

Cd₅(VO₄)₃Cl および Cd₅(VO₄)₃Br の合成と その性質

藤原 努, 根岸 秀幸, 倉田 茂昭
木 邑 隆 保*

1. 緒 言

アパタイトとは, 1790年 Werner によって与えられた名称であり, ギリシャ語の“惑わす ($\alpha\pi\alpha\tau\alpha v$)”に由来している。鉱物学的に晶癖が一定していないという意味であり, 実際に長い間鉱物学者を惑わせてきた。現在ではその結晶構造は詳しく解析され, ほぼ確立されたと考えられてよい¹⁾。しかし, 結晶構造が確立された後も, その種々の性質は依然として謎に包まれている。アパタイトの組成は, 一般に $Me^{2+}_5(ZO_4)^{3-}_3X^-$ で表される。ここで, Me, ZO₄, X に対して, 次のような各元素が単独あるいは2種以上の状態であることが知られている²⁾。

M : Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, Zn, Ni, Mg,
Na, K, Fe, Al, etc.

ZO₄ : PO₄, AsO₄, VO₄, SO₄, SiO₄, CO₃,
etc.

X : OH, F, Cl, Br, O

このうちで最もよく知られているアパタイトが, Me=Ca, ZO₄=PO₄, のリン酸カルシウム系アパタイトである。X=F のフッ素アパタイト Ca₅(PO₄)₃F は, リン鉱石の主要構成成分であり, リンの唯一の工業資源として存在する。また, X=OH のカルシウムヒドロキシアパタイト Ca₅(PO₄)₃OH は歯や骨の主成分であり, その合成物は生体との親和性が良好であることから, 歯や骨のインプラント材料として最近盛んに検討されている³⁾。

このリン酸カルシウム系アパタイトは Me=Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, Zn, Ni, Mg, Na, K, Fe, etc., X=OH, F, Cl, Br, O, etc があらゆる組合わせで合成され, その性質についての研究も我々の研究室で行っている^{4~7)}。ところが (PO₄)³⁻ を

他のイオンと交換すると, Me および X に入るイオンは少なく, また研究例も少ない。本研究は, (PO₄)³⁻ 以外の (ZO₄)³⁻ がアパタイト中に存在した場合の様な性質を示すかを理解することであり, その初期段階として (VO₄)³⁻ を選び Cd₅(VO₄)₃X [X=Cl, Br] その合成法の確立や, 熱安定性, 酸に対する溶解性についての基礎的な検討を行った。

2. 実 験

2.1 試料の合成法

Cd₅(VO₄)₃Cl および Cd₅(VO₄)₃Br は Fig. 1 に示す乾式合成法により合成した⁸⁾。すなわ

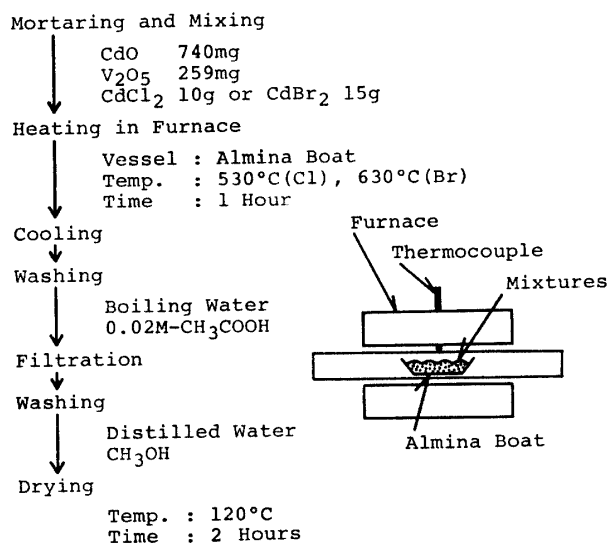


Fig. 1 Synthesis Procedure of Cd₅(VO₄)₃Cl and Cd₅(VO₄)₃Br

ち, 740mg の CdO, V₂O₅ 259 mg および無水 CdCl₂ 10g または無水 CdBr₂ 15g を振動ミルでよく混合し原料とした。Cd₅(VO₄)₃Cl の合成には 530°C, また Cd₅(VO₄)₃Br の合成には 630°C でそれぞれ 1 時間加熱後室温まで自然冷却した。反応生成物中の過剰の CdCl₂ または CdBr₂ を除去

