the surface oxidation and in H_2S due to the atomic exchange reaction. At $1050^\circ C$ the diffusion of sulfide ion was rapid. Though the amount diffused in vacuum and He decreased somewhat due to the sublimation of ZnS .

These results were discussed on the basis of the chemical reaction at the gas-solid interface and the sintering of ZnS particles. Mechanism of the effect of firing atmospheres on the diffusion of sulfide ion in ZnS crystal was proposed.

† The Role of Firing Atmosphere During ZnS Phosphor Preparation. VI.

(日本化学会誌, 1972, p. 38~43)

アミド窒化リン三量体とその塩酸塩の生成¹⁾²⁾

(1971 年 9 月 27 日 受理)

小林悦郎*

耐熱性原料を開発するため、二塩化窒化リン三量体一水和物 $N_3P_3(NH_2)_6 \cdot H_2O$ (I) を製造する過程において新しい付加化合物としての塩酸塩 $N_3P_3(NH_2)_6 \cdot HCl$ (II) が見いだされたので、それらの生成と性状について研究した。

電磁振動式オートクレーブでの $(NPCl_2)_3$ と液体アンモニアの反応は数時間で完結され、さらにこの反応系に溶剤としてのジオキサンを加えることによって反応速度が促進された。完全にアンモニアを除いた反応生成物の水溶液にエタールを添加することによって付加物 II が沈殿した。代表的な生成物の分析は実験式 $N_3P_3Cl_{6-n}(NH_2)_n$ を与えなく、 $N_3P_3(NH_2)_6 \cdot HCl$ であった。したがってこの生成反応は次式によって示される。

付加物 II の生成は I と市販塩化アンモニウムの反応によっても確かめられ、反応熱は 1.24 kcal/mol (吸熱) であった。一方、適量のアンモニアを含んだ反応生成物の水溶液にエタノールを添加することによって I が得られた。

I と II は白色結晶状の粉末で、水に溶解するが、種々の有機溶剤に不溶である。それら化合物は個々の赤外吸収スペクトルを示した。また DTA 曲線の相違が観察されたが、加熱生成物はいずれもすぐれた耐炎性のホスファムに変化した。

1 緒 言

最近、二塩化窒化リン低重合体のアンモニアおよびアミン誘導体は難燃剤、肥料成分などとして注目されている^{3)~6)}。二塩化窒化リン三量体、四量体 (以下 $(NPCl_2)_3$, $(NPCl_2)_4$ と略記する) のアンモノリシスとアミノリシスは数多くの研究が行なわれてきた。これらの反応において $(NPCl_2)_3$, $(NPCl_2)_4$ の塩素原子の一部あるいは全部を置換することによって部分置換体と完全置換体が生成される。すなわちエーテル、ベンゼンなどの有機溶剤に溶かした $(NPCl_2)_3$ にアンモニアガスを作用して部分置換体 $N_3P_3 \cdot Cl_4(NH_2)_2$ が生成された⁷⁾。完全置換体 $N_3P_3(NH_2)_6$ は $(NPCl_2)_3$

に液体アンモニアを作用して得られているが、初期の実験⁸⁾ ではアンモノリシスが非常に遅かった (30~40 日) ことを Audrieth ら⁹⁾ は指摘し、かれらは $(NPCl_2)_3$, $(NPCl_2)_4$ を室温でアンモニアの加圧下で処理することによって、その塩素原子の完全置換が 48 時間以内で達成されることを報告している。またこの二アミド窒化リン三量体、四量体 (以下 $N_3P_3(NH_2)_6$, $N_4P_4(NH_2)_8$ と略記) は $(NPCl_2)_3$, $(NPCl_2)_4$ のエーテル溶液に過剰の液体アンモニアを大気圧下で数時間作用して得られている⁹⁾。 $(NPCl_2)_3$ とアンモニアの反応生成物は $N_3P_3(NH_2)_6$ と塩化アンモニウムの混合物として生成されるが、塩化アンモニウムは液体アンモニアによって抽出されるか、あるいはクロロホルム中で反応生成物をジエチルアミンと加熱するか、いずれかによって分離することができる¹⁰⁾。また反応生成物を水に溶解し、アルコールを添加することによって二アミド窒化リン三量体一水和物 (以下 $N_3P_3(NH_2)_6 \cdot H_2O$ と略記) が得られたといわれる¹¹⁾。

