テトラメタリン酸ナトリウムの摩砕による変化^{*1,2}

(昭和 43 年 6 月 4 日 受理)

本 岡 達^{*3}・橋 詰 源 蔵^{*4}・小 林 正 光^{*3}

環状のテトラメタリン酸ナトリウムの無水物および 2 種の 4 水和物 (単斜晶型と三斜晶型) を摩砕することによっておこる変化を X 線回折, 赤外吸収, ペーパークロマトグラフ法によって調べた。

無水物は摩砕により結晶内に水分子 (loose water)^{*5} が入り込み, さらに摩砕すると無定形化が進むとともに鎖状のリン酸塩に移行する。三斜晶型の 4 水和物は摩砕の初期に loose water を含んだ物質 (A')^{*6} が生成したのち, 無水物と同様に無定形物質になる。単斜晶型のものは摩砕によりわずかに三斜晶型のものも生成するが, 大部分が A' となり, 以後は三斜晶型と同様に变化する。

また, 摩砕物の性質については, 長時間摩砕して無定形構造になったものでは, 三者とも同じ性質を示すが, 摩砕初期の生成物 (A') では, 二つの 4 水和物から得たものは同様の性質をもつが, 無水物から得たものは前二者とはやや異なる。これは結晶内に含まれる loose water の量の差ではないかと思われる。

1 緒 言

テトラメタリン酸塩にはナトリウム, マグネシウム, 銅, アルミニウム塩など数多くの種類があるが²⁾, 本報ではナトリウム塩について, 摩砕による変化を検討した。

テトラメタリン酸ナトリウムについては, Bell ら³⁾によって無水塩, 2 種の 4 水和物および 10 水和物が報告されている。その後 Steger ら⁴⁾はラマンおよび赤外線吸収法で, Corbridge¹⁾は赤外線吸収法によって構造を推定している。また Ondik ら⁵⁾は 2 種の 4 水和物の結晶構造を X 線回折法で決定している。しかしテトラメタリン酸アニオンの stereoisomer の問題, 固相転移がおこるかどうかなど未だ不明瞭な点も多い。本報では無水物および 2 種の 4 水和物についてその摩砕変化を調べるとともに, これらの点についても摩砕という操作を通して若干の考察を加えた。

2 実 験

2.1 試 料

$\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (単斜晶型)^{*7}: 15°C 以下の純水 600 ml に無

*1 この報文を「縮合リン酸塩の摩砕に関する研究 (第 5 報)」とする。

*2 前報 (第 4 報), I. Motooka, G. Hashizume, M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 掲載予定。

*3 Itaru MOTOOKA, Masamitsu KOBAYASHI 神戸大学教養部: 神戸市灘区鶴甲 1 丁目。

*4 Genzo HASHIZUME 兵庫県工業試験場: 神戸市須磨区行平町 3 丁目。

*5 結晶格子内で比較的ゆるく結合している水分子をいう¹⁾。

*6 3.1 に述べるように無水物に loose water が入ったものと考えられる。以下 A' と略記する。

*7 低温型ともいわれる。以下 M-form (Monoclinic form) と略記する。

1) D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1954, 493, 4555.

2) E. Thilo, I. Grunze, *Z. anorg. Chem.*, 290, 209 (1957) など。

3) R. N. Bell, L. F. Audrieth, O. F. Hill, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 568 (1952)。

4) E. Steger, A. Simon, *Z. anorg. Chem.*, 291, 76 (1957); E. Steger, *ibid.*, 294, 1146 (1958); E. Steger, A. Simon, *ibid.*, 294, 1 (1958)。

5) H. M. Ondik, S. Block, *Acta Cryst.*, 14, 555 (1961); H. M. Ondik, *ibid.*, 17, 1139 (1964)。

水五酸化リン 100 g を少量ずつはげしくかきまぜながら加える。このさいはげしい発熱がおこるから 15°C 以上にならないように水で冷やす。つぎに 30% の水酸化ナトリウム 200 g を加え pH を約 7 とする。塩化ナトリウム 100 g を加え冷蔵庫中に一晚放置して塩析する。析出したものを 5~10°C の水で 2~3 回すみやかに洗浄する。生成物をアルコール法で 2 回再結晶する。液温を 50°C とする。生成したものを 40°C で 24 時間乾燥した。

$\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (三斜晶型)^{*8}: 単斜晶型と同様に作るが, 再結晶のさいの液温を室温 (約 20°C) とする。

$\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ ^{*9}: 4 水和物 (三斜晶型) を 250°C の電気炉中で 24 時間加熱して作った。