する目的のため、250 ml の熱湯を加え、攪拌—デカンテーションを10回繰り返した後、0.02 M-CH₃ COOH 250 ml で2回洗浄した。ろ過後さらに100 ml のメタノールで洗浄後、空气中120 °Cで2時間乾燥した。

2.2 化学分析

合成したアパタイトおよび溶解度測定のための溶液の分析はそれぞれカドミウム、バナジウムは原子吸光法により、塩素および臭素はチオシアン酸水銀吸光法⁹⁾により測定した。

2.3 熱分析

熱分析は合成したアパタイト約20mgをアルミナセルにいれ、理学電機DTA-TG高温型測定装置を用いてα-アルミナを標準物質とし、昇温速度10°C/minで行った。

2.4 粉末X線回折

粉末X線回折は理学電機製装置を用い、印加電圧30kv、印加電流20mAでCuKα線を用いた。

2.5 溶解度の測定

合成したCd₅(VO₄)₃ClおよびCd₅(VO₄)₃Br 500mgを37°C恒温槽中で種々の濃度のHClO₄溶液、NaOH溶液100.0 ml中に投入し、経時的に試料を採取し、pHを測定後、さらにその溶液を3,500 r. p. m. で10分間遠心分離し、上澄液中のカドミウム、バナジウムの定量を行った。

3. 結果および考察

3.1 Cd₅(VO₄)₃Cl および Cd₅(VO₄)₃Br の合成

合成はCdCl₂の融点568°C、沸点960°C、CdBr₂の融点580°C、融点963°CおよびCdOの昇華点700°Cなどを考慮し、反応温度を種々に変

え、反応物を粉末X線回折により測定したところ、Cd₅(VO₄)₃Clは530°C、Cd₅(VO₄)₃Brは630°Cで合成できることがわかった。この温度以上に反応温度を上げるとカドミウムの揮発が甚だしく合成には不適当であった。合成したアパタイトの粉末X線回折パターンをFig. 2にしめす。粉末X線回折結果はSudarsananら¹⁰⁾およびJCPDSカード(No. 19—185)の値とよく一致し、アパタイト以外の回折がないことを確認した。両者とも薄緑色の長さが約0.2 mmの走査電子顕微鏡写真Fig. 3に示すごとく六角柱状の針状結晶であった。化学分析の結果はTable 1の通りで、両者ともCd/Vの値は理論値の1.67より低い「カドミウム欠損アパタイト」となった。

3.2 熱分析

合成したアパタイトの熱分析の結果をFig. 4にしめす。

Cd₅(VO₄)₃Brについては740°Cまでは安定であり、740°Cで吸熱が生じ、同時に10%の減量が起こる。870°Cでまた吸熱が生じる。

Ca₅(PO₄)₃Clの熱的变化をみると1,530°Cで融解するまでは構造的に安定であるが、CaCl₂として微量揮発し、Ca, Clサイトに空孔を生じる¹¹⁾。CaよりCd, ClよりもBrのほうが熱的に不安定であることを考えれば、740°Cの吸熱はCdBr₂の脱離と考えられる。870°Cの吸熱はアパタイトの融解によるものと思われる。

Cd₅(VO₄)₃ClはCd₅(VO₄)₃Brと比べより安定した結晶構造を持っているため、熱的に安定で850°CまではTGおよびDTAに変化はなく、850°Cになって吸熱が表れ、同時に減量が始まる。また880°Cで吸熱が同様に生じる。850°C

