オキシ塩化リンとジエチルアミンとアンモニアの反応によるリン酸アミドの合成^{*1}

(昭和 46 年 1 月 27 日 受理)

小林 悦 郎^{*2}

耐熱性材料を開発するため、原料にオキシ塩化リンとジエチルアミンとアンモニアを用いて $\text{PONR}_2(\text{NH}_2)_2$ 型のリン酸アミドを合成し、その性状を調べた。

溶媒四塩化炭素で希釈したオキシ塩化リン 1 mol に 2 mol のジエチルアミンを反応させ、沈殿する塩酸ジエチルアミンをろ別し、口液に過剰のアンモニアガスを $0\sim 10^\circ\text{C}$ で作用させ、生成したリン酸アミドと塩化アンモニウムの混合物を口液より分離し、これをクロロホルムで抽出することによってリン酸アミドが得られた。

合成されたリン酸アミドは白色蠟状の固体で、リン 18.5~19.0%, 窒素 25.0~27.0%, 炭素 28.0~29.0%, 水素 9.3~9.8%, 塩素 2.0~4.0% を含有し、平均分子量 170~190 で、主成分 $\text{PON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NH}_2)_2$ とその縮合物との混合物である。

リン酸アミドの加熱において、このものは約 60°C で融解し、 155°C 以上で脱アンモニアによる縮合反応が起こり、不溶性高縮合リン酸アミドに変化した。以上、この反応生成物は繊維およびプラスチック材の難燃剤として効果が期待される。

1 緒 言

P-N 結合をもつ無機性リン-窒素化合物は、その共有結合性、リン原子における多くの異なった置換体を導く可能性、また重合体を生成するなど変化に富んでいるが、最近における機器分析の進歩により、その化学は解明されるようになった。

リン酸アミド化合物の代表的なものとしてつぎのようなものが知られている。

(1), (2) のアミドリソリン酸は古くから知られり、(3) のリン酸トリアミドはクロロホルム中におけるオキシ塩化リンとアンモニアの低温反応²⁾、またオキシ塩化リンと冷却した液体アンモニアの直接反応³⁾ によって合成されているが、いずれの製法も副生塩化アンモニウムの分離はかならずしも容易でない。これらリン酸アミド化合物は比較的イオン結合性のものであるが、ほかに有機ラジカルをもつリン酸エステルアミド (4), (5), およびリン酸アミド (6), (7) が相当するリン塩化物と冷却した液体アンモニアの反応によって合成されている³⁾。

これまでにオキシ塩化リンとアンモニアの反応生成物が耐熱性原料、殺虫剤などの目的につくられていたが、このものは有機溶剤に不溶性であるので、用途に制限を受ける。水および有機溶剤に溶けるリン酸アミド化合物は (4)~(7) であるが、本研究では (6) の $\text{PONR}_2(\text{NH}_2)_2$ 型のリン酸アミドを選び、その工業的製造法の開発を目的とし、溶媒四塩化炭素中でオキシ塩化リンの塩素原子の一部をジエチルアミンで置換し、さらにアンモニアを

室温で反応させ、副生する塩酸ジエチルアミンおよび塩化アンモニウムをリン酸アミド化合物 (以下、リン酸アミドと略す) より分離して得られたので、その製造法と反応生成物について若干の知見を報告する。

2 実験方法

2.1 反 応

リン酸アミドの製造工程の概要を図 1 に示した。内容 300 ml の三口平底フラスコにオキシ塩化リン 15.3 g (0.1 mol) をとり、四塩化炭素 100 ml で希釈、冷却しながらスターラーでかき混ぜ、その中に四塩化炭素 50 ml で希釈したジエチルアミン 14.6 g (0.2 mol) を徐々に滴下 (2 ml/min), 所定温度で両液を反応させた。この反応 1 によって R・1 (塩酸ジエチルアミン) が析出するから、ろ別、洗浄、乾燥した。つぎに内容 300 ml の三口平底フラスコに反応 1 で得られた口液 S・R・1 をとり、冷却しながら直接アンモニアガスを通すか、または四塩化炭素 100 ml をとり、冷却しながらアンモニアガスを導入し (300 ml/min), アンモニア性において反応 1 で得られた口液 S・R・1 を滴下 (6 ml/min),

