

リン酸アンモニウムの加熱変化

松村 和子*

Thermal Reaction of Ammonium Phosphate

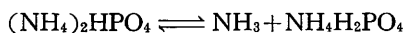
Kazuko MATUMURA

緒言

湿式リン酸をアンモニア気流中で噴霧して直接粉状のリン酸アンモニウムを製造することが我国独自の技術で行なわれている。

秋山らはすでに、このリン酸アンモニウムの主成分は通常のものとは異なった高温型のリン酸水素二アンモニウムであることを見い出しているが¹⁾、これについての確認試験は行なわれていない。

著者は、主としてトランスピレーション法²⁾によって、次式に示すリン酸水素二アンモニウムの熱分解平衡分圧を測定し、



この反応系におけるエンタルピー変化を求めた。また、示差熱分析および高温X線回折によってリン酸水素二アンモニウムの転移点を測定し、これの結晶構造を明らかにした。

実験

1. 試料

和光純薬製の試薬特級のリン酸水素二アンモニウムを35メッシュ以上、35~60メッシュ、80~150メッシュおよび150~200メッシュのさ

まざまの粉末度にふるい分けし、これらをそれぞれ五酸化二リン入りのデシケーター中でろ紙上に載せて室温で4日間乾燥した。

いずれも化学分析とX線回折によって純粋なリン酸水素二アンモニウムであることを確認してから使用した。

2. 平衡分圧測定装置

トランスピレーション装置を図1に示した。かっこ内の数字は図1中に示した各部分の番号である。

サーモサーキュレーター(9)は三田村理研工業製のTriac型、Volstatrelay(精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$)、オイルバス(10)は径210mm、深さ130mmのステンレスチール製円筒(肉厚1mm)で、周囲と底部を約40mmの厚さにアスベストで被覆し、測定中は上部をアルミニウム箔で覆った。反応管(15)はパイレックス製で、その形状は図2に示した。

反応管の内径0.5mm、長さ20mmの毛細管の部分(17)は、気体の拡散による影響を避ける目的によって付けられたものである²⁾。

この種の反応管は従来横型管状電気炉内に水平に挿入して使用されているが³⁾、今回はオイルバス内に垂直に挿入して用い、気体の対流を

* 東京家政大学生生活科学研究科研修生

抑制するためにグラスウールを十分に充填した。反応管の温度は、クロメル-アルメル熱電対を用い、神港電機計器製作所製の DFT 型温度計で測定した。

温度計はエタノールの沸点、水の沸点、アセトアニリドの融点および尿素の融点によって補正した。

3. 測定方法

乾燥窒素ガスはストップコック(7)を開くと反応管(19)内に導入される。窒素ガスは気体流入口(1)から流し、流量計(2)および圧力調節管(3)で流速を制御する。流速の測定は、セッケン水膜流量計で検定したマンオメーター(流動パラフィンを使用)によって行なった。

試料は粉末度35~60メッシュのものを使用した。粉末度がこれよりも細かいと反応管内に均一に充填することが困難で、測定値の再現性が

乏しかった。測定値の再現性が得られる最小の粉末度が35~60メッシュである。試料は反応管の熱電対挿入部を中央にして 50 mm ぐらいの高さに 15g つめ、その両端をグラスウールでふさいだ。

測定中の温度の精度は $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、キャリアーガスの流量の偏差は $\pm 1\%$ 以内である。

アンモニアの分圧は一定時間内に所定の濃度の硫酸(19)中に捕集されたアンモニアの量にもとづいて、理想気体を仮定して次式から算出した。

$$P_{\text{NH}_3} = P x_{\text{NH}_3} / (x_{\text{NH}_3} + x_{\text{N}_2})$$

P_{NH_3} : アンモニア分圧 (atm)