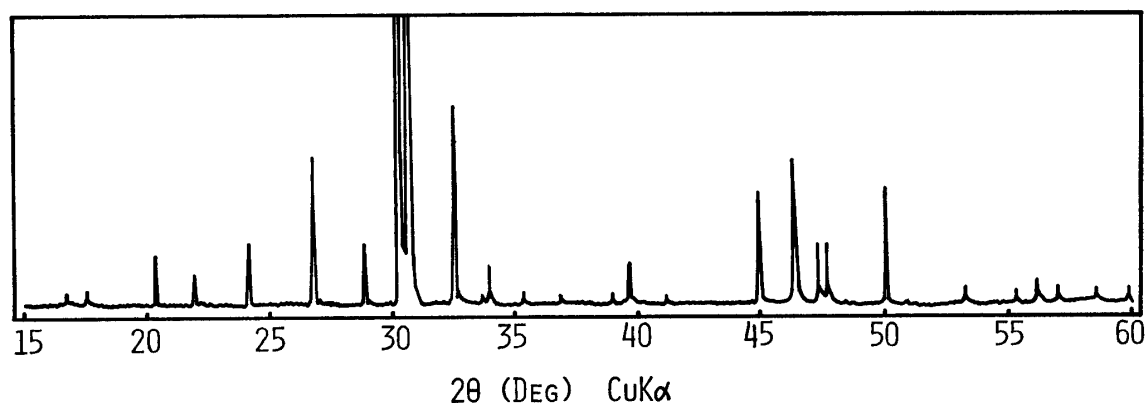
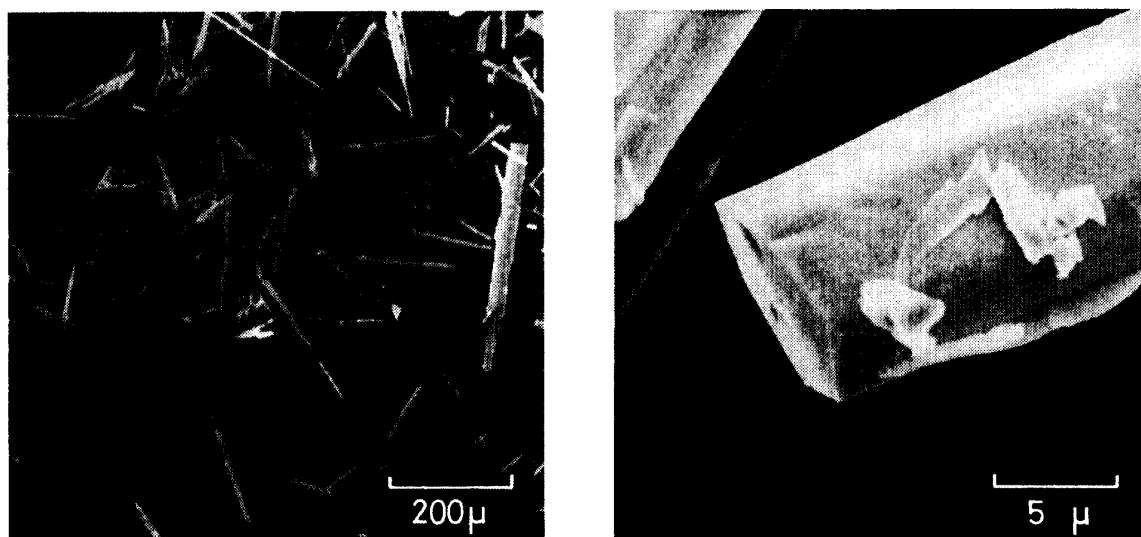


Fig. 2 X-Ray Diffraction Pattern of Cd₅(VO₄)₃Cl

Fig. 3 Scanning Electron Microscopic Photographs of $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ Table 1 Chemical Analysis of $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ and $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$

	Experimental Value				Theoretical Value			
	Cd (%)	V (%)	X (%)	Cd/V	Cd (%)	V (%)	X (%)	Cd/V
$\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	59.3	16.6	3.1	1.62	59.7	16.2	3.8	1.67
$\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$	56.5	16.0	7.4	1.60	57.0	15.5	8.1	1.67