図 1 リン酸アミドの製造工程

R・1: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$, R・3: NH_4Cl , R・4: リン酸アミド, R・5: 副生のリン-窒素化合物

*1 本報を「リン-窒素化合物に関する研究 (第 20 報)」とする。第 19 報は工化, 73, 2716 (1970)。

*2 Etsuro KOBAYASHI 工業技術院東京工業試験所: 東京都渋谷区本町 1-1-5。

1) H. N. Stokes, *Ann. Chem.*, 15, 198 (1893); *ibid.*, 16, 123, 140 (1894)。

2) R. Klement, O. Koch, *Chem. Ber.*, 87, 333 (1954)。

3) M. Goehring, K. Niedenzu, *Chem. Ber.*, 89, 1768 (1956)。

所定温度で反応させた。この反応 2 によって R・2 (塩化アンモニウムとリン酸アミドの混合物) を沈殿するが、反応完結のためアンモニア過剰の状態において一昼夜放置後、沈殿 R・2 をロ別した。これを 100 ml のフラスコにとり、40 ml のクロロホルムを加え、凝縮器を付けて約 10 分間煮沸し、その可溶成分を抽出してから残渣をロ別した。この抽出操作を 3 回くり返し、残留物 R・3 (塩化アンモニウム) とロ液 S・R・3 (リン酸アミドのクロロホルム溶液) に分離、このロ液 S・R・3 を減圧蒸留してクロロホルムを除き、リン酸アミドが得られた。

さきの反応 2 のロ液 S・R・2 を蒸留すると 溶剤四塩化炭素が回収され、若干のねんちょう物質 R・5 が残留した。

2.2 分 析

R・1, R・3, R・4, R・5 などの固体試料 1.0 g を正確にはかりとり、水で溶解して 250 ml メスフラスコに希釈して試料水溶液を調製、その一定量について以下の分析法を行なった。

2.2.1 リン 試料水溶液 25 ml を塩酸で煮沸分解してからピロリン酸マグネシウム重量法。

2.2.2 全窒素 試料水溶液 25 ml を硫酸で分解してからアンモニア蒸留法。

2.2.3 塩素 試料水溶液 50 ml を硝酸で分解してから塩化銀重量法。

2.2.4 縮合リン酸アミド 固体試料 0.2 g を所定条件で加熱し、重量減少率をはかり、残留物に水を加えて 100 ml のメスフラスコに希釈、十分に振り混せて全リン酸分と、上澄液の可溶性リン酸分をモリブデン青法で分析し、前者より後者を差し引いて不溶性リン酸分を求め、さらに上澄液をペーパークロマトグラフィーで分析し、オルトリン酸アミド、縮合リン酸アミド (重合度 2~10 程度)、高縮合リン酸アミド (クロマトグラフ法で展開されないリン酸分と上記不溶性リン酸分の含量) に分離定量した。

2.2.5 赤外線吸収スペクトル (株) 日立製作所製 自記赤外分光光度計を使い、KBr 錠剤法 (試料 0.8 mg/KBr 0.2 g) で測定した。

2.2.6 熱分析 理学電機 (株) 製の示差熱分析装置 (DTA, TGA) を使い、試料 0.1 g, DTA 感度 ± 250 mV, TGA 感度 ± 100 mg, 加熱速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した。そのほか反応生成物を X 線回折で調べた。

3 結 果 と 考 察

オキシ塩化リンとジエチルアミンおよびアンモニアの反応によるリン酸アミドの合成とその分析結果を表 1 に示した。

3.1 オキシ塩化リンとジエチルアミンの反応

オキシ塩化リンとジエチルアミンの反応 1 によってつぎのようにリン酸塩化ジエチルアミンと塩酸ジエチルアミンが生成される。

この反応に適する溶剤として四塩化炭素を選んだ。これはオキシ塩化リンに浸されなく、しかも生成したリン酸塩化ジエチルアミンを溶解し、塩酸ジエチルアミンを溶解しないので、両者を分離するのに都合がよい。

