

Title	縮合リン酸塩のメカノケミカル効果
Author(s)	本岡, 達
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/616
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

縮合リン酸塩のメカノケミカル効果

本 岡 達

1 9 6 9

縮合リン酸塩のメカノケミカル効果

目 次

序 論	1
文 献	2
第 1 編 環状の縮合リン酸ナトリウムの摩砕による変化	5
第 1 章 トリメタリン酸ナトリウムの摩砕による変化	5
§ 1 結 言	5
§ 2 実験方法	6
2・1 試 料	6
2・2 分析装置および方法	6
2・3 摩砕装置および方法	7
§ 3 実験結果	11
3・1 X 線回折結果	11
3・2 赤外線吸収スペクトル	16
3・3 分子種の変化	22
§ 4 考 察	27
4・1 摩砕初期における変化過程 (P-O-P 鎖切断までの 過程)	27
4・2 摩砕による P-O-P 鎖の切断過程	36
§ 5 ま と め	39
§ 6 文 献	40
第 2 章 テトラメタリン酸ナトリウムの摩砕による変化	42
§ 1 結 言	42

§ 2	実験方法	42
2.1	試料	42
2.2	装置および方法	42
§ 3	実験結果および考察	43
3.1	$Na_4P_4O_{12}$ の摩砕変化	43
3.2	$Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$ (T-form) の摩砕変化	49
3.3	$Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$ (M-form) の摩砕変化	52
3.4	摩砕物の性質について	55
§ 4	まとめ	59
§ 5	文献	60
第2編 鎖状の縮合リン酸塩の摩砕による変化		61
第1章 長鎖状縮合リン酸塩の摩砕による変化		61
§ 1	緒言	61
§ 2	実験方法	61
2.1	試料	61
2.2	摩砕方法, 装置および分析法	62
§ 3	実験結果	63
3.1	ポリリン酸ナトリウムの摩砕による変化	63
3.2	ポリリン酸カリウムの摩砕による変化	73
3.3	ポリリン酸リチウムの摩砕による変化	78
§ 4	考察	85
4.1	平均分子鎖長(\bar{n})の変化	85
4.2	摩砕生成物のIRSの類似性について	85
§ 5	まとめ	87
§ 6	文献	87

第2章 短鎖の(縮合)リン酸塩の摩砕による変化	89
§ 1 緒 言	89
§ 2 実験方法	89
2・1 試 料	89
2・2 摩砕方法	90
§ 3 実験結果と考察	90
3・1 ナトリウム塩の摩砕による変化	90
3・2 リチウム塩およびカリウム塩の摩砕による変化	94
§ 4 まとめ	100
§ 5 文 献	100
総 括	101
謝 辞	103
論文リスト	104
副論文リスト	105
副論文の概要	106

序 論

縮合リン酸塩の歴史は1816年 *Berzelius*¹⁾ がオルトリン酸塩の脱水縮合によつて縮合リン酸塩を作つたのに始まる。それ以来 *Clark*²⁾, *Graham*³⁾ などにより進められたが、研究活動が活発になつたのは20世紀の中項(1945~1953)からであつて、アメリカの *Bell, Van Wazer*, ドイツの *Thilo, Klement, Dewald*, フランスの *Ebel*, カナダの *Westman* らの努力により、リン酸塩の化学が系統的に整理され以後の研究の基礎となつた。この系統的な整理の一つの大きな原動力はペーパークロマトグラフなどの分析技術の進歩であつた。その後縮合リン酸塩は数多くの研究者によつて研究され、多くの研究報告、総説および著書が出ているが、とりわけ *Van Wazer* の著書⁴⁾, *Thilo* の総説⁵⁾ は以後の研究者のよき伴侶となつている。このようにして縮合リン酸塩の化学は今日のように隆盛を見るようになつたが、その背景には縮合リン酸塩は無機化合物でありながら高分子物質であり、無機化合物と有機高分子物の両方の性質をもつものとして純化学的に注目されていること(例えば無機ガラスの物性の解釈手段の一方法としてのモデル化合物として縮合リン酸塩が取り挙げられている⁶⁾), および金属イオンの封鎖作用、*pH* 緩衝作用、解膠分散作用、高分子的性質、加水分解する性質などの特性をいかして肥料、食品加工、医薬品、工業用水処理、金属表面処理、触媒などへの応用⁷⁾ の実用性が大きいことが作用している。

本研究はこれらの面への応用が期待できる。例えば結晶性リン酸塩は摩砕によつて無定形物質に変るが、このことは結晶性物質のガラス状態への移行とも考えられる。

また、縮合リン酸塩を摩砕することによつて触媒作用が起ること、いわゆるメカノケミカル触媒効果を認めている。⁸⁾

一方、摩砕、衝撃、圧延などの機械的な処理によつて、固体物質の構造や物理的あるいは化学的な性質が変化すること、いわゆる“メカノケミカル効果”

はかなり以前から知られていたことで、古くは *Laws*⁹⁾ や *Gregg*¹⁰⁾ らがカオリナイトの摩砕による粒径、かさ容積の変化を調べた。しかし本格的な研究が始められたのは最近のことであり、現在では純化学的な立場と化学工学的な立場の両方から研究が進められている。研究の対象として取り挙げられている物質は、無機化合物では石英¹¹⁾、粘土鉱物¹²⁾、炭酸カルシウム¹³⁾、コバルト粉¹⁴⁾、酸化亜鉛¹⁵⁾、酸化鉄¹⁶⁾、酸化チタン¹⁷⁾などの構造や性質の変化あるいは酸化鉛¹⁸⁾の組成変化についての報告がある。有機化合物ではカーボンブラックの酸化¹⁹⁾、銅フタロシアニンの転移²⁰⁾が報告されており、有機高分子物質についても多くの報告があり、プラスチックに関するもの²¹⁾、ゴムに関するもの²²⁾が多い。最近になつてソビエトの研究者によつてポリスチレン、ポリアクリル酸メチル、ポリビニールアルコールなどの分子量の低下²³⁾また逆にメタクリルアミドのメカノケミカル重合²⁴⁾などが報告されている。以上のように報告は多いが、これらは単にメカノケミカルな現象としてその実験結果をとらえているものが多い。しかし現在の段階では、実験方法の中に含まれている因子の複雑さやテーターの不足などのためにその効果を生起させる要因が未だ余り解明されていないし、まだ結果の解釈が系統的になされていないために止むを得ないことと思われる。しかし今後はその要因の究明あるいは系統的解釈を得るためにさらに多くの研究結果が必要であろう。

本研究でもその要因の解明までにはいたらなかつたが、これまで研究されていなかつた縮合リン酸塩について摩砕によるメカノケミカル効果を追求し、いくつかの新しい実験事実と、変化機構の一端を明らかにし得た。

文 献

- 1) *J. J. Berzelius, ann. Physik, 53, 393 (1816)* 他.
- 2) *T. Clark, Edinburgh J. Sci., 7, 298 (1827)*.
- 3) *T. Graham, Phil. Trans., 123, 253 (1833)* 他.
- 4) *J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds, Vol. 1",*

- Interscience Publishers, New York* (1958).
- 5) *E. Thilo, Naturw* , 46 , 367(1959) 他.
 - 6) 斎藤, セラミックス, 2 [3], 155(1967).
 - 7) *J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds, Vol. 2", Interscience Publishers, New York*(1958) 他.
 - 8) 本岡, 橋詰, 小林, 日化第22年会予稿集, *P.* 696(1969).
 - 9) *D. Laws, J. Page, Soil Science* , 62 , 319(1942).
 - 10) *S. J. Gregg, T. W. Parker, M. J. Stephens, J. Appl. chem* , 4 , 633(1954).
 - 11) *G. B. Alexander, J. Phys. chem.* , 61 , 1563(1957) 他.
 - 12) *H. Takahashi, Bull. chem Soc. Japan*, 31, 275(1958); *ibid.* , 32, 235, 245, 252(1959) 他.
 - 13) *J. H. Burns, M. A. Bredig, J. chem. Phys.* , 25 , 1281(1956); *G. Hashizume, Gypsum & Lime* , 55 , 267(1967).
 - 14) *R. Schrader, G. Tetzner, H. Grund, Z. anorg. allg. chem.*, 342 , 212(1966).
 - 15) *Y. Tekiz, C. Legrand, Compt. Rend.* , 259 , 1507(1964); *H. Takahashi, K. Tsutsumi, Bull. chem Soc. Japan*, 40, 7, 542(1967).
 - 16) *R. Schrader, G. Tetzner, Z. anorg. allg. chem.* , 309 , 55 (1961) 他.
 - 17) 久保他, 工化, 66, 318(1963) 他.
 - 18) *G. L. Clark, R. Lowan, J. am. chem. Soc.* , 63 , 1302(1941).
 - 19) *A. M. Gessler, Rubber age*, 86 , 1017(1960); 63 , 64(1960).
 - 20) 番匠他, 工化, 67 , 168(1964).
 - 21) 後藤, 工化, 71 , 1319(1968).
 - 22) 山下, 工化, 71 , 1331(1968).
 - 23) *N. K. Baramboim, Zh. Fiz. Khim.* , 32 , 432(1958) 他.

24) *N. A. Plate, V. A. Kargin, J. Polymer Sci.*, C4
1027(1963) 他。

第1編 環状の縮合リン酸ナトリウムの摩砕による変化

(第1章) トリメタリン酸ナトリウムの摩砕による変化^{1~4)}

§1 緒言

トリメタリン酸ナトリウム ($Na_3P_3O_9$) は図1に示すように六員環を有する環状構造の化合物であつて⁵⁾ もし摩砕によつて主鎖の $P-O-P$ 鎖の切断がおこるならば鎖状構造になるはずであり、その特性が大きく変るものと考え、まずトリメタリン酸ナトリウムの摩砕を試みた。

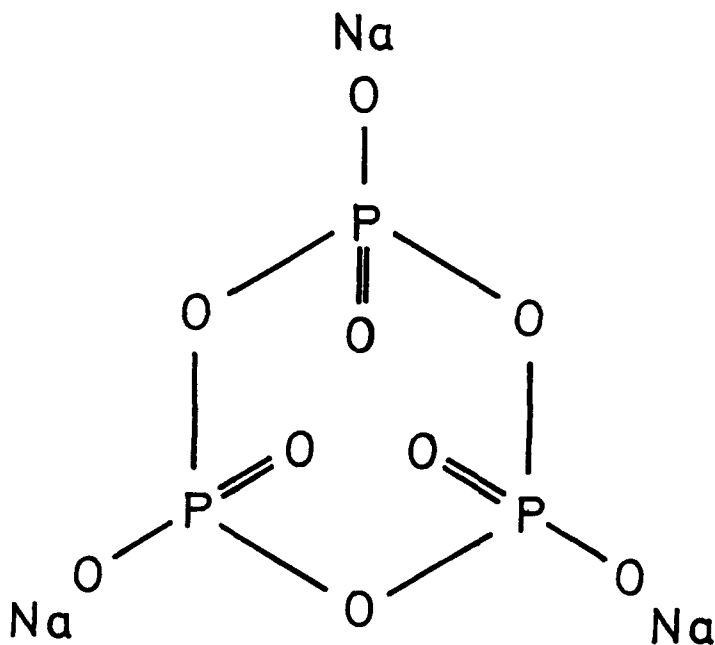


図1 トリメタリン酸ナトリウム

§ 2 実験方法

2.1 試料⁶⁾

トリメタリン酸ナトリウム ($Na_3P_3O_9$) は次のようにして作った。 NaH_2PO_4 (特級試薬) を白金ルツボに入れ $800^\circ C$ で熔融し、水冷した *Stainless steel* の *plate* 上に流し出し、急冷して *Graham* 塩を作る。これを再び $450^\circ C$ で6時間加熱すると大部分が $Na_3P_3O_9$ となる。これを水に溶解し、濾過後アルコール法で2~3回再結晶し不純物を取り去ると $Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$ が得られる。これを再び $450^\circ C$ で3時間加熱脱水後、室温で放置して純粋な $Na_3P_3O_9$ の結晶を得る。

2.2 分析装置および方法

X線回折装置：理学電機製の *Geigerflex* または *Rich Seifert* 社製の *Isodebyeflex* (I) 型を用い、X線は *Ni filter* による *Cu* の *K α* 線を用いた。

結晶子の大きさおよび格子不整の測定：X線の回折図形の回折線の幅が拡がりから求めるのであるが、回折線の幅の拡大は結晶子の大きさの減少と格子不整の両者によるものであることはよく知られている。⁷⁾ したがってこの両者を分離しなければならない。それにはX線回折図から半価幅 *B* を求め、これに実験条件によるものを補正して β を求める。 $\sin \theta - \beta \cos \theta$ (θ は回折角) の相関曲線を描いてその勾配から格子不整を求め、縦軸 ($\beta \cos \theta$ 軸) のせつ片から結晶子の大きさを求めた。

赤外線吸収分析装置：日本分光 *DS-401G* 型または *1R-E* 型を用い、臭化カリウム錠剤法と *Nujol* 法を併用した。

ペーパークロマトグラフ法⁸⁾：濾紙は東洋濾紙 *No. 5 B* ($20 \times 20 \text{ cm}$) を用い、マイクロシリンジで $2 \sim 5 \mu l$ (*P* 換算 $50 \mu g$ 程度) を濾紙の原点にスポットし二次元に展開する。展開溶媒は内海ら⁹⁾ の *A 4* および *B 4* を用いた。ほぼ *Kroupa* の方法¹⁰⁾ に準じて展開した後、モリブデン酸アンモニウム溶液を噴霧し、紫外線を照射して発色させ、青色部分を切り取り、アンモニア水中

で煮沸することにより抽出（同時にアンモニアを除去するとともにリン酸塩を一部加水分解する）したのち硝酸（濃硝酸：純水＝2：3）2 mlを加え再び煮沸して縮合リン酸塩を完全にオルトリン酸に変える。冷却後、25 mlのメスフラスコに移し、モリブデン酸アンモニウム溶液4 mlを加え、さらに還元剤1 mlを加え、純水で25 mlとし、30℃で10分間放置後、光電光度計（島津 QV-50）により730 m μ で吸光度を測定した。なお本法の定量誤差（3回の平均値）は±2%以内であつた。

溶解熱の測定：溶解熱測定装置は応用電機研究所製の *twin-type* の微小熱量計 CM-502 型および同装置附属の密封型アンプル攪拌機構である。¹¹⁾ 試料は注射用2 ml アンプルに約0.3 gを入れ110～120℃で1～2時間 10^{-3} mm Hg 以下に減圧したのち熔封して作った。これを25 mlの純水中へアンプルを破壊することにより試料を溶解させ熱量を測定した。溶解した水と試料のモル比は約1000 である。測定温度は30℃である。定量は同装置附属の基準熱量より検量線を作る方法をとつたが、記録紙を切り取り秤量する際の室内の湿度による秤量値への影響が大きいため、ある適当な大きさ（例えば36 cm²）の標準紙を切り取り、これと一諸に秤量してその比をとる方法にした。以上の様な方法で溶解熱を測定すると数%以内の相対誤差で定量することができる。

表面積の測定：BET 法で測定し、液体窒素の沸点の温度における窒素ガスの吸着量より算出した。

2.3 摩砕装置および方法

メカノケミカル効果を生ぜしめる方法には摩砕、ボールミルによる粉碎、振動ミル法、ジェット気流による粉碎など種々あり、その効果も方法によつて異なることが報告されている。¹²⁾

本研究では摩砕によるメカノケミカル効果を調べた。

摩砕には石川式攪拌ライカイ機 AG 型、AGA 型および AGZ 型（全てモノ乳鉢）を用いた。図2はAGZ型の装置を例示したものである。

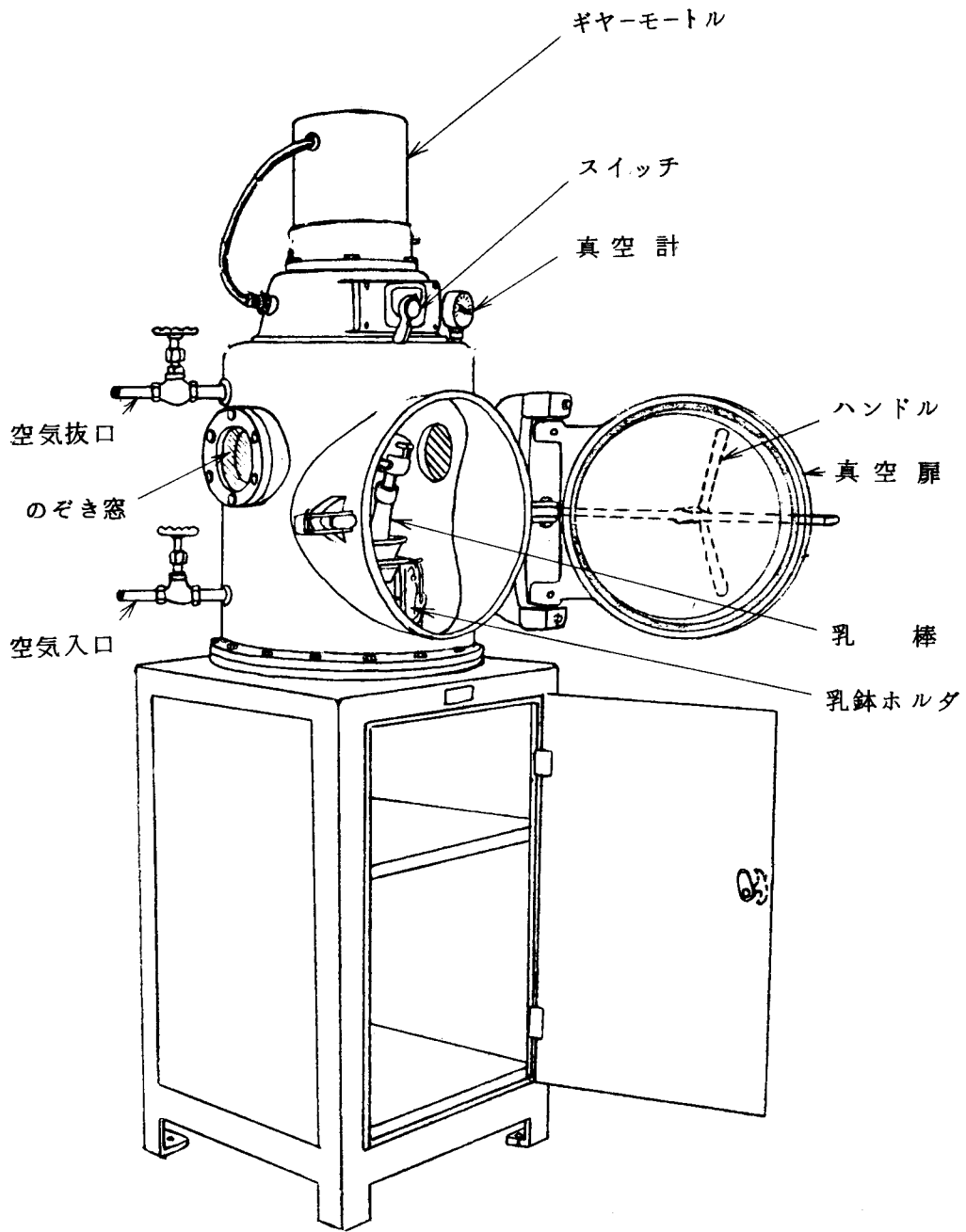


図 2 石川式攪拌播潰機 AGZ 型

摩砕操作を行なうに際して、その固体の摩砕効果に影響を及ぼす因子としては装置の構造、形式、試料の種類および採取量、摩砕時間、摩砕時のふん囲気（温度、湿度等）、添加剤などが考えられる。¹³⁾ そこでトリメタリン酸ナトリウムを摩砕する際の試料量、ふん囲気、ライカイ機の種類の影響を調べた。

図3は試料量によつてトリメタリン酸分子の減少の仕方がどの様に異なるかを示した。図3から明らかな様に試料量が多いと摩砕効果（3・3で述べるようにトリメタリン酸分子は摩砕によつてP-O-P鎖の切断がおこり鎖状のリン酸塩となるため摩砕時間とともにトリメタリン酸分子は減少する。この減少量を摩砕効果の一つのバロメーターにすることができる）が小さいことがわかる。

また摩砕に用いたライカイ機は全て石川式の攪拌ライカイ機（メノー乳鉢）であるがその種類や同じ種類であつても機械が異なることによつて摩砕効果が異なることがあつた。

その一例を表1に示す。同表よりライカイ機の種類によつて摩砕効果が異なることがわかる。

表1 ライカイ機の影響

ライカイ機	摩砕時間 (hr)	摩砕雰囲気		分 析 値 (P%)				
		温度 (°C)	湿度 (%)	オルト	ピロ	トリ	テトラ以上	トリメタ
AGA-type No. 1	72	30	40	5.0	5.9	9.7	0.4	79.1
AGA-type No. 2	72	30	40	12.7	12.8	30.3	4.0	40.2
AG-type	72	30	40	3.7	7.6	9.3	0.1	79.3
AGA-type No. 1	72	20	20	6.7	10.2	14.0	0.7	68.4
AGA-type No. 2	72	20	20	12.8	13.3	16.8	21.8	35.3

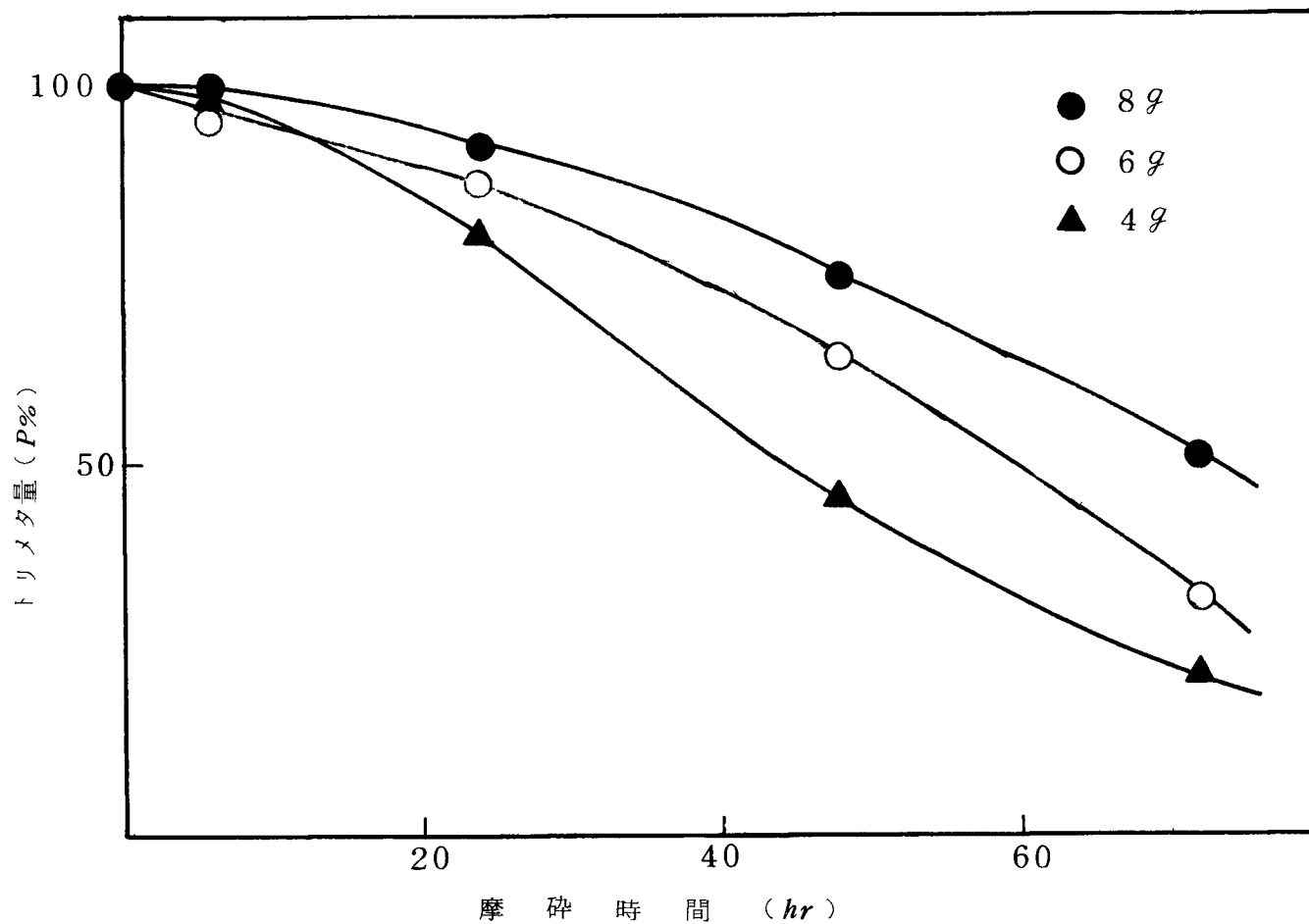


図3 摩碎効果におよぼす試料量の影響

また、表 1 からふん囲気によつて影響を受けることがわかる。

したがつて再現性のあるデータを得るためには、これらの点に留意する必要がある。

以上のことを考慮して、以下は次の様な条件下で摩砕した結果についてのべる。

ライカイ機は石川式攪拌ライカイ機 AGZ 型を用い、摩砕試料 1 g、温度 30 °C とし、湿度は① 60 %、② 30 %、③ 10 %、④ 5 % 以下（排気状態）の 4 つの場合を行つた。

§ 3 実験結果

3.1 X線回折結果

図 4～7 に湿度が① 60 %、② 30 %、③ 10 %、④ 5 % 以下（排気状態）の 4 つの場合の X 線回折図を示す。いずれの場合も摩砕時間とともに回折線がブロードになるとともにバックグラウンドが高くなり無定形部分が增大してくる。その速度は① < ② < ③ < ④ の順になり湿度の大きい方がおそい。すなわち①は 72 時間後、②は 48 時間後、③は 24 時間後、④では 6 時間後にほぼ無定形になつている。

無定形化後さらに摩砕を続けると②、③では無定形のまゝであつたが、①の場合には、再結晶を始め、144 時間ではその回折線はブロードではあるが、 $Na_2H_2P_2O_7$ に類似のものになつた。このように高湿度の場合にのみ $Na_2H_2P_2O_7$ の回折線が現われるのは結晶化には水分が必要であることおよび $Na_2H_2P_2O_7$ の含有量が①の場合の試料には多いことによるものと思われる。（3・3 参照）