2.2 装置および方法

摩砕装置: 石川式攪拌擂潰機 AGA 型で, これをスチールボックスの中に入れ温度 30°C, 湿度 30% に調節した。また必要に応じて石川式真空擂潰機 AGZ 型も用いた。

X 線回折装置: 理学電機製の Geigerflex および Rich Seifert 社製の Isodebye flex I 型。

赤外線吸収装置: 日本分光 DS-401 型および IR-E 型。臭化カリウム錠剤法と Nujol 法を併用した。

示差熱天秤装置: 理学電機製。試料入れは石英製で昇温速度は毎分 5°C である。またペーパークロマトグラフ法は既報の方法⁶⁾を用いた。

3 結果および考察

3.1 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ の摩砕変化

図 1 に $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ を摩砕した場合の X 線回折図の変化を示す。摩砕によって, 新しい回折線の出現および回折線のずれがみられる。その主なものは回折角 $\theta=14.9^\circ$ の回折線の増大と $\theta=8.0^\circ$ の回折線の減少に伴う $\theta=7.8^\circ$ の回折線の出現である。この新しく生じた物質は回折線の面指数が不明のため詳細な論議はできないが, つぎに述べる IRS の結果から結晶格子のすき間に loose water が入ったものであろうと考えられる。表 1 に, この物質 (A') と無水物 (A) の主な回折線を比較した。

*8 高温型ともいわれる。以下 T-form (Triclinic form) と略記する。

*9 以下 A (Anhydrous salt) と略記する。

6) 本岡 達, 石崎暁美, 野津晴代, 小林正光, 工化, 69, 2071 (1966)。

図 1 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ の摩砕による X 線回折図の変化
左側の数字は摩砕時間を示す。矢印は A' の回折線を示す。

表 1 A および A' の主要回折線 ($\text{CuK}\alpha$)

A'		A	
回折角 θ (°)	相対強度	回折角 θ (°)	相対強度
7.8	S	8.0	S
9.2	VW		
9.6	VW	9.7	W
10.2	W	10.3	M
11.7	VW	11.7	W
12.1	VW	12.3	VW
12.5	VW	12.6	W
		12.9	M
13.1	M	13.1	M
13.2	M	13.3	VW
13.5	VW	13.8	VW
14.5	VW	14.5	W
14.9	M	14.9	W
15.2	S	15.2	S
15.4	S	15.4	S
16.0	VW	16.3	M
16.5	M	16.5	W
18.0	M	17.9	M
18.7	W	18.5	W
19.5	W	19.5	VW

S: Strong, M: Medium, W: Weak, VW: Very Weak

この A' をさらに摩砕するとトリメタリン酸⁷⁾やポリリン酸塩⁸⁾の場合と同様に回折線が弱くなり無定形となる。図 2 に IRS の変化を示す。図 2 から環状構造に特有の吸収とみられる 794 cm^{-1} の吸収が弱くなり、96 時間の摩砕で鎖状構造の P-O-P 鎖の吸収である 900 cm^{-1} 付近の吸収が強くなることは環状構造から鎖状構造への変化を示す。つぎに $3400\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 付近の水の吸収では、 3580 と 3640 cm^{-1} に loose water の吸収がみられる。Corbridge ら⁹⁾によると 3580 cm^{-1} の吸収はテトラメタリン酸ナトリウムの 4 水和物にみられると述べており、これは、結晶格子内で loose water として存在しているとしている。一方、 3640 cm^{-1} の吸収は、それよりもさらに結合の弱い水によるものと考

図 2 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ の摩砕による IRS の変化
右側の数字は摩砕時間を示す。L: loose water

えられ、摩砕によって、このような水分子を取り込んだことになる^{*10}。しかし無水物を摩砕したものであるから、雰囲気中のわずかな水分あるいは試料の粉体表面に付着していた水が摩砕操作中に入り込んだのであろう。そこでそのような水分を少なくする方法として摩砕直前に 120°C で乾燥した試料を真空撹潰機に入れ、約 1 mmHg に減圧して摩砕したところ半定量的ではあるが 3640 cm^{-1} の吸収は弱くなった。

さらに摩砕が進み無定形構造になると、この loose water もなくなる。

つぎにこれらの摩砕物の分子種を二次元ペーパークロマトグラフ法で調べた。その結果を図 3 に示す。摩砕とともにテトラメタリン酸塩分子は減少し、鎖状のリン酸塩の生成がみられる。鎖状リン酸塩は主としてオルト、ピロ、トリおよびテトラでペンタ以上のものもわずかにみられた^{*11}。このことは既報⁷⁾のトリメタリン酸ナトリウムの場合と同じように環状構造の P-O-P 鎖が切断されて、鎖状構造のものになることを示している。ただトリメタリン酸ナトリウムの場合と異なるのは、テトラメタはトリメタに比し、上述のように結晶内部に loose water を取り込み易いことと、見掛け上の P-O-P 鎖の切断がおこりにくいことである。た