図 2 にオキシ塩化リンとジエチルアミンの反応による塩酸ジエチルアミンの生成量を示した。 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ と POCl_3 の mol 比 2.0 では $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ が 10.7~10.8 g 生成し、その値はほぼ理論量 (10.9 g) に近似し、反応式 (1) の完結が予想された。mol 比 3.0 では 15.8 g, mol 比 4.0 では 16.6 g が生成し、反応式 (1)' は必ずしも完結されず、その場合の反応液を蒸留す

図 2 オキシ塩化リンとジエチルアミンの反応による塩酸ジエチルアミンの生成

表 1 リン酸アミドの合成とその分析

反 応 条 件						反 応 生 成 物															平 均 分 子 量	
No.	PO ₂ Cl ₃ ^{a)} (g)	(C ₂ H ₅) ₂ NH (g)	N/P (atomic ratio)	1 ^{b)} (℃)	2 ^{c)} (℃)	収 量					R・4 の 分 析										MW	
						R・1 (g)	R・5 (g)	R・2 (g)	R・4 (g)	R・3 (g)	pH	P (%)	N (%)	Cl (%)	C (%)	H (%)	P : N : Cl (atomic ratio)					
1	30.6	21.9	1.5	10±2	10~15	16.0	10.2	38.3	13.2	25.1	6.81	18.4	25.3	3.0			1.0 : 3.0 : 0.1					
2	15.3	14.6	2.0	0~5	5	10.7	0.2	24.3	13.5	10.9	6.55	18.6	25.9	2.3	28.7	9.3	1.0 : 3.1 : 0.1	194				
3	15.3	14.6	2.0	20~30	5	10.0	0.2	22.5	12.8	9.7	6.39	18.6	25.8	2.3	28.1	9.3	1.0 : 3.1 : 0.1	185				
4	15.3	14.6	2.0	0	0	10.3	1.2	21.4	11.2	9.3	6.95	18.9	26.4	3.8	29.0	9.7	1.0 : 3.1 : 0.2	177				
5	15.3	14.6	2.0	10	10	10.8	3.4	18.0	6.9	10.9	6.90	18.1	24.9	4.8	27.1	9.8	1.0 : 3.0 : 0.2	210				
6	15.3	14.6	2.0	5	5~10	10.8	1.0	16.8	9.6	7.2	6.59	18.8	27.1	3.5			1.0 : 3.2 : 0.2					
7	15.3	14.6	2.0	15	15	10.8	17.6	14.8	7.9	6.6	6.89	18.6	25.9	2.5			1.0 : 3.0 : 0.1					
8	15.3	14.6	2.0	0~5	12.5	10.5	3.5	16.1	7.9	7.5	6.96	13.6	21.8	6.1			1.0 : 3.5 : 0.4					
9	15.3	14.6	2.0	20	20	10.8	5.6	17.5	7.2	9.6	7.05	15.2	23.4	8.9	30.5	10.3	1.0 : 3.4 : 0.5	224				
10	76.6	73.1	2.0	10±2	22	53.5	31.9	86.5	22.9	63.6	6.45	12.1	19.1	10.9			1.0 : 3.5 : 0.8					
11	45.9	48.2	2.2	10±2	10~15	36.8	7.4	59.5	33.1	26.4	6.75	18.2	25.4	4.0			1.0 : 3.1 : 0.2					
12	15.3	21.9	3.0	10±2	7	15.8	9.5	14.3	7.2	7.2	6.78	18.1	25.4	3.5			1.0 : 3.1 : 0.2					
13	15.3	29.2	4.0	10±2	7	16.6	12.7	12.3	7.3	5.0	6.61	15.5	23.5	6.2	31.0	9.5	1.0 : 3.3 : 0.3	207				

a) 溶剤 CCl₄ は POCl₃ 15.3 g (0.1 mol) に対して 100 ml, (C₂H₅)₂NH 14.6 g (0.2 mol) に対して 50 ml の割合で使用した。

b) 1 : POCl₃ と (C₂H₅)₂NH の反応。

c) 2 : NH₃ とロ液 S・R・1 の反応。

ると溶剤四塩化炭素のほかに遊離ジエチルアミンが回収された。したがってこのリン酸アミドの合成においては $(C_2H_5)_2NH$ と $POCl_3$ の mol 比 2.0 が適当であった。