P : 系内の全圧 (大気圧) (atm)

x_{NH_3} : 一定時間内に捕集されたアンモニアのモル数

x_{N_2} : 一定時間内に系内を通過した窒素のモル数

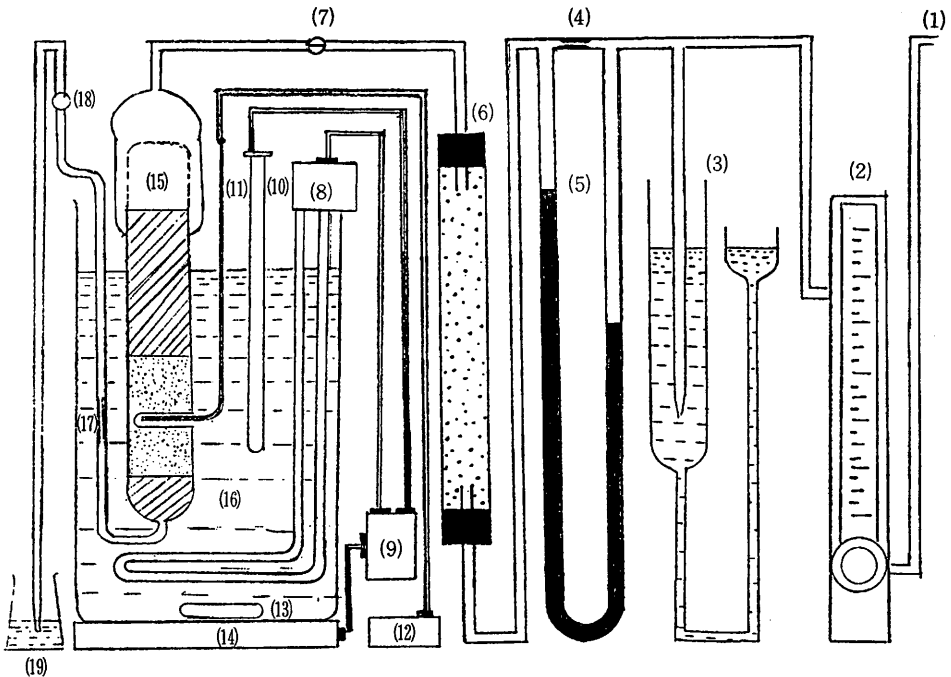


Fig. 1 Schematic view of transpiration apparatus

- (1) Carrier gas inlet (N₂) (2) Flowmeter with needle valve (3) Pressure controller
- (4) Capillary (5) Manometer (6) Desiccating tube (7) stop cock (8) Heater
- (9) Thermo-circulator (10) Thermo-regulator (11) Thermocouple (12) Thermometer
- (13) Stirrer (14) Magnetic Stirrer (15) Reaction tube (16) Oil bath (Glycerin) (17) Capillary
- (18) Ball joint (19) Conical flask (H₂SO₄)

結果および考察

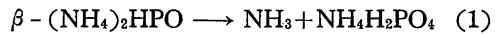
1. 加熱変化の過程

トランスピレーション実験の温度範囲をあらかじめ決める目的で、TG、DTA および X線分析でリン酸水素二アンモニウムの加熱変化をしらべた。

TG および DTA 曲線を図3に示す。

図中には、比較のために空气中で測定した場合(a)とアンモニアが揮発しないように密封して測定した場合(b)の結果が示してある。

リン酸水素二アンモニウムを空气中で加熱すると、80℃付近から分解をはじめてアンモニアの一部が揮発し(図3a)、次式(1)に示すようにリン酸二水素アンモニウムが一部に生成する。この分解反応は温度の上昇につれていっそう進行し、171℃でほぼ完結した。



他方、アンモニアが揮発しないようにエポキシ樹脂で試料を密封して加熱する場合は、143℃付近で明らかな相転移が認められた(図3b)