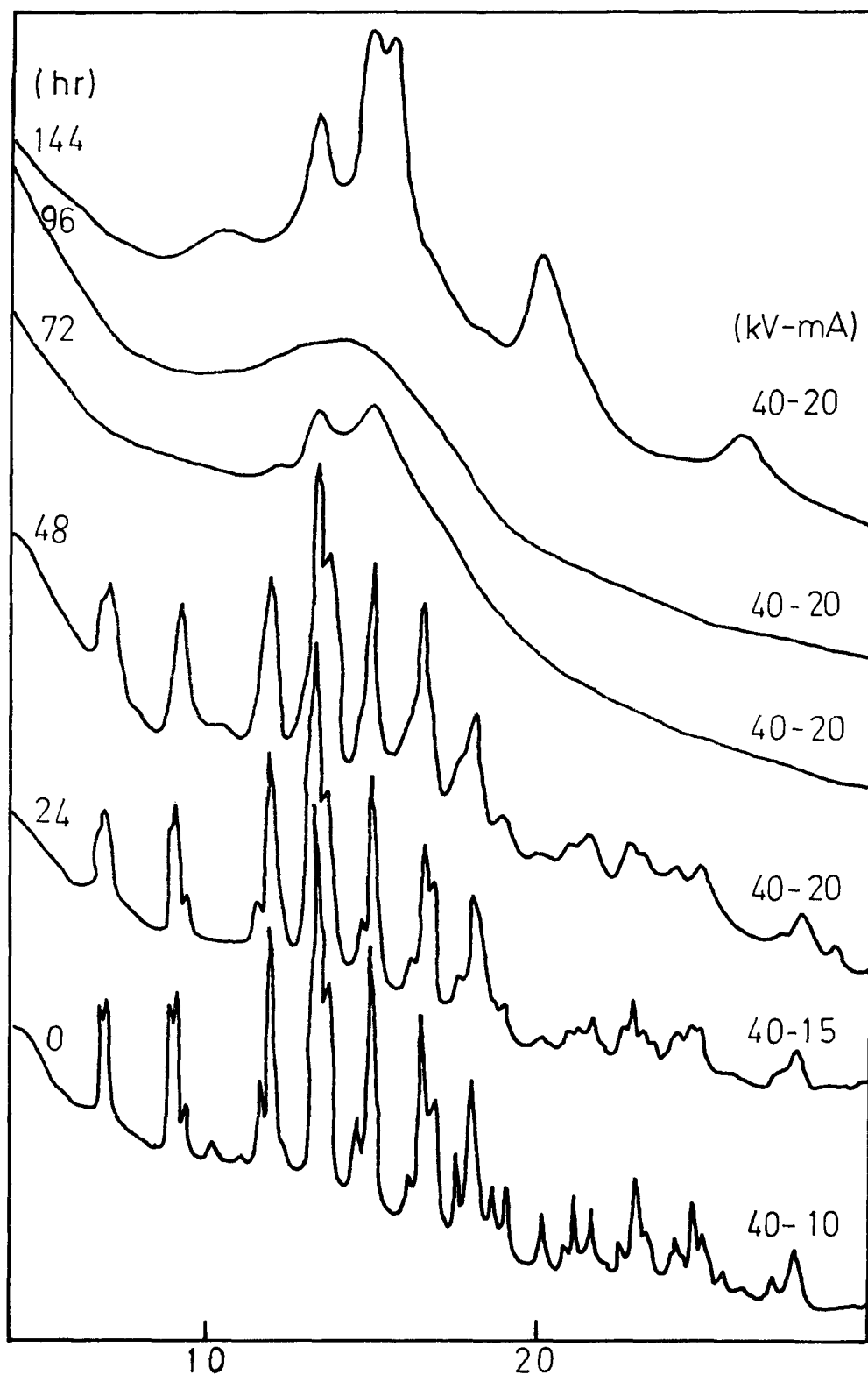


図4 X線回折図の変化 ①湿度60%

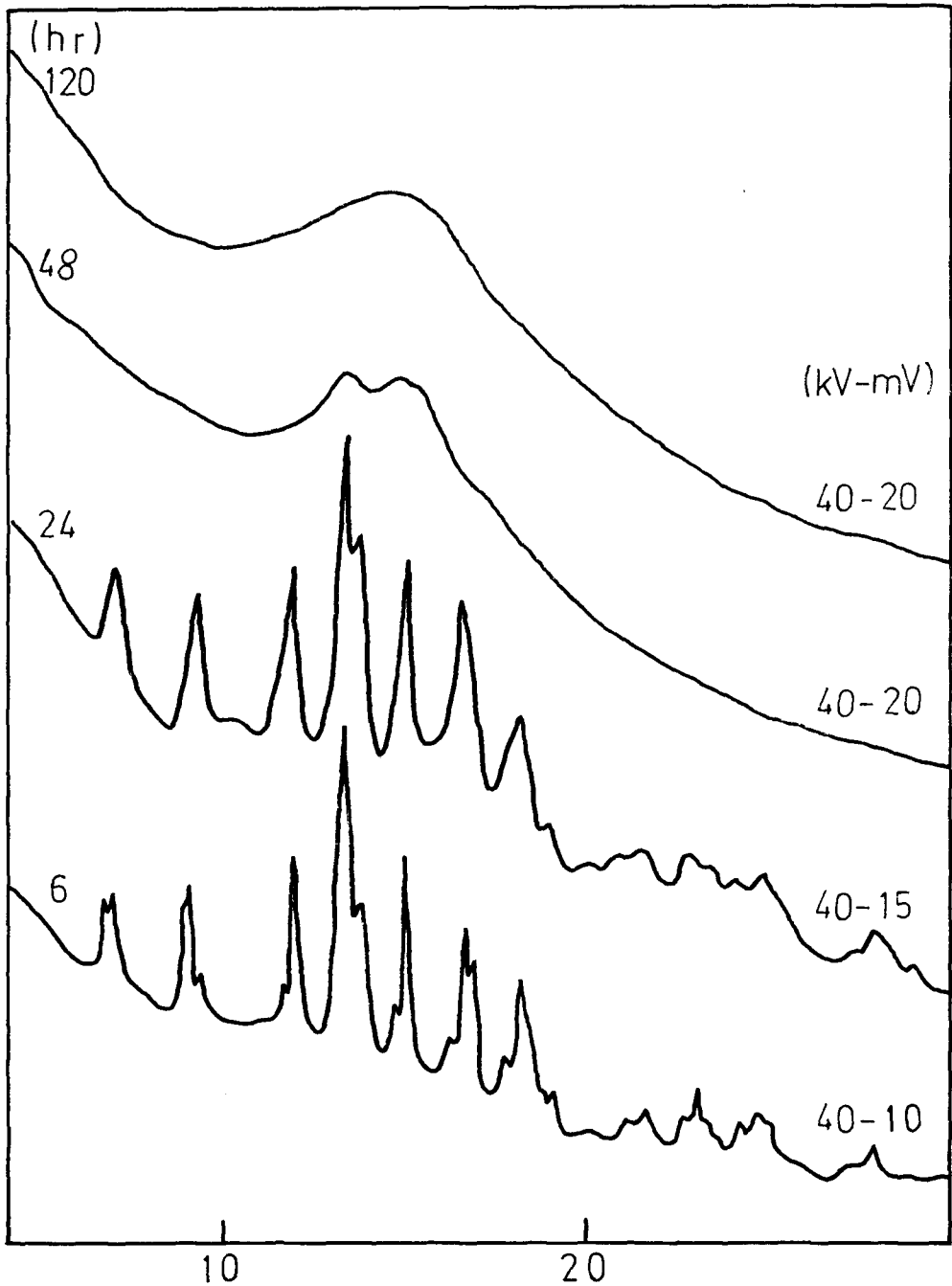


図5 X線回折図の変化 ②湿度30%

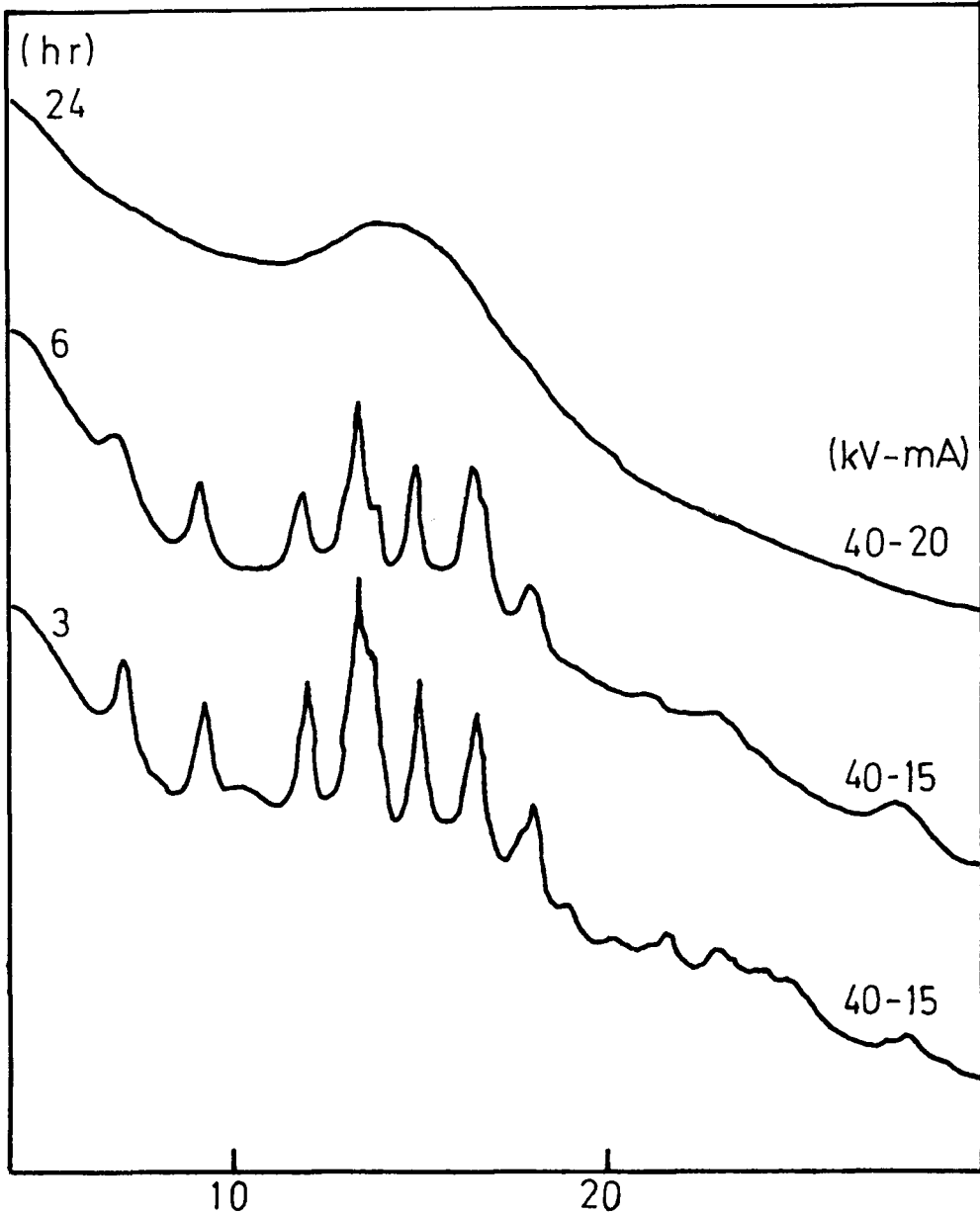


図6 X線回折図の変化 ③ 湿度10%

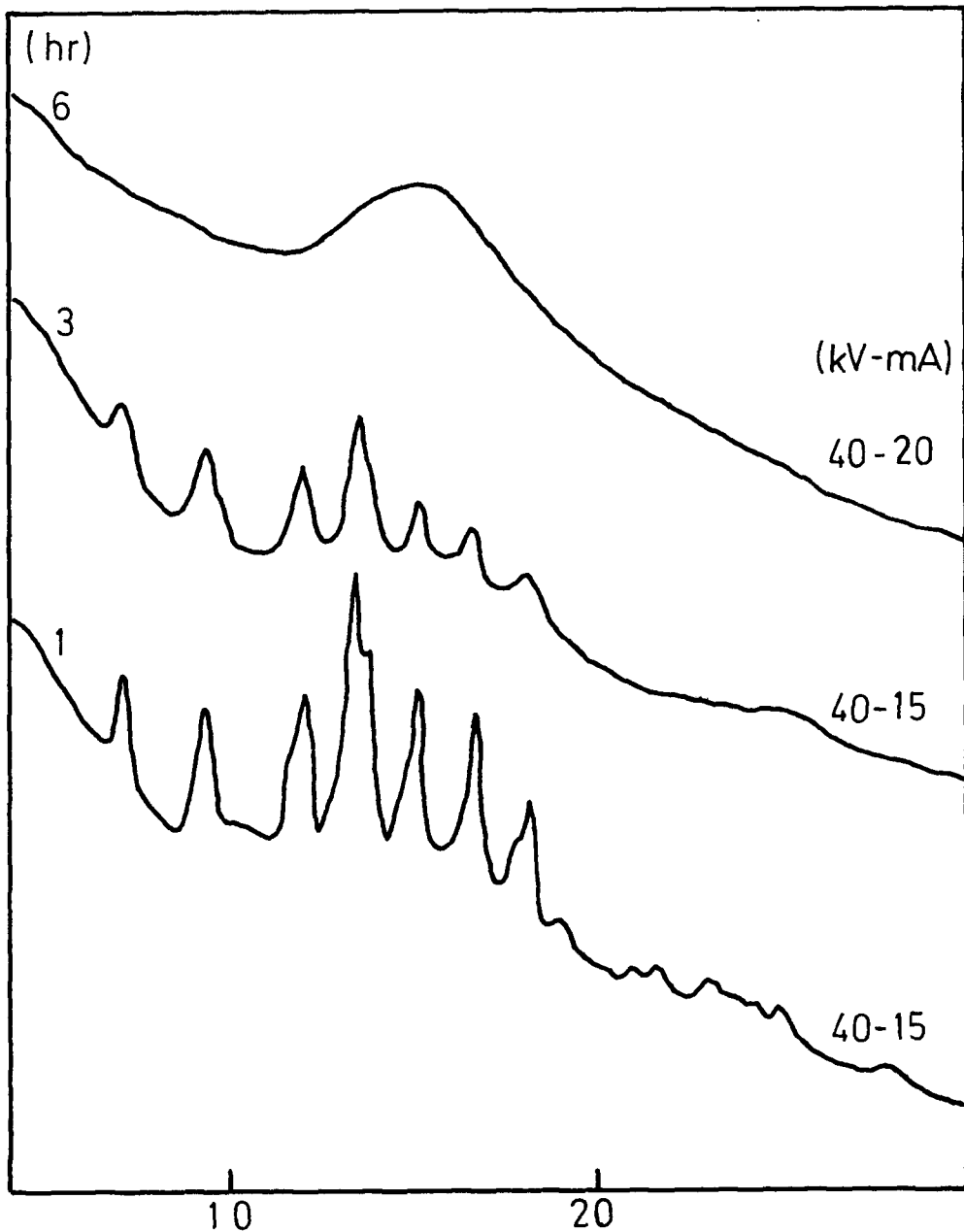


図7 X線回折図の変化 ④湿度5%以下

3・2 赤外線吸収スペクトル結果

図8～11に湿度が① 60%、② 30%、③ 10%、④ 5%以下（排気状態）の4つの場合の赤外線吸収スペクトル（1RS）の結果を示す。摩砕による1RSの変化は湿度が低いほど速く、①<②<③<④の順になっておりX線回折結果とよく一致している。4つの場合の変化の速度は異なるが、ほぼ同様の变化であるので、図8についてのべると24時間までは 690 cm^{-1} 付近、 770 と 1160 cm^{-1} 付近のそれぞれ2本の吸収がかなり減少し、また 890 cm^{-1} 付近の吸収がわずかに現われるが、48、72、96時間になるとそれらが顕著になる。

144時間摩砕したものは、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ に類似して来ておりX線回折結果ともよい一致を示している。

また図12に例示したが摩砕とともに 3400 および 1600 cm^{-1} 付近の吸収の増加が見られ、摩砕によつて生じた表面の活性点に水分子が吸着したものと考えられる。

また摩砕によるオルト、ピロ、トリなどの鎖状のリン酸塩の生成によつてP-OHの吸収の出現が予想されるが、図12に示すように 2400 および 2800 cm^{-1} 付近に吸収の出現がみられ摩砕とともに増大している。

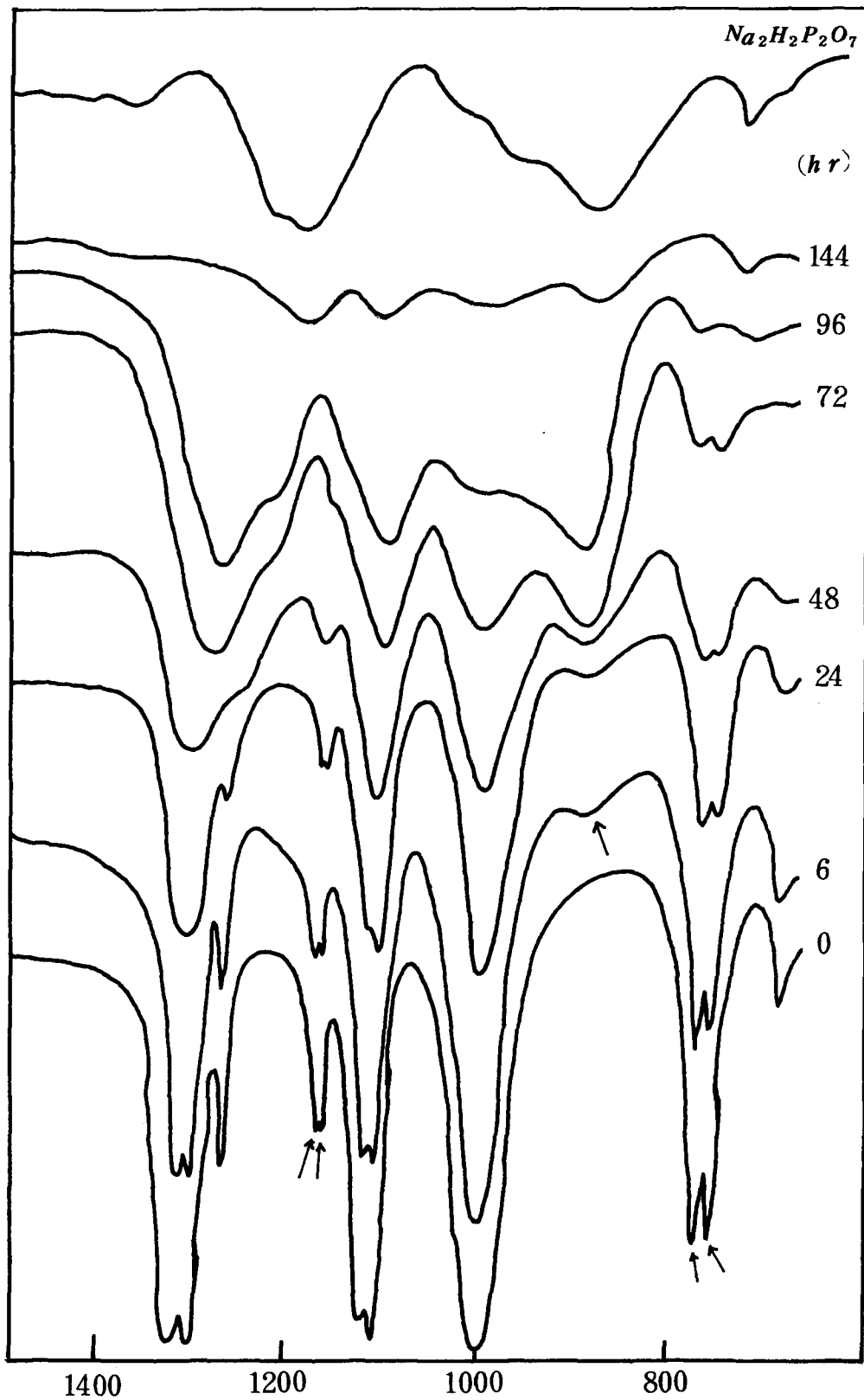


図8 $IR S$ の変化 ①湿度60%

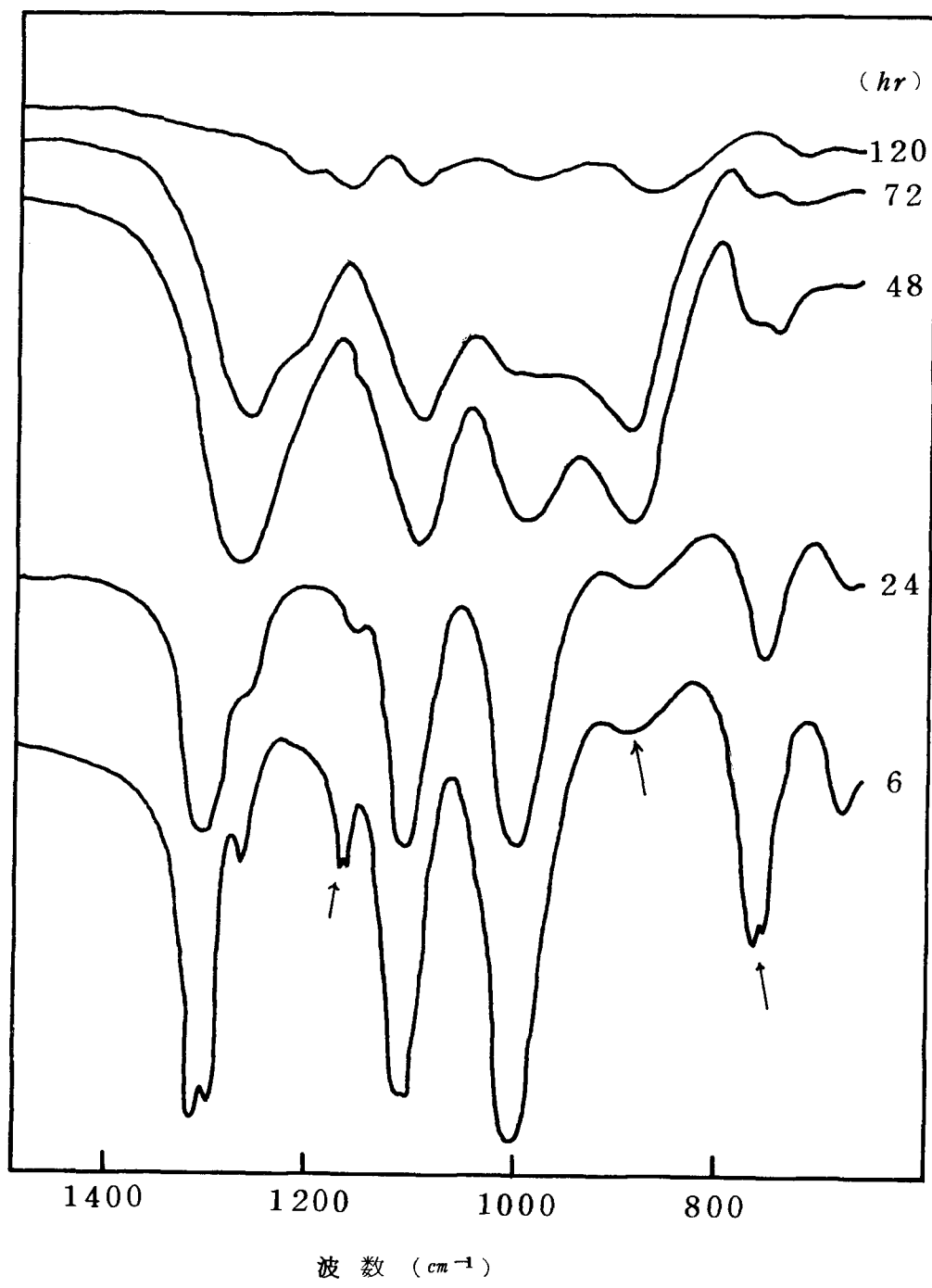


図9 I R S の変化 ②湿度30%

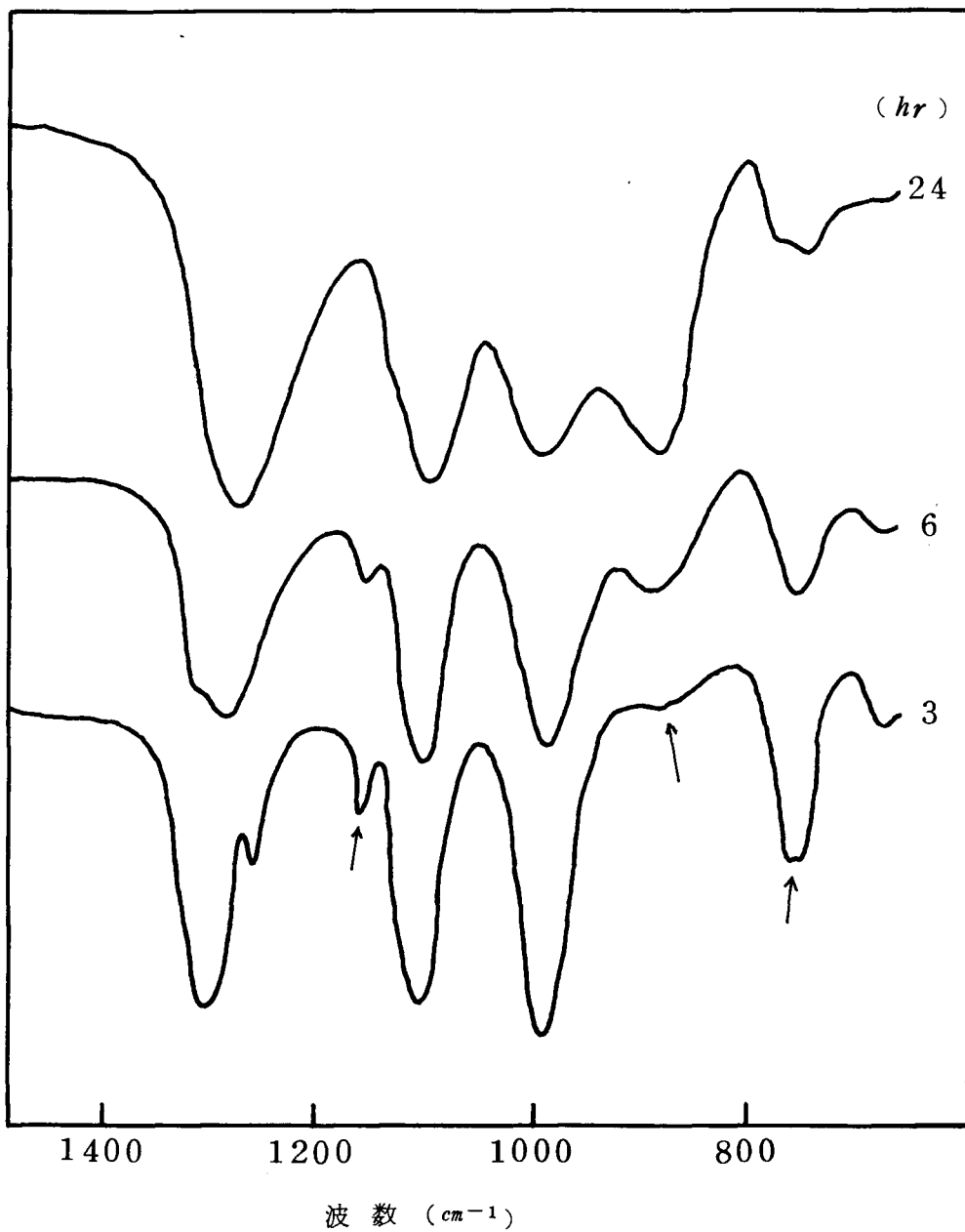


図10 *I R S* の変化 ③湿度10%

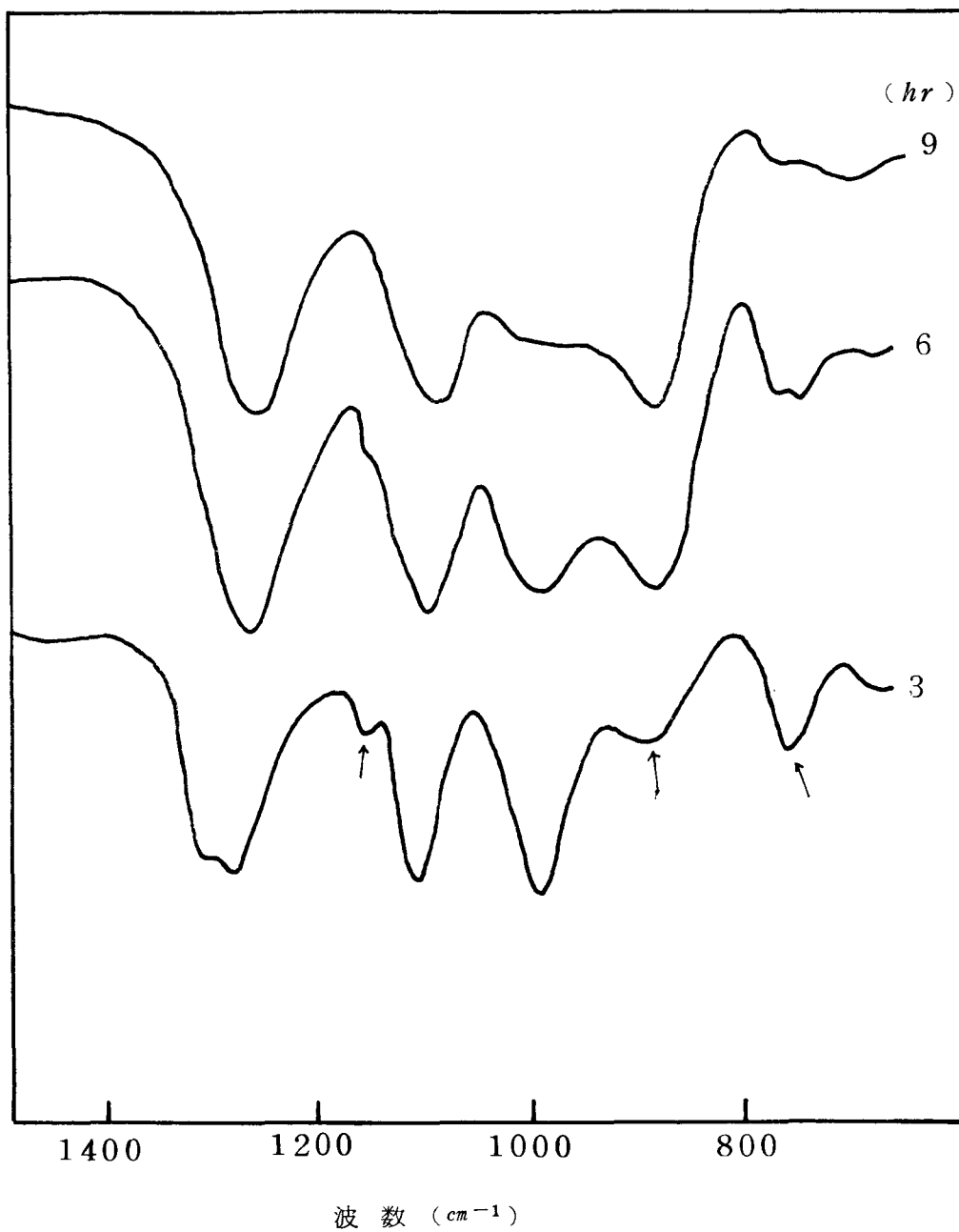


図11 $I R S$ の変化 ④湿度5%以下

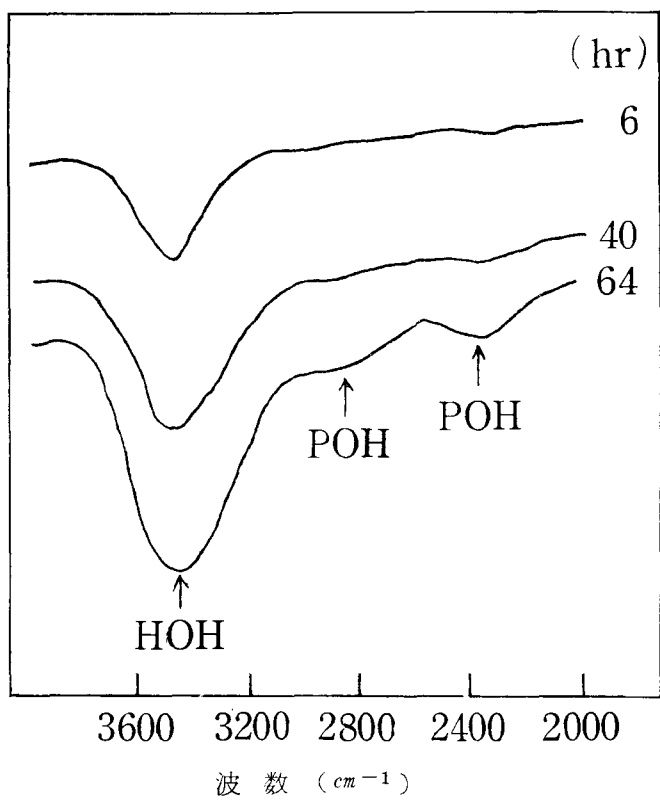


図 1 2 *POH* および *HOH* の変化

3・3 分子種の変化

図13～16に① 60%、② 30%、③ 10%、および④ 5%以下（排気状態）の湿度のもとで摩砕した場合の分子種の変化を示す。①、②および③ではトリメタリン酸分子は摩砕の初期では減少せず、無定形部分の増大（X線回折図参照）と共にいちじるしく減少しはじめる。すなわちある誘導期間を経て減少がおこる。④の場合は誘導期間が見掛け上ないがこれは短時間の摩砕でP—O—P鎖の切断が始まるため、誘導期間がごく短いものと思われる。この誘導期間の長さは③<②<①の順に大きく、X線回折結果および1RSの結果ともよく一致している。トリメタの減少とともにオルト、ピロは次第に増加し、特に①の場合にはピロは144時間の摩砕で50%にもなり、X線回折図や1RSとよい一致を示す。また、トリポリもオルト、ピロと同様に無定形化とともに生成しはじめ、①、②では72時間、③では48時間、④では15～24時間で最大となり、その後減少する。そして高湿度ほど多く生成する傾向がある。一方、テトラ以上のポリリン酸塩も生成し低湿度で摩砕するほどその生成量は多く、トリポリと同様に最大値を経て減少する経過をたどる。なおピロ塩も最終的にはオルト塩になると思われるが、¹⁾ 144時間の摩砕でもなお増加しているのはトリ以上のポリリン酸塩からの生成があること、ピロ塩自身が摩砕に対して安定であることによると考えられる。

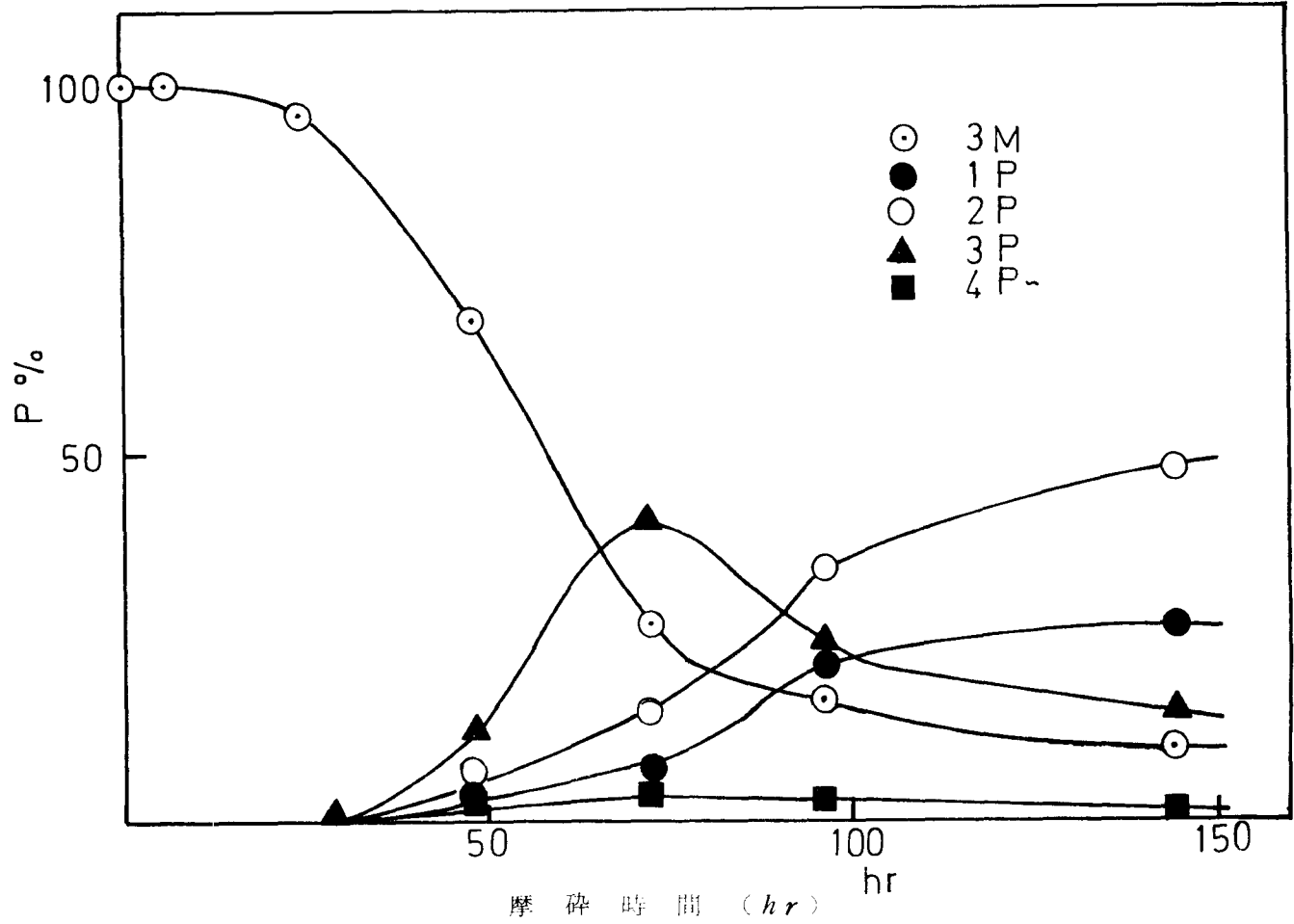


図13 分子種の変化 ①湿度60%

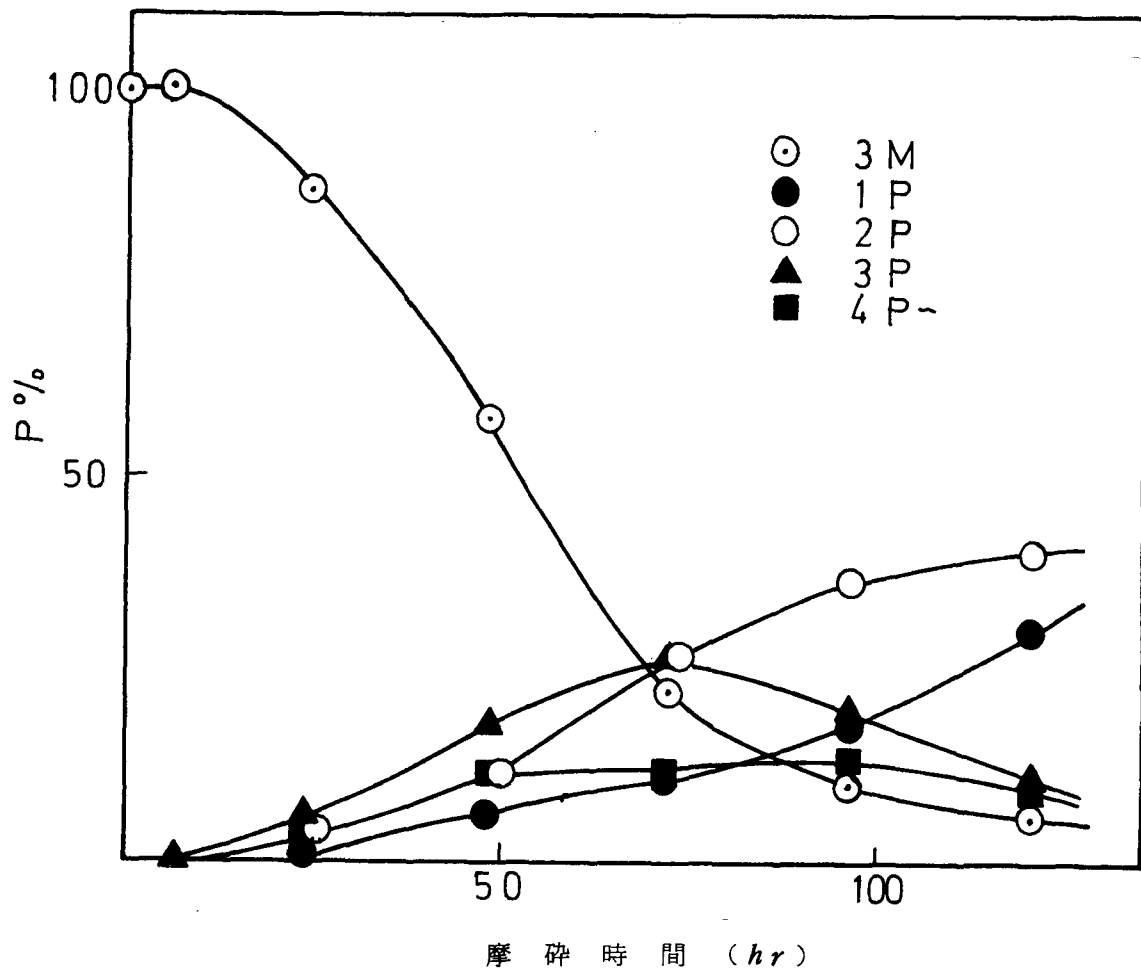


図14 分子種の変化 ②湿度30%

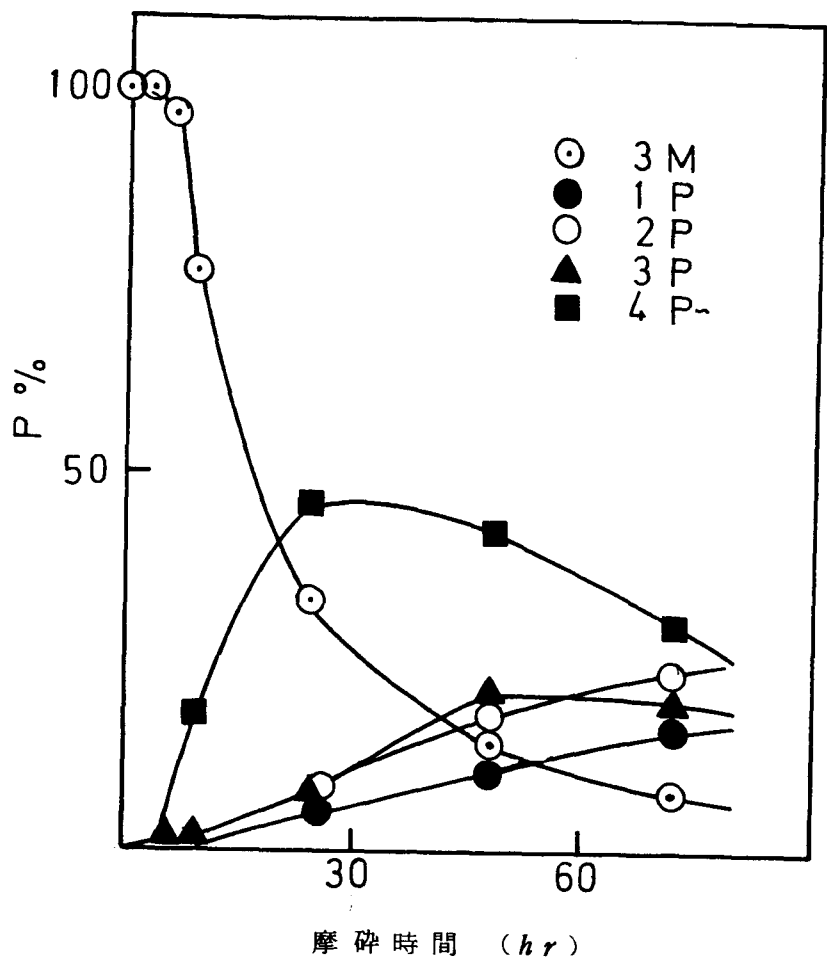


図15 分子種の変化 ③湿度10%

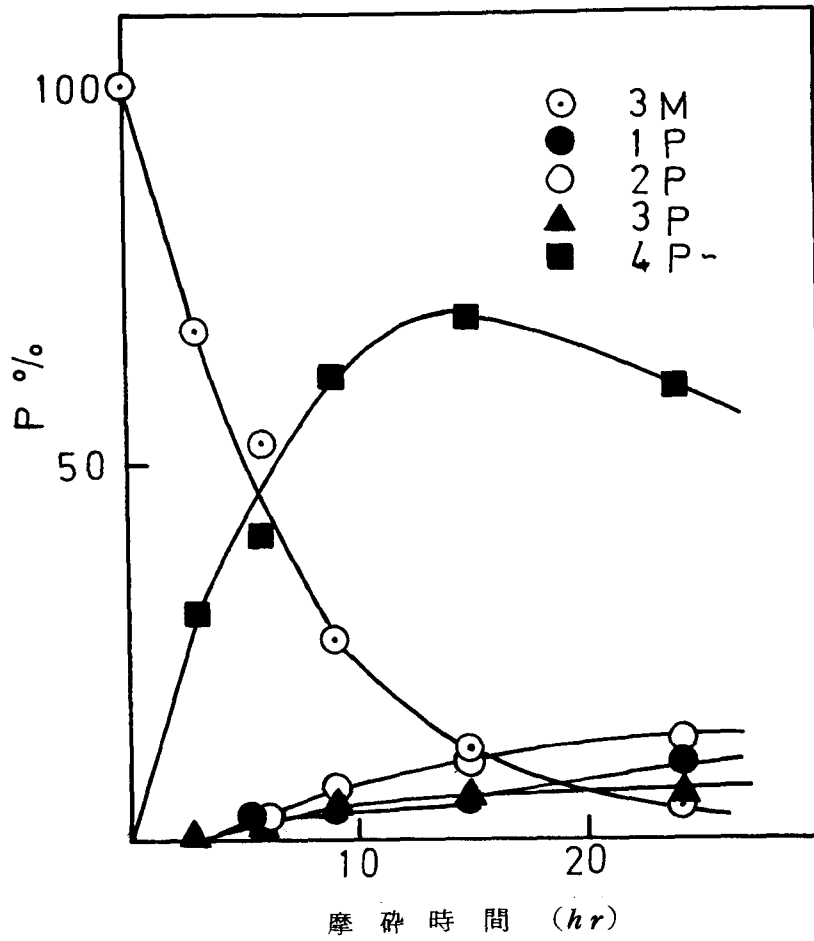


図16 分子種の変化 ④ 湿度5%以下

§ 4 考 察

実験結果からトリメタリン酸ナトリウムの摩砕による変化の過程は大きくわけてつぎの二つの過程にわけて考えることが出来る。

(1) 摩砕によりトリメタリン酸ナトリウムの結晶構造が乱れ無定形状態となる。すなわち摩砕初期の変化であつて $P-O-P$ 鎖の切断のおこるまでの過程。

(2) さらに摩砕を続けると $P-O-P$ 鎖の切断がおこる。すなわち $P-O-P$ 鎖の切断する過程。

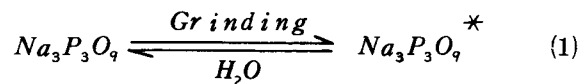
以下この二つの過程について述べる。

4・1 摩砕初期における変化過程 ($P-O-P$ 鎖切断までの過程)