3.2 S・R・1 とアンモニアの反応

ロ液 S・R・1 とアンモニアの反応 2 によって、大部分のリン酸アミドと塩化アンモニウムが混合物 R・2 として析出する。

図 3 に S・R・1 とアンモニアの反応による R・2, R・4, R・5 の生成を示した。この図はさきの反応 1 における $(C_2H_5)_2NH$ と $POCl_3$ の mol 比と上記反応生成物の収量との関係を表わしたものである。 $(C_2H_5)_2NH$ と $POCl_3$ の mol 比 2.0 では R・2 の量が最も多く、これより抽出された R・4 の収量は最大値を示した。mol 比が増加するにしたがって、R・2 および R・4 の収量は減少した。R・5 の副生は目的とするリン酸アミド R・4 の収量を減少させるので好ましくないが、 $(C_2H_5)_2NH$ と $POCl_3$ の mol 比 2.0 で最少にとどめることができた。なお mol 比を増大したとき、R・5 の量が増加することは反応生成物に結合するジエチルアミン基の割合が多くなり、さらにアンモニアと反応しても有機性が大きく、四塩化炭素に溶解したものと考えられる。以上、実験結果を総合し、このリン酸アミド合成における $(C_2H_5)_2NH$ と $POCl_3$

図 3 S・R・1 とアンモニアの反応による R・2, R・4, R・5 の生成 (その 1)

S・R・1: 反応 1 のロ液, R・2: NH_4Cl とリン酸アミドの混合物,
R・4: リン酸アミド, R・5: 副生のリン-窒素化合物

図 4 S・R・1 とアンモニアの反応による R・2, R・4, R・5 の生成 (その 2)

S・R・1: 反応 1 のロ液, R・2: NH_4Cl とリン酸アミドの混合物,
R・4: リン酸アミド, R・5: 副生のリン-窒素化合物

の mol 比は予想どおり 2.0 で最も良好な結果が得られた。

つぎに反応生成物 R・2, R・4, R・5 の収量に対する反応温度の影響を調べてみた。表 1 に示された反応 1 の温度と生成物収量についてはなんらの相関関係もみられなかったが、反応 2 の温度と生成物収量の間には図 4 に示すような規則性が観察された。これについてつぎのように解釈した。反応が比較的低温 ($0 \sim 10^\circ C$) で、熱拡散状態が良好なとき副反応としての縮合が抑制され、反応式 (2) にしたがって $PON \cdot (C_2H_5)_2(NH_2)_2$ を主成分とした比較的低分子のものが生成される。しかし反応温度が高くなると、リン酸アミドの縮合が起こり、鎖状ポリマーを形成し、その一部とくに末端に残された塩素原子とアンモニアとの反応性が低下し、結果として縮合リン酸アミドはその分子中に塩素原子を含み共有結合性で、溶媒四塩化炭素に溶けて副生成物 R・5 の量が增大するから目的とするリン酸アミド R・4 の収量が減少する。

反応副生成物の分析値を表 2 に示した。その結果および X 線回折図形より R・1 は塩酸ジエチルアミンであった。反応 2 で沈殿し

表 2 反応副生成物の分析

No.	P (%)	N (%)	Cl (%)	pH
3-R・1	0.2	12.9	32.2	
13-R・1	0.1	12.7	30.9	
$HCl \cdot NH \cdot (C_2H_5)_2$		(12.78)	(32.35)	
3-R・3		26.3	63.5	6.96
13-R・3		26.2	64.2	6.67
NH_4Cl		(26.18)	(66.27)	
7-R・5	5.9	11.5	23.8	2.05
10-R・5	17.3	14.5	1.7	
12-R・5	12.4	15.0	5.8	6.80
13-R・5	13.4	13.1	10.6	