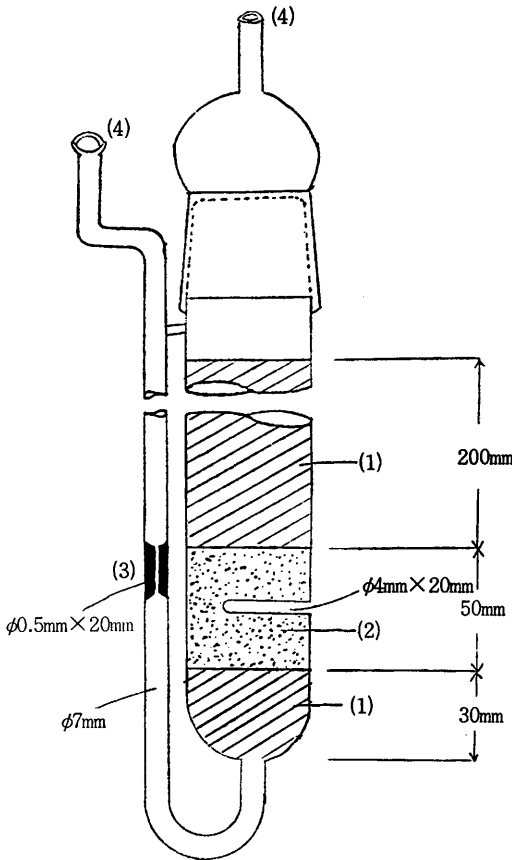


Fig. 2 Reaction tube

- (1) Glass wool (2) Sample (3) Capillary
- (4) Balljoint

4. 熱重量変化(TG)および熱変化(DTA)の測定条件

TG および DTA は三田村理研工業製の MRK 自記示差熱・重量分析装置を用い、200メッシュ全通の試料50~60mgについて昇温速度2℃/minで空气中および密封状態で測定した。

また、理学電機製の X線試料高温装置を用い、空气中、密封状態およびアンモニア気流中で加熱変化をしらべた。試料の密封にはデュポン製カプトンフィルム 100 H およびエポキシ樹脂を使用した。

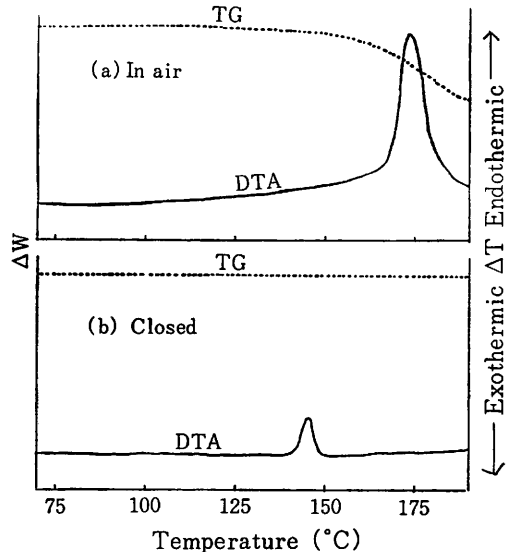


Fig. 3 TG (dotted line) and DTA (solid line) curves of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Heating rate: 2°C/min

2. 分解反応の平衡アンモニア分圧

1) 平衡の確認

トランスピレーション法によって、アンモニア分圧がキャリアガスの流速を変えても変わらない範囲²⁾を求めた。キャリアガスの流速と(1)式で発生するアンモニアの分圧との関係を図4に示す。

また実測値の例を表1に示した。

図4で、キャリアガスの流速が大きすぎるとアンモニアが不飽和のまま輸送されるので、流速が増すにつれてアンモニア分圧は低下し、低い流速では拡散の影響によって見かけ上高いアンモニア分圧を示す。その中間の平坦部の値が平衡アンモニア分圧に対応する(表1. Run No. 4~8)。

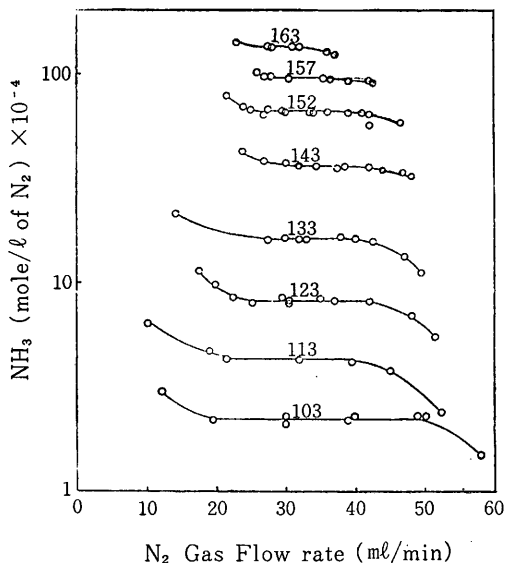


Fig. 4 Variation of ammonia gas density with flow rate of carrier gas

* Numbers in the figure indicate temperatures(°C)