以上、アミド窒化リン低重合体の合成を工業的製造法としての観点から考慮したとき、原料二塩化窒化リン低重合体をアンモニアの加圧下で反応する方法がもっとも適当と思われる。しかしこれまで行なわれた実験結果では、なお反応完結にかなりの時間を

1) この報文を“リン-窒素化合物に関する研究(第 21 報)”とする。

2) 前報(第 20 報), 小林悦郎, 工化, 74, 1780(1971)。

* 工業技術院東京工業試験所, 東京都渋谷区本町

3) Cynl, A. Redfarn, Harold Coates, Brit. P., 788, 785 (1958)。

4) Olin Mathieson Chemical Corp., Ger. P., 1,143,027 (1963)。

5) Erik. R. Nielson, William L. Stepp, U. S. P., 3,348,926 (1967)。

6) V. V. Illarionov, E. G. Pogodilova, A. S. Lenskii, A. V. Sokolov, T. S. Koritskaya, Yn. V. Azhikina, USSR P., 216,760(1968)。

7) L. F. Audrieth, R. Steinman, A. D. F. Toy, Chem. Rev., 32, 99(1943) (p. 126 参照)。

8) A. M. de Ficquelmont, Ann. Chim., 12, 169(1939)。

9) L. F. Audrieth, D. B. Sowerby, Chem. Ind., 1959, 748。

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

11) H. Moureu, P. Rocquet, Bull. Soc. Chim. Fr., [5] 3, 821(1936)。

要しているため、本研究では $(\text{NPCl}_2)_3$ と過剰液体アンモニアの接触が十分に行なえるようなオートクレープを選び、この反応を再検討した結果、数時間で完全置換体が得られることを確かめた。さらにこの反応系に溶媒としてジオキサンを加え反応時間の短縮をはかった。また精製アミド窒化リン重合体を得るため、反応生成物水溶液にエタノールを添加する方法を採用したが、そのとき、中性の水溶液中で $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6$ と NH_4Cl が反応し、新付加化合物である二アミド窒化リン三量体塩酸塩 (以下 $\text{N}_3\text{P}_3 \cdot (\text{NH}_2)_6 \cdot \text{HCl}$ と略記) が生成することを見いだしたので、その生成条件を調べ、目的とする $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の製造法を検討した。なおこれまでいくつかのアミンアミド窒化リン三量体塩酸塩 (たとえば $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHR})_6 \cdot \text{HCl}$, R は脂肪族アミン) の生成することが知られていたが^{12)~14)}、この $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{HCl}$ についてはいまだ性状がまったく明らかにされていないので、 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ との相異を X 線回折、赤外吸収スペクトル、加熱変化などで調べ、得られた知見を報告する。

2 実験方法

2.1 反 応

原料 $(\text{NPCl}_2)_3$ は既報¹⁵⁾に述べた Schenk, Römer の改良法によって合成し、減圧昇華法によって精製して得たもの (mp 112~113°C) を用いた。その一定量 (2.5~10 g) を内容 200 ml の電磁振動式ステンレス製オートクレープにとり、過剰の液体アンモニアを計量して導入し、加圧下において内容物を振動 (40/min) しながら反応した。

反応後、アンモニアガスを排気してから内容物を取り出し、減圧乾燥器中で完全にアンモニアと分離し、反応生成物の試料に供した。なお実際にアミド窒化リン重合体を製造する場合は、副生塩化アンモニウムを溶解している液体アンモニアから、不溶性反応生成物を分離するように操作法を考慮する。

2.2 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{HCl}$ の調製

反応生成物 ($\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6$ と NH_4Cl の混合物) 2~8 g をビーカーにとり、その 5~10 倍量の水を加えて溶かし (不溶物があるときは別して除き)、溶液に対して 5~7 倍容量のアルコールを徐々に添加しながらマグネテックスターで十分にかきまぜ、析出する沈殿を別し、五酸化リン入り減圧デシケーター (温度: 室温, 圧力: 10 mmHg, 時間: 12 hr) 中で乾燥して得た。

