

縮合リン酸塩に関する研究 II

ピロリン酸ナトリウム, ピロリン酸カリウムおよび

酸性ピロリン酸ナトリウムの加水分解

渡辺 誠*, 高原 知義*, 山田 保**

Studies on Several Condensed Phosphates II

The Hydrolysis of Sodium Pyrophosphate, Potassium
Pyrophosphate, and Sodium Acid Pyrophosphate

Makoto WATANABE,* Tomoyoshi TAKAHARA,* and Tamotsu YAMADA**

(Received September 19, 1968)

In the present paper, the hydrolysis of sodium pyrophosphate, potassium pyrophosphate, and sodium acid pyrophosphate is discussed. The hydrolysis of these condensed phosphates was carried out in the aqueous solution (about 2-4% solution) of pH less than 5.4 at 50°, 70°, and 100°C

The hydrolysis of these pyrophosphates was the first order reaction and accelerated by hydrogen ion.

The velocity constant of these condensed phosphates was almost the same in the aqueous solution of the same pH and temperature.

The activation energy of these pyrophosphates was 17-28 kcal/mole at pH 0.9-5.4, and almost the same at the same pH value.

1. 緒 言

縮合リン酸塩は研究室および諸工業に広い用途を持つようになっているが、水溶液中では比較的加水分解されやすく、最終的にはオルトリン酸塩になる。

縮合リン酸塩の加水分解に対する pH および温度の影響についての研究はこれまでいくつか発表されている^{1)~3)}。しかし pH および温度に対する依存性は、まだそれぞれの縮合リン酸塩について十分に解明されていない。そこで、本研究では比色分析法により、リン酸塩の2量体であるピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウムおよび酸性ピロリン酸ナトリウムの加水分解を、50°C, 70°C および 100°C の各温度で pH の値を変えて測定し、pH および温度の分解速度に対する影響を調

べ、上記三種のピロリン酸塩に対するその影響の程度について比較検討した。

2. 実験 法

2.1 試 料

ピロリン酸ナトリウムおよびピロリン酸カリウムは特級試薬を用い、酸性ピロリン酸ナトリウムは特級リン酸二水素ナトリウムを 220°C で 1 時間加熱脱水重合させたものを用いた。

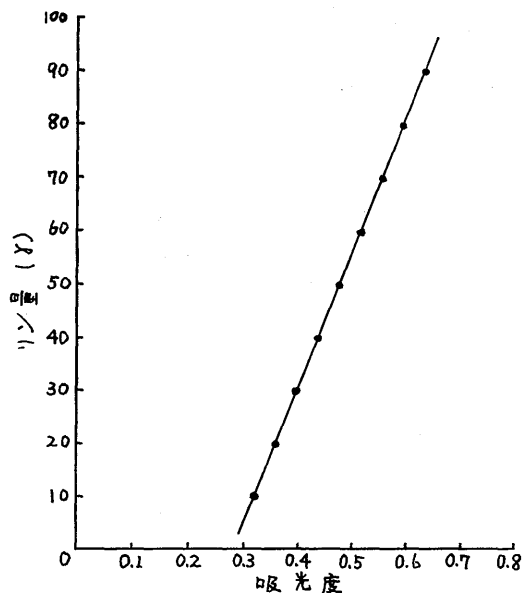
2.2 実験操作

まず、特級リン酸一水素ナトリウムを試薬として、比色計を用いてリン量で 100 γ までの吸光度に対する検量線を求めた (第 1 図)。

次に上記三種のピロリン酸塩を水に溶かし、1N 硝酸および 1N 水酸化ナトリウム溶液でガラス電極 pH 計を用いて pH 調整を行ないながら、そのピロリン酸塩溶液 20 μ l 中にピロリン酸塩がリン量で 100 γ 含まれるように調製した。このいろいろの pH 値の溶液を、50°C,

* 本学工業化学科 (Department of Industrial Chemistry)