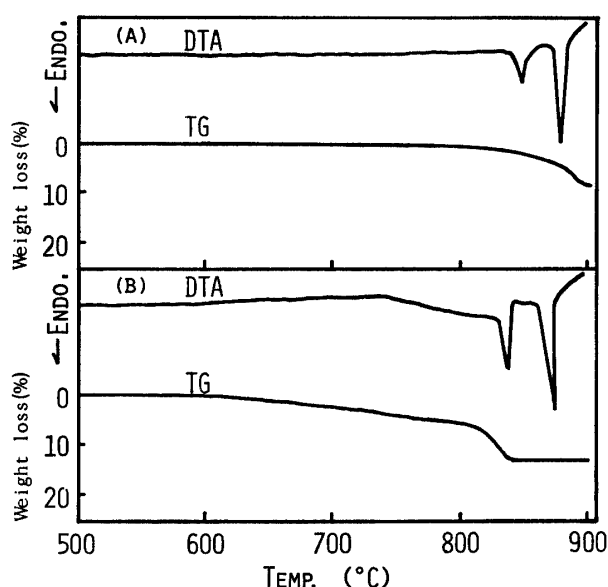


Fig. 4 TG and DTA Curves of Apatites

- (A) $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$
 (B) $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$

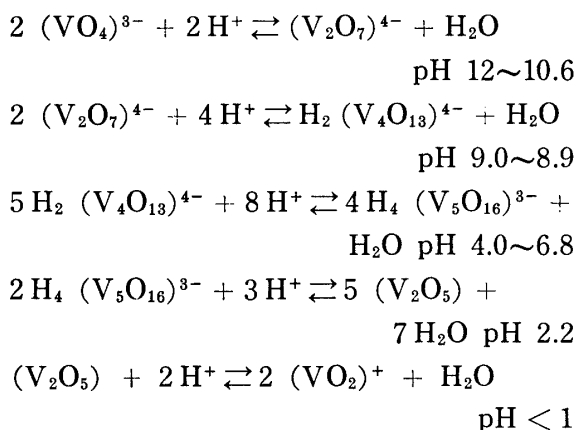
の吸熱の場合 $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ と比べ重量の減少量が非常に少なく、 870°C でアパタイトの融解と分解が同時に起こっている可能性がある。そこで TG-DTA 測定後の試料の粉末 X 線回折をみると

$\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ と $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ は同様の回折パターンであり、測定前に比べ回折が乱れており、アパタイト以外の回折が多くみられる。アパタイト以外の回折について JCPDS カードで調べたが、はっきりと断定できる物質がなく、何種類かの分解生成物による回折であると思われる。また、IR スペクトルにおいても粉末 X 線回折と同様に吸収スペクトルが測定前のそれよりシャープでなく、 $(\text{VO}_4)^{3-}$ の結合様式が大きく変化しているものと思われる。以上のように粉末 X 線回折、赤外吸収スペクトルからも $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ と $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ の 870°C の吸熱と減量はアパタイトの融解と分解が同時に起こっているものと推定できる。

3.3 酸に対する溶解性

アパタイトの溶解性の本質はかなり厄介である。種々のイオンを含む水溶液に対するカルシウムヒドロキシアパタイト $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ の溶解性については詳しく調べられているが「incongruent solubility」の語があり、つまり溶出液の組成が固相のそれとは異なったり、溶液中のイ

オン濃度と溶解との関係が複雑化したり、溶解度が共存固相量に影響されたりする¹²⁾。以上の考えは $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ および $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ についても当てはまる。また、 $(\text{PO}_4)^{3-}$ の位置が $(\text{VO}_4)^{3-}$ に変わっていることにより溶解性にかんがりの違いが表れる。すなわち $(\text{VO}_4)^{3-}$ はアルカリ中でしか安定に存在せず溶液の pH によりその結合を下記のように変化するためである。



以上のようにそれぞれの pH においてオルトバナジウム酸は脱水縮合し、ピロバナジウム酸、メタバナジウム酸、五バナジウム酸等を生じる。他に複雑な組成を持つイソポリバナジウム酸塩も知られている。

$\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ および $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ は、アルカリ性溶液中ではまったく溶解されず、純水中ではごく微量溶解する。1 mM~10 mM の過塩素酸溶液中では Fig. 5~8 に示す次の結果が得られた。

