

リンモリブデン酸アンモニウムの硝酸に対する溶解度

その他（別言語等）のタイトル	The Solubility of Ammonium Phosphomolybdate to Diluted Nitric Acid
著者	上野 幸三
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	2
号	1
ページ	147-152
発行年	1955-12-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/3062

リンモリブデン酸アンモニウムの 硝酸に対する溶解度

上 野 幸 三

The Solubility of Ammonium Phosphomolybdate to Diluted Nitric Acid

Kozo Ueno

We prepared ammonium phosphomolybdate at the temperatures of 25~65° C. at the intervals of 10° C., respectively, using the same procedure as described before, and measured the solubilities to diluted nitric acid (2 : 10,000) at the room temperature standing over-night. The amount of ammonium phosphomolybdate decreased as the temperature of forming it increased, and the solubility was vice versa.

From the above experimental results, we assumed that ammonium phosphomolybdate obtained at different temperatures, differed in particle size, so the products obtained at lower temperature contained smaller particles than at higher temperature. Thus, the products obtained at lower temperature were more soluble to diluted nitric acid at the room temperature than those obtained at higher temperature.

I 緒 言

正リン酸塩分析法の一つとして、リンモリブデン酸アンモニウムの形のまゝ直接秤量する重量法が、操作も割合に簡単でしかも結果も正確である¹ことを知つた。然しこの重量法の操作中で、生成したリンモリブデン酸アンモニウムの沈デンを洗淨する場合、洗淨液の種類によつてリンモリブデン酸アンモニウムの生成量が異なり、特に硝酸(2:10,000)を洗淨液として用いた場合、生成量が他の2つの洗淨液の場合と比較して非常に小さく、著者の方法では硝酸をリンモリブデン酸アンモニウムの沈デン洗淨液として用いるのは不適當であるという結論に達した。

然るに柴田、築山両氏²はリンモリブデン酸アンモニウムの沈デン洗淨液としては、硝酸(2:10,000)が最適であると報告している。両氏の報告にはリンモリブデン酸アンモニウムの沈デン生成条件が明らかにされていないので、あるいは沈デン生成時の温度でリンモリブデン

1 上野：室工大研報，1，787 (1954)

2 柴田，築山：分析化学，1，197 (1952)

酸 アンモニウムの硝酸に対する溶解度が異なるのではないかとの予想の下に、25°、35°、45°、55° および 65°Cの各温度でリンモリブデン酸 アンモニウムの沈デンを生成させ、それらの硝酸 (2: 10,000) に対する溶解度を調べた。

II 試料, 試薬および実験操作

A 試料および試薬：試料としては第二リン酸ソーダ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) (特級) を再蒸留水から2回再結晶し 105°~110°Cで恒量になるまで加熱脱水したものを用い、試料溶液25ml. 中に正確に 0.1gを含むようにする。

実験に用いた試薬は次の通りである。

- (1) 硝酸：6 規定 (試料溶液を酸性にする) および 2: 10,000 (リンモリブデン酸アンモニウムの溶解度測定に用いる)。何れも特級品をそれぞれの濃度にする。
- (2) モリブデン酸アンモニウム：市販のモリブデン酸アンモニウム (特級) 90gを100ml. の 6 規定アンモニア水にとかし、硝酸アンモニウム (特級) 240gを加え、水でうすめて 1 l. とする。これを使用の際倍にうすめる。以下これをモリブデン試薬と称する。
- (3) 硝酸カリウム：1%水溶液、沈デン洗浄用。
- (4) エチルアルコール：95%、一級品、沈デン脱水用。
- (5) エチルエーテル：一級品、沈デン脱水用。
- (6) アンモニア水：6規定、モリブデン試薬調製およびグラスフィルター上の沈デン溶解に用いる。

B 実験操作 (1)：リンモリブデン酸アンモニウムの生成は、生成時の条件を多少変えて著者の方法¹と同じ操作で行った。即ち試料溶液 25ml. を約100ml. にうすめ沈デン生成温度(25°、35°、45°、55° および 65°C.) で30分間予熱、これに6 規定硝酸 4.1ml. を加えて酸性にし (pH=1.75)、次にこれを予熱温度と同温度に保ちよくかきまぜながらモリブデン試薬 40ml. を徐々に滴下し、15分間で加え終るようにする。更にこれをその温度に 2 時間保ち次いで室温に 1 晩放置した後、生じた沈デンを重量既知のグラスフィルター-No. 4で吸引口過、硝酸カリウム溶液 10ml. ずつで 5 回洗浄、エチルアルコール、エチルエーテルの順で各 2 回ずつ沈デンを洗い、真空デシケータ内で30分間減圧乾燥し、グラスフィルターを天秤内に 5 分間放置後秤量する。グラスフィルター上の沈デンは秤量後アンモニア水でとかし、硝酸カリウム、エチルアルコール、エチルエーテルの順で洗い、真空デシケータ内で減圧乾燥し連続使用に供する。