** 名古屋工業大学工業化学科 (Department of Industrial Chemistry, Nagoya Institute of Technology)

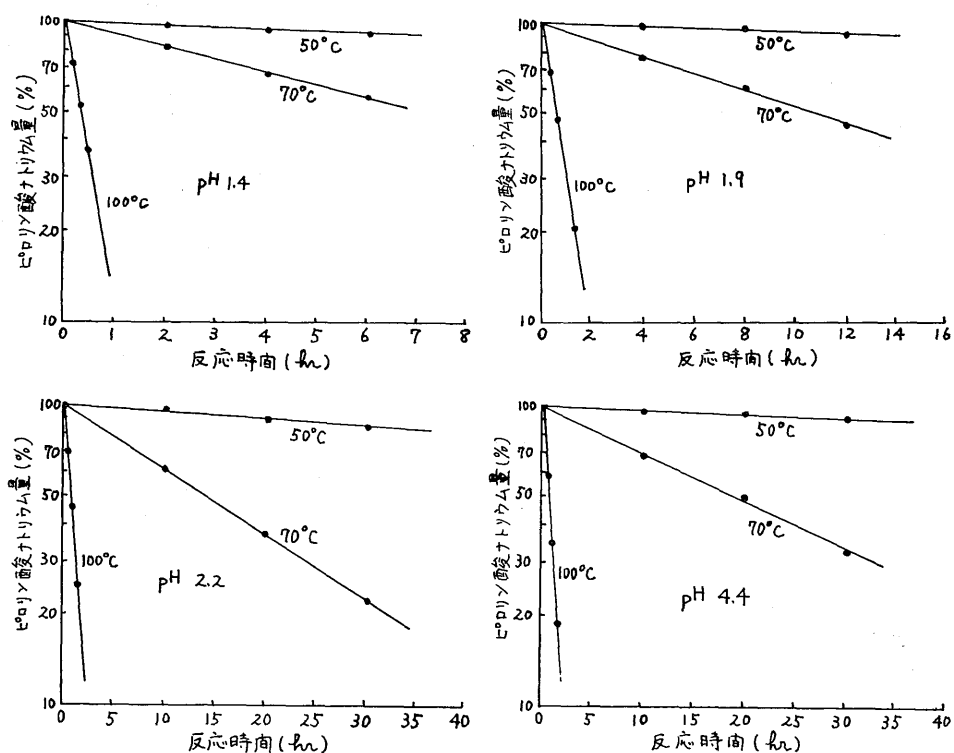


第1図 検量線

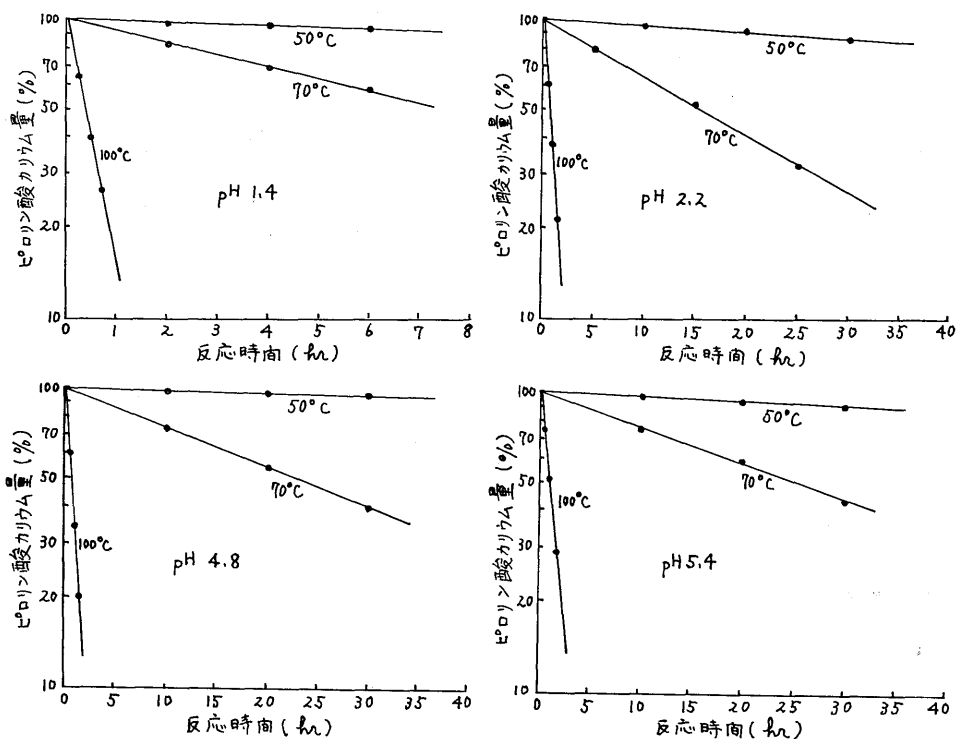
70°C および 100°C の各温度で反応させ、一定時間反応後その 20 μ l をとり、比色分析法でピロリン酸塩の分解量を検量線より求めた。比色計は島津製作所の Spec-tronic 20を用いた。