2.3 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の調製

反応生成物 2~4 g をビーカーにとり、所定量のアンモニア水 (表 2 参照) を加えて溶かし、溶液に対して 5 倍容量のエタノールを加え、前に述べた塩酸塩の調製法にしたがって試料を得た。

2.4 生成物の分析

固体粉末試料 0.3~1.0 g を正確にはかりとり、水に溶解させ 250 ml 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を行なった。

2.4.1 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によった。

2.4.2 全窒素: 試料水溶液 25 ml を硫酸で加熱分解してからアンモニア蒸留法によった。

2.4.3 塩素: 試料水溶液 10, 25 ml を水酸化ナトリウム、つぎに硝酸で分解してから塩化銀重量法によった。

2.4.4 赤外吸収スペクトル: 株式会社日立製作所製 自記赤外分光光度計 EPI-S 2, EPI-G 3 を使い, KBr 錠剤法, および反射法で測定した。

2.4.5 熱分析: 理学電機株式会社製の示差熱分析装置 DG-C 1-S (DTA, TGA) を用い, 試料 0.1~0.2 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。

2.4.6 X 線回折: 理学電機株式会社製の自記 X 線回折装置を使い, $\text{CuK}\alpha$, 20 KVP, 5 mA で測定した。

2.4.7 反応熱の測定: 株式会社 応用電気研究所製の微量熱量計 CM-204 H を使い, 熱量検出感度 500 mV で $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.1 g) の水 (40 ml) および塩化アンモニウム水溶液 (0.1390 g $\cdot \text{NH}_4\text{Cl}/40$ ml $\cdot \text{H}_2\text{O}$) に対する溶解熱を測定し, おおのこの値から $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と NH_4Cl の反応熱を算出した。

3 結果と考察

3.1 $(\text{NPCl}_2)_3$ とアンモニアの反応

$(\text{NPCl}_2)_3$ とアンモニアの反応条件および生成物の分析結果を表 1 に示した。

オートクレープ中での $(\text{NPCl}_2)_3$ とアンモニアの反応はおそらくその初期においてはげしく発熱するであろうが、アンモニアに不溶の部分置換体が生成するにしたがって緩慢になるであろう。生成物は反応時間の短いものを除けば、いずれもその P : N : Cl の原子比がほぼ 3 : 15 : 6 であった。したがって反応はつぎの式に示すような完全置換体を生成すると推測される。

もし (1) 式が完結するならば反応生成物の理論的組成はリン: 16.83%, 窒素: 38.06%, 塩素: 38.60% である。反応 5 時間以内の生成物 (No. 1~4) は理論組成値にくらべて窒素含有量が若干少なく、部分置換体 $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$ と思われる水不溶解分が含まれていた。図 1 は反応生成物に対する水不溶解分の重量%を示した。その結果、反応は約 5 時間で完結することが確かめられた。(1) 式の反応生成物は比較的生性物質であるから、反応はある程度速く行なわれると推測され、それが長時間にわたるのは、

Fig. 1 Weight percent of insoluble material

I : Insoluble material/reaction product

II : Insoluble material/total amide

12) M. Becke-Goehring, K. John, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 304, 126(1960).

13) S. K. Ray, R. A. Shaw, *Chem. Ind.*, 1961, 1173.

14) R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons, B. C. Smith, *Chem. Rev.*, 62, 247(1962).

15) 小林悦郎, 工化, 64, 618(1966); 東工試, 63, 176(1968).

Table 1 Reaction between trimeric phosphorus nitride dichloride and Ammonia
Reaction conditions