図 3 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ の摩砕によるテトラメタリン酸塩の減少と鎖状リン酸塩の増大

○—: テトラメタリン酸塩 ●—: 鎖状リン酸塩

*10 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ には 3630 cm^{-1} の吸収がある⁹⁾。

*11 たとえば 120 時間摩砕したものではテトラメタ: 78, オルト: 4, ピロ: 6, トリ: 6, テトラ: 5, ペンタ以上: 2(P%) であった。

7) 本岡 達, 橋詰源蔵, 小林正光, 日化, 87, 255 (1966)。

8) 本岡 達, 橋詰源蔵, 小林正光, 日化, 87, 953 (1966)。

例えば 48 時間摩砕すると両者ともほぼ同程度の無定形となるがトリメタ分子は最初の 50% に減少するのに対し、テトラメタ分子は 95% 以上存在する。

3.2 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (T-form) の摩砕変化

4 水和物の T-form の摩砕による X 線回折図の変化を図 4 に示す。図 4 より T-form は摩砕により構造がこわれ、結晶水の放出がおこり A' となり、以後は無水物と同様の变化をすることがわかる。

図 5 には IRS の変化を示す。700 cm^{-1} 付近の吸収は A' と T が重なるので明瞭ではないが、748 cm^{-1} の T の吸収の減少と 794 cm^{-1} の A' の吸収の増大とから T-form は A' に変わることを示し、X 線回折結果ともよく一致している。なお A' の出現は 1093, 1173, 1306 cm^{-1} の吸収の出現、T-form の消失は、1655, 1693, 3340 cm^{-1} の吸収の消失によっても認められる。また 1 時間および 6 時間の摩砕物の IRS に loose water の吸収が

図 4 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (T-form) の摩砕による X 線回折図の変化

× : A', • : T-form の主要回折線を示す。
左側の数字は摩砕時間を示す。

みられる。これらのことから摩砕によって結晶構造がこわれ、結晶水の放出がおこるが、そのさいある程度水分子が結晶内に loose water として残るのであろう。さらに摩砕を続けると構造は無定形へと移行し、loose water もなくなる。

つぎにこの現象は結晶水の放出現象であるので加熱による脱水と比較してみた。T-form を 50~350°C の種々の温度で加熱し、その X 線回折図と IRS を検討したところ、A' になるまでの過程では摩砕した場合とほとんど変わらなかった。したがって結晶水の放出に関しては摩砕も加熱も同様の効果があることになる。

3.3 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M-form) の摩砕変化

図 6 に M-form の摩砕による X 線回折図の変化を示す。摩砕の初期 (1 時間摩砕物) においてわずかに T-form の回折線がみられるが、A' の回折線が強く現われる。その後 A' は 3.1 および 3.2 と同様に变化する。IRS の変化を図 7 に示す。最も顕

図 6 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M-form) の摩砕による X 線回折図の変化

左側の数字は摩砕時間を示す。
▲ : M-form, • : T-form, × : A' の主要回折線を示す。

図 5 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (T-form) の摩砕による IRS の変化
右側の数字は摩砕時間を示す。L : loose water

図 7 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M-form) の摩砕による IRS の変化
右側の数字は摩砕時間を示す。L : loose water

著な変化は 750 cm^{-1} の M の吸収の減少と 794 cm^{-1} の A' の吸収の出現であり、M-form が A' に変わることを示している。また 1630 および 3640 cm^{-1} に loose water の吸収が認められる。

また、摩砕変化と加熱脱水変化を比較したが、両者ともほぼ同様の变化を示した。すなわち 50°C で加熱すると、わずかに T-form ができるが 60°C で 24 時間加熱すると完全に A' に変わった^{*12}。

3.4 摩砕物の性質についての二、三の考察

これらの摩砕物は高湿度中に放置することによって簡単に再結晶する⁹⁾。塩化カリウムとその飽和溶液を入れたデシケーター中に 48 時間放置したのち X 線回折法によりその結晶型を調べた結果を表 2 に示す。表 2 よりすべて M-form か T-form のいずれかの 4 水和物になることがわかる。そして

- ① A を摩砕したものは M-form となる。
 - ② 4 水和物 (M-form も T-form も) を摩砕した初期のものは T-form、長時間摩砕したものは M-form になる。
 - ③ 無定形物質からは M-form が得られる。
- ことがわかる。