実験結果で述べたように $P-O-P$ 鎖切断までの摩砕時間すなわち誘導期間は湿度が高いほど長くなっている。この点についてさらに詳細に調べるために 20, 40 および 60% の相対湿度中で摩砕し、結晶子の大きさおよび格子不整の変化について検討した結果についてのべる。

各湿度中で種々の時間摩砕した試料についての格子不整と結晶子の大きさを図 17 にプロットした。図 17 からわかるように、いづれの湿度においても格子不整は摩砕時間とともに増大するが、結晶子の大きさは減少する。

そしてその速度は湿度が低いほど大きい。この理由として次式の変化が考えられる。



(1)式で示されるようにトリメタリン酸ナトリウム ($Na_3P_3O_9$) は摩砕により結晶子の小さい格子不整を生じた活性な物質 ($Na_3P_3O_9^*$) となるが (右方向への変化)、この $Na_3P_3O_9^*$ は水分子の存在により再び結晶化して²⁾、安定な

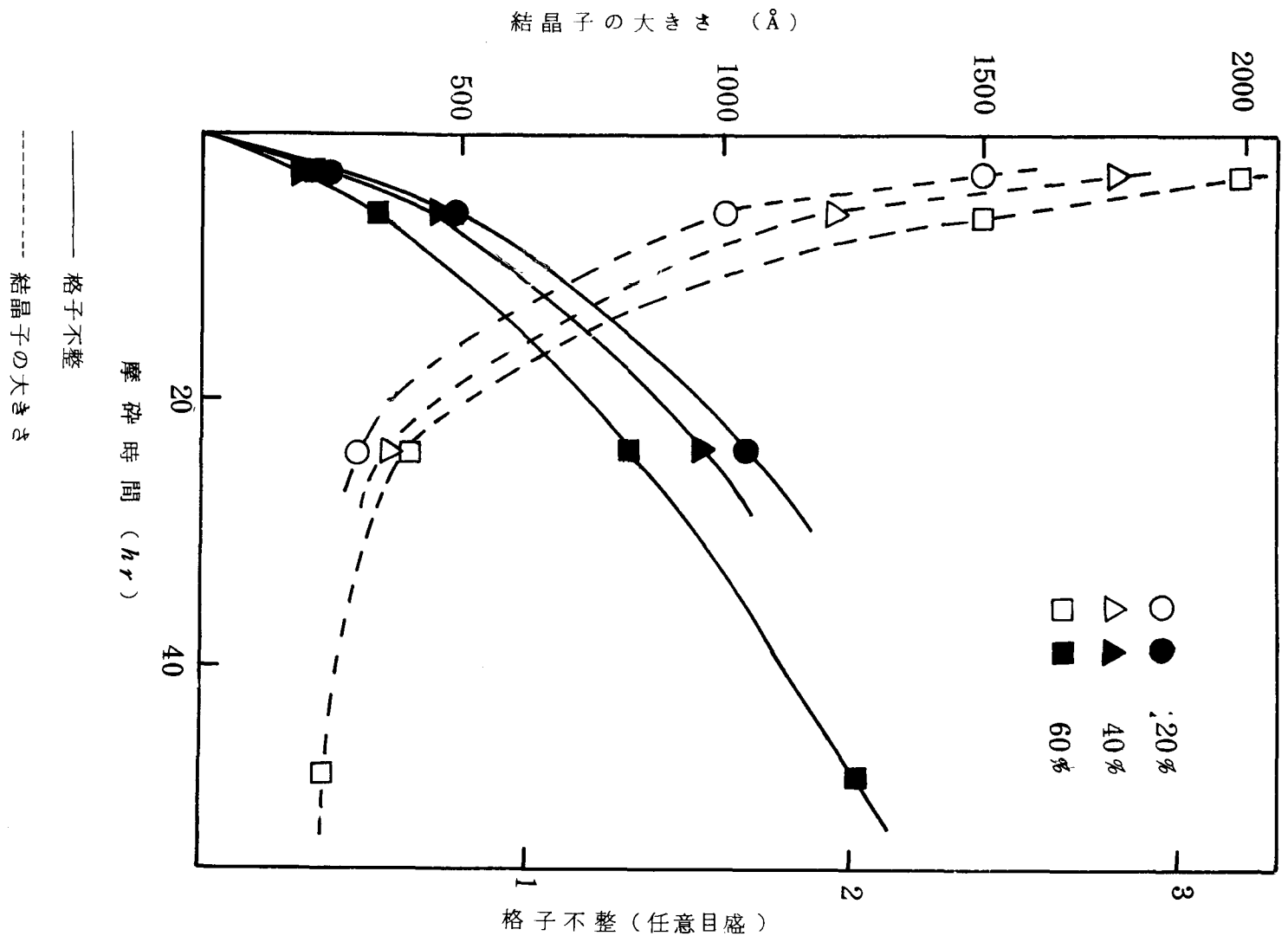


図 17 摩擦による格子不整および結晶子の大きさの変化

$Na_3P_3O_9$ に戻る（左方向への変化）と考えるのである。したがって湿度が高いほど格子不整の増大速度が小さいすなわち摩砕効果が小さいことが説明される。さらにこれを確かめるために摩砕している途中で湿度を変化させた。図 18 に示すように湿度 20% で摩砕（実線部分）したのち湿度を 50% に上げて摩砕（破線部分）を続けたところ、湿度の増大によつて明らかに格子不整の回復がおこっていることがわかる。結晶子の大きさの回復はわずかである。

また格子不整の増大とともに無定形物質の生成がみられる。図 19 は摩砕による無定形物質の生成量の変化を示したものである。無定形物質の生成量は格子不整と同様に摩砕時間とともに増大するが、その速度は格子不整が減速的であるのに対し、無定形量は加速的である。つまり格子不整の増大は摩砕の初期に著しいが、無定形物質の生成量は摩砕の初期には少ないことを示している。このことから摩砕により結晶構造に格子不整がおこり、それがいちじるしくなると無定形状態になるものとみられる。

また無定形量の増大は低湿度であるほど大きいことも格子不整の場合と同様である。

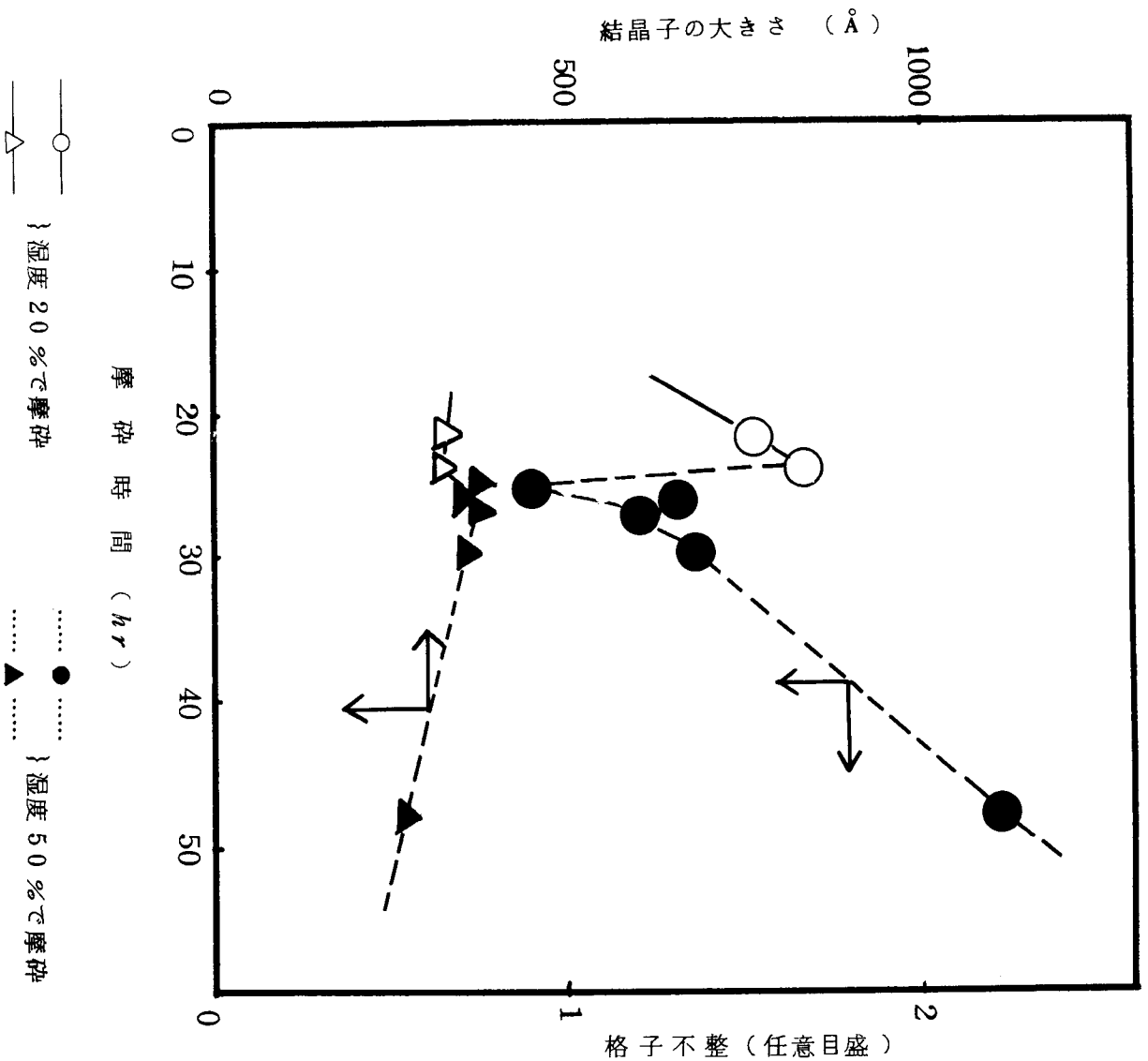


図 18 摩擦途中での湿度の増大による格子不整および結晶子の大きさの回復

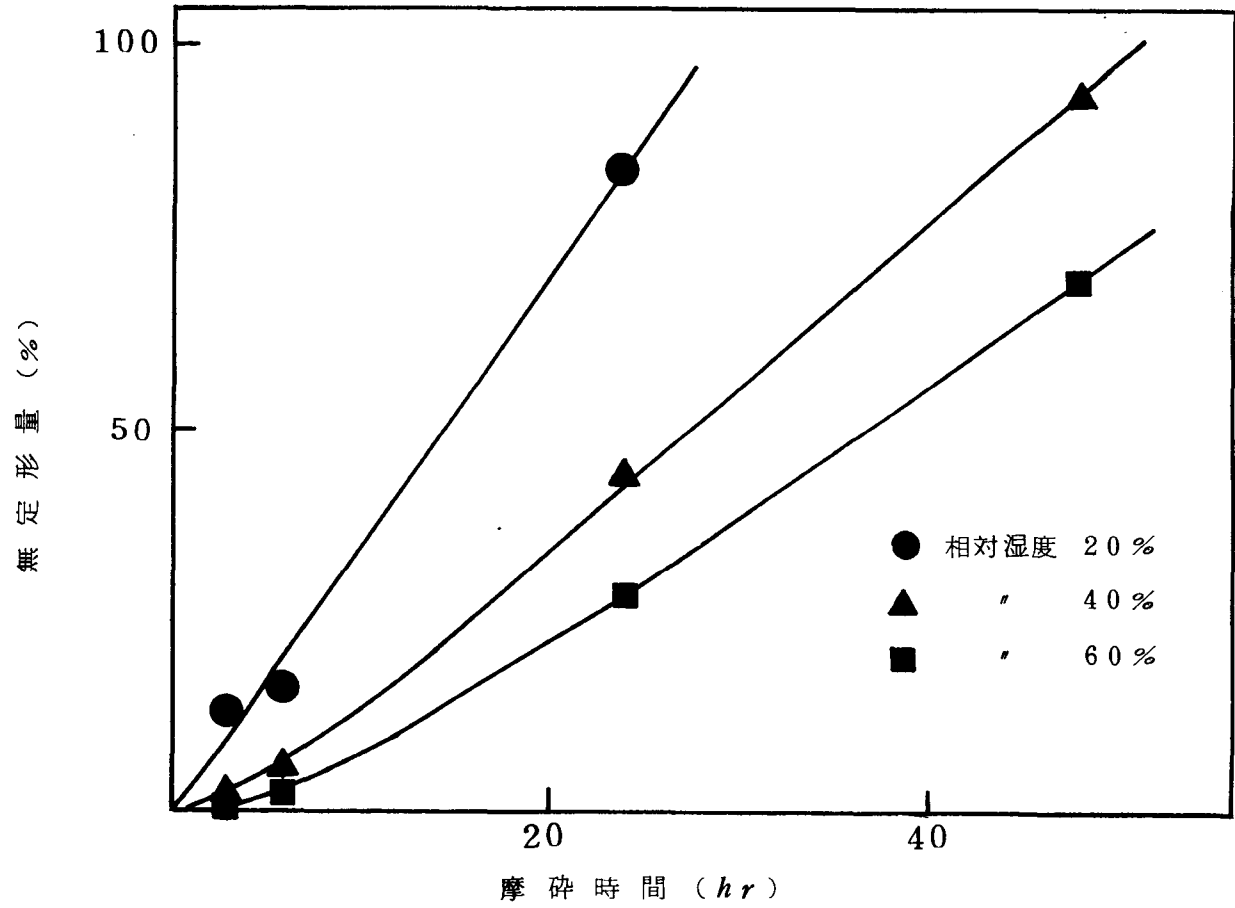


図 19 摩砕による無定形量の変化

以上のような変化の過程は溶解熱の測定結果からも支持される。図20に摩砕による溶解熱の変化を示す。摩砕時間の増大とともに溶解熱の増大が見られ熱含量の増大していることがわかる。

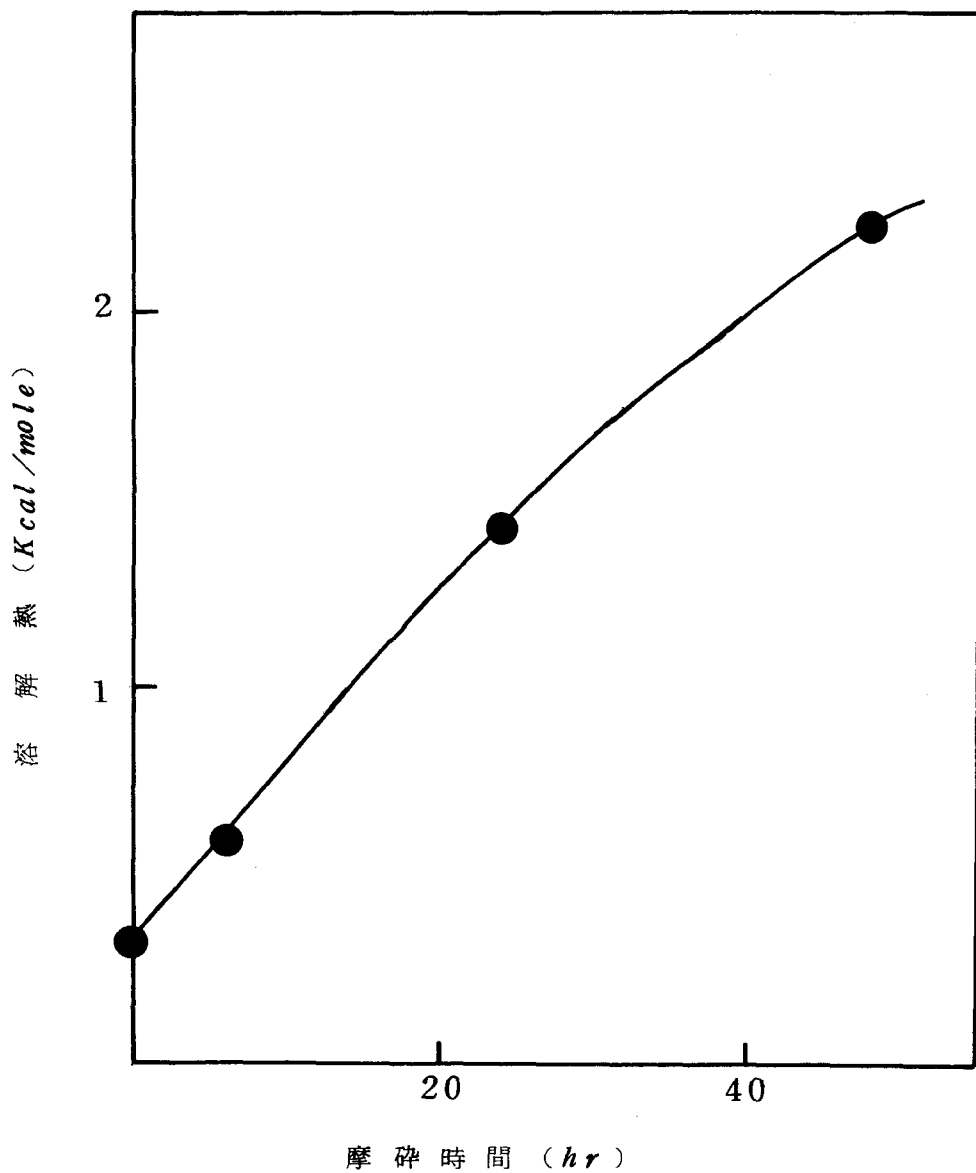


図20 摩砕による溶解熱の変化

また図21は図18に対応する試料についての溶解熱の測定値をプロットしたが図18とよく対応しており、湿度が(1)式の左方向への原因であることを支持している。

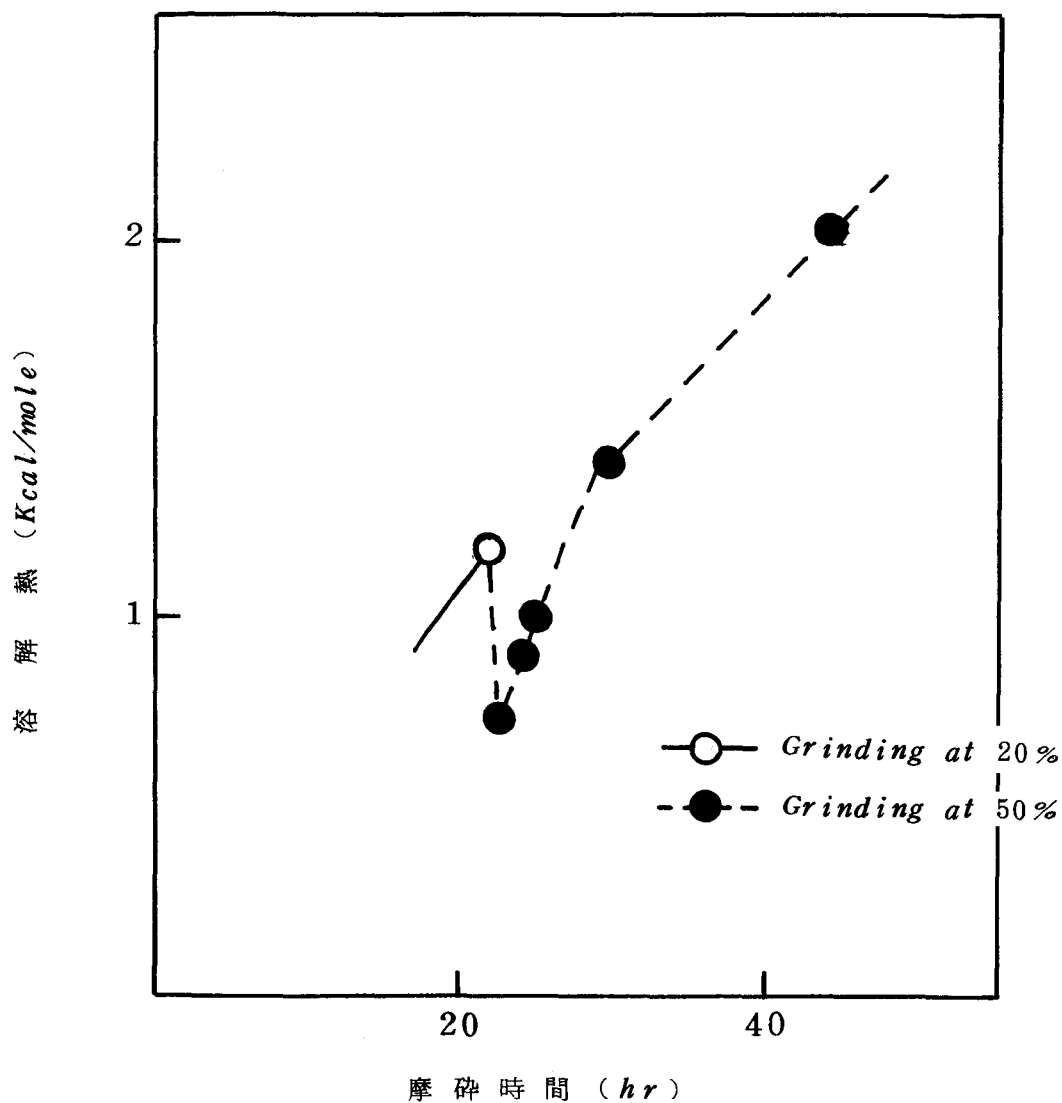


図21 摩砕途中での湿度の増大による溶解熱の変化

つきに摩砕による表面積の変化を *BET* 法により調べた。図 2 2 は摩砕試料について液体窒素の温度での N_2 ガスの吸着量より求めた表面積を摩砕時間に対してプロットしたものである。摩砕とともに約 20 % 程度表面積の増大が起こり 24 時間後最大となり 48 時間では少し減少している。これは摩砕により分割された粒子の再凝集がおこるためであろう。しかし 72 時間摩砕した試料では急激に減少している。これは分子種を調べるとオルト、ピロなどの鎖状分子の生成がみられ、これらの塩は末端に水素原子を持っているため凝集性が非常に強く再凝集がいちじるしいためと思われる。

上述のことから、摩砕の初期過程では摩砕により表面積の増大（粒子径の減少）や結晶子の大きさの減少がおこるとともにその結晶構造が乱され、いわゆる格子不整を生ずる。この格子不整は摩砕時間とともに増大するが、その際摩砕ふん囲気中の水分（湿度）によりある程度回復する。その結果(1)式のような逆方向への変化もおこり、湿度が大きいほど摩砕によつて生じた格子不整などの結晶構造の乱れの回復度が大きく見掛け上の変化が小さいものと考えられる。

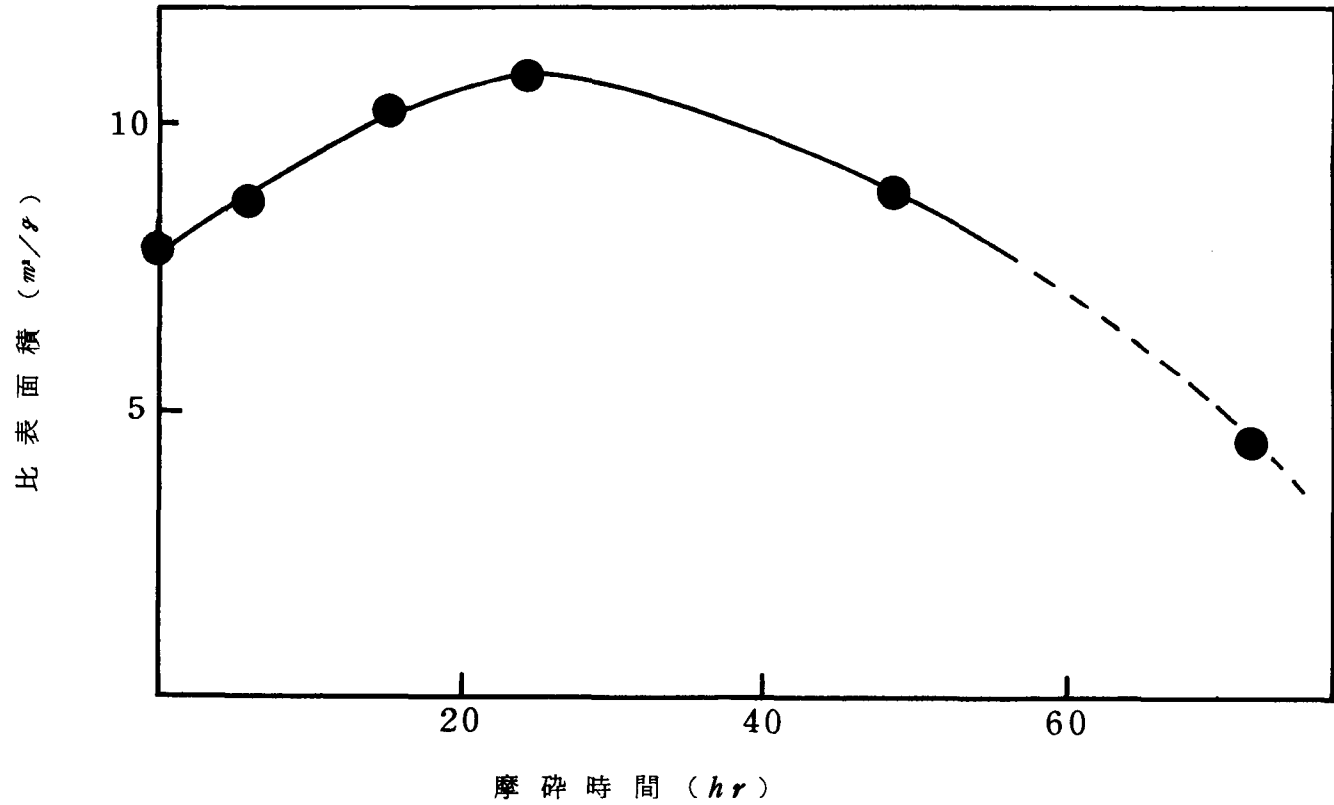


図 22 摩砕による比表面積の変化

4・2 摩砕によるP-O-P鎖の切断過程

§ 3の実験結果からトリメタリン酸ナトリウムは摩砕により、そのP-O-P鎖が切断され鎖状のリン酸塩になることがわかる。そしてその生成した鎖状のリン酸塩はつぎの理由から二水素塩であると考えられる。

(1) 3・1のX線回折図(図4)から $Na_2H_2P_2O_7$ にはほぼ一致する回折線を得ていること。

(2) 3・2の赤外線吸収スペクトルからP-OHの増大が見られること

(図12参照)

(3) 摩砕試料のナトリウムとリンのモル比が1であること。

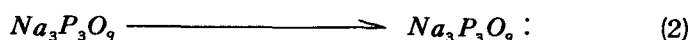
(4) ある程度摩砕した試料の1%水溶液のpHが4~5であること。

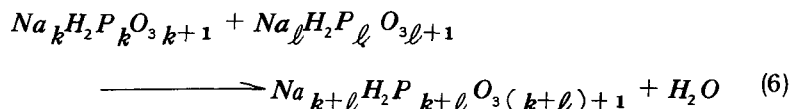
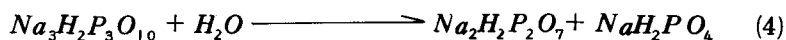
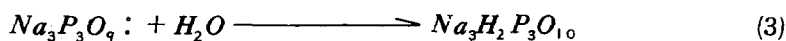
これらの鎖状のリン酸塩の種類はペーパークロマト分析によるとオルト、ピロ、トリおよびテトラ以上のポリリン酸塩であり、その分布は摩砕の際の雰囲気とくに湿度により影響されている。すなわち高湿度中で摩砕するほどオルト、ピロ、トリの低分子のものが多く生成し、逆に低湿度ほどテトラポリ以上の高分子のものが多く出来る。(図13~16参照)これは高湿度状態では摩砕により下記に示すようにトリメタリン酸ナトリウムのP-O-P鎖の切断がおり、トリポリ分子となりさらにピロ、オルト分子になることを示し、低湿度状態での摩砕では開環重合あるいは縮合がおり易いことを示しており、湿度が小さいために水分子が少ないことも一つの原因とみられつぎのような機構が考えられる。

機構〔1〕 摩砕によりトリメタリン酸ナトリウムのP-O-P鎖が切断されて鎖状のリン酸塩になる。これらの鎖状のリン酸塩が縮合してテトラ以上のポリリン酸塩が生成する。

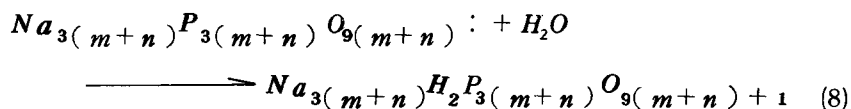
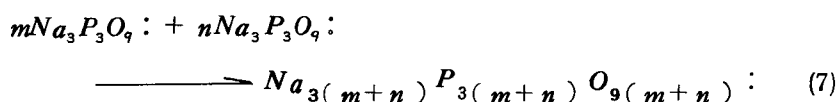
機構〔2〕 トリメタリン酸ナトリウムのP-O-P鎖が切断されると活性な分子が生成するがこれらが結合してより長い鎖長のリン酸塩分子すなわちテトラ以上のポリリン酸塩ができる。

以上を化学式で示すと次のようになる。





$$(k, \ell = 1, 2, 3, \dots)$$



$$(m, n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

湿度が高い状態での摩砕では(2)～(5)式がおこり易く、湿度が低い場合は(6)および(7)式が(3)(4)および(5)式に比しおこり易いと考えられる。(2)～(6)式は機構[1]を示し、(2)、(7)および(8)式は機構[2]を示す。

つぎに機構[1]の可能性を示すために NaH_2PO_4 、 $Na_2H_2P_2O_7$ および $Na_3H_2P_3O_{10}$ の摩砕を試みた。表2に摩砕生成物をペーパークロマトグラフ法分析した結果を示す。

表2よりオルト塩は非常に安定で排気状態(湿度5%以下)で摩砕してもPの分布は変化せず56時間の摩砕でも100%オルトである。ピロおよびトリポリ塩は湿度が高い状態での摩砕ではP-O-P鎖の切断によるオルト塩への移行がみられるが、湿度が低いと縮合反応がおこり、より鎖長の長い分子が生成する。このことは上記の機構[1]のおこる可能性を示している。