1) $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ および $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ の溶解の傾向はほぼ同じであり反応開始後 2~4 時間まではバナジウム、カドミウムイオンとも溶出はいったん増加した後、減少した。20~24 時間後にカドミウムイオンは一定値に達する。バナジウムはそのまま減少を続け、原子吸光分析で検出出来なくなるほど減少した。

2) 過塩素酸濃度が高いほど、若干早く反応が進み、また溶液中の各溶出イオン濃度は過塩素酸濃度が高いほど高く、濃度と比例の傾向にあった。

3) 溶解試験後の固相を分析すると、 $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ および $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ とともに反応開始前の固相よりも Cd/V 比が低くなっている。また酸濃度が高いほど Cd/V 比は小さくなっている。

反応後の固相の走査電子顕微鏡写真を見ると

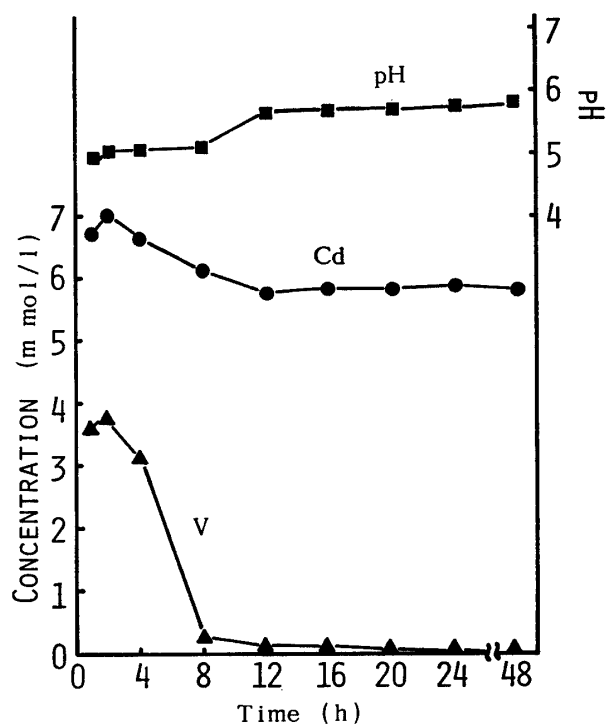


Fig. 5 Resolution of $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ in 10m mol/l- HClO_4 Solution at 37°C

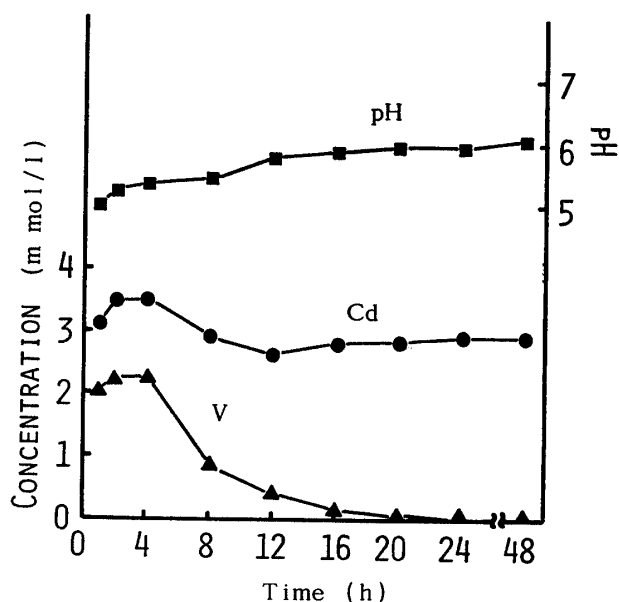


Fig. 6 Resolution of $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ in 5m mol/l- HClO_4 Solution at 37°C

(Fig. 9), アパタイトの針状結晶の周りに綿状の結晶が析出している。また粉末 X 線回折の結果は明らかにアパタイト以外の回折が存在している。この回折はピロバナジウム酸カドミウム $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (JCPDS No. 24-174) であることが確認できた。