カッコ内の数値は相当する化合物の計算値を示す。

た R・3 は微粒子で X 線回折図形では無定形であったが、その分析値は塩化アンモニウムの計算値に近似していた。R・5 はねんちよう物質であるが、完全に溶媒を除くと固化し、黄褐色であった。その組成は一定しないが、リン酸アミド R・4 に比べリンに対して窒素が少なく、塩素が多く含まれており、平均分子量は 350 ~ 500 程度 (No. 7 の R・5 : 455, No. 13 の R・5 : 369) で、反応 2 の温度が高いほど、また塩素含有量の多いもののほど平均分子量が大であった。したがって R・5 の副生を少量にとどめ、リン酸アミド R・4 の収率を上げるには、反応 2 の温度をできるだけ下げ、アンモニア過剰の状態において反応させることが好ましい。なお反応はアンモニア性の四塩化炭素溶液に S・R・1 を滴下する方法が縮合物の生成を防ぎ理想的であると考えられるが、反応における温度が低く熱の拡散がよければ、S・R・1 の溶液にアンモニアガスを直接通じて R・4 の収量にあまり変化がみられなかった。

3.3 リン酸アミドの組成

合成されたリン酸アミド R・4 は白色蠟状の固体で、X 線回折図形は無定形を示し、加熱すると $60 \sim 80^\circ C$ で融解して油状に変化した。その組成は表 1 にみられるように代表的なもので、リン 18.5 ~ 19.0%, 窒素 25.0 ~ 27.0%, 塩素 2.0 ~ 4.0%, 炭素 28.0 ~ 29.0%, 水素 9.3 ~ 9.8% であった。平均分子量は $PON \cdot (C_2H_5)_2(NH_2)_2$ の分子量 151 より大きく 170 ~ 190 で、反応 2 の温度が比較的高い ($20^\circ C$) ときに生成したものは 220 程度であった。このようにオルトリン酸アミドの分子量よりいずれも大きかったのは、縮合反応により生成した重合物の混在のためと思わ

れる。ペーパークロマトグラフィーによると、反応温度の低いものは主成分オルトリン酸アミドと少量の縮合リン酸アミド（重合度 2~6 程度）の混合物で、反応温度の高いものは主成分オルトおよびジリン酸アミドと縮合リン酸アミド（重合度 3~10 程度）の混合物であることが認められた。反応生成物には若干の塩素が含まれていたが、それが反応生成物自体に結合しているものであるか、塩化物として混合されたものであるか、いずれかを知らるために反応生成物の精製を試みてみた。その結果は表 3 のとおりで、クロロホルムと四塩化炭素の 1:3 の混合溶媒から再結晶したもの、また水に溶かして陰イオン交換樹脂を通してから水分を減圧蒸留して結晶させたもの、いずれも含有塩素分は除去することができなかった。したがってこの少量の塩素は主として鎖状リン酸アミドの末端に結合したイオン結合性がないものと推測される。

以上の結果を総合し、本研究で合成されたリン酸アミドはつぎのような化学式で表わされるリン酸ジエチルアミン二アミドと、その縮合物、および縮合物に若干の塩素原子を含む混合物と考えられる。

表 3 リン酸アミド精製試験

試 料	分 析			
	P (%)	N (%)	Cl (%)	P : N : Cl (atomic ratio)
I CHCl_3 と CCl_4 (1:3) 混合溶媒より No. 11-R・4 の再結晶によって得られた結晶	19.7	26.0	2.4	1.0:2.9:0.1
II 上記 I の精製操作で得られたロ液の蒸留によって残った固体	17.9	25.3	4.5	1.0:3.1:0.2
III イオン交換樹脂を通した No. 11-R・4 の水溶液より得られた結晶	20.2	26.4	5.7	1.0:2.9:0.2
IV 上記 III の方法によって No. 2-R・4 から得られた結晶	19.9 C 28.2, H 9.1, MW 172	26.3	3.7	1.0:2.9:0.1
V 上記 III の方法によって No. 6-R・4 から得られた結晶	20.4	27.0	4.9	1.0:2.9:0.2
$\text{PON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NH}_2)_2$ Calcd.	(20.5 C 31.2, H 9.3)	(27.8)		