No. ^{a)}	Reaction conditions					Reaction products				
	(NPCl ₂) ₃ (g)	NH ₃ (ml)	Solvent (ml)	Temp. (°C)	Time (hr)	Yield (g)	P (%)	N (%)	Cl (%)	Atomic ratio (P : N : Cl)
1	2.5	10	—	25	0.5	3.9	16.8	35.5	38.6	3.0 : 14.0 : 6.0
2	2.5	10	—	25	1.0	4.0	16.3	35.3	37.4	3.0 : 14.4 : 6.0
3	2.5	10	—	25	3.0	4.0	16.6	35.6	37.4	3.0 : 14.3 : 5.9
4	2.5	10	—	25	5.0	4.1	16.3	36.4	36.7	3.0 : 14.8 : 5.9
5	10.0	100	—	15~25	14.0	15.2	16.9	37.8	38.7	3.0 : 15.0 : 6.0
6	2.5	10	—	15~25	18.0	3.9	16.5	37.6	38.2	3.0 : 15.2 : 6.1
7	10.0	100	—	15~25	36.0	15.6	16.8	37.9	38.4	3.0 : 15.0 : 6.0
8	5.0	25	—	15~25	48.0	7.7	16.6	37.6	38.0	3.0 : 15.0 : 6.0
9	3.0	15	—	55	48+1	2.9	16.6	37.4	38.6	3.0 : 14.9 : 6.1
10	10.0	20	dioxane 50	25	0.5	15.2	15.9	36.1	36.4	3.0 : 15.0 : 6.0
11	10.0	15	"	25	1.0	15.4	16.1	36.9	36.8	3.0 : 15.1 : 6.0
12	10.0	20	"	100~110	1.0	15.6	16.1	37.4	37.4	3.0 : 15.4 : 6.1
13	10.0	20	"	15~25	18.0	15.7	16.8	36.2	37.1	3.0 : 14.7 : 6.0
Composition of N ₃ P ₃ (NH ₂) ₆ +6 NH ₄ Cl (Calcd. value)							16.83	38.06	38.60	

a) No. 9: An example of reammonation of No. 8 product.

はじめ生成した部分置換体が反応生成物の表面をおおいアンモニアとの作用を阻害しているためと思われる。したがって液体アンモニアに対し、たえず新しい反応表面を提供するような改良した装置および方法を採用するならば、さらに反応時間の短縮がはかれると予想される。

No. 10~13は反応系中にジオキサンを入れた結果である。その場合、中間体として生成する N₃P₃Cl₄(NH₂)₂ はジオキサンに溶解し、さらにアンモニアとの作用を容易にする。この方法によって反応速度を促進することができた。

3.2 N₃P₃(NH₂)₆·HCl の生成

反応生成物より N₃P₃(NH₂)₆·HCl の生成およびその分析値を表 2 に示した。

初期の研究報告では反応生成物の水溶液にエタノールを添加して N₃P₃(NH₂)₆·H₂O の沈殿が得られたと伝えられているが、著

者は遊離のアンモニアを完全に除いた反応生成物を用い、同じ方法で得られたものはすべて 4.0~13.3% の塩素が含有され、それらの P : N : Cl の原子比は 3 : 9 : 0.3~1.0 であった。もしこの生成物が N₃P₃Cl_{6-n}(NH₂)_n (ただし n=1~5) の一般式で表わされる部分置換体であるなら P : N の原子比は 3 : n (ただし n<9) でなければならないが、実験の結果はほとんど 3 : 9 で、そのことは前述 (3.1) の反応生成物の組成とあわせ考えてすでに (NPCl₂)₃ の塩素原子がアミド基によって完全に置換されているものと解釈される。原子比 1 にも達する無視できない塩素は窒化リン環に直接結合したものでなく、その付加化合物の塩素と考えられる。もし生成物が N₃P₃(NH₂)₆·HCl であるならば、その理論組成はリン : 34.73%, 窒素 : 47.12%, 塩素 : 13.25% で、表 2 に示した代表的生成物の組成とまったく近似していた。塩素の原子比が 1 以下のものはおそらく N₃P₃(NH₂)₆·H₂O が混合したもの

Table 2 Formation and analysis of trimeric phosphorus nitride diamide hydrochloride
Formation conditions