表 2 摩砕物の結晶型とそれを高湿度中に放置して再結晶させたものの結晶型との関係

試料の 摩砕時間 (hr)	A		T-form		M-form	
	摩砕直後*	再結晶後	摩砕直後	再結晶後	摩砕直後	再結晶後
1	A'+A	M	A'+T	T	A'+M,T	T+M
3	A'	M	A'+T	T	A'	T
6	A'	M	A'	T	A'	T
24	A'+Amor	M	A'	T	A'	T+M
48	Amor	M	Amor+A'	M	Amor+A'	M
72	Amor	M	Amor	M	Amor	M
96	Amor	M	Amor	M	Amor	M

X線回折結果で文字の小さいのは量が少ないことを示す。

* X線回折結果。Amor: 無定形。

ここで A の初期摩砕生成物も 4 水和物の初期摩砕生成物も、X 線回折図および IRS はほとんど同じ A' でありながら、前者は M-form に、後者の二つは T-form になっている。この原因を追求するために、A' に含まれる水の量を調べた。再結晶には水が大きな作用をすると考えられる¹⁰⁾。一方、3 種のテトラメタリン酸ナトリウムを摩砕して得られる A' は同じ A' であっても無水物からのものは摩砕によって水分子を取り込む方向であり、4 水和物からのものは水分子を放出する方向であるので loose water の量的な差異が考えられる。そこで示差熱天秤分析装置により、 110°C 付近における脱水量を調べた。その結果を図 8 に示す。二つの 4 水和物は摩砕により脱水して、次第に含水量は少なくなるが、無水物は摩砕により吸湿して含水量は増加する。そして 3 者ともほぼ $30\sim 50\text{ mg/g}$ の含水量となり、無水物と 4 水和物の

図 8 摩砕による含水量の変化

●: T-form ○: M-form ▲: A

図 9 摩砕による脱水温度幅の変化

●: T-form ○: M-form ▲: A

差は明確でない。しかし示差熱曲線の脱水の吸熱ピークの開始と終了の温度の差すなわち脱水温度の幅がかなり異なることから、この脱水量には loose water の他に粉体表面に吸着している水も含まれると考えられる。図 9 に示すように、無水物に比し 4 水和物ではその幅がかなり小さい。一般に吸着水があると幅が広くなると考えられるので^{*13}、無水物の摩砕により得られた A' は 4 水和物からの A' に比し、定性的ではあるが吸着水が多く、loose water としては少ないと思われる^{*14}。

つぎに再結晶するさいの温度および湿度の影響を調べた。表 3 にその結果を示す。硝酸カルシウムを用いた場合 (相対湿度 50

表 3 再結晶におよぼす湿度および温度の影響

試料	摩砕時間 (hr)	X線回折結果	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O ^{a)} 室温 ^{b)}	NaCl ^{a)} 室温 ^{b)}	KCl ^{a)}				H ₂ O ^{a)} 室温 ^{b)}
					室温 ^{b)}	30°C	50°C	60°C	
A	6	A'	A'	M+A'	M	M	T	—	T
T-form	6	A'	A'+T	T	T	—	T	T	—
M-form	6	A'	A'	T	T	—	T	—	—
A	72	Amor	Amor+A'	M	M	M	M	M	M
T-form	72	Amor	Amor+A'	M	M	M	M	M	M
M-form	72	Amor	Amor+A'	M	M	M	M	M	M

a) デシケーター中に上記の物質固体とその飽和溶液を入れ、その中に放置した。
b) $20\pm 5^\circ\text{C}$ 。表中の小文字は量が少ないことを示す。

*13 図 9 で 4 水和物を長時間摩砕したもののほどその温度幅が無水物のものに近づくことから示されている。

*14 IRS により loose water 量を半定量的に調べたが明確な差はなかった。さらに精度の高い方法を検討している。なお IRS では粉体表面しか観測されていないためかも知れない。

*12 M-form の極一部が T-form に変化するのは、摩砕あるいは加熱するさいの雰囲気によるものと考えられる。M-form をガラス管の中に封入して 80°C で 20 時間加熱すると、T-form が生成した。これは水蒸気圧の高いところでは、T-form が生成し易いことを示している。この詳細については後報の予定であるが、Bell ら³⁾と Ondik ら⁵⁾の報文中の相違もこの点にあるように思われる。

9) Itaru Motooka, Genzo Hashizume, Masamitsu Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2095(1967) 参照。

10) 高嶋四郎, 橋詰源蔵, 石膏と石灰, 55, 267 (1961) など。