3・4 赤外線吸収スペクトル

すでにリン酸トリアミド $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ について赤外線吸収スペクトルが Stenger⁴⁾ によって測定されているが、この種のリン酸アミドは調べられていないので、その赤外線吸収スペクトルを測定し図 5 に示した。I は合成されたままのもの、II はイオン交換樹

図 5 リン酸アミドの赤外線吸収スペクトル

I : No. 4, II : No. 2-P (表 3 の III)

脂を通して精製を試みたものである。

I, II において、 3250 cm^{-1} に N-H stretching の吸収があり、 2960 cm^{-1} に現われた弱い吸収は生成物中に残る P-Cl 結合が加水分解して生じた若干の P-O-H の stretching によるものとみられる。 1563 cm^{-1} の吸収は H-N-H の bending, 1460 cm^{-1} と 1380 cm^{-1} の吸収はエチル基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 中の CH_3 の bending, 1190 cm^{-1} の強い吸収は P-O stretching で、その吸収帯の位置におそらく C-N stretching の吸収も重なっていると思われる。 $1035, 948, 864\text{ cm}^{-1}$ の吸収はいずれも NH_2 に属するものと推測される。なお試料 II のスペクトルは水分の影響を受け、 $3400\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ に H_2O の吸収、 1640 cm^{-1} に結晶水に相当する水の O-H bending の吸収が現われていた。

3・5 リン酸アミドの加熱変化

この種のリン酸アミドの用途としてまず耐燃性材料があげられる。それに関連し、合成したリン酸アミドの DTA と TGA を測定して図 6 に示した。図において 60°C と 155°C に吸熱ピークが現われたが、前者はリン酸アミドの融解であり、後者は脱アンモニアによる縮合とみられ、これは TGA 曲線の重量減少からもうかがわれる。試料によっては $100\sim 130^\circ\text{C}$ にわずかの発熱ピークがみられたが、これは試料の融解により分子中に含まれる Cl 原子と NH_2 基および遊離したアンモニアとの反応によるものと思われる。

以上の実験で反応生成物が 150°C 付近から縮合することがわ

図 6 リン酸アミド化合物の DTA と TGA 曲線

試料: No. 2-P (表 3 の III), 100 mg

図 7 リン酸アミドの加熱による縮合リン酸アミドの生成

Fr. 1: オルトリン酸アミド, Fr. 2: 縮合リン酸アミド,
Fr. 3: 高縮合リン酸アミド (不溶性塩) 温度 150°C

4) E. Stenger, Z. Anorg. Allgem. Chem., 310, 114 (1961).

かったので、さらに加熱による組成変化を調べ図 7 に示した。試料に供した反応生成物はオルトリン酸ジエチルアミンアミドとジリン酸ジエチルアミンアミドの混合物であるが、これを 150°C で加熱すると直ちにアミド基より脱アンモニウムして縮合、ジエチルアミンアミドの縮合リン酸塩が生成し、重合度 10 以上の高縮合リン酸アミドおよびアンモニウム塩が約 60% 以上になり、大部分は水に不溶性となった。

この不溶性リン酸塩は 200°C 以上の加熱で約 90% に達する。以上熱処理によって不溶性リン酸塩に変化することは、繊維およびプラスチック材料の難燃剤として用いた場合にその効果が期待される。

(昭和 46 年 4 月、日本化学会第 24 年会講演)

本研究に協力していただいた北里大学学生佐原久世さん、日本大学学生大野 豊君に感謝します。

湿式法による縮合リン酸マグネシウムの組成と加熱変化

(昭和 46 年 3 月 17 日 受理)

金 沢 孝 文*1・川 副 博 司*1・松 原 哲 朗*2

ピロ、トリポリおよびテトラポリ、メタ態各リン酸ナトリウム水溶液と、塩化マグネシウム水溶液とからの湿式合成による縮合リン酸マグネシウム各種について、組成、リン酸イオンの形態、含水量、コアセルベート化の有無、加熱変化などを検討した。