No. ^{a)}	Reaction products (g)	Water (ml)	C ₂ H ₅ OH added (ml)	Yield (g)	P (%)	N (%)	Cl (%)	Atomic ratio (P : N : Cl)
1-A	2	20	125	0.68	34.2	46.7	13.3	3.0 : 9.0 : 1.0
2-A	2	20	125	0.66	34.2	46.5	12.6	3.0 : 9.0 : 1.0
3-A	2	20	125	0.67	33.9	46.2	12.5	3.0 : 9.0 : 1.0
4-A	2	20	125	0.77	34.3	46.1	12.9	3.0 : 8.9 : 1.0
5-A	4	25	125	1.09	37.0	49.8	4.4	3.0 : 8.9 : 0.3
6-A	2	20	125	0.73	34.4	46.3	12.9	3.0 : 8.9 : 1.0
7-A	8	40	225	2.90	34.8	47.3	10.3	3.0 : 9.0 : 0.8
7-A'	6	40	225	2.00	35.1	47.0	8.8	3.0 : 8.9 : 0.7
7-B-A	$\left\{ \begin{array}{l} 7-B \\ NH_4Cl \end{array} \right. \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array}$	20	150	0.80	34.4	46.3	12.2	3.0 : 9.0 : 0.9
8-A	2	25	125	0.72	35.5	48.1	8.6	3.0 : 9.0 : 0.6
9-A	2	25	125	0.80	33.6	46.7	12.7	3.0 : 9.2 : 1.0
10-A	2	25	125	0.62	35.7	48.2	6.8	3.0 : 8.9 : 0.5
11-A	2	25	125	0.60	34.8	47.4	10.1	3.0 : 9.0 : 0.8
12-A	2	25	125	0.72	35.7	48.1	6.7	3.0 : 9.0 : 0.5
13-A'	2	25	125	0.51	33.2	44.7	8.8	3.0 : 9.0 : 0.7
Composition of N ₃ P ₃ (NH ₂) ₆ ·HCl (Calcd. valuse)					34.73	47.12	13.25	

a) Experimental Nos. are common to that in Table 1 and 3, and a symbol-A designates hydrochloride.

No. 7-A': An example of recrystallization of No. 7-A product.

No. 7A-B: A mixture of No. 7-B product and commercial ammonium chloride for the raw material.

No. 13-A': An example of recrystallization of No. 13-A product (not shown).

Table 3 Formation and analysis of trimeric phosphorus nitride diamide

No. a)	Formation conditions					Products				
	Reaction products (g)	NH ₄ OH added (N)	NH ₄ OH added (ml)	Solution (ml)	C ₂ H ₅ OH added (ml)	Yield (g)	P (%)	N (%)	Cl (%)	Atomic ratio (P : N : Cl)
4-B	1.00	0.6	5.0	10	40	0.31	34.7	47.6	8.30	3.0 : 9.1 : 0.6
5-B	4.00	2.0	25.0	25	100	1.41	38.0	51.9	1.60	3.0 : 9.1 : 0.1
7-B	8.00	15.0	10.0	50	225	2.87	38.7	52.3	2.44	3.0 : 9.0 : 0.2
7-B'	2.00	—	—	25	100	1.85	38.4	51.7	0.40	3.0 : 8.9 : 0.0
8-B	1.50	0.6	7.5	15	75	0.49	37.5	50.1	2.17	3.0 : 8.9 : 0.1
11-B'	2.00	1.25	10.0	10	50	0.51	35.1	48.9	5.28	3.0 : 9.2 : 0.4
11-B''	2.00	2.5	10.0	10	50	0.54	36.5	48.7	5.32	3.0 : 8.9 : 0.4
11-B'''	2.00	7.5	10.0	10	50	0.64	36.9	49.5	4.96	3.0 : 8.9 : 0.4
13-B	4.00	—	—	—	—	1.32	37.7	51.8	0.03	3.0 : 9.1 : 0.0
Composition of N ₃ P ₃ (NH ₂) ₆ ·H ₂ O (Calcd. value)							37.30	50.61		

a) Experimental Nos. are common to that in Table 1 and 2, and a symbol-B designates monohydrate.

No. 7-B' : An example of recrystallization of No. 7-B product.

と解釈される。

この N₃P₃(NH₂)₆·HCl の生成をつぎのように考察した。

3.1 で得られた反応生成物の N₃P₃(NH₂)₆ は水溶液 (25°C) において $pK_a : 7.65$ といわれるが¹⁶⁾、その 0.5% 水溶液は pH 8.20 と実際に測定され、一方、NH₄Cl (市販特級) の 0.5% 水溶液の pH は 5.23 であり、両者の間に静電的な反応が起こり、アンモニアが遊離すると解釈した。実際、遊離アンモニアを完全に除いた 3.1 の反応生成物を水に溶解したとき、かなりのアンモニア臭が感知された。さらに N₃P₃(NH₂)₆·HCl と N₃P₃(NH₂)₆·H₂O の比較については後で述べる。