表2 NaH_2PO_4 , $Na_2H_2P_2O_7$ および $Na_3H_2P_3O_{10}$ の摩砕による変化

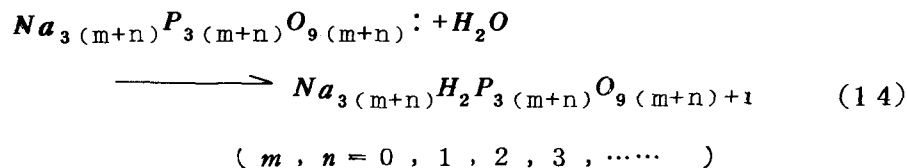
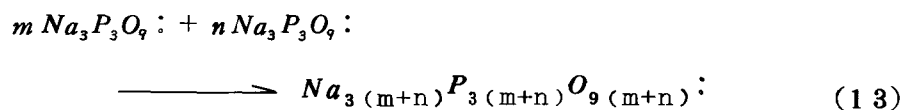
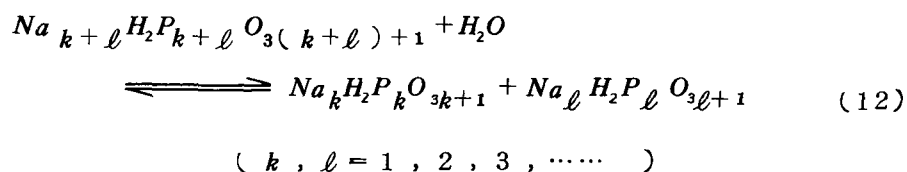
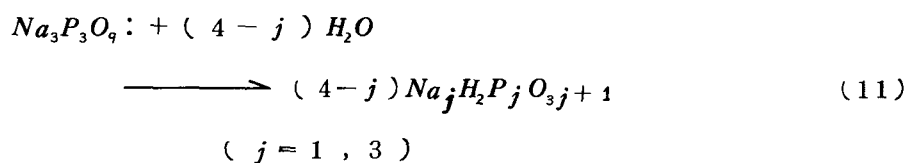
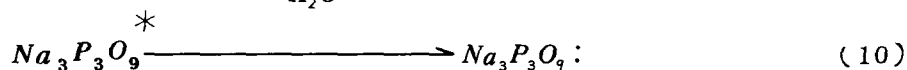
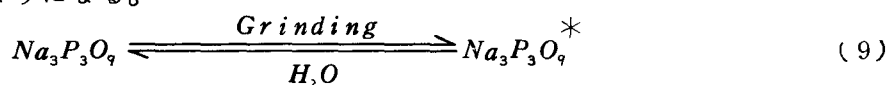
試料	摩砕雰囲気	摩砕時間 (hr)	分析値 (P%)			
			オルト	ピロ	トリ	テトラ～
NaH_2PO_4	排気状態	56	100.0	0.0	0.0	0.0
$Na_2H_2P_2O_7$	排気状態 (湿度5%以下)	2	7.3	80.3	12.4	0.0
		6	17.1	49.8	20.8	12.4
	湿度 10%	3	2.1	97.9	0.0	0.0
		6	5.8	94.0	0.0	0.0
		24	9.6	82.8	6.0	1.5
		94	17.8	46.4	32.3	3.5
	湿度 40%	6	0.0	100.0	0.0	0.0
		24	8.6	91.4	0.0	0.0
		48	21.2	78.8	0.0	0.0
			0	8.3	10.6	81.2
$Na_3H_2P_3O_{10}$ 1.5 H_2O	排気状態 (湿度5%以下)	3	10.3	37.7	40.7	11.3
		6	11.7	38.2	32.9	17.2
		9	13.3	37.8	26.3	22.7
	湿度 20%	6	10.4	38.1	51.5	0.0
		24	10.2	44.5	43.3	2.0
		48	15.4	45.4	28.4	10.8
	湿度 40%	6	14.5	28.0	54.5	0.0
		24	16.1	33.8	50.1	0.0
		48	20.1	44.0	35.9	0.0

機構〔2〕を実証することはむづかしいが $Na_2H_2P_2O_7$ や $Na_3H_2P_3O_{10}$ を排気状態で摩砕しても $Na_3P_3O_9$ を排気状態で摩砕した場合ほどテトラ以上のポリリン酸塩が生成していない（図16および表2を参照）ことから機構〔2〕の可能性も大きい。

したがってテトラ以上のポリリン酸塩の生成する機構は〔1〕と〔2〕の二つの機構によると考えるのが妥当である。

§5 ま と め

以上のことをまとめると、トリメタリン酸ナトリウムの摩砕による変化はつぎのようになる。



トリメタリン酸ナトリウムは摩砕によつて粒子径⁴⁾や結晶子の大きさの減少

とともに格子不整の増大がおこり無定形状態となる。これに伴ない熱含量も増大するので活性な状態となつているものと思われる(9式)。この際摩砕雰囲気中の湿度の影響が大きく、わずかな水分の存在で(9式)の左方向への変化が大きくなり、見掛け上は(9式)の右への変化が小さくなる。したがつて湿度が高いほど見掛けのトリメタリン酸ナトリウムの活性化(無定形化)はおそく、トリメタ分子の減少度も小さい。

このように活性な状態になつた物質($Na_3P_3O_9^*$)をさらに摩砕するとP-O-P鎖の切断がおこり(10)式のように $Na_3P_3O_9$ が生成する。これが水分子の作用により鎖状のリン酸塩になる(11式)。鎖状になつたものは一般には(12)、(13)および(14)式のようにP-O-P鎖の切断と縮合あるいは重合反応の二つの反応の組み合わせによつて変化が進む。高湿度状態での摩砕ではP-O-P鎖の切断反応が大きく、(12)式は右側に移行し、排気状態などの低湿度では(12)式の左向きの反応すなわち縮合反応あるいは(13)式の重合反応がおこり鎖長のより長いものも生成する。

§ 6 文 献

- 1) 本岡, 橋詰, 小林, 日化, 87, 255(1966).
- 2) *I. Motooka, G. Hashizume, M. Kobayashi, Bull. chem. Soc. Japan*, 40, 2095(1967).
- 3) *I. Motooka, G. Hashizume, M. Kobayashi, ibid.*, 41, 2040(1968).
- 4) *I. Motooka, G. Hashizume, M. Kobayashi, J. Phys. chem.*, 掲載予定(1969).
- 5) *J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds, Vol. 1", Interscience Publishers, New York (1958). P. 686.*
- 6) 橋詰, 荻野, 小林, 分析化学, 7, 287(1958).
- 7) *W. H. Hall, Proc. Phys. Soc.*, A62, 741(1949). 他.

- 8) 本岡，石崎，野津，小林，工化，69，2071(1966).
- 9) 内海，島，日化，81，138(1960).
- 10) *E. Karl - Kroupa, Anal. chem., 28, 1091(1956).*
- 11) *S. Hagiwara, an Explanatory Note of the CM - 502 type Conduction Calorimeter(Oyodenki Kenkyujo)* (1963); *K. Amaya, Bussei, 4, 588(1963).*
- 12) *I. Bergman, C. Casswell, Brit. J. Appl. Phys., 13, 621(1962).* 他
- 13) 小寺，化工資，27，218(1959).
神保，精機学会誌 32，654(1966).
久保，窯協，72，35(1964).
A. Götte, E. Ziegler, VDI-Z., 98, 373(1956).
W. Batel, chem. Ing. Tech., 30, 651(1958).

第2章 テトラメタリン酸ナトリウムの摩砕による変化¹⁾

§ 1 緒 言

本章では八員環構造をもつたテトラメタリン酸ナトリウム²⁾を摩砕した場合の変化を検討した。

テトラメタリン酸ナトリウムについてはBellら³⁾によつて無水物、二種の4水和物および10水和物が報告されている。ここでは無水物と二種の4水和物の三つについて摩砕した結果を述べる。

§ 2 実験方法

2・1 試 料

$Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$ (*M-form*) : 15 °C 以下の純水 600 ml に無水五酸化リン 100 g を少量ずつはげしくかきまぜながら加える。この際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。

$Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$ (*T-form*) : 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。

$Na_4P_4O_{12}$: 4 水和物 (*T-form*) 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播漬機 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-401G 型および 1R-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。

§ 3 実験結果および考察

3.1 $Na_4P_4O_{12}$ の摩砕変化

図 23 に $Na_4P_4O_{12}$ を摩砕した場合の X 線回折図の変化を示す。

摩砕によつて、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* が入つたものであらうと考えられる。

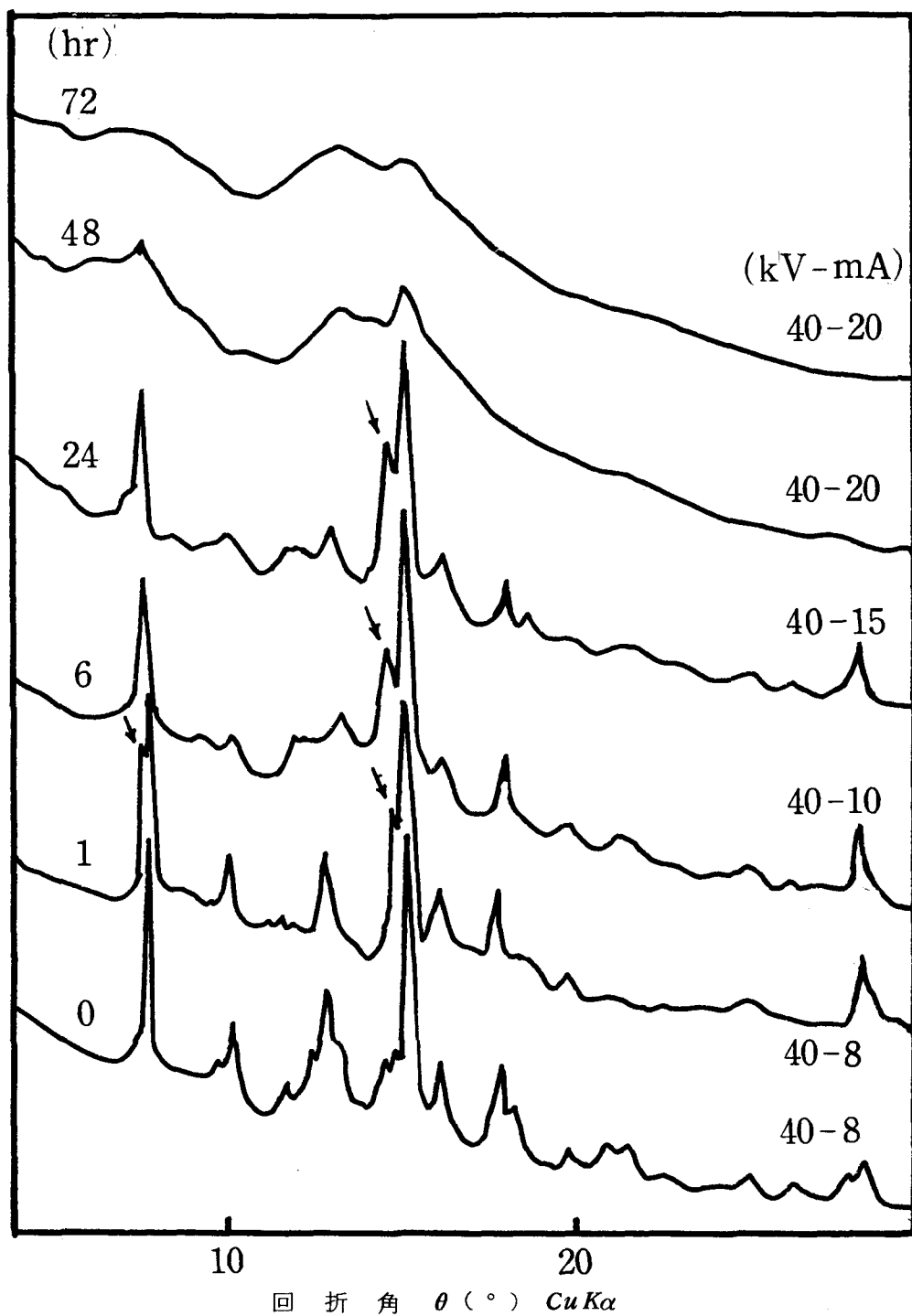


図 23 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ の摩砕による X 線回折図の変化

左側の数字は摩砕時間を示す。矢印は A' の回折線を示す。

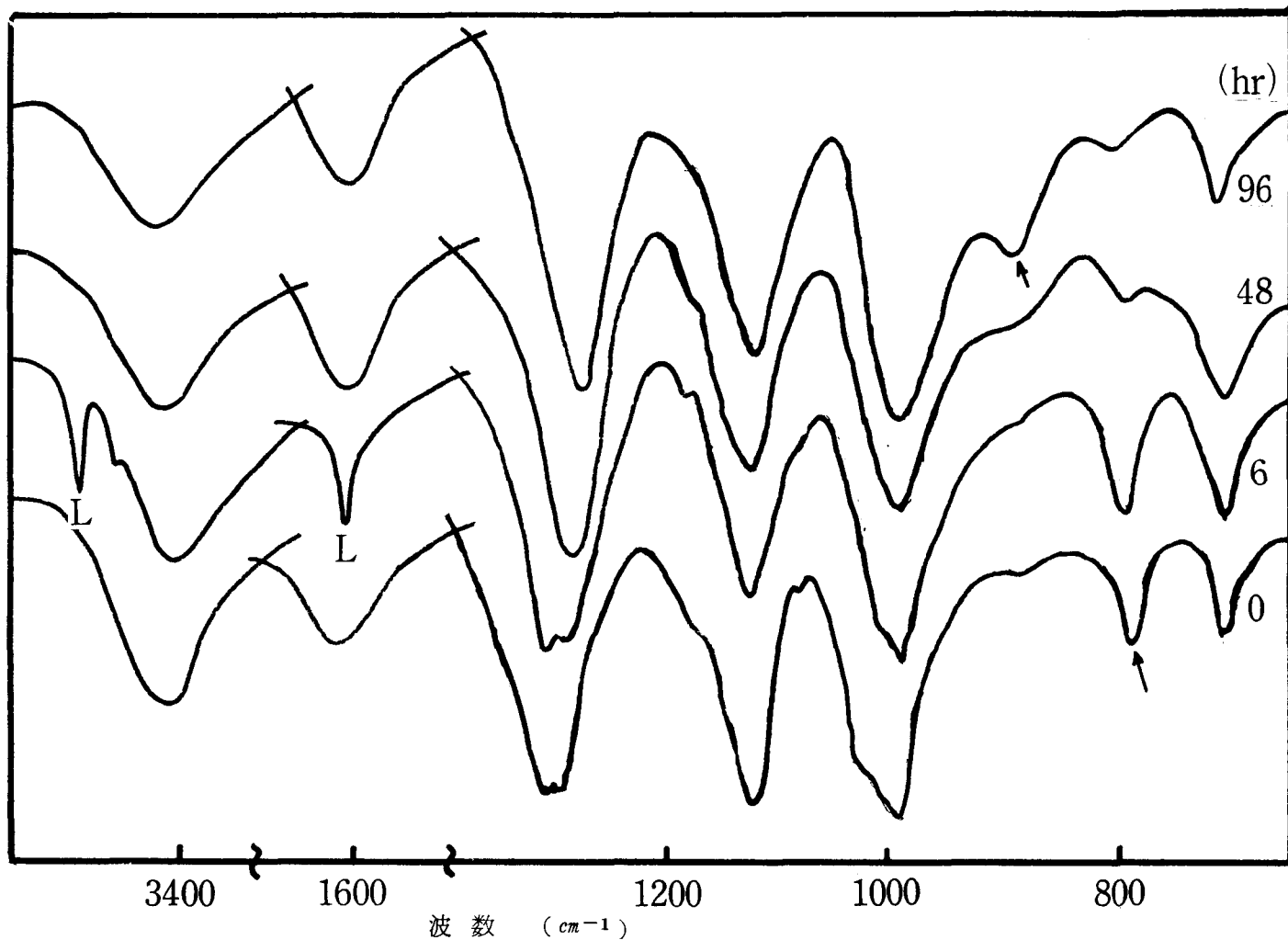
表 3 に、この物質 (A') と無水物 (A) の主な回折線を比較した。

表 3 A および A' の主要回折線 (CuK_{α})

A'		A	
回折角 $\theta(^{\circ})$	相対強度	回折角 $\theta(^{\circ})$	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の場合と同様に回折線が弱くなり無定形となる。図 2 4 に IRS の変化を示す。図 2 4 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、9 6 時間の摩砕で鎖状構造の P-O-P 鎖



右側の数字は摩砕時間を示す。L: loose water

図24 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ の摩砕による IRS の変化

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⁴⁾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えられ、摩砕によつて、このような水分子を取り込んだことになる。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 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ で乾燥した試料を真空擂潰機に入れ、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25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。このことは前章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。たとえば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%に減少するのに比し、テトラメタ分子は95%以上存在する。

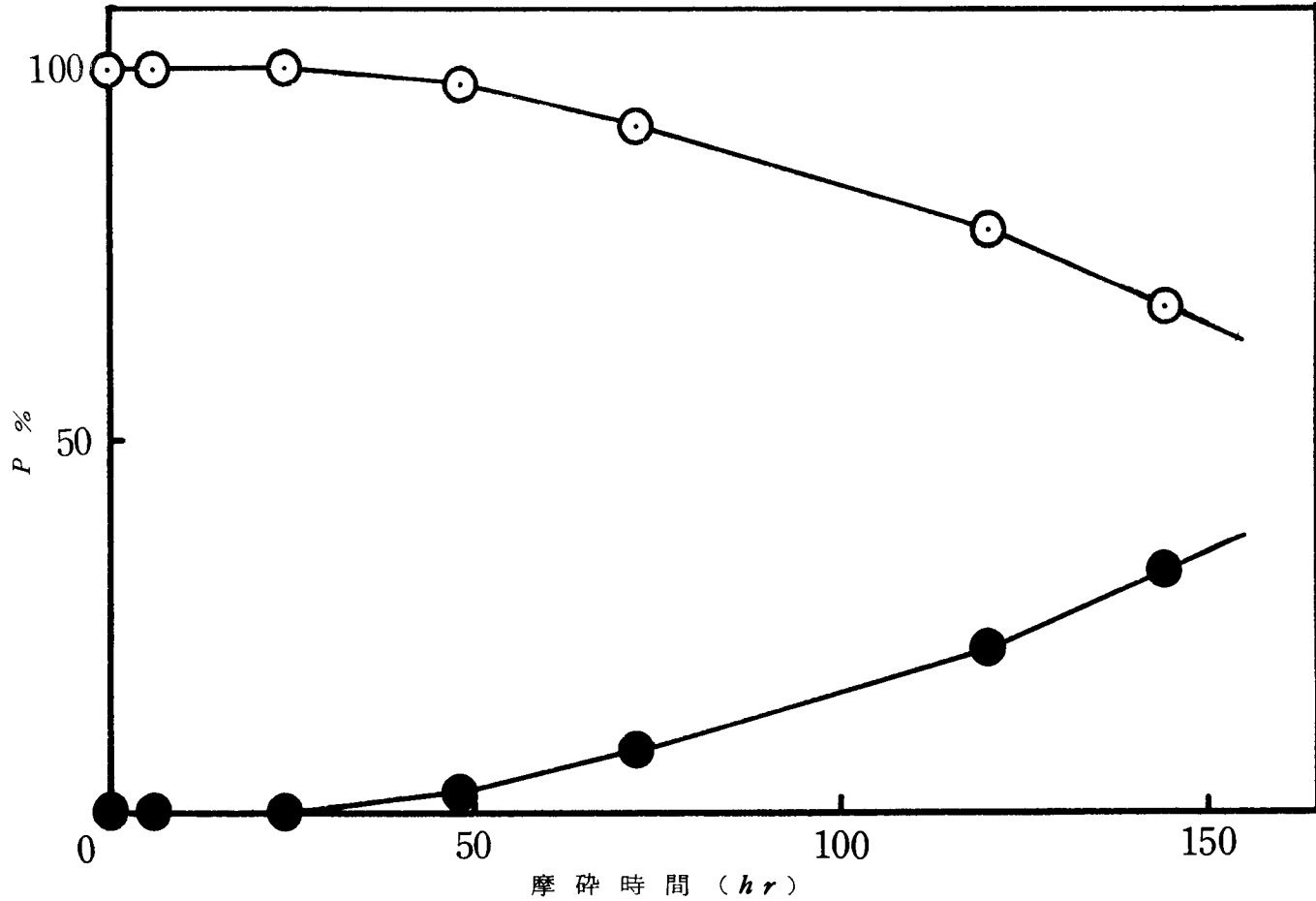


図25 $Na_4P_4O_{12}$ の摩碎によるテトラメタリン酸塩の減少と鎖状リン酸塩の増大

—○— : テトラメタリン酸塩 —●— : 鎖状リン酸塩

3・2 $Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$ (*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 26 に示す。図 26 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変化をすることがわかる。

図 27 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} の吸収の消失によつても認められる。また 1 時間および 6 時間の摩砕物の *IRS* に *loose water* の吸収がみられる。これらのことから摩砕によつて結晶構造がこわれ、結晶水の放出がおこるが、そのさいある程度の水分子が結晶内に *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からなかつた。したがつて結晶水の放水に関しては摩砕も加熱も同様の効果があることになる。

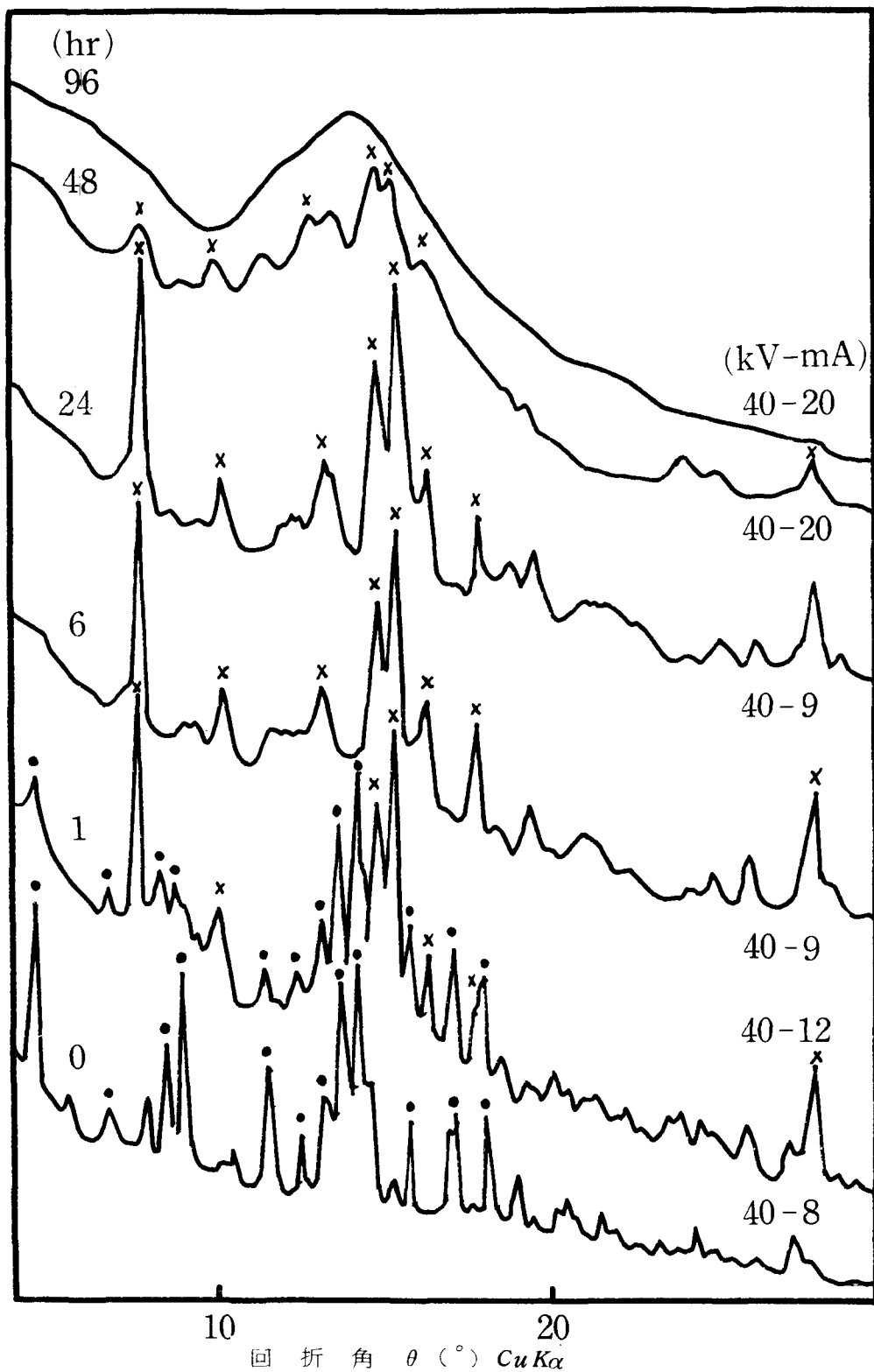


図 26 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (T-form) の摩砕による X 線回折図の変化
 × : A', • : T-form の主要回折線を示す。 左側の数字は摩砕時間を示す。

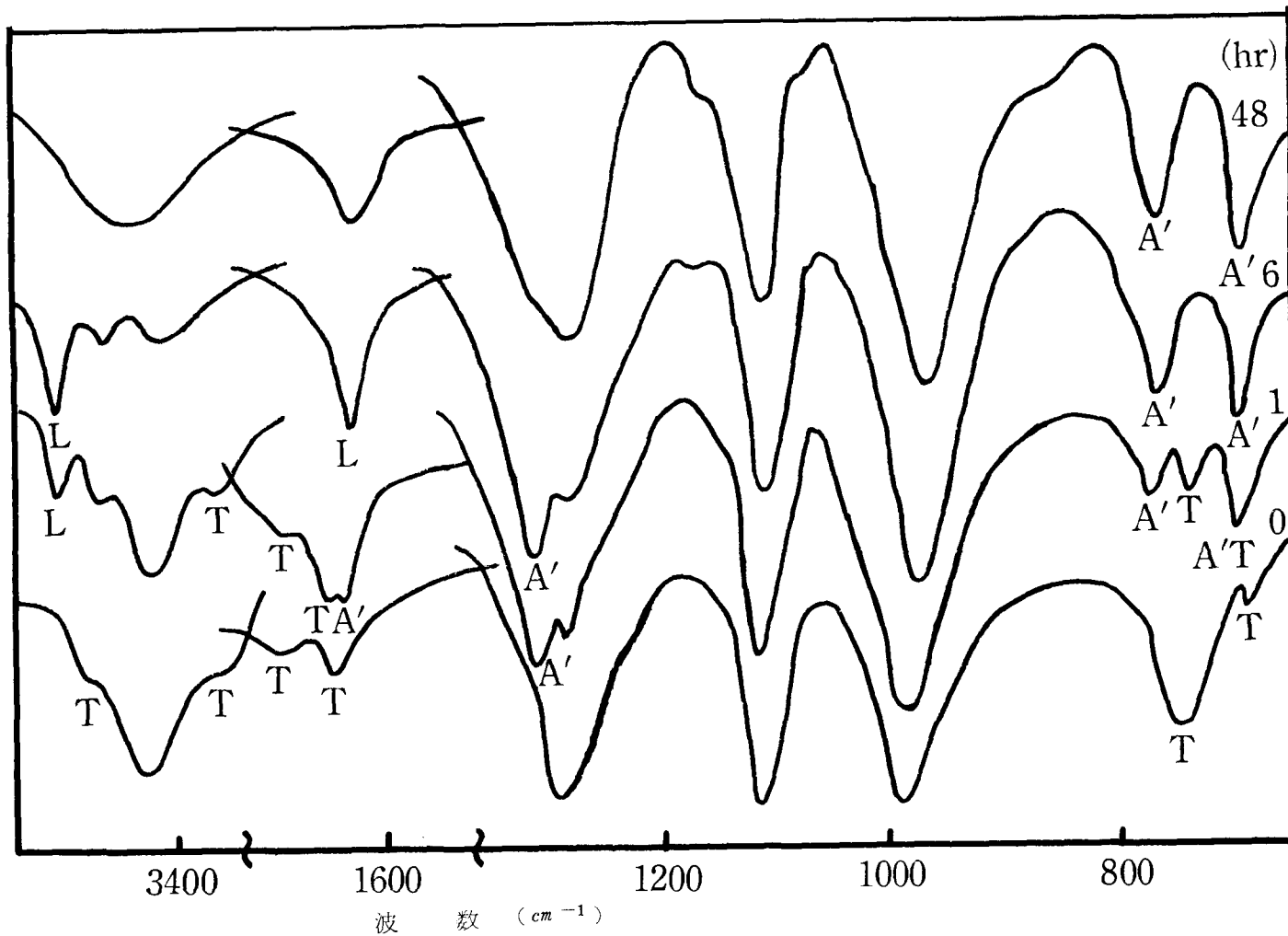


図27 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (T-form) の摩砕によるIRSの変化
右側の数字は摩砕時間を示す。L: loose water

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 28 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 29 に示す。最も顕著な変化は 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 $50\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱すると、わずかに *T-form* ができるが $60\text{ }^\circ\text{C}$ で 24 時間加熱すると完全に *A'* に変った。

摩砕あるいは加熱の初期にわずかに *T-form* が現われるのは摩砕あるいは加熱の際の雰囲気によるものと思われる。(水蒸気圧の大きいところでは *T-form* ができ易い)。

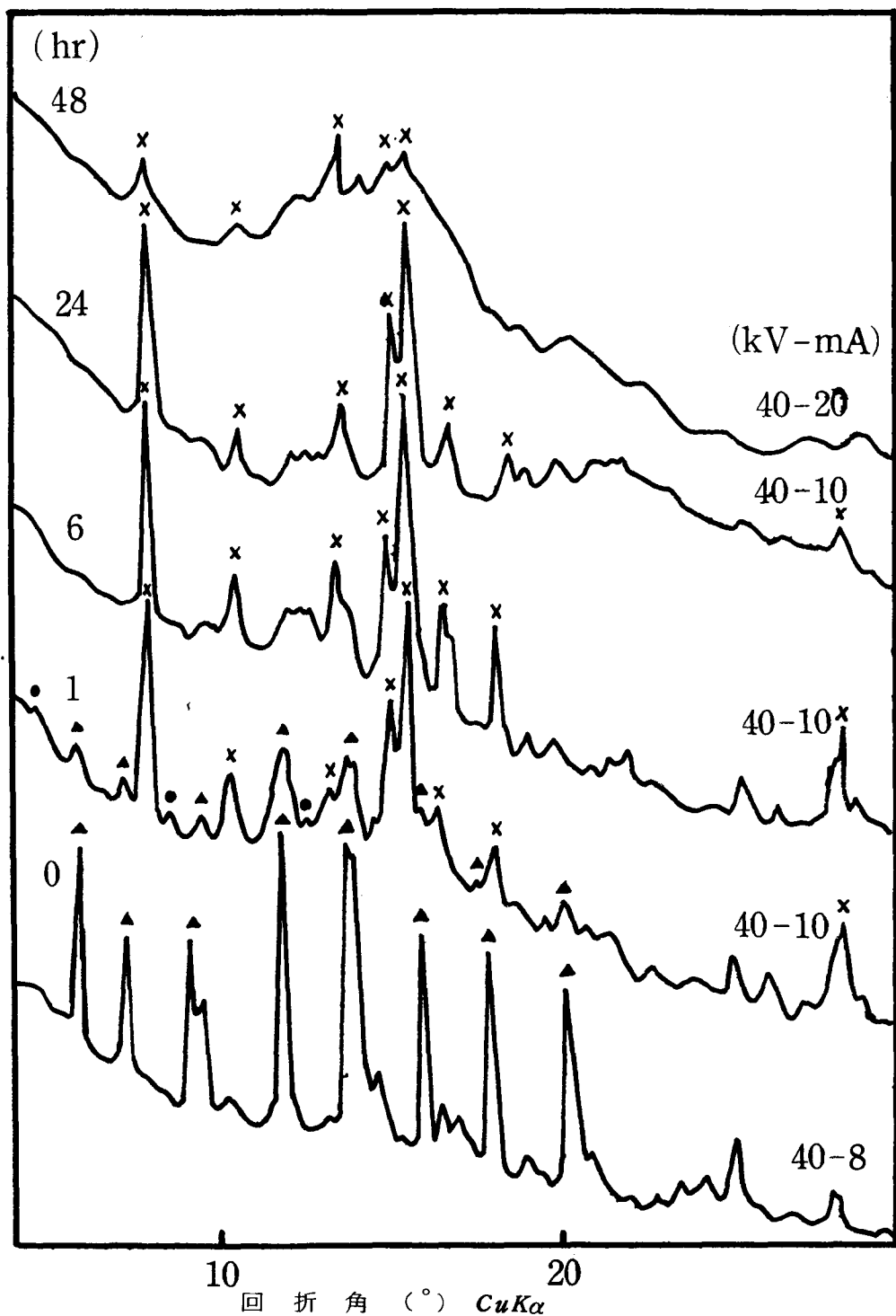
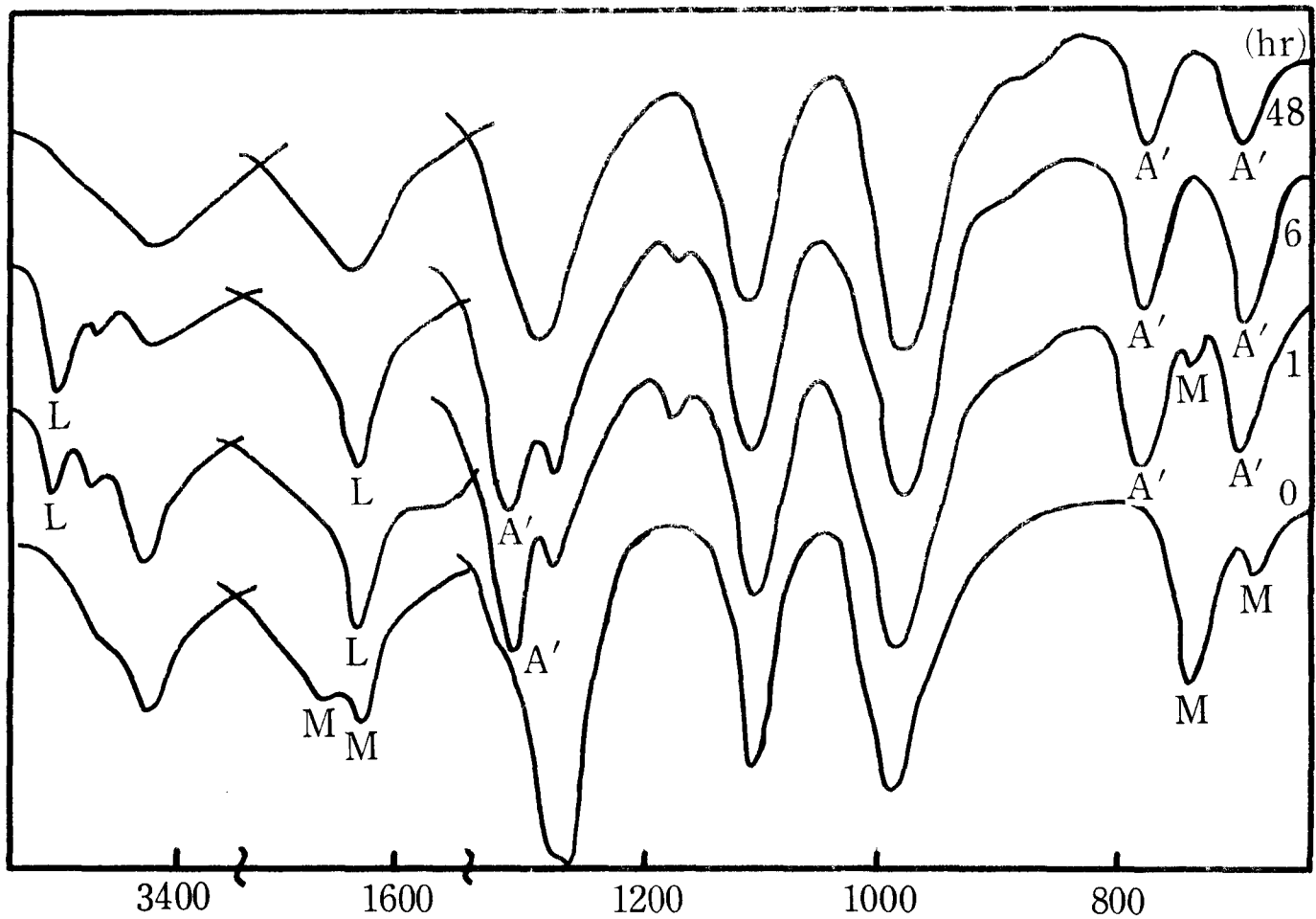