以上の結果より $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ および $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ は酸性溶液では酸濃度に比例して溶出したオルトバナジウム酸イオンは脱水縮合

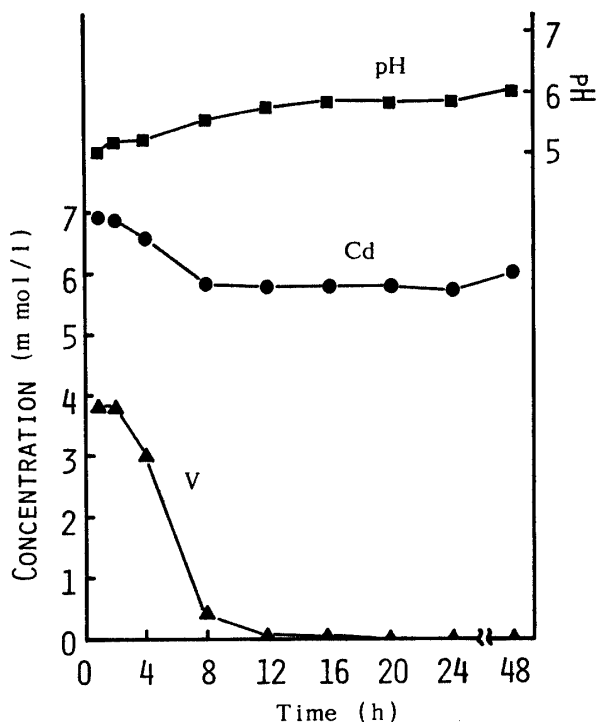


Fig. 7 Resolution of $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ in 10m mol/l- HClO_4 Solution at 37°C

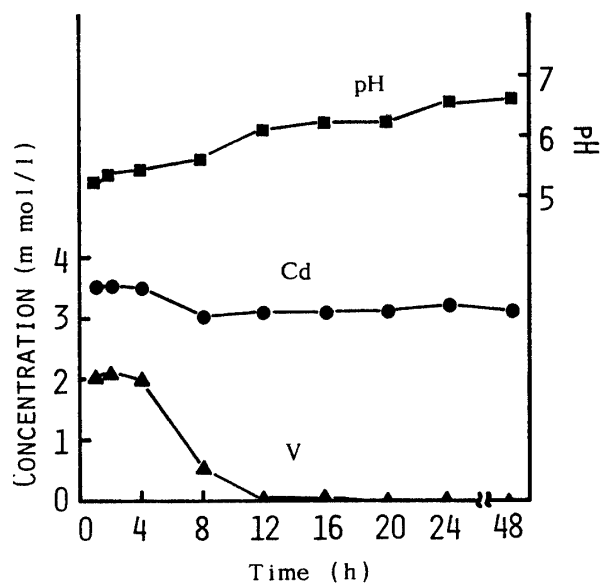


Fig. 8 Resolution of $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ in 5m mol/l- HClO_4 Solution at 37°C

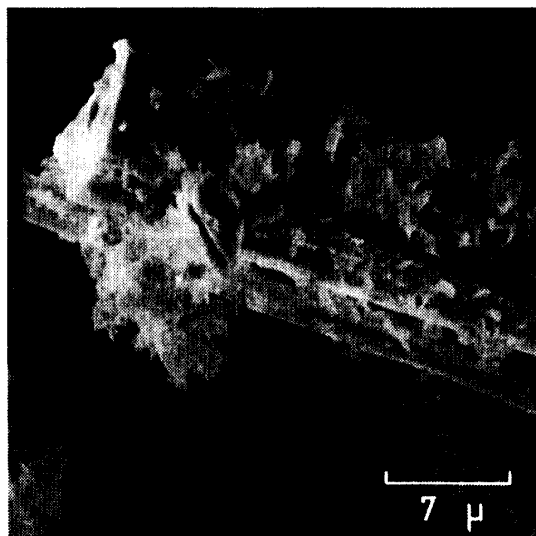
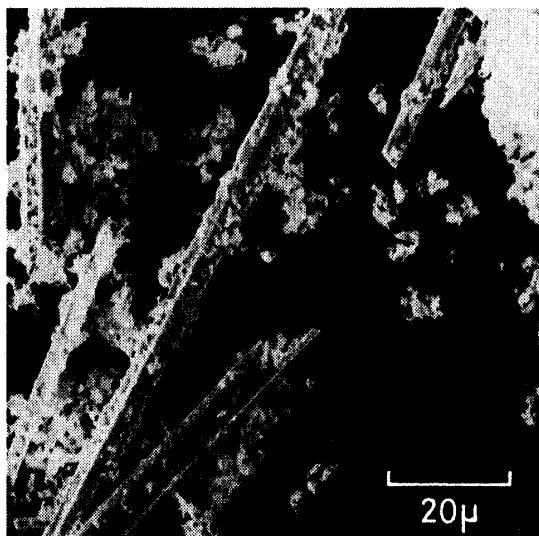