この結果はトランスピレーション法が成立するよりどころについての解析結果³⁾と一致する。

Table 1 Example of transpiration experiments for thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Carrier gas : N_2 Temperature : 143°C)

Run No.	N_2 flow rate (ml/min)	N_2 flow time (min)	NH_3 (mole/l of N_2)	P_{NH_3} (atm)	
1	23.8	35	4.10×10^{-3}	0.1228	diff-used
2	27.0	35	3.82×10^{-3}	0.1154	
3	30.0	36	3.78×10^{-3}	0.1143	
4	32.1	35	3.67×10^{-3}	0.1113	satu-rated*
5	34.4	36	3.66×10^{-3}	0.1111	
6	37.5	35	3.57×10^{-3}	0.1086	
7	38.5	35	3.67×10^{-3}	0.1113	
8	41.5	33	3.66×10^{-3}	0.1111	unsatu-rated
9	44.0	32	3.51×10^{-3}	0.1070	
10	47.2	32	3.44×10^{-3}	0.1051	

* Average value of No. 4, 5, 7 and 8 : 0.1112 ± 0.0001

2) 平衡アンモニア分圧

図4の各温度における平坦部の値を用いて、表1と同様に平衡アンモニア分圧の平均値を求めた結果を表2に示す。また、表2中の平衡アンモニア分圧の値を、 $\log P_{\text{NH}_3}$ と $1/T$ との関係に点綴した結果を図5に示す。

$\log P_{\text{NH}_3}$ と $1/T$ との関係は良好な直線性を示した。最小二乗法によって、この分解反応の

$$\log P_{\text{NH}_3} = A - B \times 10^3 / T \quad (3.1)$$

のA, Bの値および偏差を求めた結果、次式が得られた。

$$\log P_{\text{NH}_3}(\text{atm}) = 10.24 \pm 0.02 - (467 \pm 0.01) \times 10^3 / T (3.2)$$

($T = 376 \sim 436\text{K}$)

$$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 89400 \pm 200 \text{ Joule} \quad (2)$$

なお、これに関する報告は従来見らない。

実際に、アンモニア気流中で粉状のリン酸水素二アンモニウムを製造する乾式中和法は 150°C (423K)前後で操業されている。これを上式

Table 2 Transpiration experiments for thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ at various temperatures

Temp. (°C)	Temp. (K)	1/T (K ⁻¹)	P_{NH_3} (atm)
103	376	2.66×10^{-3}	0.00670 ± 0.00005
113	386	2.59×10^{-3}	0.0133 ± 0.0001
123	396	2.53×10^{-3}	0.0264 ± 0.0003
133	406	2.46×10^{-3}	0.0511 ± 0.0001
143	416	2.40×10^{-3}	0.1112 ± 0.0001
152	425	2.35×10^{-3}	0.1872 ± 0.0004
157	430	2.33×10^{-3}	0.2516 ± 0.0001
163	436	2.29×10^{-3}	0.3282 ± 0.0006

に適用すると、 $\log P_{\text{NH}_3}$ の値が -0.80 前後となり、平衡アンモニア分圧 P_{NH_3} は 0.16 atm 前後と求められる。したがって、リン酸水素二アンモニウムの製造には 0.16 atm 程度以上のアンモニア分圧を必要とし、これ以下の分圧ではリン酸二水素アンモニウムが生成する。

3.2.3 熱力学的考察

式 (3.2) を用いて、標準自由エネルギー変化 ΔG° 、エンタルピー変化 ΔH° およびエントロピ

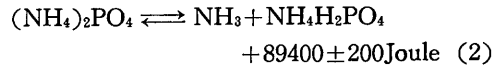
ー変化 ΔS° を求め、次の結果を得た。

$$\Delta G^\circ = 89400 - 196.1T \text{ (joule/K} \cdot \text{mole)}$$

$$\Delta H^\circ = 89400 \pm 200 \text{ (joule/K} \cdot \text{mole)}$$

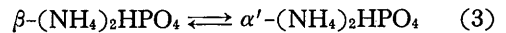
$$\Delta S^\circ = 196.1 \pm 0.7 \text{ (joule/K} \cdot \text{mole)}$$