図28 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M-form) の摩砕による X線回折図の変化
 Δ : M-form, \bullet : T-form, \times : A の主要回折線を示す。

左側の数字は摩砕時間を示す。



波 数 (cm^{-1})
図 29 $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (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

3.4 摩砕物の性質について

つぎに、これらの三種のテトラメタリン酸ナトリウムは摩砕によつてX線回折図およびIRSからは同様のA' および無定形物質を生ずるので、これらが全く同一物質であるかどうかを調べた。

これらの摩砕物は高湿度中に放置することによつて簡単に再結晶する。⁵⁾ 塩化カリウムとその飽和溶液を入れたデシケータ中に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4に示す。表4よりすべてM-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)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4 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)	摩 砕 試 料					
	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* になつている。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。⁶⁾ 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'* であつても無水物からのものは摩砕によつ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 30 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。そして三者ともほぼ 30 ~ 50 mg/g の含水量となり、無水物と 4 水和物との差は明確でない。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 31 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、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。

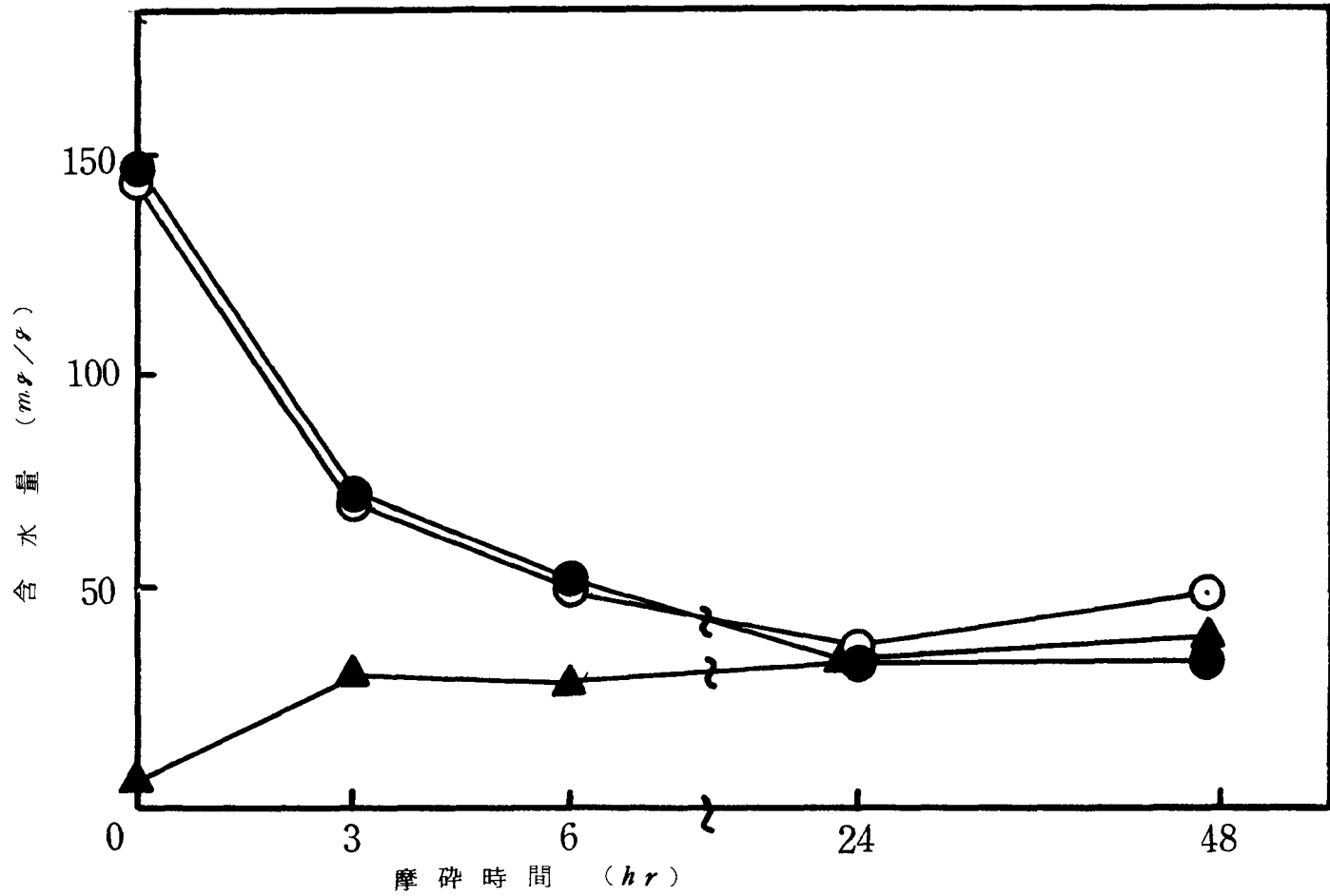


図30 磨碎による含水量の変化

●: T-form, ○: M-form, ▲: A

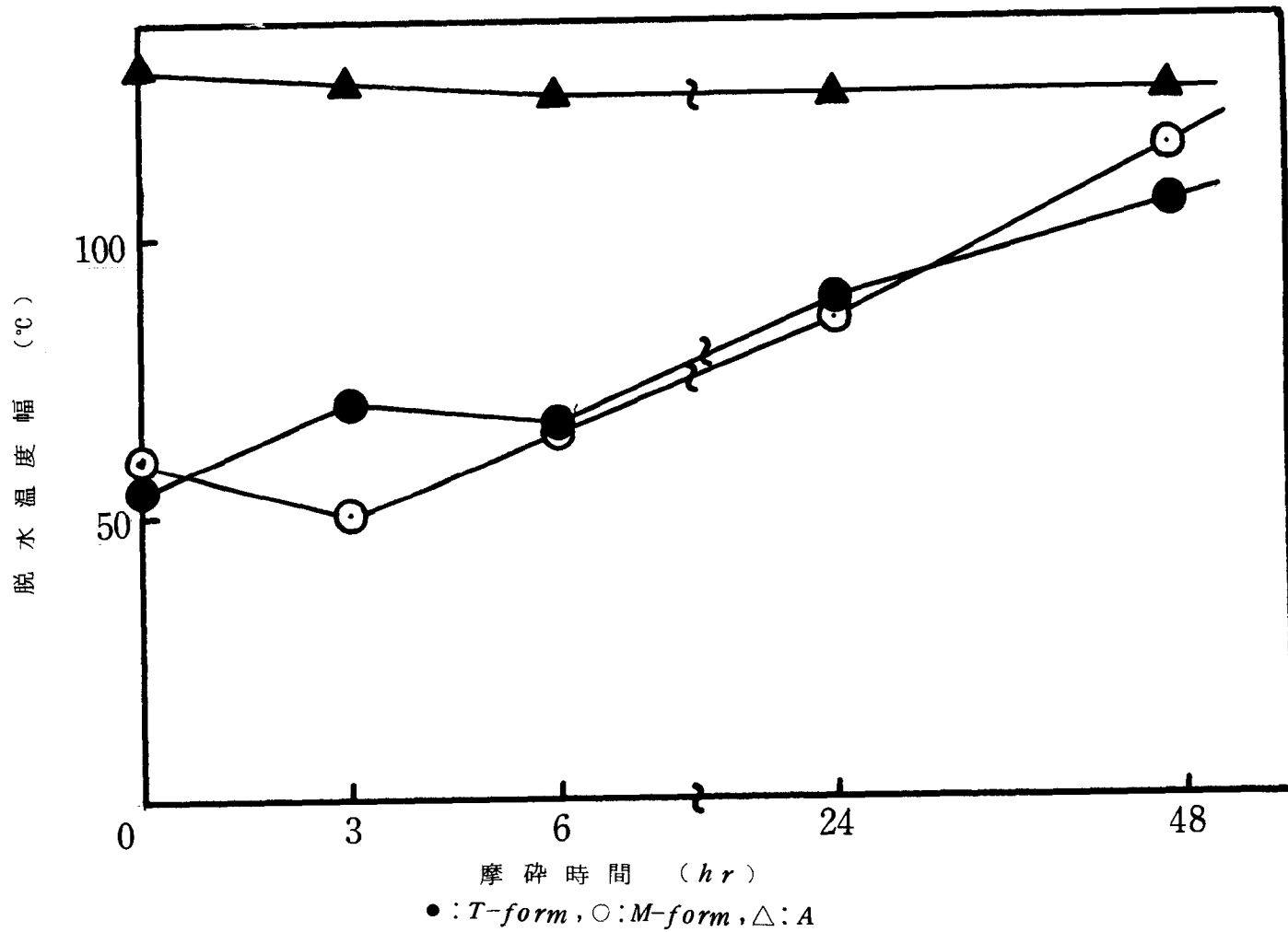


図 31 摩砕による脱水温度幅の変化

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5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50~60%)のように、湿度

表5 再結晶におよぼす湿度および温度の影響

試料	摩 碎 物		$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ^{a)} 室温 ^{b)}	NaCl 室温 ^{b)}	KCl ^{a)}				H_2O ^{a)} 室温 ^{b)}
	摩碎時間 (hr)	X線回折結果			^{b)} 室温	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固体物質とその飽和溶液を入れ、その中に放置した。

b) 20±5°C。表中の小文字は量が少ないことを示す。

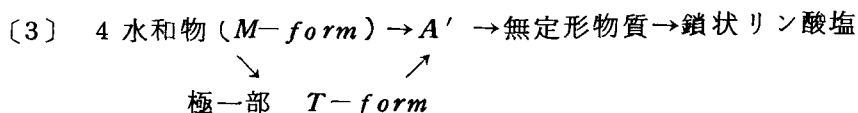
が低いと再結晶化の進むのがおそい。また、3種のを72時間摩碎して無定形になったものでは湿度および温度の影響はなくすべてM-formになるが6時間摩碎したもの(A')では4水和物については影響されなかつたが、無水物については低温、低湿の場合にM-formになり、高温、高湿の場合にT-formになった。すなわちA'は水分の多い状態ほどT-formになり易いことを示している。

§ 4 ま と め

摩碎変化の結果をまとめるとつぎのようになる。

(1) 無水物→A'→無定形物質→鎖状リン酸塩

(2) 4水和物(T-form)→A'→無定形物質→鎖状リン酸塩



ただし、 A' は *loose water* を若干含む無水物である。

テトラメタリン酸ナトリウムもトリメタリン酸ナトリウムと同様、摩砕によつてその結晶構造がこわれ、無定形物質になるとともに $P-O-P$ 鎖の切断がおこる。たゞテトラメタリン酸ナトリウムとトリメタリン酸ナトリウムの異なる点は前者は摩砕の初期において結晶構造内に水分子を取り込み易いのと、前者は後者に比し見掛け上の摩砕効果が小さいことである。

また、4 水和物 ($Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$) を摩砕すると、まず結晶水の放出がおこり、その後は無水物とほゞ同様に变化する (トリメタリン酸ナトリウムの水和物 ($Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$) についても摩砕したが、同様に結晶水の放出がおこり、以後は無水物とほゞ同様の变化を示した)。

また、摩砕生成物の性質は摩砕の初期のもの (A') では摩砕試料の種類によつて異なるが、長時間摩砕して無定形になれば同じであつた。このことは無定形構造になれば3者ともほゞ同じ状態になつてゐることを示している。

§ 5 文 献

- 1) 本岡, 橋詰, 小林, 工化, 71, 1412(1968).
- 2) *Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds, Vol. 1", Interscience Publishers, New York (1958). P. 696.* 他
- 3) *R. N. Bell, L. F. Audrieth, O. F. Hill, Ind. Eng. chem., 44, (1952).*
- 4) *D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, J. chem. Soc., 1954, 493, 4555.*
- 5) *I. Motooka, G. Hashizume, M. Kobayashi, Bull. chem Soc. Japan, 40, 2095(1967).*
- 6) 高嶋, 橋詰, 石膏と石灰, 55, 267(1961). 他

第2編 鎖状の縮合リン酸塩の摩砕による変化

(第1章) 長鎖状縮合リン酸塩の摩砕による変化¹⁾

§ 1 緒言

長鎖状の高分子物質が機械的な処理を受けた場合の変化に関する報告としては *Baramboim*²⁾ が有機高分子物質(ポリスチレンなど)を機械的に処理したものの粘度を測定して、その粘度が低下することから分子鎖の切断がおこることを推定し、また石英などの縮合珪酸塩の摩砕³⁾、ゴムに関するもの⁴⁾ など数多くある。

本章では長鎖の縮合リン酸ナトリウム、カリウムおよびリチウムの摩砕による変化過程を X線回折および赤外線吸収スペクトルで調べるとともに、ペーパークロマトグラフ法によつて摩砕によつて生成する分子種を調べた。また pH 滴定曲線から平均分子鎖長を算出し、分子鎖長の変化も調べた。

§ 2 実験方法

2.1 試料

ポリリン酸ナトリウムⅡ型： $Na_2H_2P_2O_7$ を 380℃ で数時間加熱したのち、水洗して水溶性物質を除去したものである。高温型 *Maddrell* 塩と呼ばれている。⁵⁾ 以下 $NaPO_3$ Ⅱ で示す。

ポリリン酸ナトリウムⅢ型： $Na_2H_2P_2O_7$ を 270℃ で乾燥空気を送りながら数時間加熱したのち水溶性成分を水洗して除いたものである。低温型 *Maddrell* 塩と呼ばれ、⁵⁾ 以下 $NaPO_3$ Ⅲ で示す。

ポリリン酸カリウム： KH_2PO_4 を約 1000℃ で熔融し、冷却中にあらかじめ

つくつた結晶体の *K-Kurrol* 塩を種子として加えて得られたものを水洗により水溶性物質を除去したもので、平均分子鎖長 (\bar{n}) は $10^3 \sim 10^4$ 程度である以下 $(KPO_3)_n$ で示す。

ポリリン酸リチウム I 型: LiH_2PO_4 を $450^\circ C$ で 24 時間加熱し、水洗乾燥させたものである。これは高温型で以下 $LiPO_3$ I で示す。

ポリリン酸リチウム II 型: LiH_2PO_4 を $250^\circ C$ で 12 時間加熱し水洗したものである。低温型で以下 $LiPO_3$ II で示す。

無定形ポリリン酸ナトリウム: NaH_2PO_4 を $800^\circ C$ で 1 時間溶融し、水で冷却したものである。通常 *Graham* 塩と呼ばれ $(NaPO_3)_n$ で表わされる。⁵⁾ 厳密には $Na_{n+2}P_nO_{3n+1}$ を主成分とするが、少量の環状構造を持ったものも含まれる。本実験で用いたものは $\bar{n} \approx 20$ であつた。以下 $NaPO_3G$ で表わす。

以上の試料のうち $NaPO_3$ II, $NaPO_3$ III および $(KPO_3)_n$ の X 線回折線は *ASTM* カードに、*IRS* は *Corbridge* らの文献⁶⁾ に一致する。ただ $NaPO_3$ III の *IRS* で 1240cm^{-1} の吸収のみは *Corbridge* らの文献にはない。しかし、X 線回折図が一致すること、*IRS* の 1240cm^{-1} 以外の吸収は一致することから $NaPO_3$ III と思われる。

また、 $LiPO_3$ I および $LiPO_3$ II の X 線回折図は *Thilo* らの報告²⁾ と一致する。ただ $LiPO_3$ II は $LiPO_3$ I が混合しやすいため、摩砕に用いた試料には若干の $LiPO_3$ I が含まれている。図 13 の $\theta = 9.7$ と 12.7 の回折線は $LiPO_3$ I のものである。

2.2 摩砕方法、装置および分析法

擂潰機を温度および湿度を調節しやすくするために擂潰機をたて 50cm × 横 50cm × 高さ 120cm の鋼鉄製の容器中に入れ、温度 $30^\circ \pm 1^\circ C$ 、湿度 $30 \pm 5\%$ に調節して摩砕した。

分子鎖長はつぎのようにして求めた。摩砕試料を水にとかし、*R-H* 型陽イオン交換樹脂に通す。得られた溶液にビュレットで約 0.1N 水酸化ナトリウム溶液を少量づつ加えカラス電極 *pH* メーターで *pH* の変化を追跡し、*pH* 滴定

曲線を得る。これより第1当量点までに要した水酸化ナトリウムの量と第1当量点から第2当量点までに要した水酸化ナトリウムの比(オルト塩とメタ塩が存在するときは補正する)から分子鎖長を算出した。⁷⁾

その他の分析法は前編と同様である。

§ 3 実験結果

3.1 ポリリン酸ナトリウムの摩砕による変化

$NaPO_3$ Ⅱ および $NaPO_3$ Ⅲ の摩砕による X線回折図の変化を図 3 2 ; 3 3 に示す。これらの *Maddrell* 塩は類似の性質を持つとされている⁵⁾が、摩砕によつてこれらの結晶間の相互転移はみられず、それぞれの回折線が弱くなるとともに無定形部分の増大が起り、 $NaPO_3$ Ⅱ は 2 4 時間後に、 $NaPO_3$ Ⅲ は 9 時間後に完全に無定形になる。また、 $NaPO_3G$ は 9 6 時間の摩砕の間変化はなく無定形のままであつた。図 3 4 ~ 3 6 に $NaPO_3$ Ⅱ , $NaPO_3$ Ⅲ および $NaPO_3G$ の IRS の変化を示した。 $NaPO_3G$ の変化は余りない。

$NaPO_3$ Ⅱ と $NaPO_3$ Ⅲ は 600, 700, 780, 890, 1050, 1100, および 1150 cm^{-1} 付近の吸収 ($NaPO_3$ Ⅲ の場合はさらに 1240 cm^{-1} の吸収) の変化があるがこの変化から構造の変化の詳細を論ずることはできない。しかし摩砕の初期において、すなわち摩砕開始後約 6 時間までにその構造の変化がいちじるしいこと、および $P-O-P$ の吸収と見られる 890 cm^{-1} 付近の吸収が高波数側に移行していることから鎖長が短くなつていくことが認められる。⁶⁾

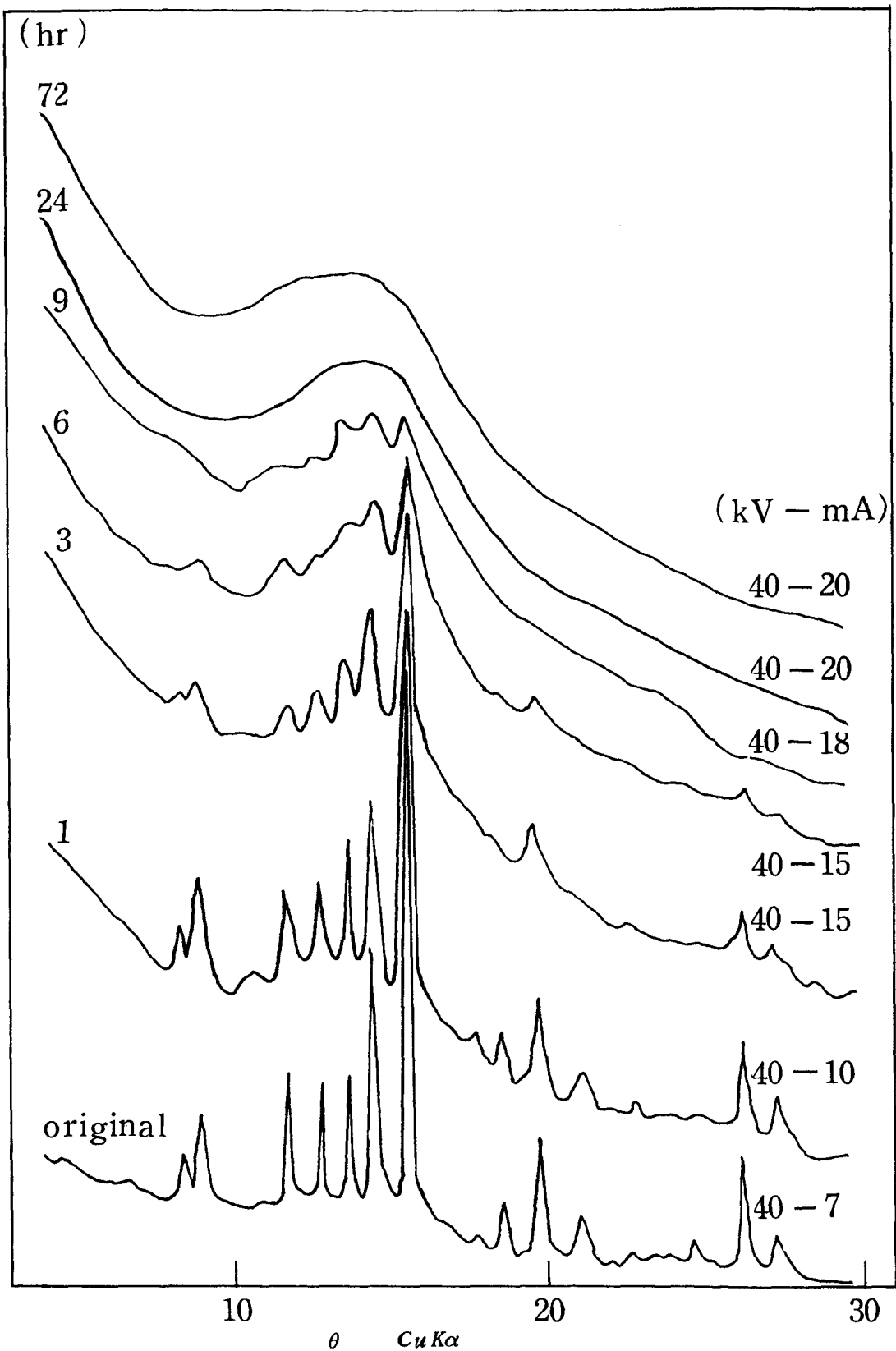


図 3 2 $NaPO_3$ II の摩砕による X 線回折図の変化

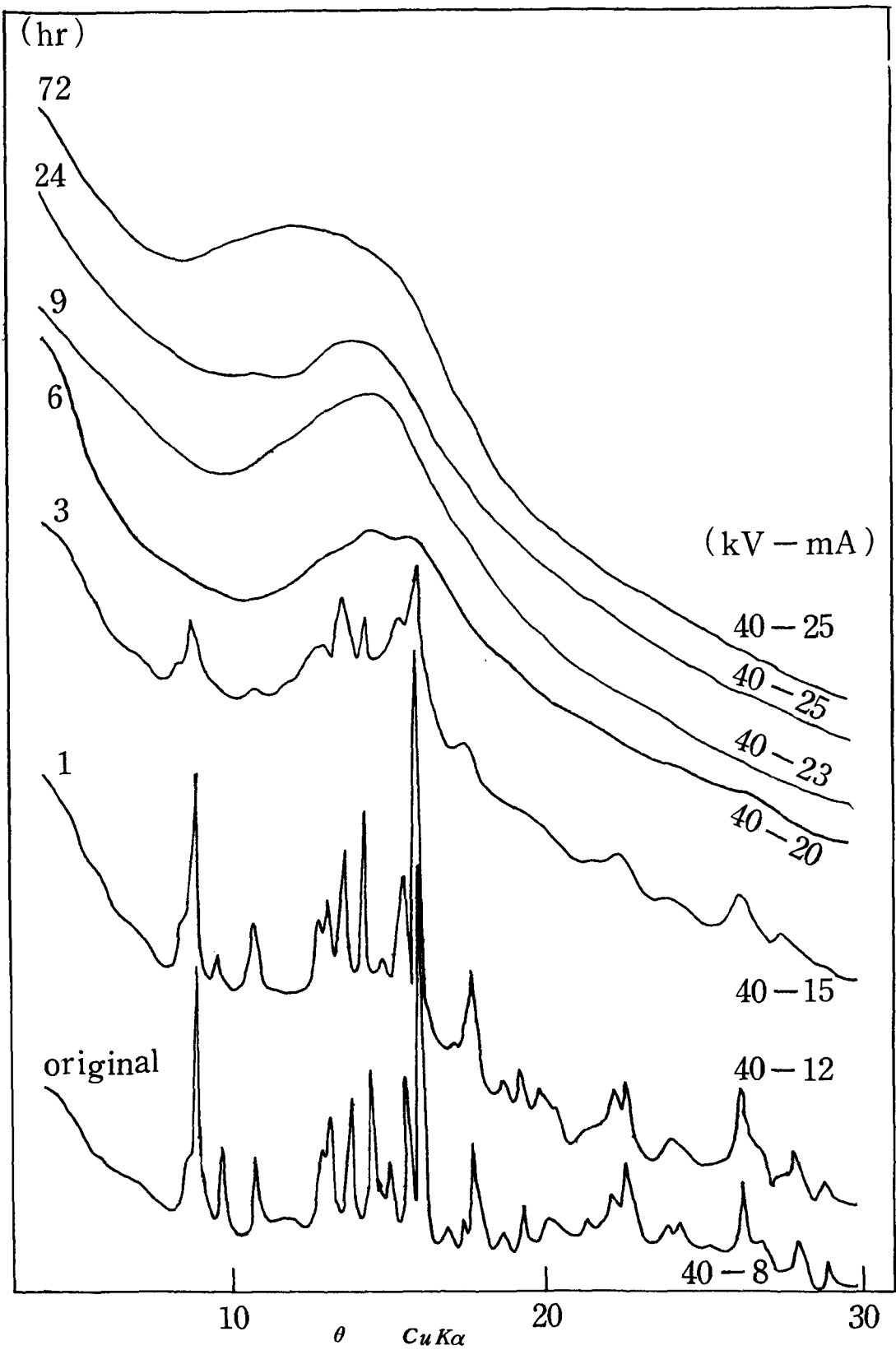


図 33 $NaPO_3$ III の摩砕による X 線回折図の変化

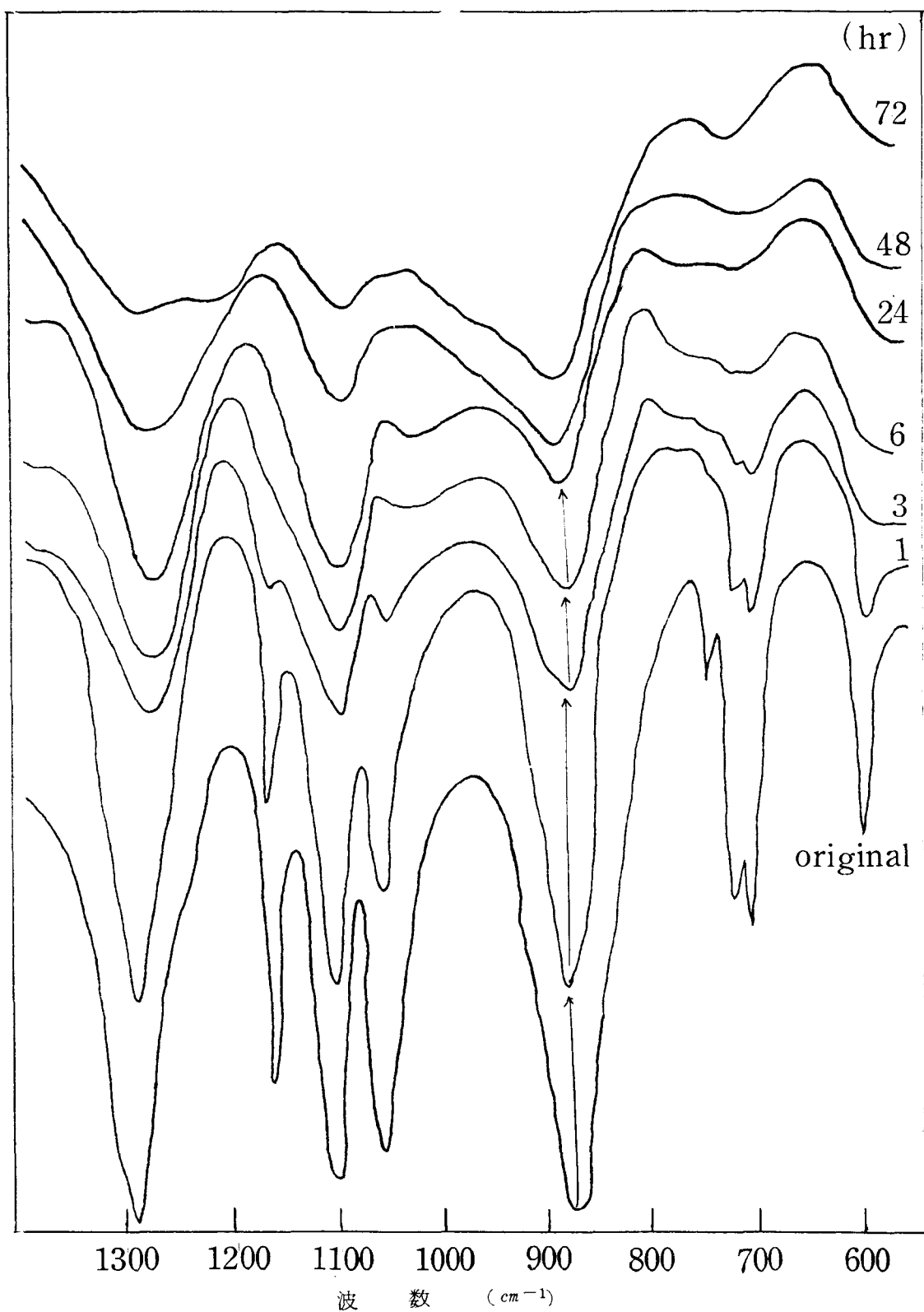


図 34 $\text{NaPO}_3 \text{ II}$ の摩砕による *IRS* の変化

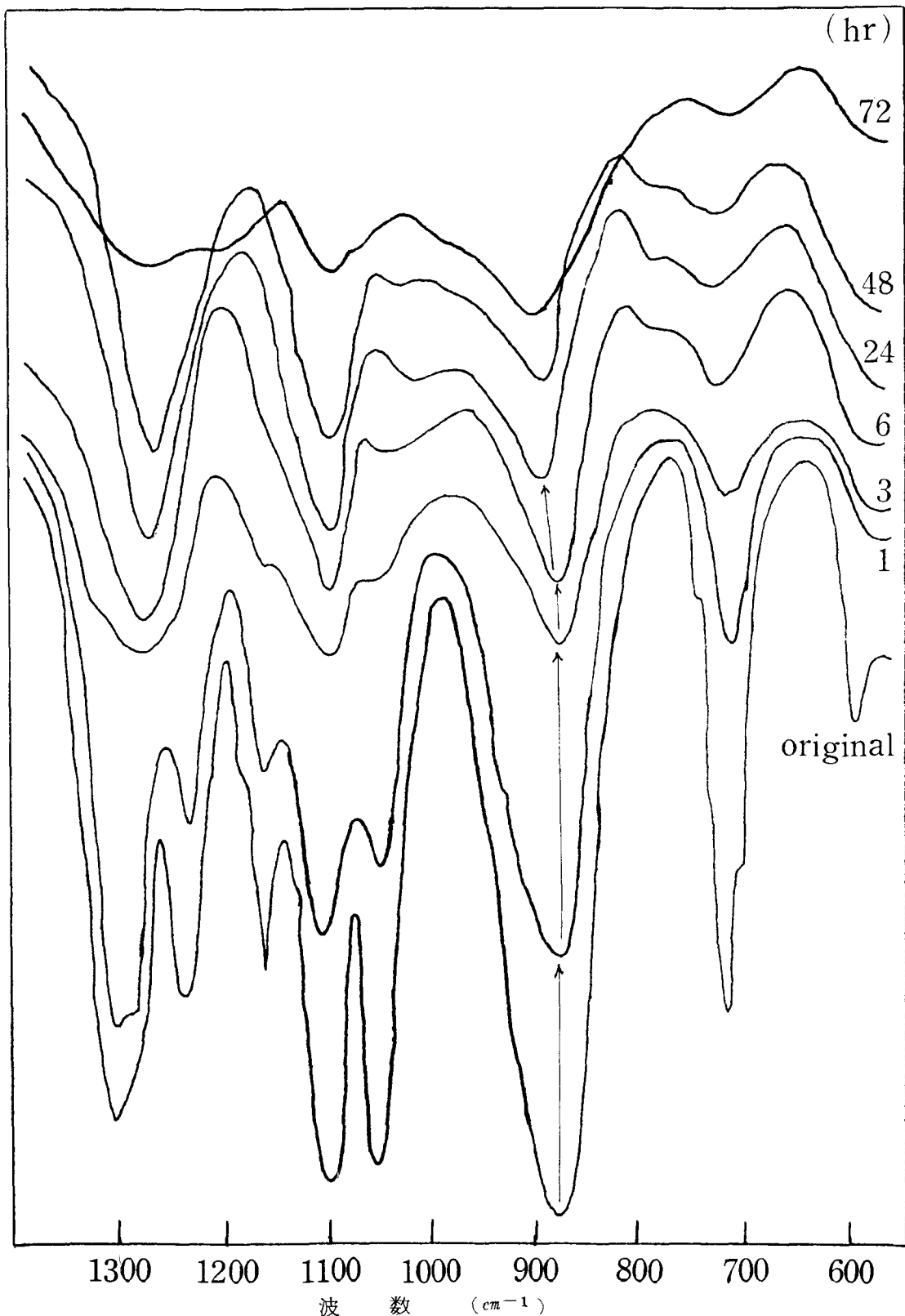


図 35 NaPO_3 III の摩砕による IRS の変化

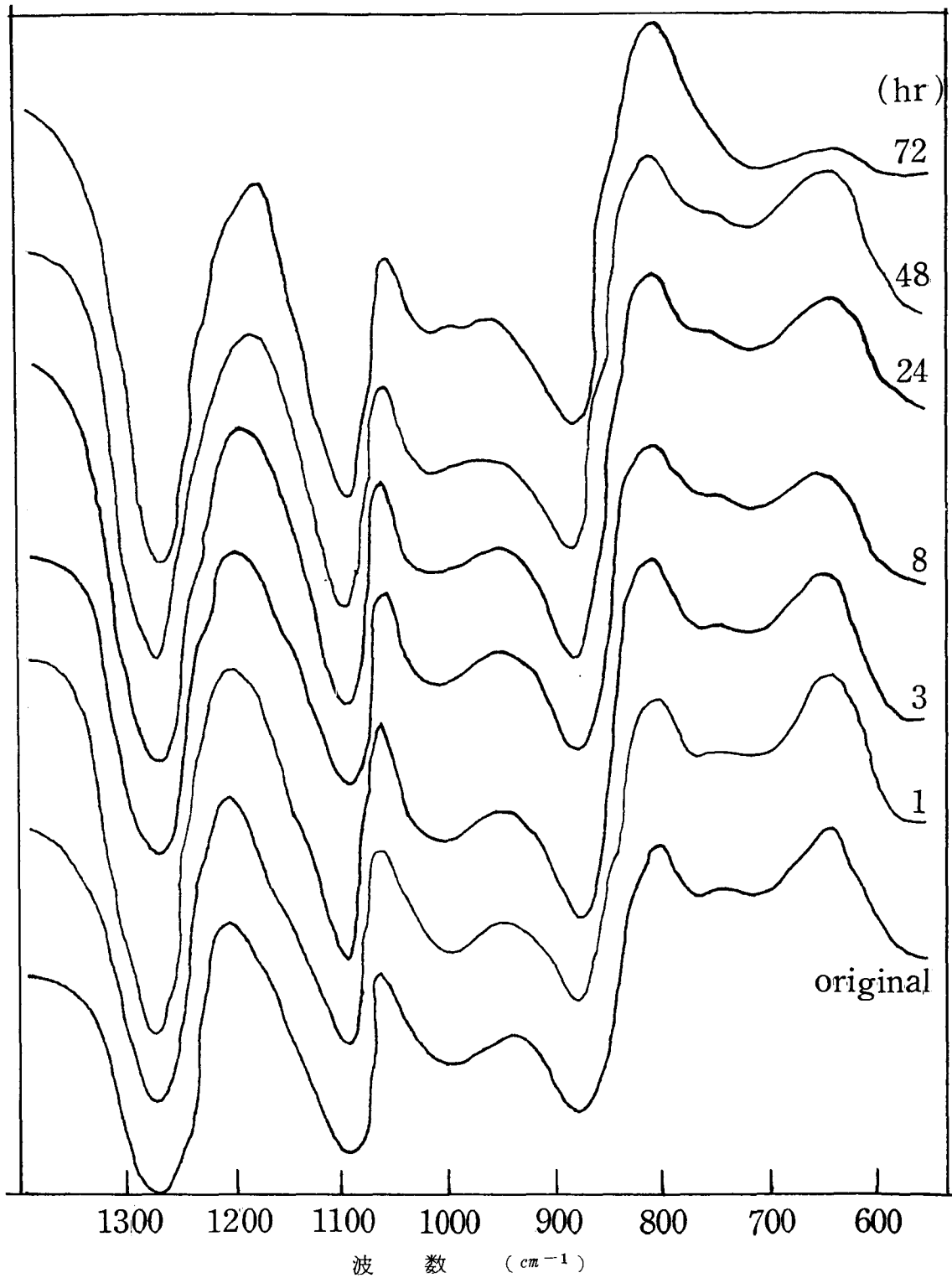


図 36 $\text{NaPO}_3 \text{ G}$ の摩砕による IRS の変化

図37～39にペーパークロマトグラフ分析の結果からそれぞれの物質の摩砕による分子種の変化を示す。図37, 38によると、 $NaPO_3$ IIと $NaPO_3$ IIIの変化は類似しており、摩砕時間の増加とともに不溶性成分が減少する。すなわち摩砕により次第に水に溶けるようになる。 $NaPO_3$ IIは9時間、 $NaPO_3$ IIIは6時間以上摩砕すると完全に不溶性部分はなくなり、またそれに対応する摩砕時間で HP は最大となり、以後次第に減少する。それにともない $1P$, $2P$, $3P$ および $4P$ の短鎖の分子が増大する。