3.3 N₃P₃(NH₂)₆·H₂O の生成

前に述べたとおり完全に遊離アンモニアを除いた反応生成物の水溶液にエタノールを添加しても N₃P₃(NH₂)₆·H₂O は得られなく、塩素含有物が得られた。

この反応は (2) 式に示すように塩化アンモニウムがアンモニアと塩酸に解離し、後者が N₃P₃(NH₂)₆ と結合するから、その解離を抑制するような手段によってこの反応を阻止することができると解釈し、反応生成物のアンモニア性水溶液にエタノールを添加し、N₃P₃(NH₂)₆·H₂O の結晶を得ることができた。その分析値を表 3 に示した。

No. 4-B ではアンモニアの添加量が十分でなかったが、それでも No. 4-A にくらべて塩素含有量が約 3/5 に減少した。No. 8-B では解離する HCl とほぼつり合う理論量のアンモニアを添加し、No. 8-A にくらべて塩素含有量が約 1/4 に減少した。No. 5-B, No. 7-B では過剰のアンモニアを添加し、それらの塩素含有量は約 2% になり、P : N : Cl の原子比も 3.0 : 9.0 : 0.1 になった。さらに No. 7-B を水で再結晶した No. 7-B' では塩素含有量がわずかであった。しかしこれらの塩素がすべて塩酸塩によるものと決めることは早計で、たとえば No. 11-B', No. 11-B'', No. 11-B''' では添加アンモニアの濃度を順次高くしたが、生成物の P : N : Cl の原子比はいずれも 3.0 : 9.0 : 0.4 で、塩素含有量は同程度であった。その塩素は原料 (NPCI₂)₃ とアンモニアの反応が不十分で、中間に生成した若干の部分置換体 N₃P₃Cl_{6-n}(NH₂)_n の混在によ

るものと考えられる。しかし反応が十分に行なわれ、若干の液体アンモニアを混合したままの生成物(スラリー)を水の中に冷却しながら注ぎ、さらにアンモニアを添加して析出させた結晶は No. 13-B に示すようにほとんど塩素が認められなかった。以上、アンモニアの存在下において析出させた結晶は N₃P₃(NH₂)₆·H₂O の理論組成 リン : 37.30%, 窒素 : 50.61% と近似していた。

3.4 N₃P₃(NH₂)₆·H₂O と NH₄Cl の反応による塩酸塩の生成
N₃P₃(NH₂)₆·HCl は水溶液中における N₃P₃(NH₂)₆ と NH₄Cl の反応によって生成すると解釈したが、さらにそれを確認するため、つぎの実験を試みた。もし (2) 式の反応が行なわれたとするならば、この系において熱量の出入りが観察されるはずである。N₃P₃(NH₂)₆·H₂O を単に水に溶かしたときの溶解熱は 5.96 kcal/mol (吸熱) であったが、塩化アンモニウム水溶液に溶かしたときの溶解熱は 7.20 kcal/mol (吸熱) であった。したがってその差 1.24 kcal/mol (吸熱) は N₃P₃(NH₂)₆·H₂O と NH₄Cl との反応熱に相当する。

つぎに 3.3 で生成した N₃P₃(NH₂)₆·H₂O (7-B) 1 g と市販塩化アンモニウム 1 g を水 20 ml に溶解し、エタノールを添加して得られたものは表 2 の 7-B-A に示すとおり N₃P₃(NH₂)₆·HCl の組成に近似した。この付加化合物の HCl は 1 分子以上にはなかった。そのことはすでに報告されているいくつかのアミンアミド窒化リン塩酸塩と同じ傾向であったが、さらに酸の存在においては 1 分子以上の HCl が付加する可能性も考えられる。本研究ではアミド窒化リン三量体塩酸塩の存在を究明したが、アミド窒化リン四量体塩酸塩の存在も予想される。これについては実験しなかった。