この場合リンモリブデン酸アンモニウム中のリン含量は次式によつて与えられる。

$$P (\%) = \frac{\text{沈デンの重量} \times 0.01456}{\text{試料の重量}} \times 100$$

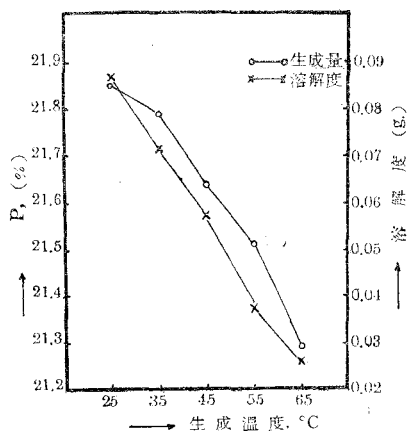
但し 0.01456 という係数は経験的なものであり、本実験に使用した試料中のリンの理論含量は 21.820% である。

実験操作 (2) : 上述の各温度で生成したリンモリブデン酸アンモニウム約 1g を正確に秤量し、これを 50ml. の硝酸 (2 : 10,000) の入った共栓つき三角フラスコ (容量 200c. c.) に入れ 5 分間よく振つてから室温 ($18^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}.$) に 24 時間放置し、重量既知のガラスフィルター No. 4 を用い、実験操作 (1) と同様の操作で口過、洗淨、秤量する。本実験操作前後におけるリンモリブデン酸アンモニウムの重量の差が、硝酸 (2 : 10,000) に対するリンモリブデン酸アンモニウムの溶解度を表わす。

III 実験結果および考察

(1) リンモリブデン酸アンモニウム生成に及ぼす

温度の影響 : 25° , 35° , 45° , 55° および $65^{\circ} \text{C}.$ の各温度において、実験操作 (1) に従ってリンモリブデン酸アンモニウムの沈デンを作り、口過、洗淨、乾燥後秤量した。その結果を第 1 表に示し、それを図示したのが第 1 図である。これらの結果から明らかなように、低温の場合の方が高温の場合よりも生成量が多く、一般に温度が $10^{\circ} \text{C}.$ 高くなる毎に約 10mg ずつ沈デン生成量が減少して来る。また沈デンの口過洗淨に要する時間は、低温で生成した沈デンの場合の方が、高温の場合よりも長時間を要する。即ち $25^{\circ} \text{C}.$ で生成した沈デンの口過洗淨には平均 約 1 時間を要したのに対し、 $65^{\circ} \text{C}.$ の場合には約 40 分間で口過洗淨が完了した。



第 1 図 生成温度変化の生成量および溶解度に及ぼす影響

第 1 表 温度の影響

温度, °C.	沈デン生成量, g	P, (%)	ΔP, (%)
25	1.5008	21.852	+0.032
35	1.4970	21.796	-0.024
45	1.4865	21.643	-0.177
55	1.4777	21.515	-0.305
65	1.4624	21.293	-0.527

但し $\Delta P, (\%) = (P_{\text{theor.}} - P_{\text{obsd.}}), (\%)$

(2) リンモリブデン酸アンモニウムの硝酸に対する溶解度：実験(1)における各温度でえられたリンモリブデン酸アンモニウム約1gを正確に秤量し、実験操作(2)に従って硝酸(2:10,000) 50ml. に対する1gのリンモリブデン酸アンモニウムの溶解度を測定した。その結果の一部を第2表に示す。

然しこの実験においては第2表にみられるように、同一温度で生成したリンモリブデン酸アンモニウムの硝酸に対する溶解度は区々で、再現性のある結果はえられなかつた。リンモリブデン酸アンモニウムの粒子の大きさの不均一が、その原因であると考えられる。

第2表 硝酸^aに対する溶解度^b

温度, °C.	25	35	45	55	65
溶解度, g	0.0599	0.0446	0.0118	0.0462	0.0481
	0.0486	0.0410	0.0523	0.0421	0.0361
	0.0266	0.0518	0.0407	0.0405	0.0252

a 硝酸の濃度は 2 : 10,000

b 1gのリンモリブデン酸アンモニウムの50ml. の硝酸に対するもの

(3) 細粉後のリンモリブデン酸アンモニウムの硝酸に対する溶解度：上の実験(2)にみられるように、同一温度においても溶解度が区々であつたので、各温度で生成したリンモリブデン酸アンモニウムをメノー乳鉢でよくすりつぶし細粉にした後、上述の実験(2)と同じ操作でリンモリブデン酸アンモニウムの硝酸に対する溶解度を調べた。

