測定結果からでは、二水塩の場合よりも強い水素結合をした結合水の存在が認められることから、約 1% の残留結晶水は未分解の二水塩の形で残留しているのではなく、無水塩 CaHPO_4 の結晶構造中に強い水素結合をした結合水として含まれているものと思われる。

温度の上昇とともに徐々に脱水が起こり、350°C 付近でほとんど脱水が理論量に達するが、これに伴って結合水に基づく吸収も徐々に減少することが認められた。

無水塩 CaHPO_4 の場合は P-O 伸縮振動に基づく吸収の位置は二水塩の場合と変わらないが、一般にブロードとなり、二水塩に認められた 790 cm^{-1} の吸収は消失し、870 cm^{-1} の P-OH 変角振動の吸収は 890 cm^{-1} へと高波数側に移動している。また、二水塩で 2400 cm^{-1} に小さく現われた P-OH 伸縮振動のものと思われる吸収は、無水塩では低波数の 2300 cm^{-1} に移動し、幅広い吸収帯となっている。これらのことから、無水塩中での P-OH 結合の H 原子は二水塩の場合よりも結晶内で強い水素結合をしているものと思われる。しかしながら、2790 cm^{-1} と 1450~1300 cm^{-1} にみられる吸収は、特に酸性塩中に認められる P-OH の伸縮振動と変角振動の吸収¹⁴⁾と一致している。したがって、上述の P-OH の吸収が他のものの吸収であるのか、あるいはこの両者から CaHPO_4 中には二つの型の P-OH が存在するとすべきなのか明らかでない。なお、2800 cm^{-1} 付近には $\text{OH} \cdots \pi$ 結合に基づく吸収が現われるともいわれている¹⁵⁾。これらの吸収の帰属についてはさらに検討中である。

3.2.3 $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の赤外吸収スペクトル 示差熱分析で常温から 450°C まで加熱して、脱水縮合反応が終了した直後の試料を取り出し、赤外吸収スペクトルを測定した結果を図 3 の (4) に示した。

この試料は図 2 の (2) の X 線回折図では完全に γ -ピロリン酸石灰となっているが、赤外吸収スペクトルには P-OH や結合水にもとづく吸収が認められた。上述のように 450°C までの脱水量は理論量より 1% 近く少ないが、このぶんは γ -ピロリン酸石灰の結晶構造中に強い水素結合をした結合水の形や HPO_4^{2-} イオンの形として残留しているものと思われる。

これらの吸収は温度の上昇とともに徐々に減少し、 β 型になると P-OH の吸収は認められなくなった(図 3 の (6) 参照)。これに伴い、縮合リン酸塩に特徴的な 720 cm^{-1} の P-O-P の吸収

は 780°C 付近まで徐々に強くなる傾向が認められた。これらの結果からすると、 γ -ピロリン酸石灰は少量の水を含む準安定状態と考えるべきであろう。

3.2.4 β および $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の赤外吸収スペクトル 示差熱分析で常温から 848°C まで加熱してすぐに炉内より取り出したものと、1200°C になってすぐに取り出したものについての赤外吸収スペクトルを図 3 の 6, 7 に、X 線回折図形を図 2 の 5, 6 に示した。

β -ピロリン酸石灰の赤外吸収スペクトルの P-O-P 伸縮振動の吸収は 725 cm^{-1} であって、 γ 型の場合(720 cm^{-1})と比べてやや高波数側に移動し、 α 型ではさらに高波数側(750 cm^{-1})に移動している。

このように吸収が高波数側に移動するということは、P-O-P 結合の力の常数が大きくなること、すなわち P-O-P の結合が強まることを意味するものと思われる。

β -ピロリン酸石灰の 1220~900 cm^{-1} 間の吸収帯は無水リン酸水素カルシウム CaHPO_4 の場合とくらべて著しく複雑となっており、これらの吸収の帰属の決定は困難である。 α -ピロリン酸石灰ではこの領域のスペクトルは比較的単純となり、720 cm^{-1} の吸収以外は β -リン酸三石灰のスペクトルと類似しているようである。

3.3 構造と溶解性

リン酸水素カルシウムとこれを加熱して得られるピロリン酸石灰について、これまでに明らかにされた格子定数を表 2 に示した。ここで $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と CaHPO_4 については Beevers ら^{16, 17, 18)}により、 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は Corbridge¹⁹⁾により、また $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は Ranby ら⁸⁾により解析されたものである。なお、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の結晶解析はまだなされていない。