一方、 $NaPO_3G$ では、 HP ならびに $3M$ と $4M$ の環状リン酸塩は減少し、短鎖の $1P$, $2P$, $3P$ および $4P$ は増加する。しかし $NaPO_3$ IIや $NaPO_3$ IIIにくらべこれらの短鎖の生成速度は小さく、したがって HP の減少速度も小さい。

以上のことはこれらのポリリン酸ナトリウムは摩砕により分子鎖が無差別に切断されるのであるが $NaPO_3$ IIや $NaPO_3$ IIIのようにきわめて長鎖状のものは切断されやすく、それにともなつて鎖の短いものも生成するが、 $NaPO_3G$ のように比較的鎖の短いもの($\bar{n} \approx 20$)では切断が起りにくいことを示している。

なお $NaPO_3G$ 中には $3M$, $4M$ が少量存在するが、摩砕により減少する。またポリリン酸塩は水溶液中で加水分解する際には環状リン酸塩が生ずるといわれている⁸⁾が、摩砕変化の過程では生成することはなかつた。これは環状のリン酸塩が摩砕に対して不安定なためである。

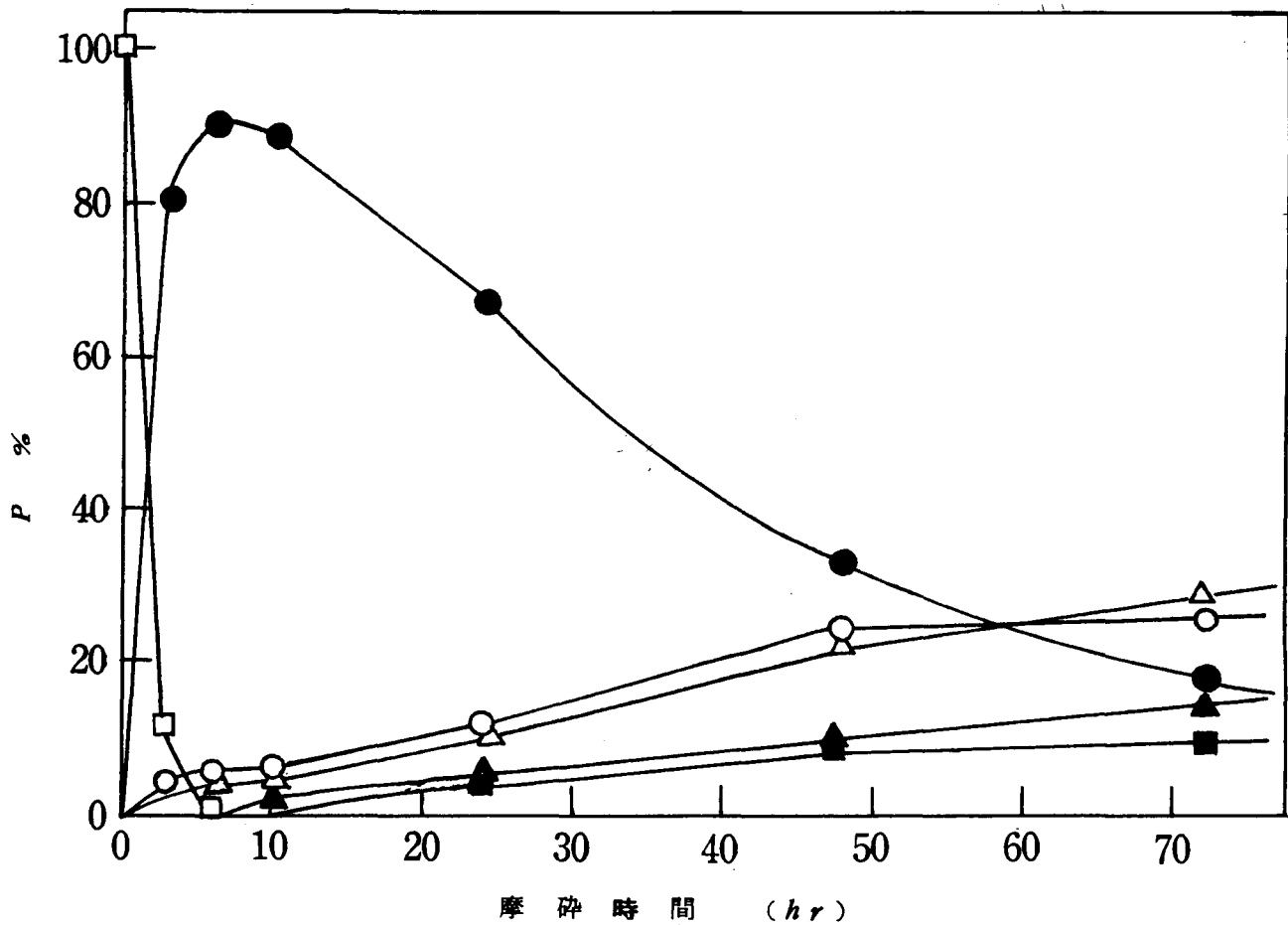


図 37 $NaPO_3$ II の摩碎による分子種の変化

○: 1P, △: 2P, ▲: 3P, ■: 4P, ●: HP (5P以上)
□: 不溶性成分

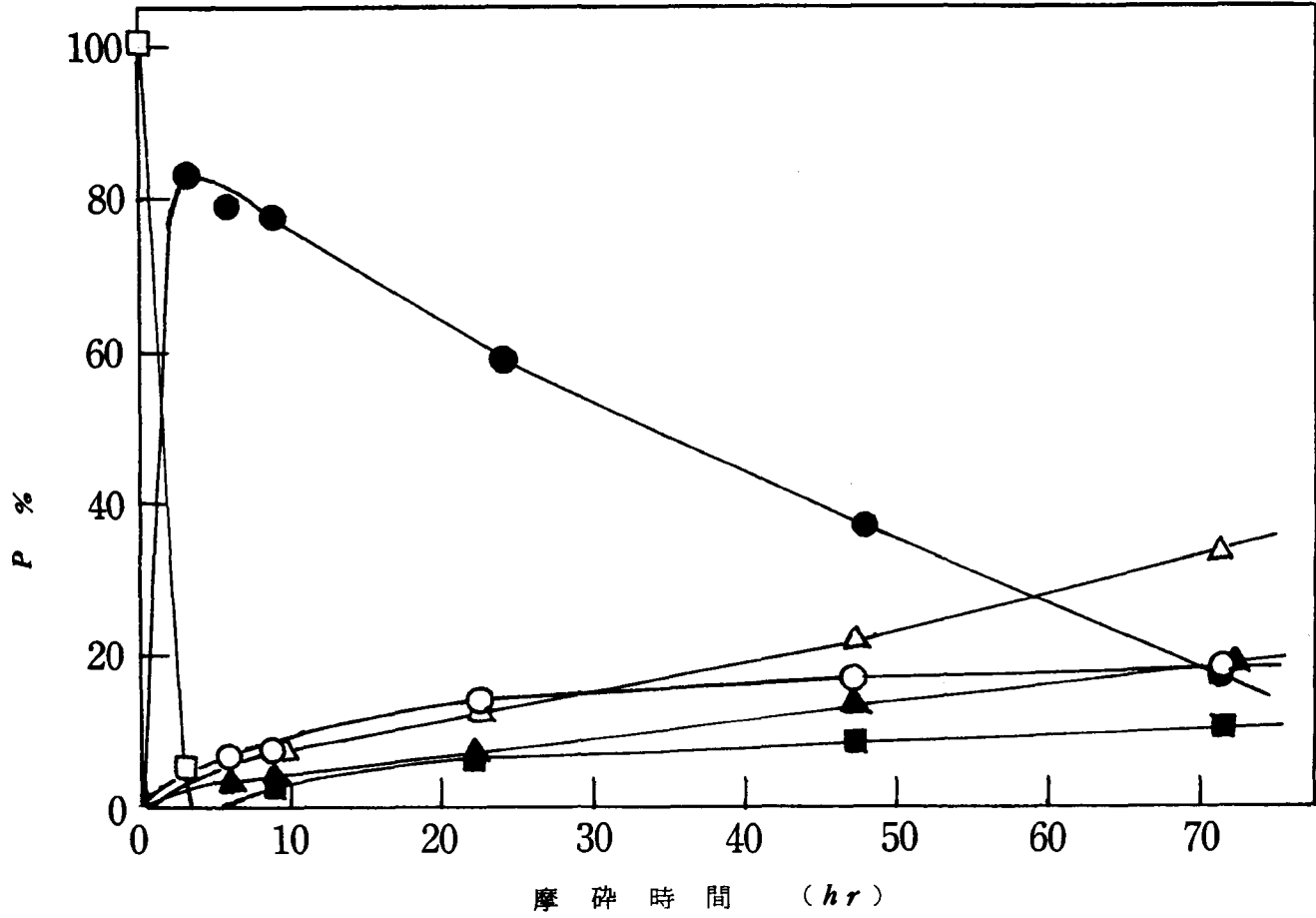


図 38 $NaPO_3$ III の摩碎による分子種の変化

○: 1P, △: 2P, ▲: 3P, ■: 4P, ●: HP (5P以上) □: 不溶性成分

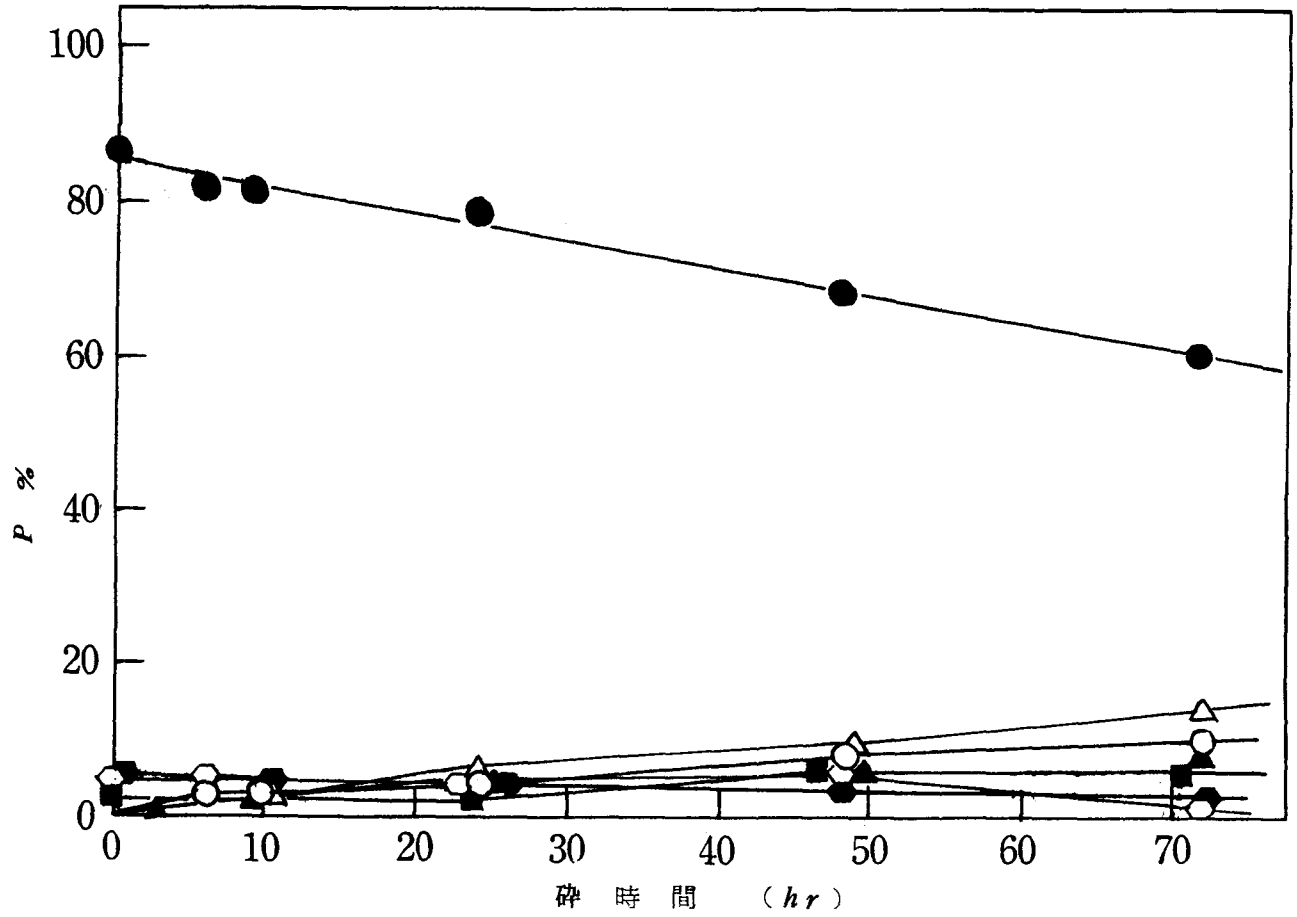


図 39 Na_2O_3G の摩砕による分子種の変化

○ : 1P, △ : 2P, ▲ : 3P, ■ : 4P, ● : HP (5P 以上)

◇ : 3M, ◐ : 4M

3・2 ポリリン酸カリウムの摩砕による変化

図40に $(KPO_3)_n$ の摩砕によるX線回折図の変化を示す。摩砕の初期において各回折線が衰弱するとともに幅が広くなり、とくに $\theta = 7.1^\circ, 14.2^\circ$ の回折線にいちじるしい。6時間以後は徐々に無定形に近くなつていく。また、 $(KPO_3)_n$ を摩砕したものは $NaPO_3$ Ⅱなどの摩砕生成物より吸湿性がいちじるしく高く、たとえば70時間摩砕したものを湿度の高い状態(約80%)に数時間放置すると図41のように吸湿して結晶化するのがみられる(シリカゲルのデシケーター中に保存すると結晶化は起らない)。この回折線は KH_2PO_4 に一致する。

図42に $(KPO_3)_n$ の摩砕によるIRSの変化を示すが、3時間後までに、それぞれの吸収はいちじるしく減衰し、70時間では KH_2PO_4 の吸収(1285, 1085, 890cm^{-1})によく合いX線回折の結果ともよく一致している。

図43に分子種の変化を示すが、 $NaPO_3$ Ⅱ, $NaPO_3$ Ⅲの場合と同様で、摩砕が進むにつれて水に対する溶解性が増し、9時間以後では完全に水に溶解するようになる。

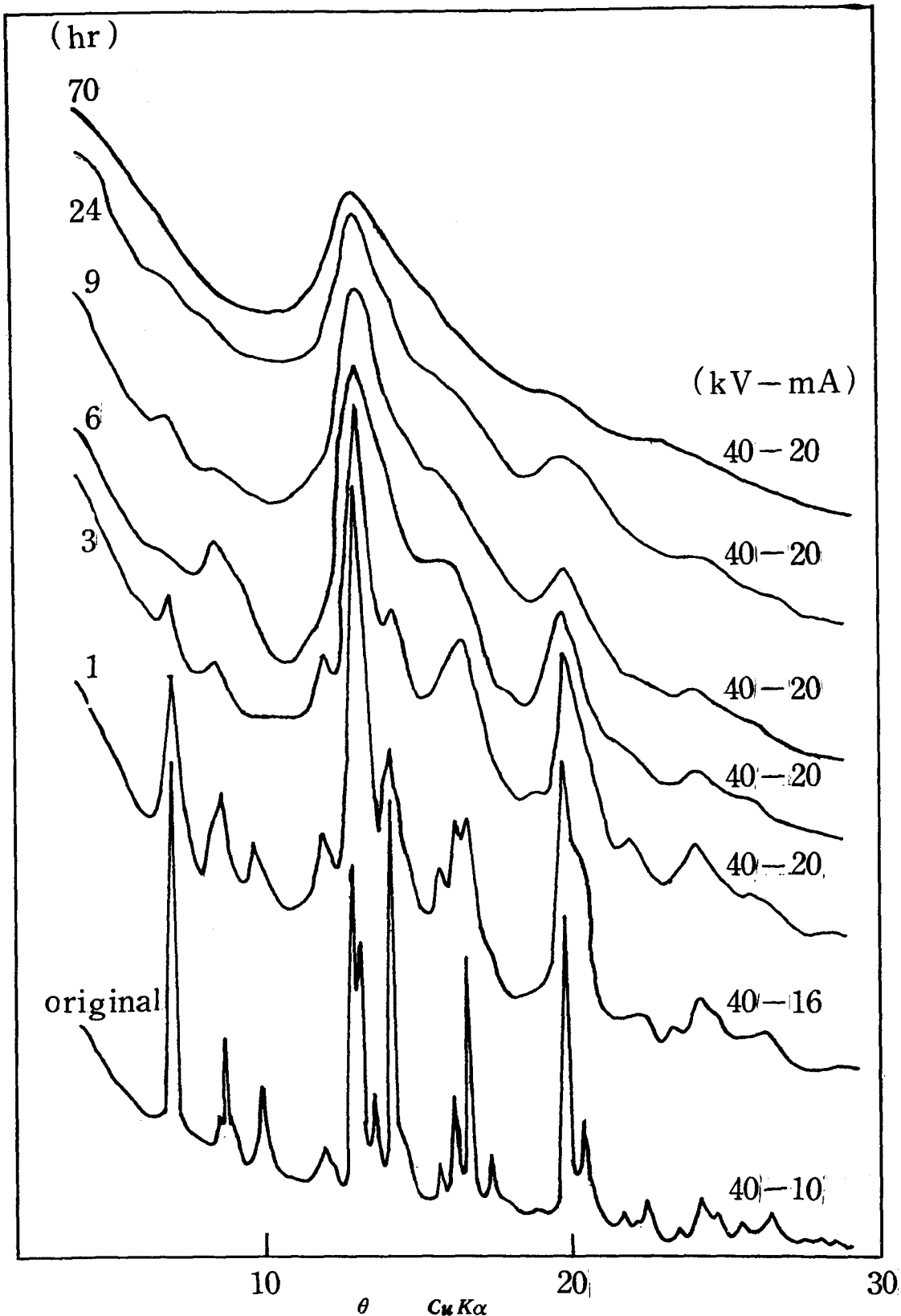
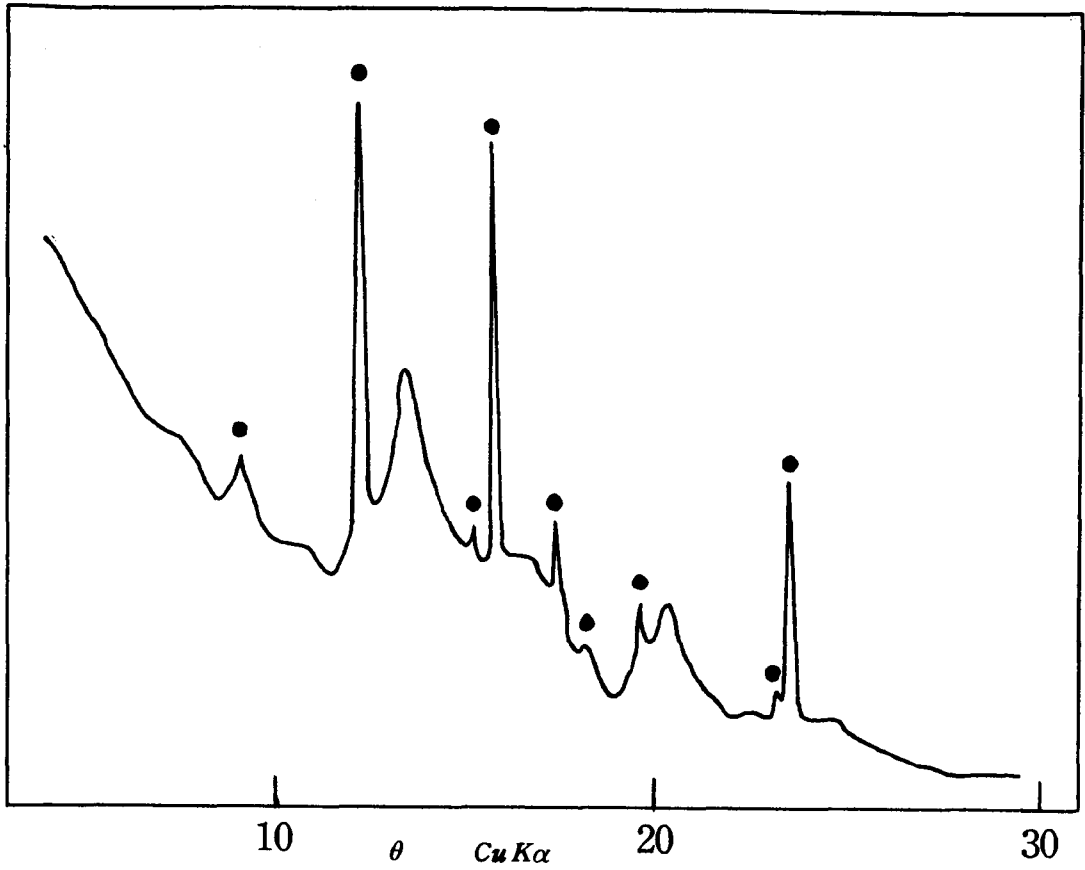


図 40 $(KPO_3)_n$ の摩砕による X 線回折図の変化



●印は KH_2PO_4 の回折線に相当する。

図41 $(KPO_3)_n$ の70時間摩砕生成物を湿度80%中で放置したもののX線回折図

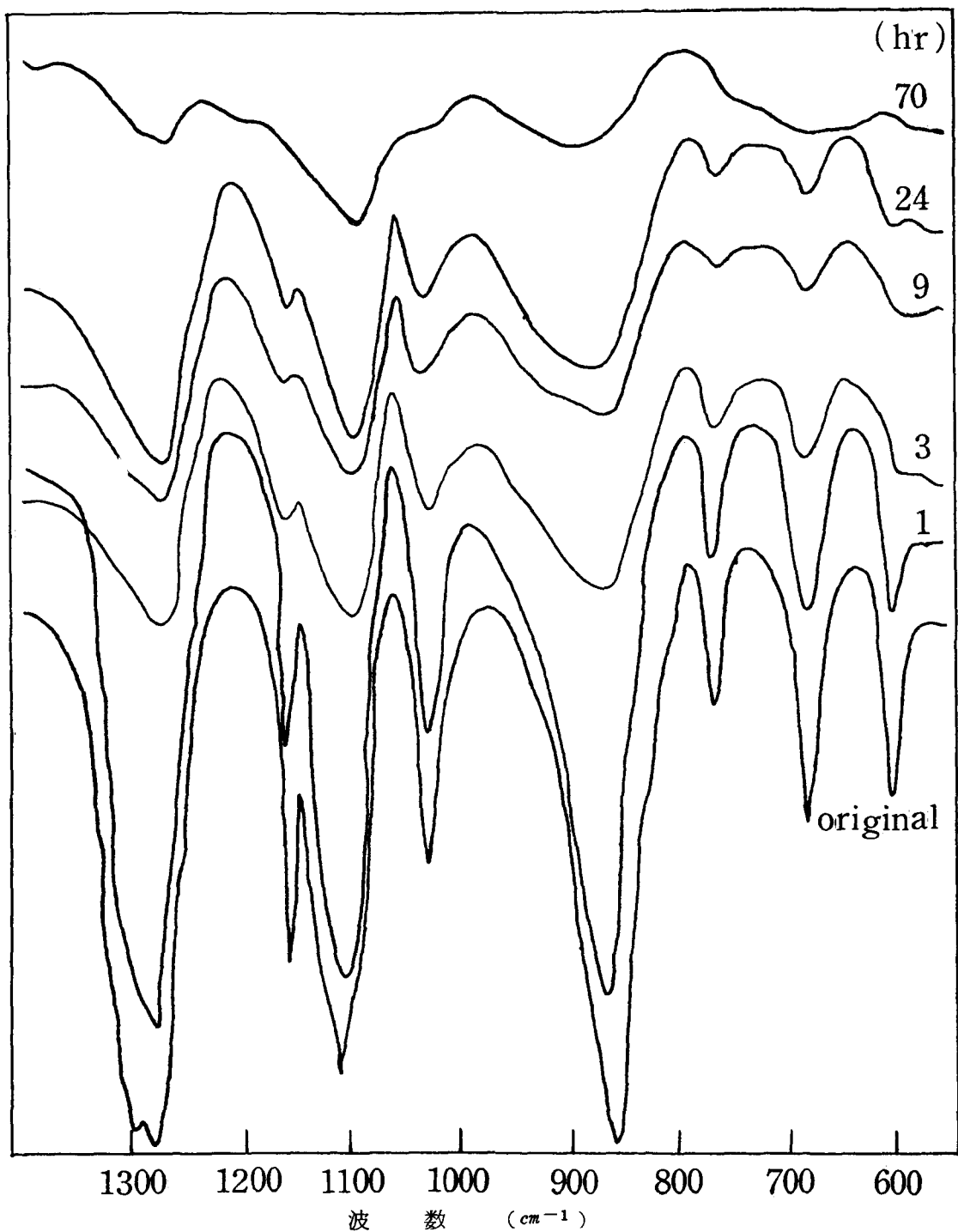


図 42 (KPO_3) n の摩砕による IRS の変化

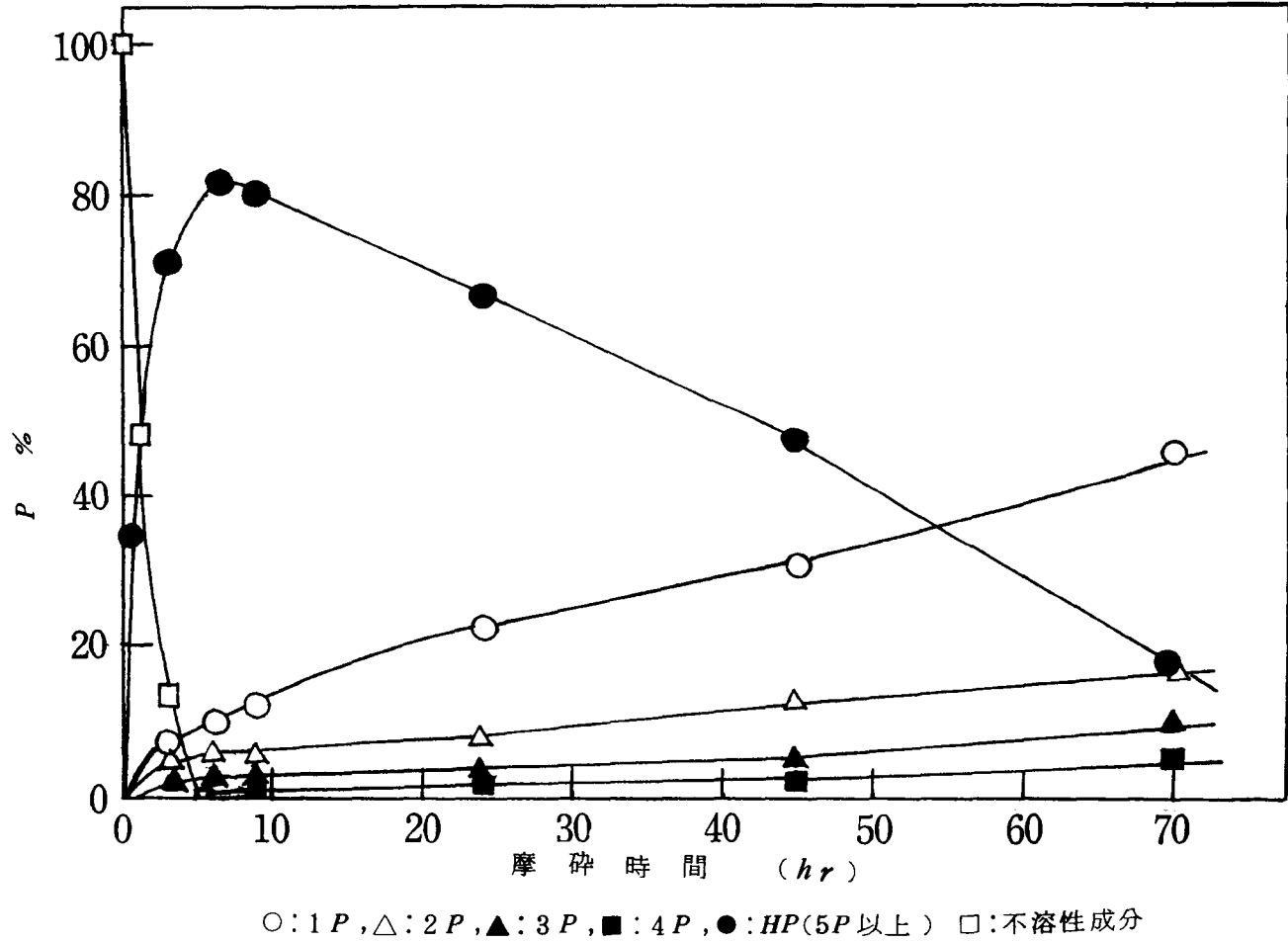


図43 (KPO₃)_nの摩碎による分子種の変化

3.3 ポリリン酸リチウムの摩砕による変化⁹⁾

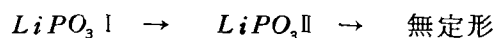
図4.4～4.7に $LiPO_3$ I と $LiPO_3$ II の摩砕による X線回折図 ならびに IRS の変化を示す。図4.4の $LiPO_3$ I を1および2時間摩砕したものの回折図をみると $LiPO_3$ II に特有の $\theta = 9.7^\circ, 14.6^\circ, 15.4^\circ$ の回折線が現われるとともに $LiPO_3$ I に特有の $\theta = 9.4^\circ$ と 12.5° の回折線が弱くなってゆく。3時間では $LiPO_3$ II の回折線のみとなる(もちろん無定形物質は摩砕開始と同時に徐々に増加している)。それ以後は $LiPO_3$ II の回折線も弱くなり4.8時間では無定形物質のみとなる。

一方 $LiPO_3$ II は図4.5のように摩砕につれて回折線が衰弱するとともに無定形物質に変化する。

図4.6に $LiPO_3$ I の摩砕による IRS の変化を示すが、 $LiPO_3$ I に特有の 720 および 780 cm^{-1} の吸収が1時間の摩砕により弱くなるのに対し、 $LiPO_3$ II に特有な 705 および 770 cm^{-1} の吸収が生じている。さらに摩砕をつづけると $LiPO_3$ II の摩砕による変化(図4.7参照)と同様の変化を示す。この結果は X線回折結果ともよく対応している。

図4.8および4.9に $LiPO_3$ I および $LiPO_3$ II の摩砕による分子種の変化を示したが、両者とも結晶性のポリリン酸ナトリウムおよびカリウムと同様の変化を示している(図3.7, 3.8および4.3参照)。すなわち、まず不溶性の $LiPO_3$ I および $LiPO_3$ II は摩砕により分子鎖が短くなり可溶性となり、さらに短鎖へと移行する。

以上のことからポリリン酸リチウムの摩砕による変化は次式のような関係にあるものと考えられる。



また $LiPO_3$ I の摩砕によつて $LiPO_3$ II が生成することは、後者は前者より鎖長の短いものであることが推定される。一方 $LiPO_3$ II を加熱すると $LiPO_3$ I となるので $LiPO_3$ II は $LiPO_3$ I より縮合の進んでいないより短鎖のものであることを裏づけている。