3.5 N₃P₃(NH₂)₆·HCl と N₃P₃(NH₂)₆·H₂O の性状

N₃P₃(NH₂)₆·HCl と N₃P₃(NH₂)₆·H₂O はいずれも白色粉末で有機溶剤には不溶性であるが、水に対する溶解度は N₃P₃(NH₂)₆·H₂O は 25°C において 12.1 g/100 g、N₃P₃(NH₂)₆·HCl は溶解度が大きく測定困難であった。いずれの水溶液もほぼ中性 (0.5% 溶液でそれぞれ pH 8.20, 7.41) であり、酸性においては亜硝酸と反応し窒素ガスを発生し、N₃P₃(NH₂)₆·HCl は硝酸酸性溶液でただちに塩化銀の沈殿を生成した。これらの水溶液に浸した紙および繊維はいちじるしい防炎効果が認められた。また二つの化合物はホルマリンと反応して樹脂状物質を生成した。

3.5.1 X線回折 : (NPCI₂)₃ とアンモニアの反応生成物、それ

16) D. Feakins, W. A. Last, R. A. Shaw, *Chem. Ind.*, 1962, 510.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of various products

I : Product from $(\text{NPCl}_2)_3$ with NH_3 (No. 7)

II : $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{HCl}$ (No. 7-A)

III : $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (No. 7-B')

Numerals shown near the peaks indicate planes distance (Å) in crystal

から得られた $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{HCl}$ および $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の X 線回折は調べられていないので、これを測定し図 2 に示した¹⁷⁾。図において、I は反応生成物 (No. 7) の X 線回折図形で、 NH_4Cl 個有の回折値を示し、 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6$ のそれは認められなかった。II は $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{HCl}$ (No. 7-A), III は $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (No. 7-B') の回折図形で、それぞれ固有の回折線がみられた。

3.5.2 赤外吸収スペクトル: すでに $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6$ について赤外吸収スペクトルが Audrieth ら⁹⁾ および Miller ら¹⁸⁾ によって測定されているが、 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{HCl}$, $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は調べられていないので、それらの赤外吸収スペクトルを測定し図 3 に示した。図の I は $(\text{NPCl}_2)_3$ とアンモニアの反応生成物 (No. 7), II は $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{HCl}$ (No. 7-A), III は $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と NH_4Cl から合成された塩酸塩 (No. 7-B-A), IV は $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (No. 7-B') において、いずれも $3400 \sim 3050 \text{ cm}^{-1}$ に N-H stretching の吸収があり、II, III には 2650 cm^{-1} に弱い個有の吸収が認められた。いずれも 1560 cm^{-1} に H-N-H bending の吸収が現われ、I のみ 1400 cm^{-1} に NH_4^+ の吸収が現われた。I, II, III はいずれも $1323, 1235, 1182 \text{ cm}^{-1}$ に吸収が現われ、IV には 1175 cm^{-1} に単一の吸収が現われたが、これらは環状窒化リン固有の P=N stretching の吸収である。 $1040 \sim 1020 \text{ cm}^{-1}$, $950 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ に現われた吸収は NH_2 に帰属、また $790 \sim 720 \text{ cm}^{-1}$ に現われた吸収はおそらく P-N stretching によるものと推測される。

この赤外吸収スペクトルの測定によって II と III の試料は同じ構造であることが証明された。また $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{HCl}$ と $\text{N}_3\text{P}_3 \cdot$

Fig. 3 Infrared spectra of various products

I : Product from $(\text{NPCl}_2)_3$ with NH_3 (No. 7)

II : $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{HCl}$ (No. 7-A)

III : Product from $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with NH_4Cl (No. 7-B-A)

IV : $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (No. 7-B')

V : Phospham

$(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の吸収スペクトルは明らかに相違が認められた。V は $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を 750°C に加熱することによって生成したホスファム $(\text{PN}_2\text{H})_n$ の赤外吸収スペクトルである。 3275 cm^{-1} 付近に弱い吸収、 1270 と 935 cm^{-1} 付近に強い吸収が現われ、すでに測定¹⁹⁾されている異なった原料から得られたホスファムの吸収位置と近似していた。

3.6 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{HCl}$ の加熱変化

この種の amid 窒化リン重合体の用途として難燃剤があげられる。それに関連した研究として、すでに $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6$ を加熱してホスファムが生成する過程を TGA で調べられているが、出発物質が若干異なることと、DTA についてはいまだ調べられていないので、合成した $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{HCl}$ の DTA と TGA を測定し、図 4 に示した。

I の $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (No. 7-B') の加熱変化において $50 \sim 100^\circ\text{C}$ に幅広い吸熱ピークがみられ、これは付着水の離脱と考えられる。 115°C と 265°C に鋭い吸熱ピークが現われたが、前者は結晶水の離脱、後者は脱アンモニアによる縮合と推測される。

II の $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6 \cdot \text{HCl}$ (No. 7-A) の加熱変化において、 $50 \sim 100, 225, 330^\circ\text{C}$ に三つの吸熱ピークが現われた。後者の二つの

17) $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_6$ についてはすでに X 線回折が測定されたが、その結果は報告⁹⁾されていない。

18) M. C. Miller, R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1963, 3233.