リン酸水素カルシウム二水塩およびこれを各温度で 30 分間焼成したものについて、リン酸分のク溶率をわが国公定法(100 mesh pass 1 g, 2% クエン酸 150 ml, 60 分)にしたがい測定した結果を図 4 に示した。これによると、リン酸水素カルシウムは 2%

図 4 リン酸水素カルシウムおよびその加熱生成物のク溶率の変化

- 16) C. A. Beevers, B. Raistrick, *Nature*, 173, 542 (1954); C. A. Beevers, *Acta Cryst.*, 11, 273 (1958).
- 17) J. P. Smith, J. R. Lehr, W. E. Brown, *Am. Mineralogist*, 40, 893 (1955).
- 18) G. MacLennan, C. A. Beevers, *Acta Cryst.*, 8, 579 (1955).
- 19) D. E. C. Corbridge, *Acta Cryst.*, 10, 85 (1957).

表 2 リン酸水素カルシウムとピロリン酸石灰の格子定数と空間群

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	<i>z</i>	空間群	文 献
CaHPO ₄ ·2H ₂ O	5.812	15.180	6.293	90°	116°25′	90°	4	I 2/a	16
CaHPO ₄	6.91	6.66	7.02	96°7′	103°53′	89°11′	4	P 1 or P 1	17
	6.90	6.65	7.00	96°21′	103°54′	88°44′	4	P 1	18
β -Ca ₂ P ₂ O ₇	6.66	—	23.86	90°	90°	90°	8	P 4 ₁	19
α -Ca ₂ P ₂ O ₇	8.44	12.52	5.26	90°	90°	90°	4	—	8

クエン酸にはほとんど完全に溶ける。 γ -ピロリン酸石灰は 450°C 焼成では 40% 程度溶けるが、焼成温度が高い場合ほどク溶性は低下し、750°C 焼成では 30% 程度となる。この間の X 線回折図形を比較してみると、450°C 焼成物の X 線回折ピークはブロードであるが(図 2 の 2 参照)、750°C 焼成物のピークはこれよりもシャープとなっている。したがって line broadning 法により、 $2\theta = 30.5^\circ$ のピークを基にして、 γ -Ca₂P₂O₇ の結晶子の平均の大きさを計算してみると、450°C 焼成では約 130 Å 程度 ($d=2.93$ Å に相当する格子面方向の長さ)であるが、750°C 焼成では 200 Å 程度となり、結晶子は大きく発達している。したがって、この間の温度によるク溶性の低下は主に γ -Ca₂P₂O₇ の結晶の発達にもとづくものと思われる。

なお、結晶子の大きさの計算は下記の式²⁰⁾にしたがった。

$$D_{hkl} = K\lambda/\beta_{1/2} \cos \theta$$

ここで D_{hkl} は結晶子の平均の大きさ [Å], λ は使用特性 X 線の波長 [Å], $\beta_{1/2}$ は半価幅 [rad], K は形状因子でこの場合 0.9 を使用した。

20) 例えば、日本化学会編、“実験化学講座 4”，丸善，p. 238.

β 型ではさらに溶けにくくなり、1000°C 焼成では 15% 程度となる。このように γ 型から β 型になるとさらに溶けにくくなるのは、上述の赤外吸収スペクトルの結果からも明らかなように、 γ 型から β 型になるにしたがい P-O-P の結合が

強まることと関係があるかも知れない。なお、 β 型自身の温度によるク溶性の低下は焼結が進み結晶が発達するためと考えられる。

つぎに α 型になると逆にク溶性が増し、1200°C 焼成では 40% 程度となる。このように α 型になるとク溶性が増すのは、赤外吸収スペクトルや X 線回折図形が β 型のものとくらべて単純であることから、この溶解性の向上は α -ピロリン酸石灰の構造と関係があるものと思われる。なお、上表の β 型と α 型の格子定数 z とから、分子数に対する単位格子の大きさの割合を比較してみると、 α 型の方が β 型よりも 5% 程度大きい割合となる。すなわち、 α 型の方が β 型よりも格子が拡大しており、結晶構造はいくらか解放的と言える。この構造上の差が溶解性の差としてあらわれることも考えられる。

さらに α 型を高温に焼成するとク溶性が低下する傾向が認められるが、これは、この試料では特に焼結が進んでいることから、焼結によるク溶性の低下と考える。

(1963 年 4 月、日本化学会第 16 年会講演)

本研究に当り、御教示賜った中央大学理工学部安藤淳平教授に深く感謝します。