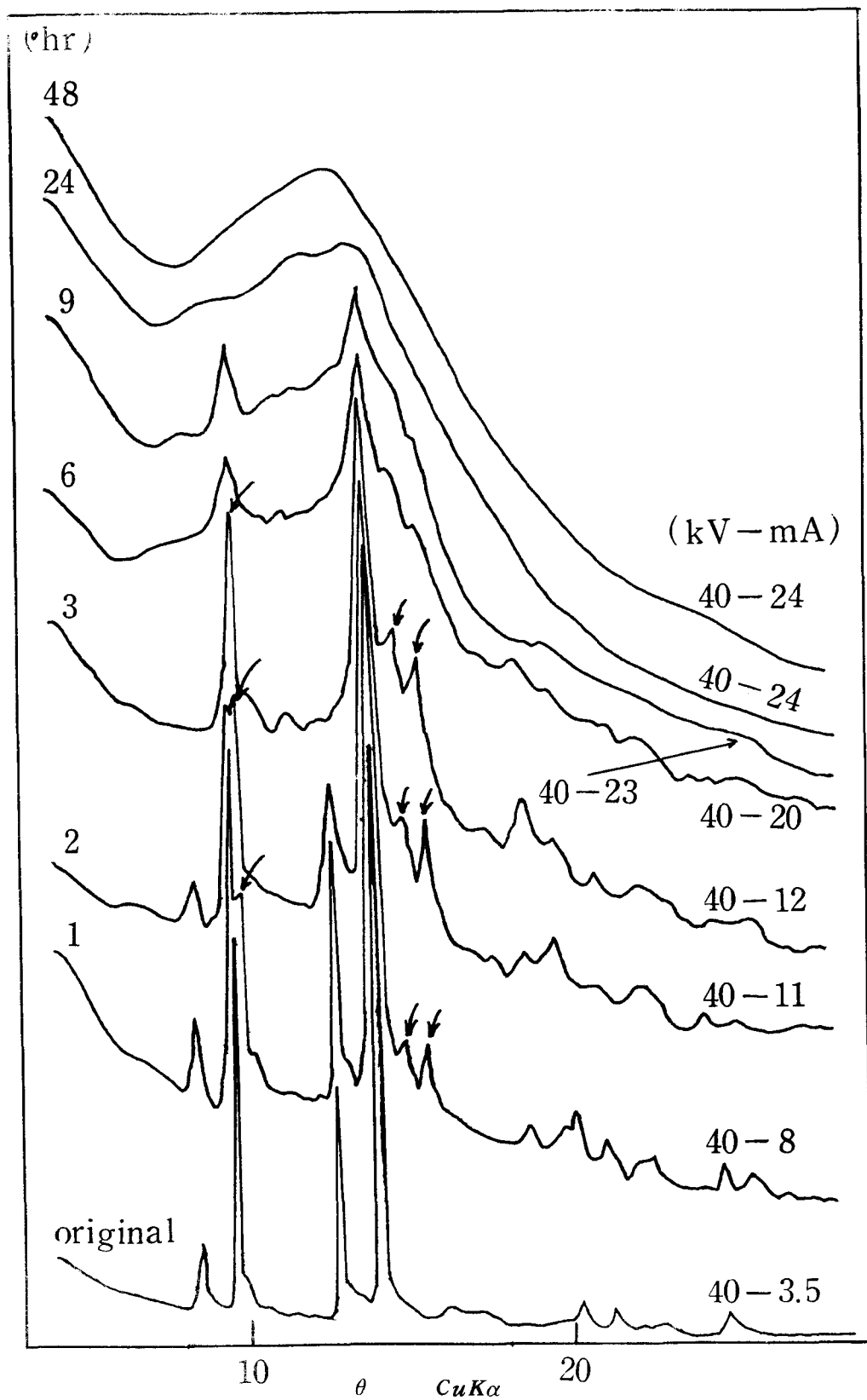


図 44 $\text{LiPO}_3 \text{ I}$ の摩砕による X 線回折図の変化

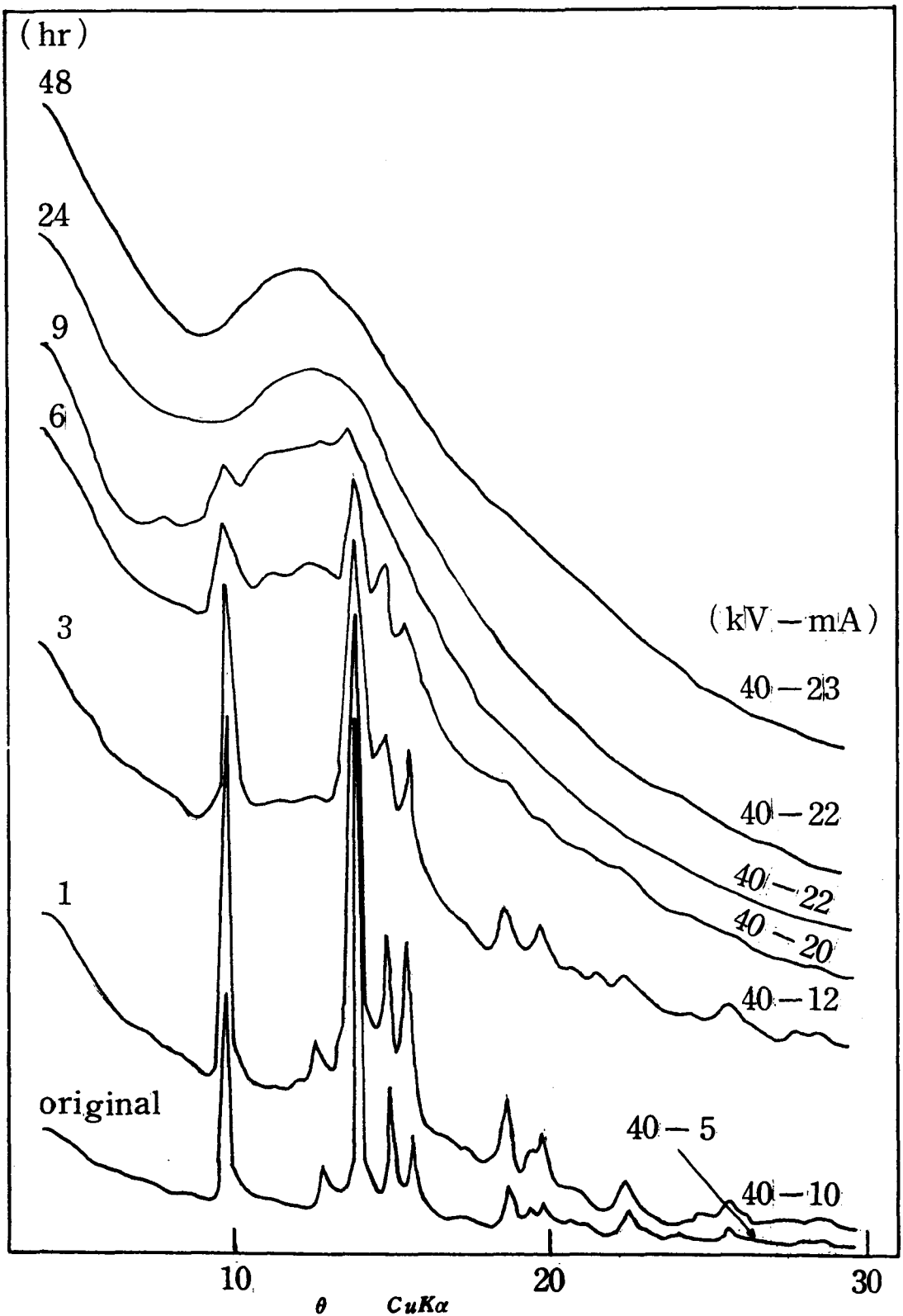


図45 $LiPO_3$ II の摩砕による X 線回折図の変化

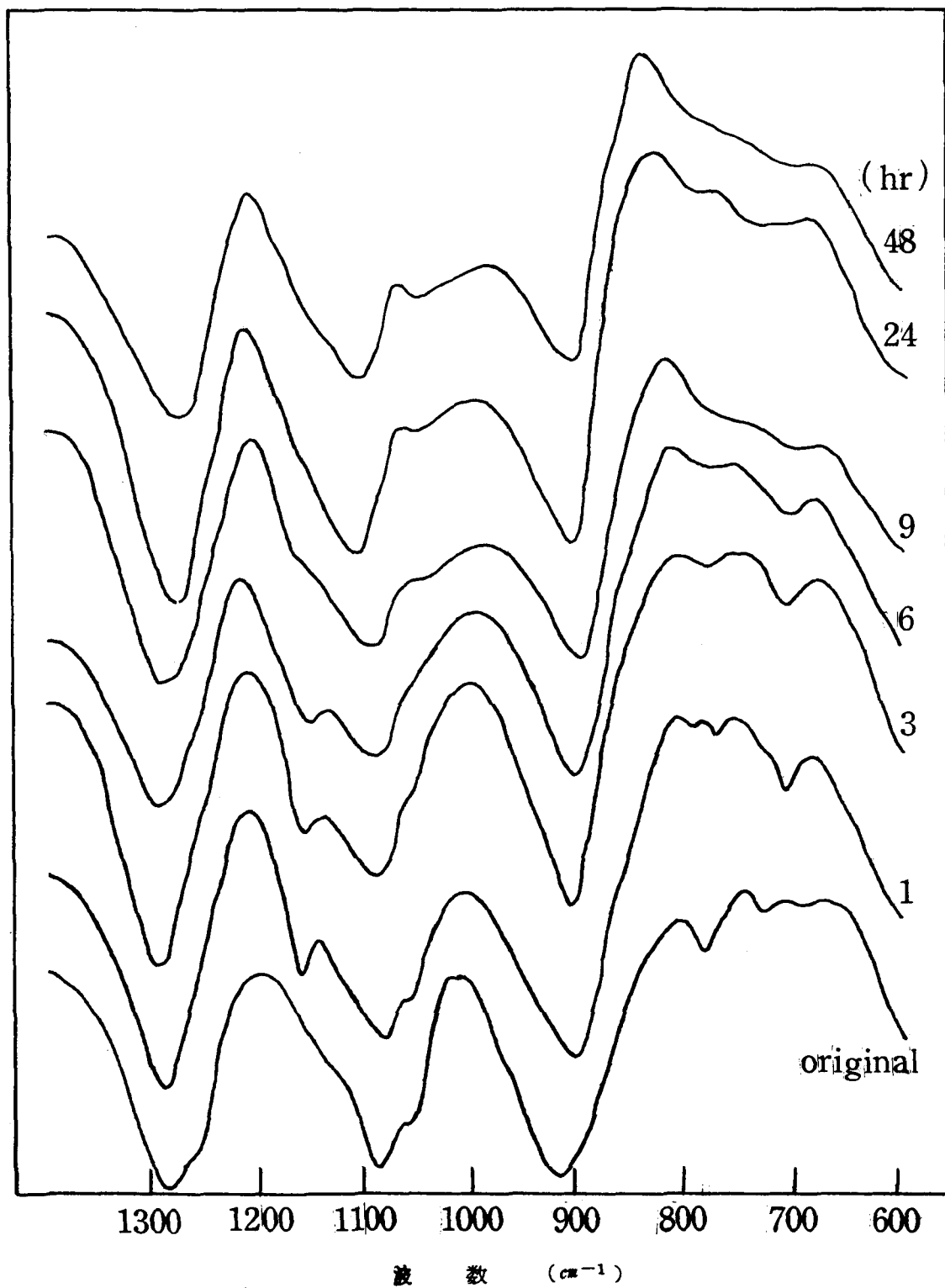


図4.6 LiPO_3I の摩砕によるIRSの変化

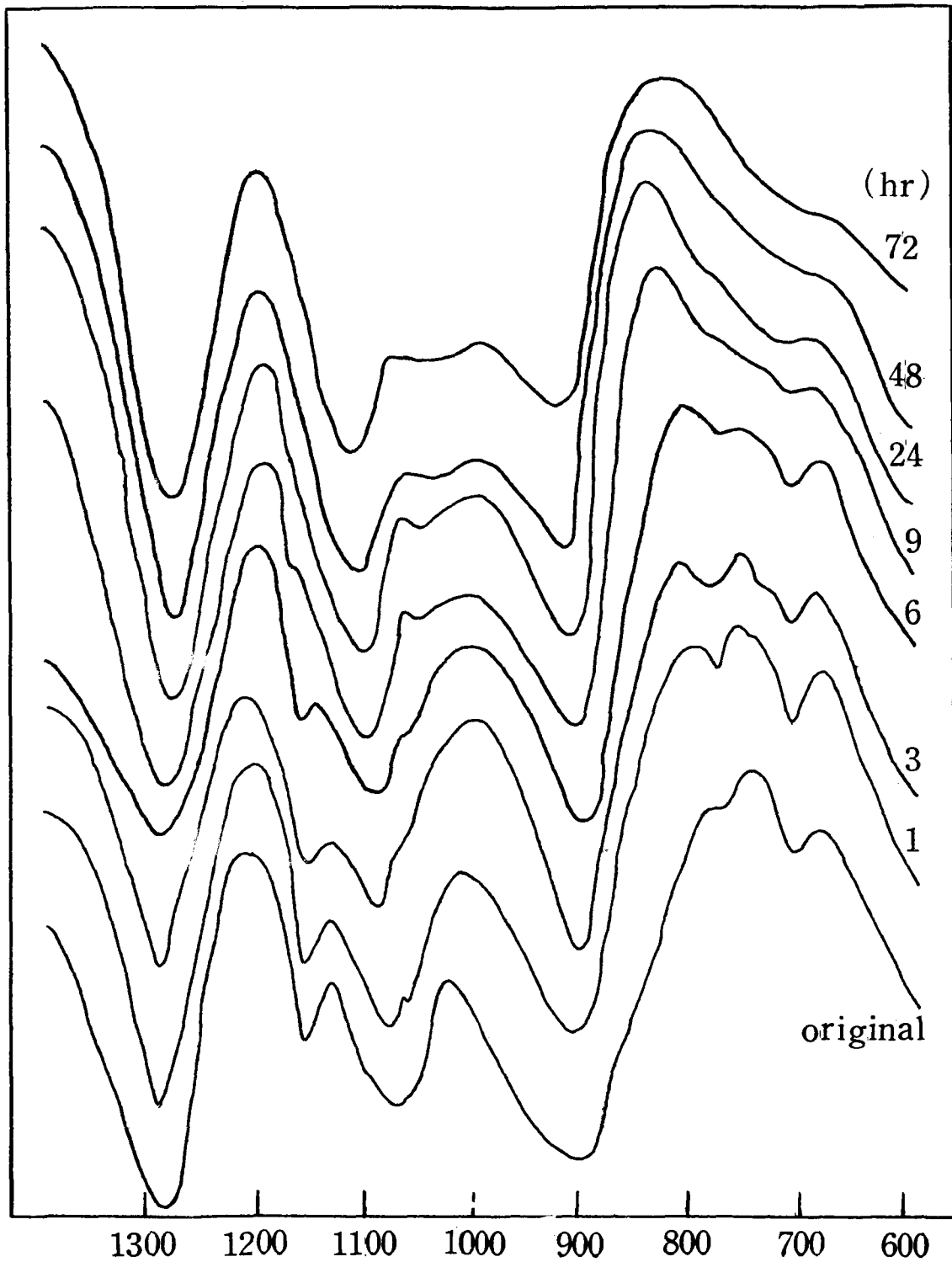


図 47 $\text{LiPO}_3 \text{ II}$ の摩砕による IRS の変化

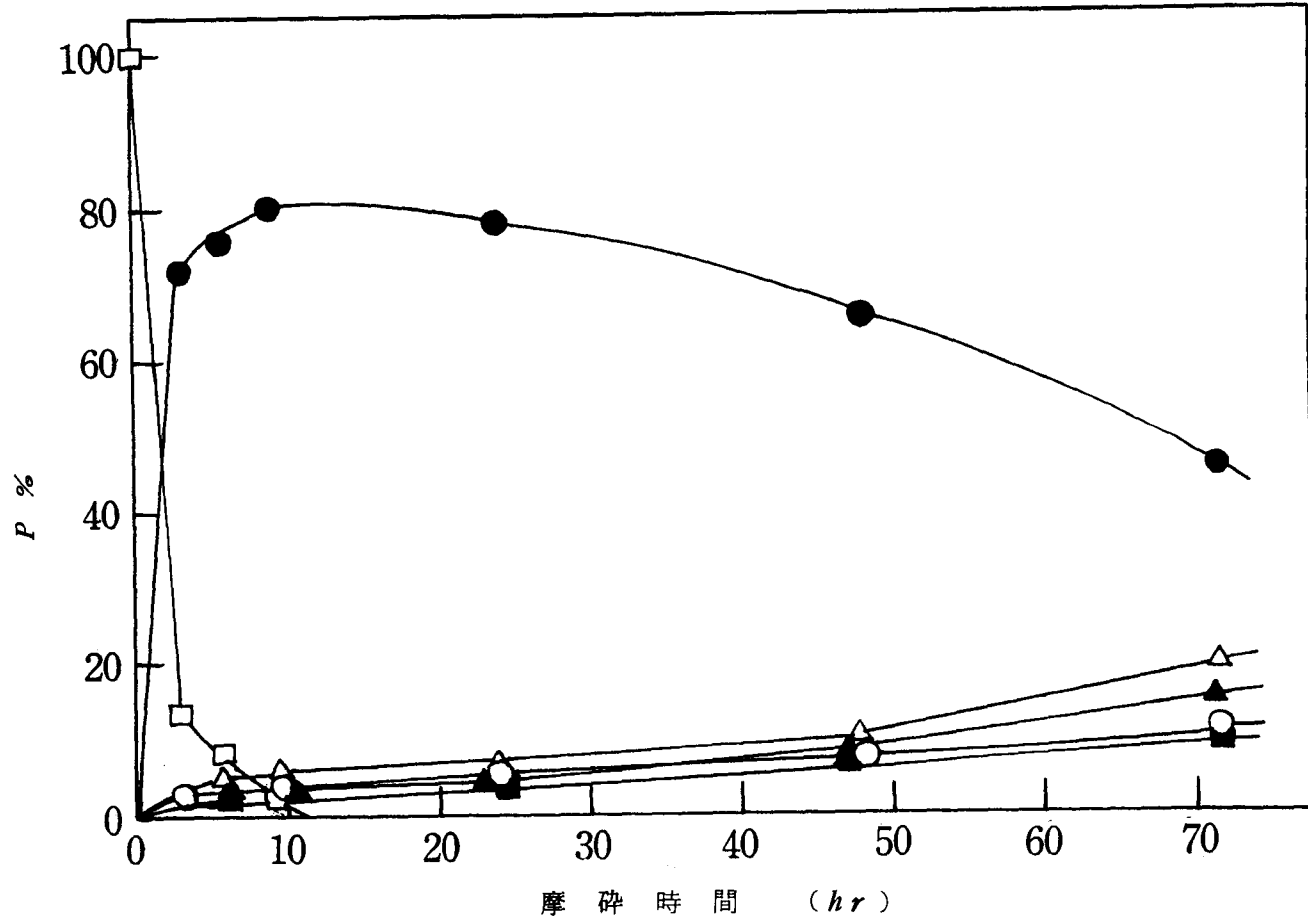


図 48 $LiPO_3$ I の摩碎による分子種の変化

○: 1P, △: 2P, ▲: 3P, ■: 4P, ●: HP(5P以上) □ 不溶性成分

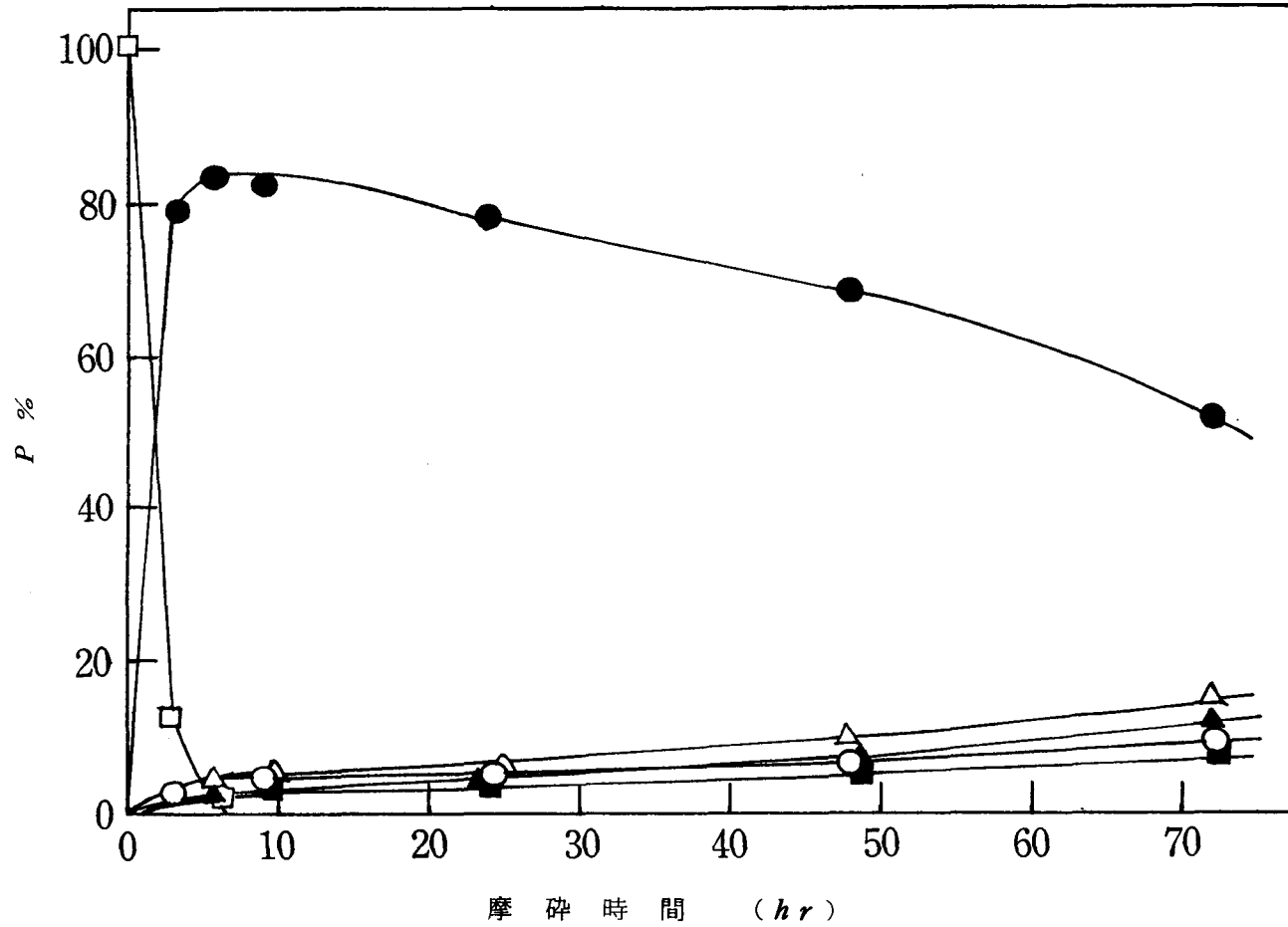


図49 $LiPO_3$ II の摩砕による分子種の変化

○: 1P, △: 2P, ▲: 3P, ■: 4P, ●: (5P以上) □: 不溶性成分

§ 4 考 察

4・1 平均分子鎖長 (\bar{n})¹⁰⁾ の変化

図50におのおのポリリン酸塩を摩砕した場合の \bar{n} の変化を示した。図から明らかなように \bar{n} は摩砕の初期においていちじるしく低下しており、摩砕が進むにつれて次第にゆるやかとなる。このことは前項の結果ともよく一致している。なお図50は可溶性成分についての \bar{n} であるので摩砕初期の不溶性成分の存在する場合(図37, 38, 43, 48および49参照)の \bar{n} はさらに大きくなり曲線の傾斜はさらに大きくなる。

またナトリウム塩において *Graham* 塩が *Maddrell* 塩にくらべ低分子となるのがおそいという事実もよく表われている。

4・2 摩砕生成物の *IRS* の類似性について

ポリリン酸塩はすべて摩砕により無定形化されると類似した *IRS* を示すようになる(図34, 35, 36, 42, 46, および47参照)。このことからこれらのポリリン酸塩は摩砕されるとすべて同じような構造をもつた鎖状のリン酸塩の混合物になることが推定される。

しかし $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の領域の *IRS* が、 $P-O-P$, $P-O$ あるいは $P-OH$ の構造を示すものであり、またこれらの *IRS* は陽イオンの影響を余り受けない⁶⁾ ためとも考えられる。

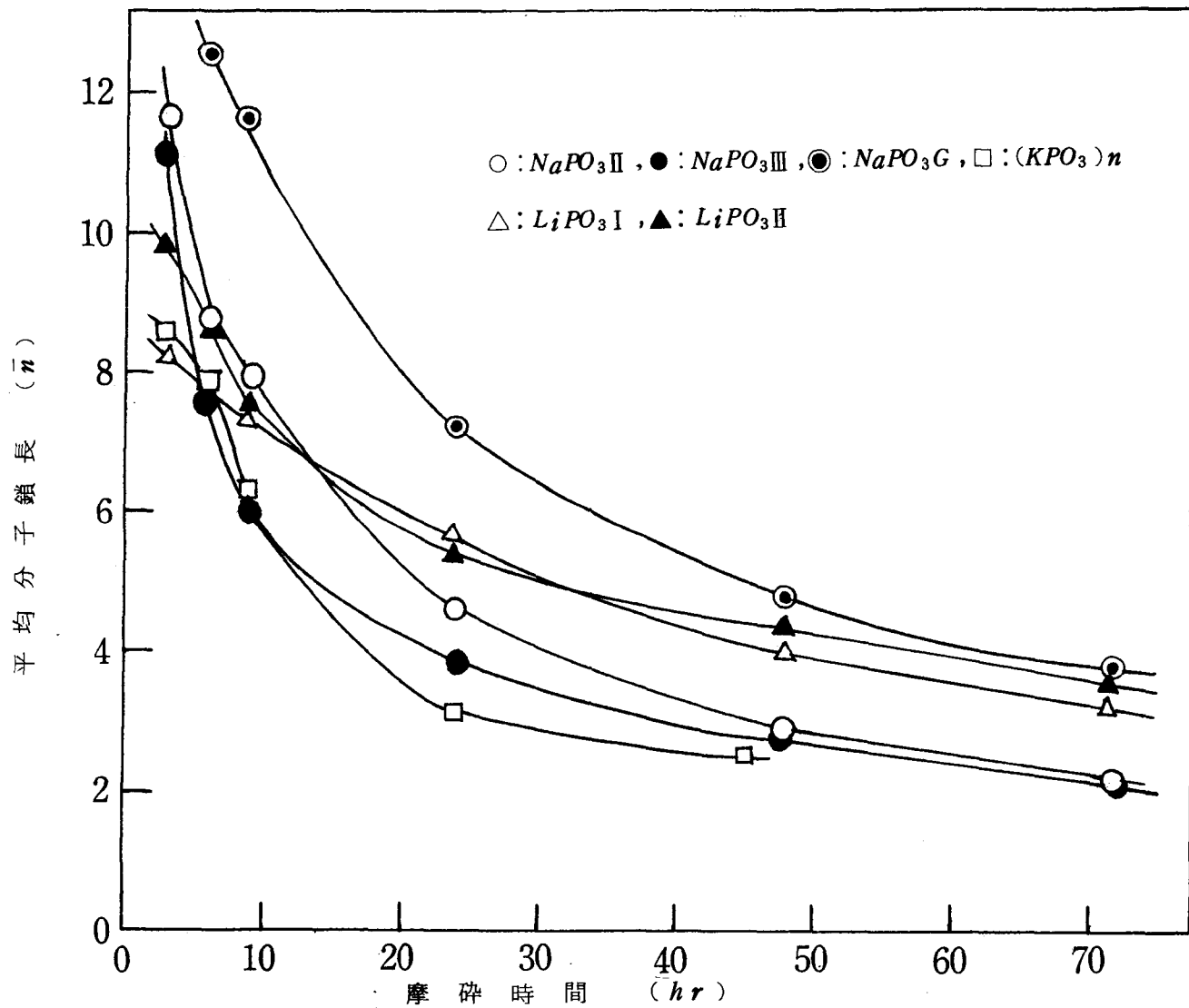
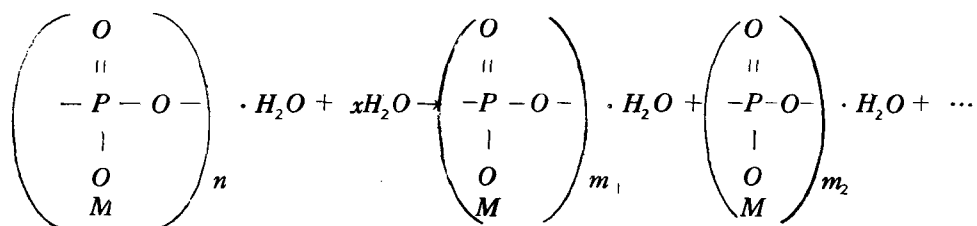


図50 長鎖状ポリリン酸塩の摩砕による可溶性成分の平均分子鎖長(\bar{n})の変化

§ 5 ま と め

以上の結果を総合すると、これらのホリリン酸塩は第1編で述べた環状のメタリン酸塩と同様に、まず摩砕により活性な物質となり、さらに摩砕を続けると $P-O-P$ 鎖の切断がおこり、この切断されたところに水分子が作用して次式のように低分子化が進んでいるのであろう。



ただし $n = m_1 + m_2 + \dots$

$M = Na, K, Li$

§ 6 文 献

- 1) 本岡, 橋詰, 小林, 日化, 87, 953(1966).
- 2) *N. K. Baramboim, Zh. Fiz. Khim.*, 32, 432(1958).
- 3) *G. B. Alexander, J. Phys. chem.*, 61, 1563(1957). 他
- 4) 山下, 工化, 71, 1331(1968).
- 5) *J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds, Vol. 1," Interscience Publishers, New York (1958). P665.*
堀, 村上, "リン酸", 誠文堂(1965). P20.
- 6) *D. E. C. Corbridge. E. J. Lowe, J. chem. Soc.*, 1954,493.
- 7) 本岡, 石崎, 野津, 小林, 工化, 69, 2071 (1966)
- 8) *J. F. Mc Cullough, J. R. Van Wazer, E. J. Griffith, J. Am. chem. Soc.*, 78, 4528 (1956).

- 9) *E. Thilo, H. Grunze, Z. anorg. allg. chem.*, 278, 122(1955);
H. Grunze, E. Thilo, ibid., 281, 284(1955).
- 10) *J. R. Van Wazer, E. J. Griffith, J. F. Mc Cullough,*
Anal. chem., 26, 1755(1954);
E. J. Griffith, ibid., 28, 525(1956).