3. 実験結果

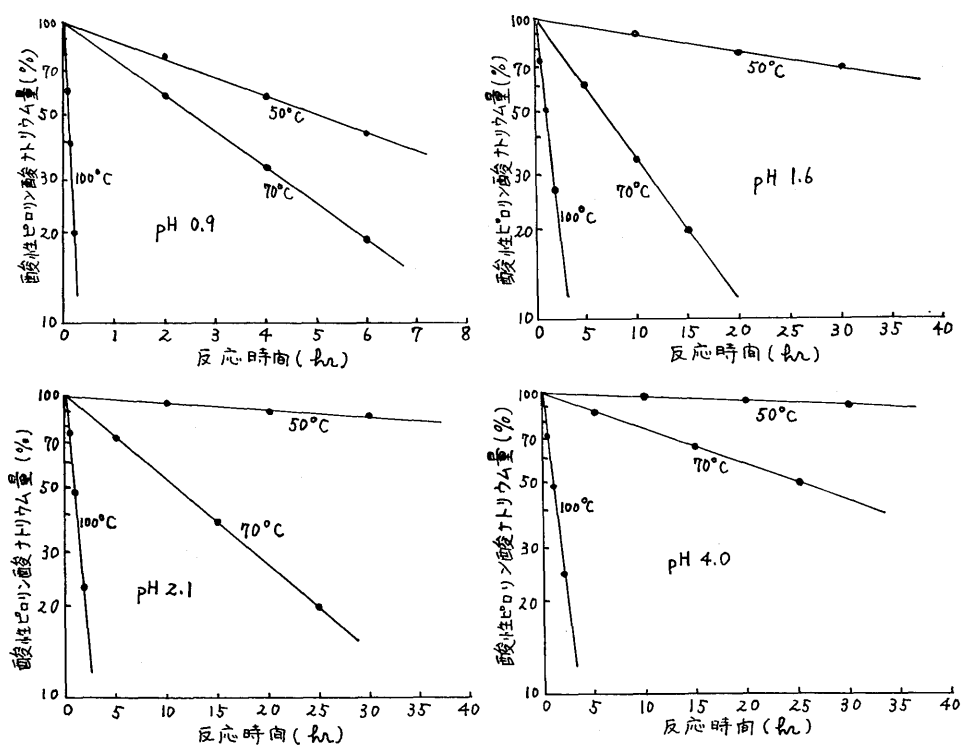
実験結果を第2図～4図に示した。これらの図において、縦軸は未分解のピロリン酸塩を百分率で表わしてある。第1表に各ピロリン酸塩の各温度および pH における分解速度定数を、また、各 pH における活性化エネルギーを示した。