ピロリン酸ナトリウムからの生成物質は、ピロリン酸マグネシウム四水塩である。これは加熱により 3 分子、1 分子の二段階の脱水を経て無水塩となる。トリポリ・テトラポリリン酸ナトリウム混合物からの固体生成物は、リン酸二水素マグネシウム二水塩とピロリン酸マグネシウム四水塩との混合物であり、「トリポリリン酸マグネシウム」、「テトラポリリン酸マグネシウム」は生成しなかった。メタ(ハイポリ)リン酸ナトリウムと塩化マグネシウムとの反応では、コアセルベート化がみとめられた。精製したコアセルベートの組成は $[\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}]_n$ であった。これを 110°C で乾燥すると加水分解がおり、リン酸二水素マグネシウム二水塩が得られる。さらに加熱すれば脱水縮合反応により、テトラメタリン酸マグネシウムと未知結晶とが生成する。

1 緒 言

水溶液からリン酸マグネシウム塩類を合成する際、オルト塩¹⁾と縮合塩とを問わず、生成物は複雑な混合物となることが多い。結晶物質の時もあれば、非晶質の場合もあり、さらに結晶水の含量もさまざまである。反応物質中のリン酸イオンが同一の場合でも、他の反応条件の僅かの差異により、生成物中のリン酸イオンの形態が異なることも珍しくない。従来からリン酸縮合塩(ピロ、メタなど)が主として乾式法でつくられて来たゆえんであろう。水溶液から生成した縮合リン酸塩については、現在でも組成、構造などの基礎的事項が案外知られていない。湿式法で合成した縮合リン酸カルシウムの性状については、さきに予報的に発表した²⁾が、それにひきつづくものとして本報では、縮合リン酸ナトリウム-塩化マグネシウム間の反応によって得られた物質の組成、リン酸イオンの形態、含水量、加熱時の諸性状の変化などを検討した。

縮合リン酸マグネシウムはまた、無機高分子物質の一部をなす縮合リン酸塩のうちでも、特に著しい高分子的性質をもっている。とりわけ水溶液から含水の粘稠な液体(コアセルベート)が分離したときに、それが顕著である。そしてコアセルベート化は、リン酸イオンの種別と濃度、第三成分の濃度等に依存している。リ

ン酸マグネシウムの場合については、現在のところハイポリ塩の水溶液でコアセルベート化がみられることが報告されている程度である³⁾。しかしコアセルベート化と含有水分量(コアセルベート中の水分濃度)、リン酸イオンの種類との関係はまだまだかなり不詳であり、当然コアセルベート自身の性質や、その形成に主要な役割を演ずると思われる水の状態などについては、ごく一部で検討が行なわれたに過ぎない³⁾。本研究では、水溶液から沈殿した物質の基礎的事項の検討と同時に、コアセルベート化の有無を予備的に調べることを意図した。

2 実 験

2.1 試料の調製

原料には関東化学製各特級試薬ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウムをそのまま用いた。ただし、トリポリ塩は多量のテトラポリ態をも併有していた(表 3 参照)。

下記の反応が進行するものと仮定し、適当な濃度(表 1)のピロ、トリポリ(含テトラポリ)、メタ(ハイポリ)各リン酸ナトリウム水溶液に、化学量論量の塩化マグネシウム水溶液をかきまぜ下で滴下した。滴下速度は約 5 ml/min、反応温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ である。

3) R. Pfanstiel, R. K. Iler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 5510 (1956).

*3 テトラポリ含有のものも、簡単のためにこの仮定反応式を適用し、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ として表 1 の調製を行なった。

*1 Takafumi KANAZAWA, Hiroshi KAWAZOE 東京都立大学工学部工業化学教室：東京都世田谷区深沢。

*2 Tetsuro MATSUBARA (現在) 三菱鉛筆株式会社横浜工場：横浜市神奈川区入江。

1) 金沢孝文, 井上茂樹, 中沢 猛, 日本化学会第 22 年会講演予稿集 II, (1969) p. 811.

2) 金沢孝文, 北村紀晴, 日本化学会第 18 年会講演要旨集 (1965) p. 544.