(第2章) 短鎖の(縮合)リン酸塩の摩砕による変化¹⁾

§ 1 緒 言

前章では長鎖状のポリリン酸塩を摩砕すると $P-O-P$ 鎖の切断がおこりより鎖長の短いリン酸塩に移ることを述べたが、その逆に短鎖状のものが縮合して長鎖状のものになることも期待される。第1編第1章4・2にナトリウム塩について一部述べたが、本章ではカリウム、リチウム塩もあわせて、そのX線の構造の変化と分子種の変化を調べた。

また、本章では縮合反応の可能性を調べたので二水素塩について検討している。

§ 2 実験方法

2・1 試 料

$Na H_2 P O_4$: 特級試薬 $Na H_2 P O_4 \cdot 2 H_2 O$ を $110^\circ C$ で24時間加熱した。

$Na_2 H_2 P_2 O_7$: $Na_4 P_2 O_7 \cdot 10 H_2 O$ を酢酸で pH を約4.6に保ち、冷却およびアルコール法で再結晶し、乾燥したのち $200^\circ C$ で24時間加熱した。

$Na_3 H_2 P_3 O_{10} \cdot 1.5 H_2 O$ ²⁾ : $Na_6 P_3 O_{10} \cdot 6 H_2 O$ の水溶液を過塩素酸で pH を約4.6に調節したのちアルコールを加えることにより沈澱を作った。純粋なものは出来難く10~20%のオルトおよびピロリン酸塩を含む。

$Li H_2 P O_4$: *Thilo* の方法³⁾によりリン酸塩と炭酸リチウムから合成し、減圧のもとで再結晶した。

$Li_2 H_2 P_2 O_7$: $Na_2 H_2 P_2 O_7 \cdot 6 H_2 O$ を陽イオン交換樹脂の H 型カラムに通しピロリン酸を作り、水酸化リチウムで徐々に中和して pH を4~5としたのち、アルコールを添加して沈澱を作った。

$K H_2 P O_4$: 試薬特級品を用いた。

$K_2 H_2 P_2 O_7$: $Li_2 H_2 P_2 O_7$ の場合と同様にして作ったピロリン酸を水酸化カ

リウムで中和して作った。

2・2 摩砕方法

用いたライカイ機は石川式の真空ライカイ機 *AGZ* 型および攪拌ライカイ機 *AGA* 型で種々の湿度雰囲気中で摩砕した。

§ 3 実験結果と考察

3・1 ナトリウム塩の摩砕による変化

NaH_2PO_4 を温度 20℃、湿度 20% の条件下で数十時間摩砕したが全く変化しなかった。そこで排気状態（湿度 5% 以下）で摩砕したが図 5 1 に示すように 5 6 時間の摩砕でも *X* 線回折図の変化はなかった。また分子種も 100% オルト塩で変化はなかった（第 1 編第 1 章 4・2 表 2 参照）。これは NaH_2PO_4 が摩砕に対して非常に安定であるためとみられる。

つぎに $Na_2H_2P_2O_7$ を排気状態（5% 以下）、10% および 40% の湿度中で摩砕した。*X* 線回折結果の一例を図 5 2 に示す。可成り安定で 40% の場合は 8 5 時間摩砕してもなおかなり強い回折線が残っている。しかし排気状態下では 6 時間の摩砕ではほぼ無定形状態に近くなっている。ペーパークロマトグラフ法で分子種を調べると（第 1 編第 1 章 4・2 表 2 参照）、40% の湿度の場合は縮合はおこらずオルト塩になるだけであるが排気状態（5% 以下）や 10% の場合のように湿度が低いとトリおよびテトラ以上のポリリン酸塩が検出され縮合がおこることがわかる。

図 5 3 に $Na_3H_2P_3O_{10} \cdot 1.5 H_2O$ を排気状態（湿度 5% 以下）、および 40% の湿度中で摩砕した場合の *X* 線回折図の変化を示す。 $Na_2H_2P_2O_7$ の場合とほぼ同様の結果である（分子種については第 1 編第 1 章 4・2 表 2 参照）。

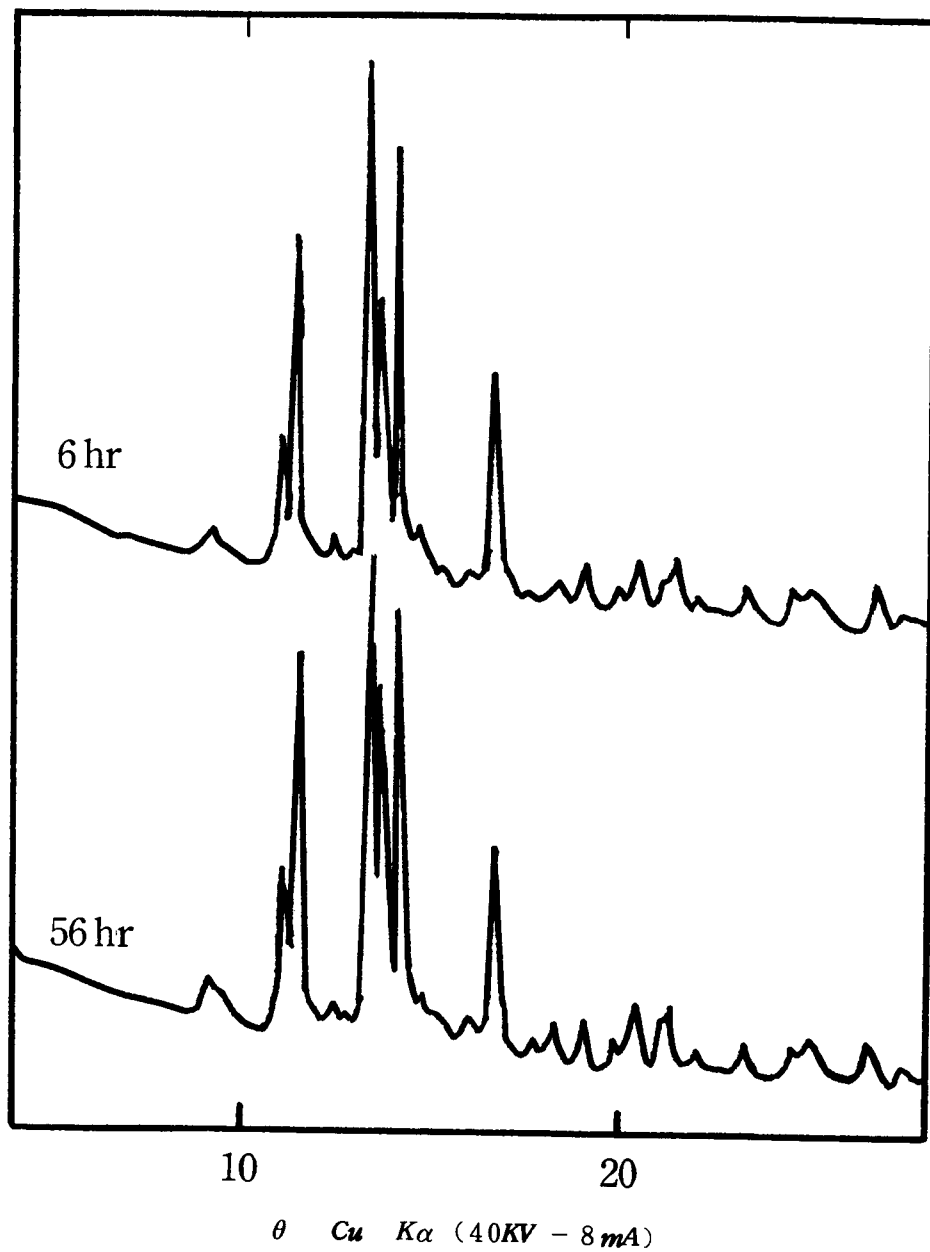


図 5 1 低湿度下で摩砕した NaH_2PO_4 の X 線回折図

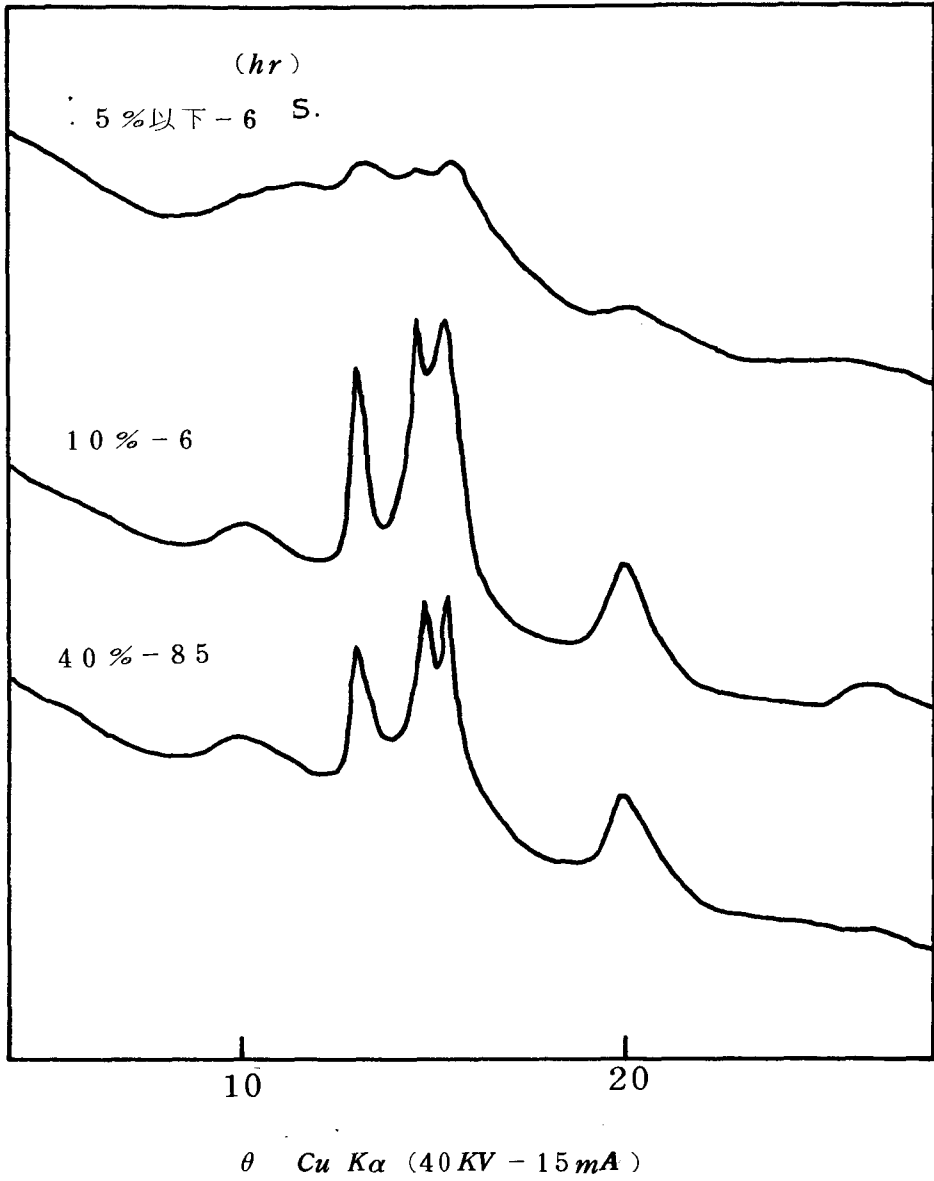


図52 種々の条件下における $Na_2H_2P_2O_7$ の摩砕変化

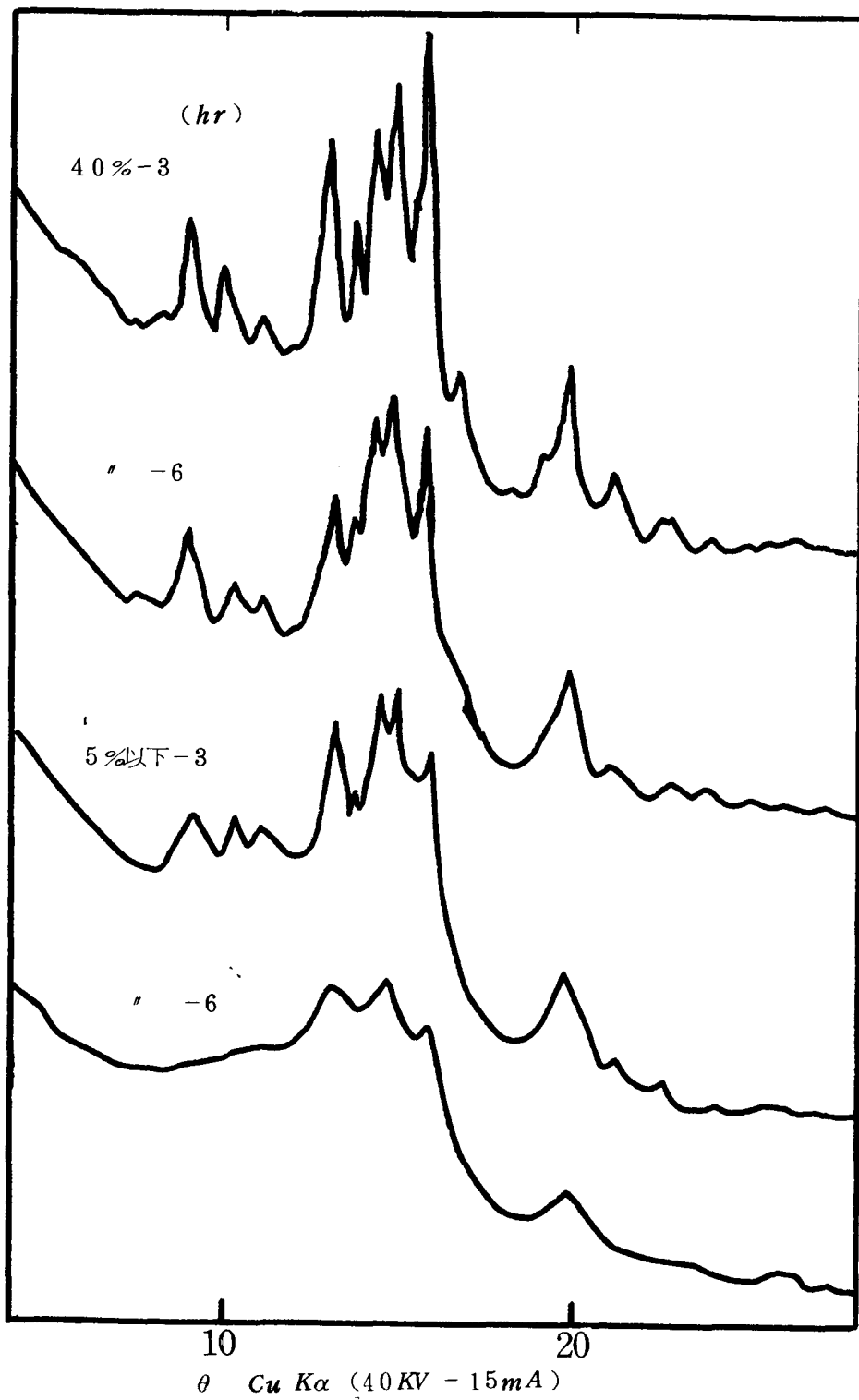


図53 種々の条件下における $Na_3H_2P_3O_{10}$ の摩砕変化

3・2 リチウム塩およびカリウム塩の摩砕による変化

オルトリン酸リチウムおよびカリウムを排気状態および湿度10%中で摩砕した場合のX線回折図の変化を図54および55に示す。

図から摩砕によってほとんど変化していないことがわかる。したがってナトリウム塩と同様にオルト塩は摩砕に対して安定であると言える(オルトリン酸リチウムおよびカリウムを摩砕したものは非常に吸湿性が強かった。したがって摩砕によって結晶構造がこわれても直ぐ再結晶し、見掛け上変化がないのかも知れない)。またペーパークロマト分析によって分子種を調べたが変化はなく100%オルト塩であった。

つぎにピロ塩を排気状態(5%以下)、10%および40%の湿度中で摩砕した。排気状態および10%の湿度での摩砕によるX線回折図の変化を図56および図57に示す。

リチウム塩もカリウム塩も摩砕とともに結晶構造は無定形状態に進むがその速度は湿度が大きいほど小さい。

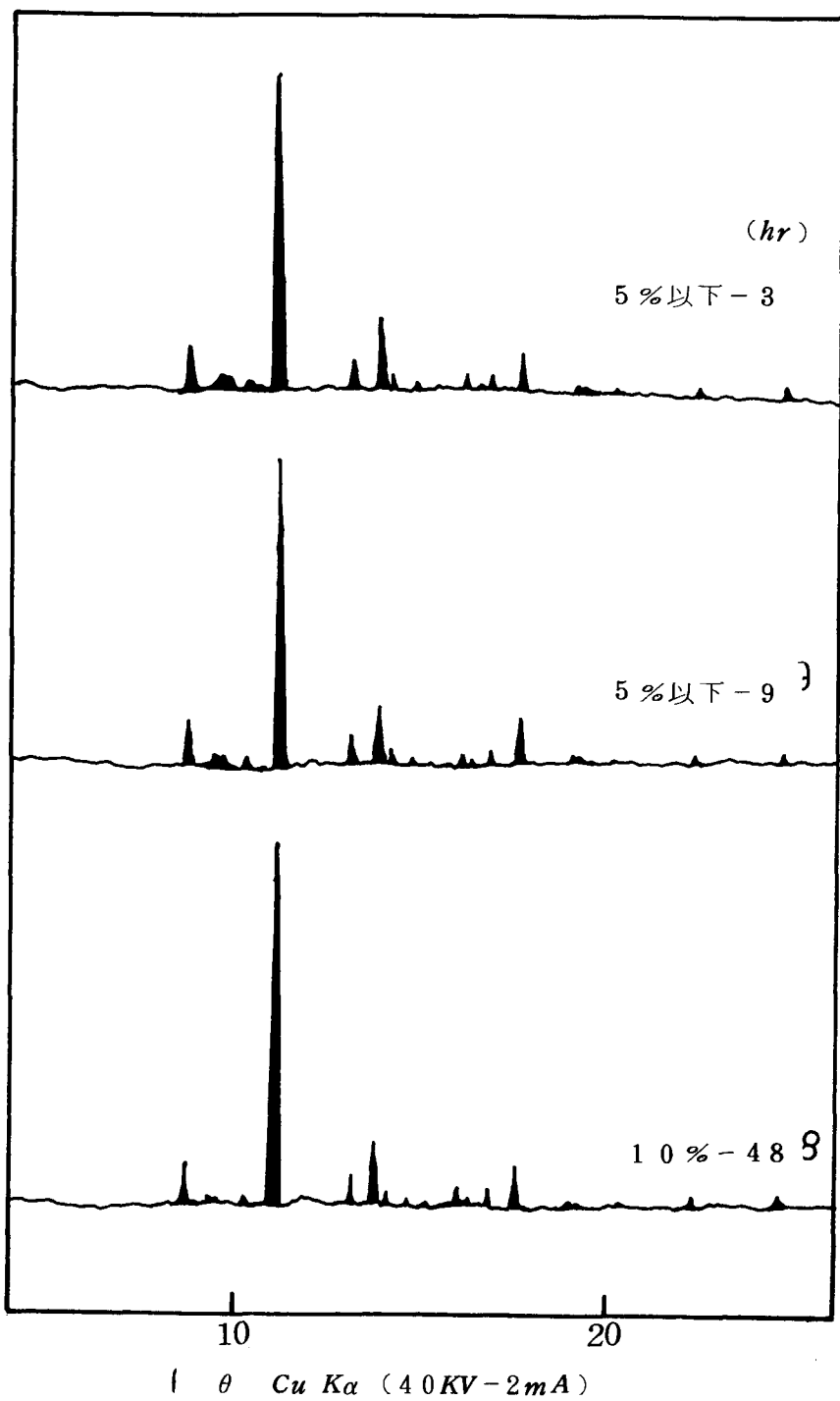
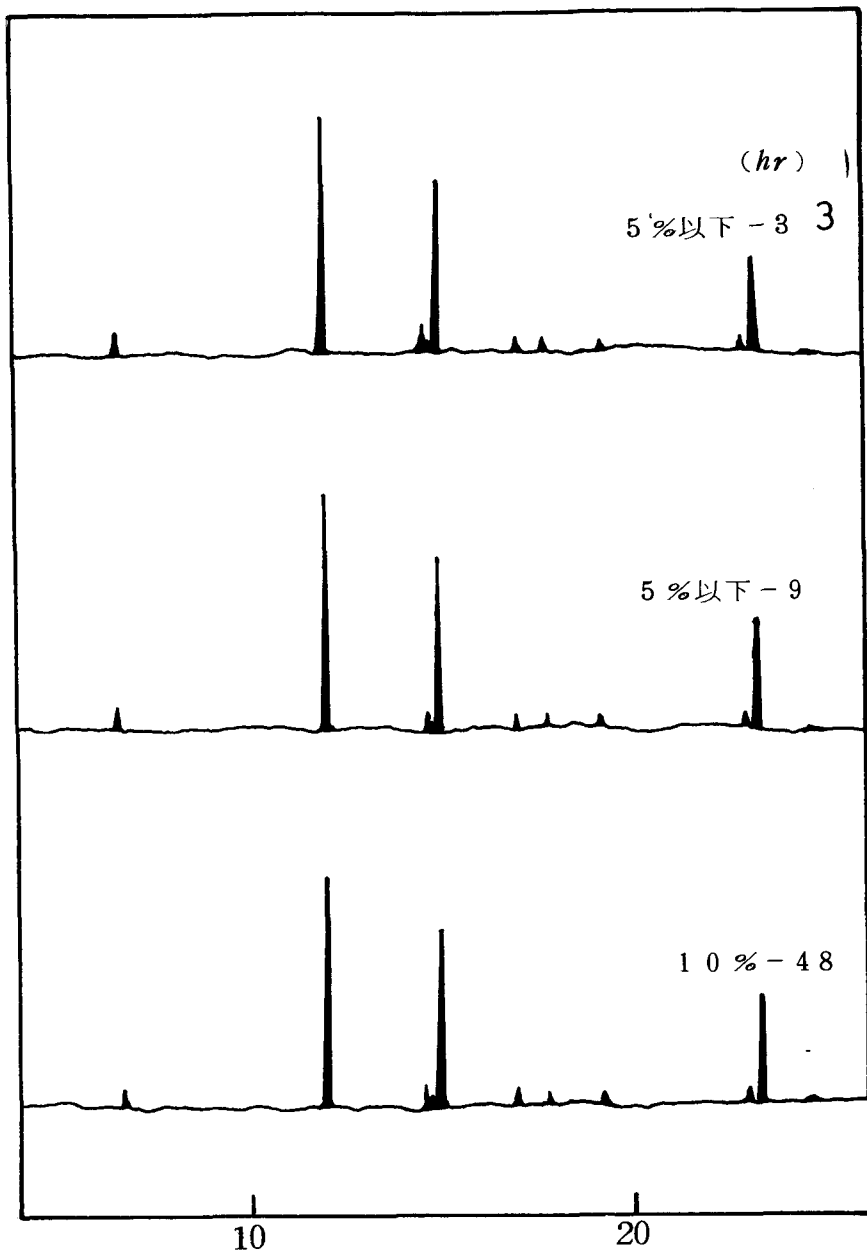


図54 摩砕した LiH_2PO_4 の X線回折図



θ $Cu K\alpha$ (40KV-3mA)

図55 摩砕した KH_2PO_4 の X線回折図

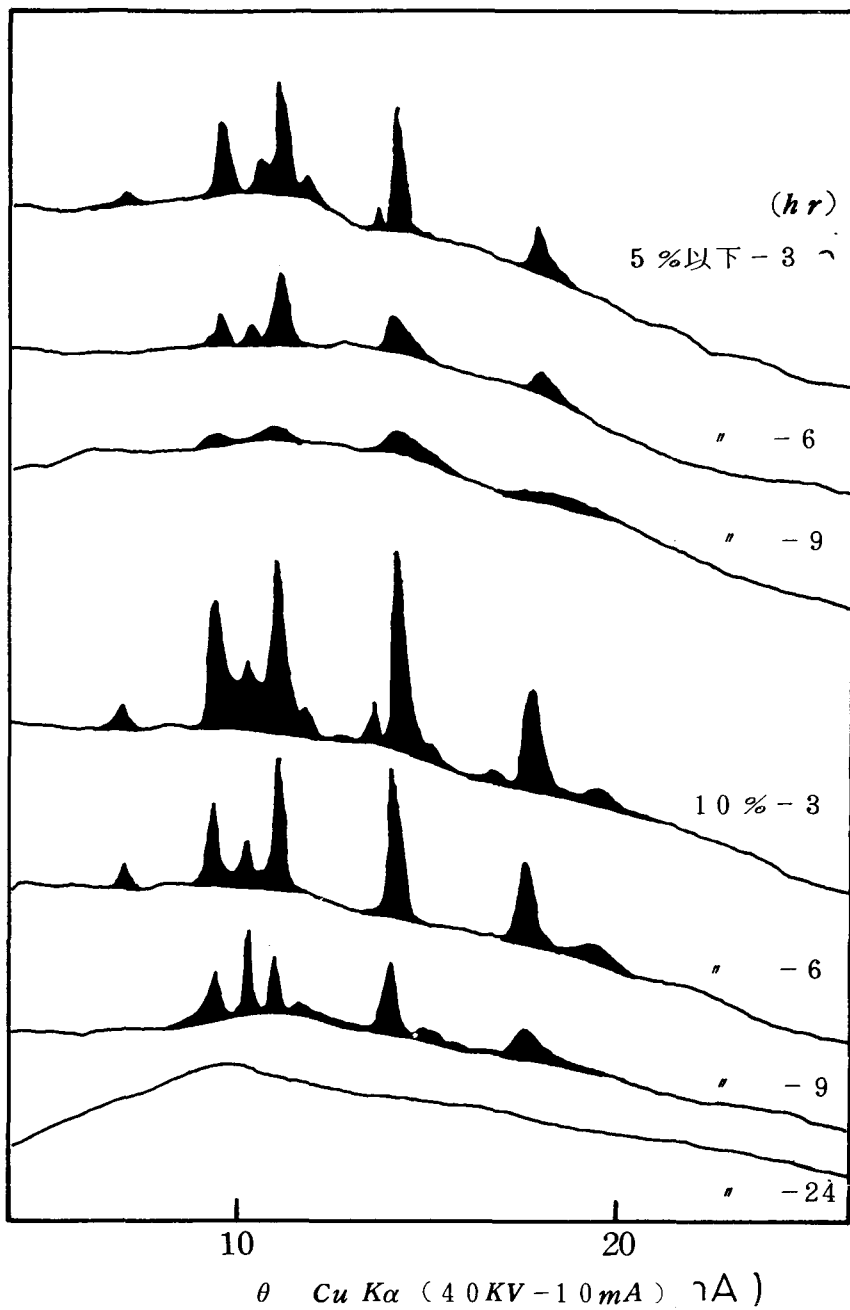


図56 摩砕した $Li_2H_2P_2O_7$ の X線回折図

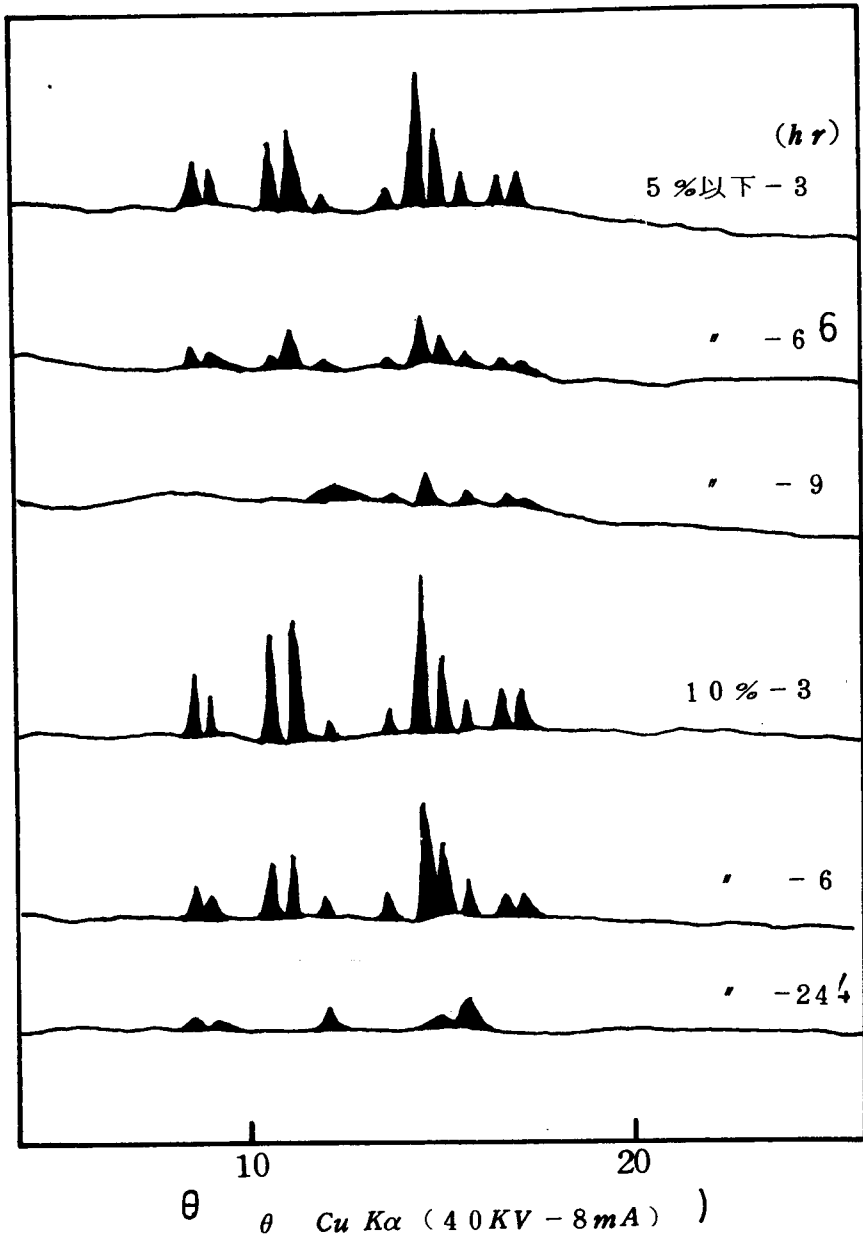


図 57 摩砕した $K_2H_2P_2O_7$ の X 線回折図

表6に $Li_2H_2P_2O_7$ および $K_2H_2P_2O_7$ の摩砕による分子種の変化を示す

表6 $Li_2H_2P_2O_7$ および $K_2H_2P_2O_7$ の摩砕による分子種の変化

試料	摩砕雰囲気	摩砕時間 (hr)	分析値 (P%)		
			オルト	ピロ	トリ～
$Li_2H_2P_2O_7$	排気状態 湿度5%以下	3	2.8	97.2	0.0
		6	5.2	90.8	4.1
		9	6.8	82.8	10.3
	湿度10%	3	3.0	97.0	0.0
		6	4.8	91.0	4.3
		9	10.1	85.3	5.6
		24	23.2	60.0	16.8
	湿度4%	3	1.8	97.9	0.4
		6	4.9	94.5	0.5
		9	5.5	93.2	1.4
		24	9.9	84.2	5.9
	$K_2H_2P_2O_7$	排気状態 湿度5%以下	3	4.5	91.5
6			13.8	77.7	8.5
9			14.3	75.4	10.3
湿度10%		3	7.4	86.0	6.6
		6	10.5	84.2	8.5
		24	17.9	68.4	10.3
湿度40%		3	5.5	94.5	0.0
		6	10.0	90.0	0.0
		24	10.7	89.3	0.0

湿度が小さいほどピロ塩の減少度が大きくX線回折結果と同傾向である。またトリ以上のポリリン酸塩のでき易さすなわち縮合のおこり易さは上述と同じ順序である。またこれはナトリウム塩とも同じ傾向である。たゞリチウム塩とカリウム塩はナトリウム塩より、その摩砕生成物は吸湿性が強く、とりわけ $K_2H_2P_2O_7$ の湿度40%の摩砕では乳鉢に試料が付着して摩砕効率が悪かった。

§ 4 ま と め

オルト塩はナトリウム塩、リチウム塩およびカリウム塩とも全て摩砕に対し見掛け上安定でX線回折図の変化はみられず、また分子種の変化もなく縮合反応はおこらない。

ピロ塩は低湿度中で摩砕するほど無定形状態への移行が速く、 $P-O-P$ 鎖の切断もおこり易い。また低湿度で摩砕すると $P-O-P$ 鎖の切断だけでなくトリ以上のより長い鎖長のリン酸塩への縮合反応がおこる。

トリポリ塩はナトリウム塩について摩砕したがピロ塩と同様の変化を示した。

§ 5 文 献

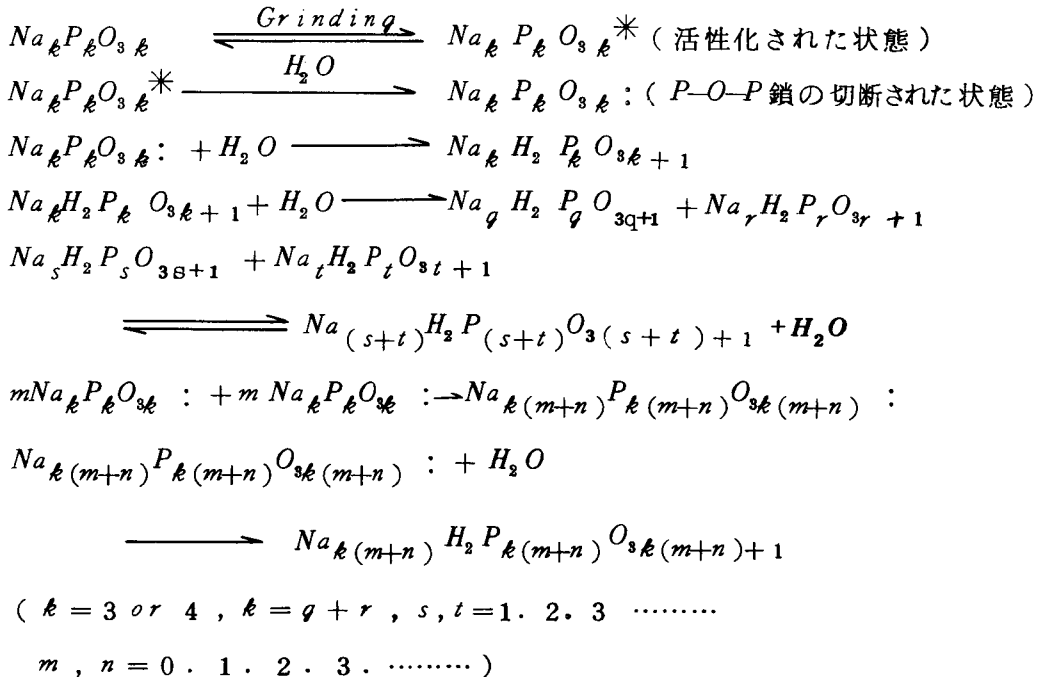
- 1) *I. Motooka, G. Hashizume, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2040 (1968).*
- 2) *D. E. C. Corbridge, F. R. Tromans, Anal. Chem., 30, 1101 (1958).*
- 3) *E. Thilo, H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem., 281, 262 (1955).*

総 括

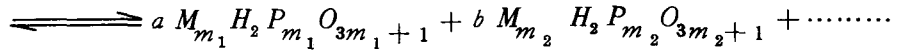
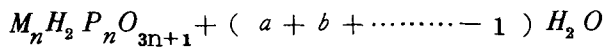
縮合リン酸塩を摩砕すると、その結晶構造がこわれて構造の不整化が進み、無定形物質になる。このものは非常に活性な状態で、たとえばトリメタリン酸ナトリウムの溶解熱を測定すると摩砕とともに増大し、約 2 Kcal/mole も増大している。さらに摩砕を続けると $P-O-P$ 鎖の切断がおこり、環状構造のものは鎖状構造になる。また鎖状構造のものは鎖長の減少あるいは増大がおこる。その程度は実験条件とくに摩砕の際の雰囲気中の湿度によって影響を受け、低湿度で摩砕した場合ほど縮合反応あるいは重合反応により、より鎖長の長いものも生成する。

式で示すとつぎのようになる。

[1] 環状の縮合リン酸ナトリウムの場合



[2] 鎖状の縮合リン酸塩の場合



$$\left\{ \begin{array}{l} n = m_1 + m_2 + \dots, \quad n = 2, 3, 4, \dots \\ n > m_1, m_2, \dots = 0, 1, 2, 3, \dots \\ a, b, \dots = 0, 1, 2, 3, \dots \\ M = Na \text{ or } K \text{ or } Li \end{array} \right\}$$

謝 辞

本研究を進めるに際し終始御懇切なる御指導をいただいた神戸大学教養部小林正光先生ならびに兵庫県工業試験場橋詰源蔵氏に深く感謝の意を表します。

さらに本研究をまとめるにあたり、種々御指導をいただいた大阪大学産業科学研究所桐山良一先生に心からお礼申し上げます。

また、終始御鞭撻をいただいた神戸大学工学部井上嘉亀先生、姫路工業大学高嶋四郎先生、ならびに本研究の遂行に御協力いただいた兵庫県工業試験場網田加代子氏、その他直接、間接に御援助と御激励をいただいた多くの方々に厚くお礼申し上げます。

*

論文リスト

1. トリメタリン酸ナトリウムの摩砕による変化
本岡，橋詰，小林，日化，87，255(1966).
2. 長鎖状ポリリン酸塩の摩砕による変化
本岡，橋詰，小林，日化，87，953(1966).
3. *Studies of the Grinding of Condensed Phosphates. III*
The Effect of the Relative Humidity on Grinding of
Sodium Trimetaphosphate, I. Motooka, G. Hashizume,
M. Kobayashi, Bull, Chem. Soc. Japan, 40, 2095(1967).
4. *Studies of the Grinding of Condensed Phosphates. IV.*
Grinding of Sodium Trimetaphosphate at Low Pressure,
I. Motooka, G. Hashizume, M. Kobayashi, Bull, Chem. Soc.
Japan, 41, 2040 (1968).
5. テトラメタリン酸ナトリウムの摩砕による変化
本岡，橋詰，小林，工化，71，1412(1968).
6. *Studies of the Grinding of Condensed Phosphates VI*
The Effect of Grinding on the Heat of Solution of
Sodium Trimetaphosphate, I. Motooka, G. Hashizume,
M. Kobayashi, J. Phys. Chem. (in press).

*本論文はこれらの論文を総合的にまとめたものである。

副論文リスト

[1] ウルトラ領域縮合リン酸塩の研究

① 第1報 ウルトラ領域縮合リン酸塩の封鎖力

本岡，石崎，野津，小林，工化，69，2071(1966)。

② 第2報 ウルトラ領域縮合リン酸塩の組成分析

本岡，遠藤，森川，石崎，小林，工化，70，1097
(1967)。

[2] そ の 他

① テキサコ法副生カーボンブラック表面のポーラログラフ法による
検討

高嶋，橋詰，本岡，日化，84，212(1963)。

② アルミナ水和物の摩砕による変化

本岡，橋詰，日化，86，1336(1965)。

③ 市販のメタリン酸の組成について二、三の検討

高田，本岡，植木，小林，工化，69，2071(1968)。