本実験では同一温度で生成したリンモリブデン酸アンモニウムの硝酸に対する溶解度は、約5mg 以内の差で一致し、異なつた温度で生成したリンモリブデン酸アンモニウムの溶解度の間には明らかな差がみられた。その結果の一部を第3表に示す。この結果を図示したのが第1図である。

第3表 細粉後の溶解度^a

温度, °C.	25	35	45	55	65
溶解度, g	0.0899	0.0711	0.0587	0.0340	0.0260
	0.0843	0.0741	0.0592	0.0386	0.0238
	0.0865	0.0699	0.0549	0.0404	0.0289
平均	0.0869	0.0717	0.0576	0.0377	0.0262

a 1gのリンモリブデン酸アンモニウムの硝酸(2:10,000) 50ml. に対する溶解度

第3表および第1図から明らかなように、低温で生成したリンモリブデン酸アンモニウムの硝酸(2:10,000)に対する溶解度は、高温で生成したものに比較すると大きい。また沈デンの口過洗浄に要する時間は、低温で生成したものと高温で生成したものとでは、後者の方が短時間である。即ち25°C.で生成したリンモリブデン酸アンモニウムの沈デンの口過洗浄に平均約3.2時間を要したのに対し、65°C.で生成した沈デンの場合には平均約2.7時間を要した。

沈デンの生成をコロイド化学的立場から論じた von Weimarnの説によれば、沈デン粒子の大きさをGとすると

$$G = f\left(\frac{Q-L}{L}, V, t\right)$$

のように種々の変数の函数である。但し $Q-L$ は過飽和度、 L は溶解度、 V は溶液の容積、 t は沈デンの生長時間である。所で本実験の場合のように V および t が一定の場合には

$$G \cdot k_1 \cdot \left(\frac{Q-L}{L}\right)^n = K$$

但し k_1 および n はそれぞれの物質および分散媒ならびにこれら二者間に起る化学的、物理的關係に特有な恒数である。こゝに $n=1$ なる最も簡単な場合を考えると

$$G \cdot \left(\frac{Q-L}{L}\right) = k_2 \dots \dots \dots (1)$$

となる。但し k_2 は恒数。

(1)式において温度が高ければ $Q-L$ 即ち過飽和度は小、 L 即ち溶解度は大となり、従つて粒子の大きさは大となり、低温であればこれとは反対に粒子の大きさは小となる。

上の Weimarnの結論を用いて定性的ではあるが、本実験の結果を次のように推論した。即ち低温で生成された沈デン粒子は一般に小さいものが多く、高温で生成した沈デン粒子は大きいものが多い。従つてこれらを吸引口過すると、低温で生成したものは粒子が細かいので吸引口過に時間がかゝり、高温で生成したものは粒子が大きいので口過時間が短い。溶解度はガラスフィルター上に残つた沈デンについて室温で測定したので、低温で生成した粒子の細かいリンモリブデン酸アンモニウムの溶解度は、高温で生成した粒子の大きいリンモリブデン酸アンモニウムの溶解度に比して小さくなる。

生成量の温度変化による差も恐らく粒子の大きさによる違いで説明できるであろう。

もちろん生成する温度によつてリンモリブデン酸アンモニウムの構造あるいは組成に変化があるとすれば、上述の推論の結果も異なつたものとなつて来る。然し現在の所まで、25°~65°C.位の温度で生ずるリンモリブデン酸アンモニウムの組成に変化があるという報告はみあたらず、またその構造に関してはX線による研究もあることはあるが、生成温度を変化させてその構造を調べたという報告は、著者の知る範囲内ではみあたらない。これらの点に関しては今後

の研究をまたねばならない。

然し何れにしても著者の方法による正リン酸塩の重量法では、硝酸(2:10,000)を沈デン洗淨液として用いることは望ましくない。

IV 総 括

以上の結果をまとめると次の通りである。

(1) リンモリブデン酸アンモニウムの生成量は、25°~65°C.の間では温度が高くなる程小になる。

(2) 25°~65°C.の間で生成されたリンモリブデン酸アンモニウムの、硝酸(2:10,000)に対する溶解度(室温における)は、生成温度が高いもの程小である。

(3) 異なつた温度で生成されたリンモリブデン酸アンモニウムの硝酸(2:10,000)に対する溶解度の差は、生成温度の違いにより生ずる粒子の大きさが異なるためと推定され、又生成量の温度変化の差も、同様に粒子の大きさの違いによるものであろう。

終りに当り本実験に対し御助言を賜りました北海道大学教授太秦康光氏ならびに本実験の一部を担当された工学士梅村義信君に対し深甚の謝意を表わす次第である。

(昭和30年5月31日受付)