ΔH は、 $103 \sim 163^\circ\text{C}$ の範囲で一定と考えてよい。したがって、リン酸水素二アンモニウムの熱分解反応は次式で示される。



3. 相転移

アンモニアが揮発しないようにエポキシ樹脂で試料を密封する場合は 143°C で(3)式に示す相転移が認められた (図3b)。X線試料高温装置で、試料をカプトンフィルムで包んで測定した場合および大気圧下でアンモニア気流中で測定した場合も 145°C 付近で(3)式の相変化が認められた。X線回析データは表3に示すが、R. V. Coates らが報告している α - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ のデータ⁴⁾とは若干異なっている。



Coates らは、昇温と冷却温度 $0.25 \sim 2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で $\beta \rightarrow \alpha$ 転移が 145°C $\alpha \rightarrow \beta$ 転移が 102°C でそれぞれ起り、これらの転移温度は同じ試料について加熱と冷却をくり返すことによって降下するばかりでなく、少量の水分を与えることによって 10°C 程度降下することを報告している。

著者が行なった今回の試験では、 $\beta \rightarrow \alpha$ 転移は認められず、 $\beta \rightarrow \alpha'$ 転移のみが認められた。 $\alpha'\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ は乾燥状態では室温で数日間安定であった。5%の水分を含む試料の場合も、 141°C で $\beta \rightarrow \alpha'$ 転移のみが認められたが、この場合は 90°C 付近に冷却すると $\alpha' \rightarrow \beta$ 転移が生じた。

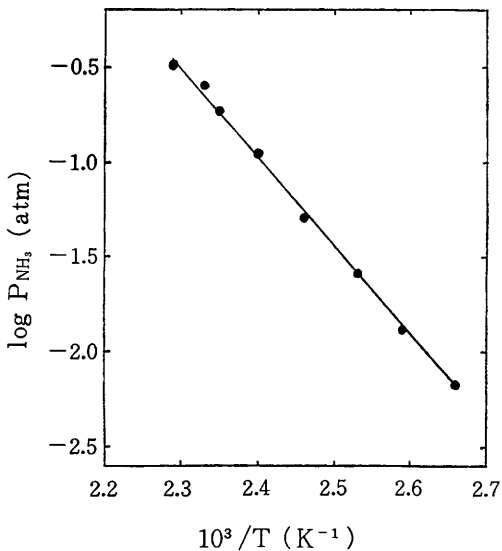


Fig. 5 Relation between $\log P_{\text{NH}_3}$ and $10^3/T$ For the thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Table 3 x-ray powder diffraction pattern for α' -
(NH₄)₂HPO₄ at room temperature

<i>d</i> mess	<i>d</i> calc	<i>I</i> / <i>I</i> ₁₀₀	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
5.46	5.46	53	2	0	0
4.54	4.54	100	0	0	2
3.85	3.85	30	0	2	2
3.32	3.31	20	0	3	2
3.29	3.29	23	3	1	1
3.02	3.02	11	2	4	0
2.93	2.91	52	1	0	3
2.79	2.79	15	3	1	2
2.71	2.71	3	1	2	3
2.64	2.64	10	3	2	2
2.485	2.487	10	2	2	3
2.320	—	3	—	—	—
2.267	2.270	12	0	0	4
2.165	2.160	5	5	1	0
2.092	2.096	9	2	0	4

Lattice constant *a* = 10.92 Å
 b = 14.50 Å
 c = 9.08 Å

α' 型リン酸水素二アンモニウムの結晶構造は斜方晶型に属すると考えられるので、

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

の式にもとづいて格子定数 *a*, *b*, *c* の値を求めた結果、表3に示すように *a* = 10.92, *b* = 14.50, *c* = 9.08 が得られた。

終りに、この研究を行なうにあたり終始懇切なる御指導を賜った秋山堯教授に対して、深く感謝いたします。

引用文献

- 1) T. Akiyama and J. Ando, Bull. chem. Soc. Japan 45, 2915 (1972)
- 2) 谷口雅男, 化学と工業, 18, 5, 645 (1965)
- 3) 清水商二・谷口雅男, 日本化学会誌, 1977 (7) 953
- 4) R. V. Coates and P. S. Smith, Acta. Cryst., 23, 504 (1967)