19) E. Steger, *Chem. Ber.*, 94, 266 (1961).

Fig. 4 DTA and TGA curves for phosphorus nitride amides

I : $N_3P_3(NH_2)_6 \cdot H_2O$ (No. 7-B')

II : $N_3P_3(NH_2)_6 \cdot HCl$ (No. 7-A)

ピークは脱アンモニアによる縮合と推測されるが、ピークが二つに分岐したことは塩酸塩の特異性で興味ある現象であった。500°C 付近に幅広い発熱ピークがみられたが、おそらく塩酸塩から HCl 分子がそれまでの温度で離脱し、その一部が N=P-N 骨格にふたたび反応したか、あるいは反応生成物の一部が融解したとも

思われるが、I の加熱変化に相当するピークが現われなかったことから、HCl の再反応説と解釈したい。つづいて 620°C に現われた吸熱ピークは重合生成物の脱アンモニアおよび脱塩酸であろう。750°C まで加熱したこれらの物質の重量減少は 25~27% であった。

3.7 アミド窒化リン三量体の製造法の検討

($NPCl_2$)₃ とアンモニアの反応生成物からアミド窒化リン三量体を得るとき、反応に用いた過剰の液体アンモニアで副生塩化アンモニウムをできるだけ溶解して除くことが理想的であるが、さらに精製されたものを得るには、新たに液体アンモニアで処理する。あるいは簡易的な方法として反応生成物の水溶液にエタノールを添加した場合、もし反応生成物中の塩化アンモニウム含有量が多く、しかも溶液が中性であると $N_3P_3(NH_2)_6 \cdot HCl$ を生成するおそれがあるから、 $N_3P_3(NH_2)_6 \cdot H_2O$ を高収率で得るには、反応生成物水溶液をアンモニア性にする必要がある。

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

本報の Short Communication を *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44, 2280(1971) に発表した。

(1971 年 10 月, 日本化学会第 25 年会 (秋季) 講演)

Formation of Trimeric Phosphorus Nitride Diamide and Its Hydrochloride†

Etsuro KOBAYASHI

Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo;
Hon-machi, Shibuya-ku, Tokyo, Japan

In the course of the synthesis research into $N_3P_3(NH_2)_6 \cdot H_2O$ (I) as a fireproof material, it was found that a new adduct, $N_3P_3(NH_2)_6 \cdot HCl$ (II) was formed dependent on the experimental conditions. The reaction for the formation and the characteristics of these compounds have been investigated.

The reaction between ($NPCl_2$)₃ and liquid ammonia has been completed within several hours in an autoclave with an electro-magnetic stirrer, and the rate of reaction was accelerated by the addition of dioxane as the solvent in this reaction system.

The ammonia involved in the reaction product was completely excluded under a reduced pressure, and the product was dissolved in water. The new adduct, (II) was precipitated by the addition of ethanol to the aqueous solution. The analyses of the typical products did not give the formula $N_3P_3Cl_{6-n}(NH_2)_n$, but $N_3P_3(NH_2)_6 \cdot HCl$. Therefore, the formation reaction may be expressed by the following equation:

The equation was confirmed by the reaction between (I) and commercial ammonium chloride. The heat of reaction was 1.24 kcal/mol (endothermic). On the other hand, the addition of ethanol to a solution of the reaction product containing adequate ammonia gave the compound (II).

(I) and (II) were the white crystalline powder, and dissolved in water, but were insoluble in various organic solvents. These compounds showed their own IR absorption bands and distinct DTA curves. They were both converted to phospham through heating, which has an excellent flame resistance.

† Studies on Nitrogen-Phosphorus Compound. XXI.