第2図 ピロリン酸ナトリウムの加水分解



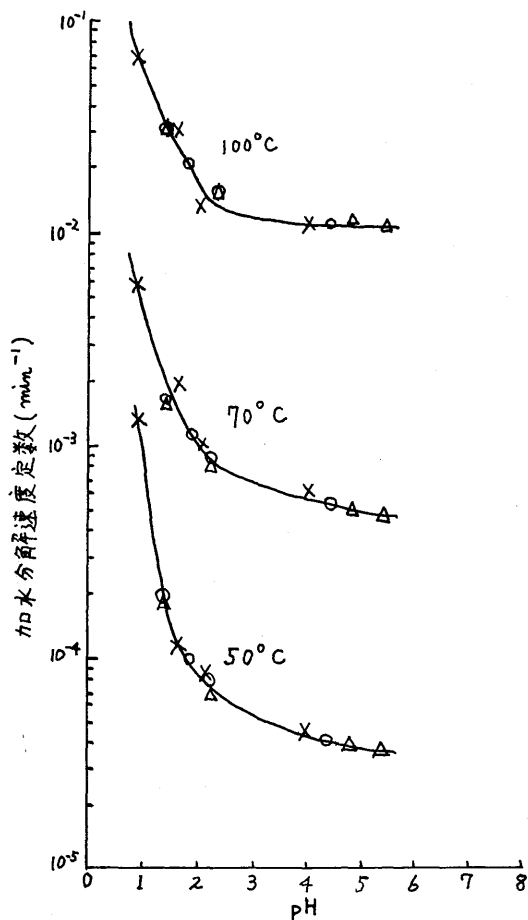
第3図 ピロリン酸カリウムの加水分解



第4図 酸性ピロリン酸ナトリウムの加水分解

第1表 加水分解速度定数(min^{-1})と活性化エネルギー(kcal/mol)

ピロリン酸塩	温度 pH	50°C	70°C	100°C	活 性 化 エ ネ ル ギ ー
ピロリン酸 ナトリウム	1.4	1.9×10^{-4}	1.7×10^{-3}	3.0×10^{-2}	24
	1.9	1.0×10^{-4}	1.1×10^{-3}	2.3×10^{-2}	26
	2.2	7.9×10^{-5}	8.6×10^{-4}	1.7×10^{-2}	26
	4.4	4.3×10^{-5}	5.8×10^{-4}	1.3×10^{-2}	28
ピロリン酸 カリウム	1.4	1.9×10^{-4}	1.6×10^{-3}	3.1×10^{-2}	24
	2.2	6.7×10^{-5}	7.6×10^{-4}	1.8×10^{-2}	26
	4.8	4.1×10^{-5}	5.2×10^{-4}	1.5×10^{-2}	28
	5.4	3.7×10^{-5}	4.7×10^{-4}	1.1×10^{-2}	28
酸性ピロリン 酸ナトリウム	0.9	1.4×10^{-3}	5.8×10^{-3}	7.1×10^{-2}	17
	1.6	1.2×10^{-4}	2.0×10^{-3}	3.1×10^{-2}	25
	2.1	8.4×10^{-5}	1.0×10^{-3}	1.4×10^{-2}	26
	4.0	4.6×10^{-5}	6.0×10^{-4}	1.2×10^{-2}	27



第5図 ピロリン酸塩の加水分解速度の pH 依存性

4. 考 察

4・1 反応次数

ポリリン酸イオンと水分子との反応である加水分解は、一般には2分子反応と考えられるが、各ピロリン酸塩の未分解量(%)の対数を時間に対してプロットすると、第2図～4図に示したごとく、いずれの場合も実験誤差以内で直線となり、1次反応速度式($dx/dt=kx$)によくしたがう。これは本実験で使っているような希薄な溶液では、反応系の1成分である水の活量が実際上一定であるとみなされるためであり、これまでに報告されている結果と一致する⁴⁾。ピロリン酸イオンの分解速度定数は、希薄溶液(約5%以下)では濃度に関係しないことがすでに報告されている⁴⁾。本実験でも予備実験として、ピロリン酸ナトリウムについて初濃度を変えて測定し、速度定数が実験誤差以内で一致することを確認した。

4・2 反応速度の pH 依存性

第5図に、50°C、70°C および100°Cでの各ピロリン酸塩の分解速度定数と pH との関係を示した。

分解速度定数は対数目盛になっており、○印がピロリン酸ナトリウム、△印がピロリン酸カリウム、×印が酸性ピロリン酸ナトリウムを表わす。

ポリリン酸イオンの加水分解において、水素イオンが触媒になることはこれまでによく知られている事実で、ここに得られた結果も各ピロリン酸塩とも pH の増加にともなって速度定数の低下を示している。しかし、pH 約2のところから、いずれの反応温度の場合も pH の増加にともなっての速度定数の低下がゆるやかになっている。本実験では pH 約1～5について調べたものであるが、この傾向が明瞭にみられる。