Fig. 9 Scanning Electron Microscopic Photographs of Residue

してピロバナジウム酸イオンになり、これが溶液中に存在するカドミウムイオンと反応し、ピロバナジウム酸カドミウムの沈澱を生じたものと考えられる。

4. 総括

$\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ および $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ を乾式法で合成し、その熱的安定性、酸に対する溶解性の基礎的な検討を行った。その結果以下の知見を得た。

- 1) 熱分析の結果は $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ および $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ はそれぞれ 850°C 、 740°C までは安定である。それ以上の温度になるとアパタイトの分解と融解が起こる。
- 2) $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ および $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$ の溶解性はほぼ同じ傾向である。これらはアルカリ性溶液では溶解せず、酸性溶液では酸の濃度に比例して溶解した後、オルトバナジウム酸が水素イオンにより縮合しピロバナジウム酸イオンになり、非常に難溶性のピロバナジウム酸カド

ミウムとなって沈澱する。

文 献

- 1) McConnell, D., : A Structural investigation of the isomorphism of the apatite group, Amer. Mineral. 23, 1-19 (1938)
- 2) McConnell, D., : Apatite p 22-32 Springer-Verlag Wien New York (1973)
- 3) たとえば牧島亮男, 青木秀希 “バイオセラミクス” 技報堂
- 4) 倉田茂昭, 藤原 努, 根岸秀幸, 山崎 升, 藤瀬精一: 種々の pH と温度におけるストロンチウム, バリウムハイドロキシアパタイトの生成, 歯基礎誌 24, 661-667 (1982)
- 5) 倉田茂昭, 藤原 努, 根岸秀幸, 山崎 升, 藤瀬精一: ストロンチウムおよびバリウムハイドロキシアパタイトの溶解度積, 歯基礎誌 26, 139-144 (1984)
- 6) 藤原 努, 根岸秀幸, 山崎 升, 斎藤 滋, 藤瀬精一, 木邑隆保: ヒドロキシアパタイトとカドミウム, 亜鉛及び鉛イオンの反応と生成物, 神歯大基礎科学論集, 4, 113-119 (1986)
- 7) 藤原 努: 種々のヒドロキシアパタイトの溶解性に関する研究, 歯基礎誌 30, 54-69 (1988)
- 8) Engel, G., : “Einige apatite des canmium”, Z. Anorg. Allg. Chemie., Bd., 326, 273-280 (1968)
- 9) 日本化学会編: 新実験化学講座分析化学 I P 240-252 (1976)
- 10) Sudarsanan, K., Young, R. A., : The structures of some cadmium “apatite” $Cd_5(MO_3)_X$. 1. Determination of Structures of $Cd_5(VO_4)_3I$, $Cd_5(PO_4)_3Br$, $Cd_5(AsO_4)_3Br$, Acta Cryst., B33, 3136-3143 (1977)
- 11) 金澤孝文, 梅垣高士, 門間英毅: 新材料としてのアパタイトの科学, セラミックス, 10, 461-468 (1975)
- 12) 金澤孝文, 門間英毅: リン酸カルシウムの化学 (2), 化学の領域, 27, 752-761 (1973)