4・3 各ピロリン酸塩の分解速度の差

第5図より各温度における各ピロリン酸塩の分解速度の pH 依存性はよく似た傾向を示している。さらに、この図から各ピロリン酸塩の分解速度定数も同じ温度および pH において実験誤差以内で一致することがわかる。

4・4 反応速度の温度依存性—活性化エネルギー

第1表に示した各ピロリン酸塩の分解速度定数の対数値を絶対温度の逆数、 $1/T$ に対してプロットすると、いずれもほぼ直線となり、Arrhenius 式、 $\log k = \log A - E/2.303RT$ が満足される。表に示した活性化エネルギーの値は、これらの直線の勾配から求めたものである。

ポリリン酸イオンの加水分解反応の活性化エネルギーは、一般に pH の増加にともなって増加することが知られている⁴⁾。第1表に示した各ピロリン酸塩の活性化エネルギーも pH の増加にともなって増加しており、これ

までの報告と一致する。

また、第5図より各ピロリン酸塩とも同じ温度および pH 値では速度定数が実験誤差以内で一致する。したがって、その活性化エネルギーも第1表にみられるように、同一の pH 値に対してほとんど同じ値を示す。

また、ここで求められた活性化エネルギーは、pH 約 1~5 までの値であるが、これは従来ポリリン酸塩について求められている測定値とよく一致している。

4・5 分解機構

ポリリン酸イオンが加水分解されて最終的にオルトリン酸イオンになることは、ポリリン酸イオンの P-O-P 結合の切断に他ならない。

ピロリン酸塩は強酸性側および強アルカリ性側では、電荷も原子位置も全く対称であると考えられる。しかし、中性付近で存在する $[\text{O}_3\text{POPO}_2(\text{OH})]^{3-}$ イオンは明らかに非対称である。したがって、強酸性側で存在するイオンはその対称性から考えて、P-O-P 結合の左右いずれの P-O 結合も、水素イオンの作用の受け方および切断される確率が全く等しいと考えられる。しかし、 $[\text{O}_3\text{POPO}_2(\text{OH})]^{3-}$ イオンは P-O-P 結合の左右の P-O 結合に対する水素イオンの作用の受け易さが異なる。すなわち、OH 基を持った側の P-O 結合はその陰電荷の低下および OH 基の妨害によって水素イオンの作用を受けにくくなっており、したがって P-O 結合の切断される確率も小さくなると考えられる。第5図においてみられる、pH が2より大きい値で pH に対する分解速度の依存性が強酸性側 (pH 2 より小さい値)

程顕著でないのは、P-O-P 結合の切断においてピロリン酸イオンの非対称性が上述のごとく原因になっていると考えられる。

5. ま と め

以上の実験結果より、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウムおよび酸性ピロリン酸ナトリウムともに約5%以下の希薄水溶液中においては加水分解反応は1次反応であり、温度および pH 依存性も全く同じ傾向を示す。したがって、同一の温度および pH に対しては、その加水分解反応速度もほとんど同じであるということがわかった。

また、pH が2より大きい値で分解速度の pH 依存性がそれ以下の pH にくらべてあまり顕著でないのは、 $[\text{O}_3\text{POPO}_2(\text{OH})]^{3-}$ イオンの生成による非対称の効果が水素イオンの作用を妨げると考えられる。

なお本実験の一部は本学工業化学科三年の内海一仁君および中川芳斉君に手伝っていただいた。

文 献

- 1) S. L. Friess, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4027 (1952).
- 2) J. R. Van Wazer, E. J. Griffith and J. F. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 287 (1955).
- 3) 大谷, 三浦, 土井, 工化 **66**, 593 (1963).
- 4) J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds Vol 1." p. 452 (1958) New York
- 5) J. R. Van Wazer, E. J. Griffith and J. F. McCullough. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4977 (1952).