

リンモリブデン酸アンモニウムの硝酸に対する溶解度(続報)

その他(別言語等)のタイトル	The Solubility of Ammonium Phosphomolybdate to Diluted Nitric Acid--Continuation
著者	上野 幸三
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	2
号	3
ページ	753-760
発行年	1957-12-25
URL	http://hdl.handle.net/10258/3105

リンモリブデン酸アンモニウムの 硝酸に対する溶解度 (続報)

上野 幸三

The Solubility of Ammonium Phosphomolybdate to Diluted Nitric Acid — Continuation

Kozo Ueno

Abstract

Ammonium phosphomolybdate, prepared at the temperatures of 25–65°C at the intervals of 10°C, respectively, and the samples, immersed in the diluted nitric acid (2:10,000) over night at room temperature, proved to be identical by the X-ray powder method.

Thus, we believe that the difference in the solubility of ammonium phosphomolybdate, obtained at 25–65°C, to the diluted nitric acid is due to the difference of particle size, as we assumed in the previous paper.

We calculated the ratio of radii of ammonium phosphomolybdates from the relation between solubility and surface tension, and obtained the results that the radius of ammonium phosphomolybdate prepared at 65°C was 2.5 times as large as that prepared at 25°C.

I. 緒言

著者らは前に¹⁾リンモリブデン酸アンモニウムの沈デン洗浄剤としては、柴田氏²⁾らの結果とは反対に硝酸(2:10,000)が不適當であるという結論に達し、これは恐らくリンモリブデン酸アンモニウムが硝酸(2:10,000)に溶けるためであろうと考え、前報³⁾において硝酸(2:10,000)に対する溶解度を調べた。その結果25~65°Cの温度範囲で生成した試料についての、室温における溶解度は高温で生成したものの方が小であることを見出し、沈デン生成をコロイド化学の立場から論じた von Weimarn の説によつて、生成温度が違ふことによつて沈デン粒子の大きさが異なり、その結果として硝酸に対する溶解度の差が生ずるものと推定した。

1) 上野：室工大研報, 1, 787 (1954).

2) 柴田・築山：分析化学, 1, 197 (1952).

3) 上野：室工大研報, 2, 147 (1955).

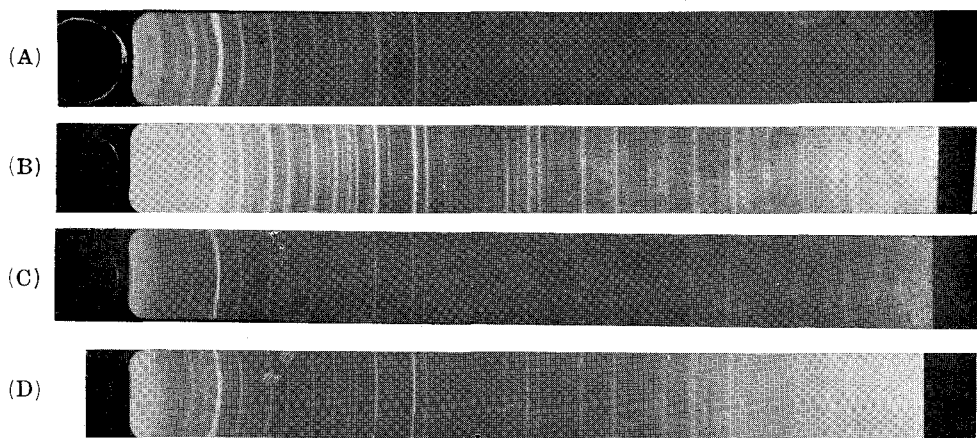
本報告においては、著者らは生成温度を変えたリンモリブデン酸アンモニウムについての X 線粉末法による結果と、25° および 65°C で生成したリンモリブデン酸アンモニウム粒子半径の比の計算結果とについて報告する。

II. X 線粉末法の結果

25°, 35°, 45°, 55° および 65°C の各温度で第 2 リン酸ソーダ ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) (特級) から、前報³⁾と同様の操作でえられたリンモリブデン酸アンモニウムと、これらの試料の各一定量を硝酸 (2:10,000) 50 ml の入った共栓つき三角フラスコにとり、前報³⁾の溶解度測定の場合と同様の操作によつてえられた 5 種類の試料について、X 線粉末法による写真をとつた。その際の条件は次の通りである。

- (i) 対陰極：銅、フィルターはニッケル箔を使用
- (ii) カメラ直径：90.4 mm

それらの写真のうち、著者らの実験の最高および最低温度で生成した試料と、これを硝酸処理したものとを第 1 図に示した。



第 1 図 リンモリブデン酸アンモニウムの X 線写真。(A) 25°C で生成したもの；(B) 同上を硝酸処理したもの；(C) 65°C で生成したもの；(D) 同上を硝酸処理したもの。

第 1 図の X 線写真をみると、この写真の精度の範囲内では、25° および 65°C で生成した試料の間には差がみられず、また硝酸処理を施したものと未処理のものとの間にも差がみられない。

これらの写真のうち 25°C で生成した硝酸未処理の試料の線の強度と、J. D. Hanawalt お

4) J. D. Hanawalt and I. K. Frevel: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 457 (1938).

よび I. K. Frevel¹⁾ が測定したリンモリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_3 \text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ との比較を第1表に示す。

第1表の結果から著者らの方法で生成したリンモリブデン酸アンモニウムと Hanawalt の試料とは全く同一であることがわかった。また硝酸 (2:10,000) で処理したのも未処理のものも、全く組成変化はみられなかった。

従つて前報²⁾で著者らが推定したように、25~65°C の温度範囲で生成したリンモリブデン酸アンモニウムの、室温における硝酸 (2:10,000) に対する溶解度の差は、試料が作られる時の粒子の大きさの違いによるものであると結論できる。

第 1 表

試 料 (No. 1) ^a		$(\text{NH}_4)_3 \text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ^b	
d^c (Å)	強 度	d_s (Å)	I^d/I_1^e
8.27	vs	8.3	0.50
5.88	m	5.8	0.25
4.77	w	4.82	0.10
4.14	m	4.18	0.25
3.71	m	3.70	0.14
3.86	vs	3.39	1.00
3.11	vw		
2.91	s	2.92	0.50
2.75	m	2.75	0.16
2.61	vw		
2.49	s	2.49	0.50
2.29	m	2.29	0.30
2.13	w		
2.06	m	2.06	0.25
1.941	m	1.94	0.12
1.892	m	1.89	0.25
1.845	vw	1.84	0.12
1.797	m	1.80	0.20
1.755	m	1.76	0.20
1.681	w	1.69	0.12
1.647	s	1.65	0.40
1.585	m	1.59	0.12
1.528	vw		
1.480	s	1.480	0.60
1.435	m	1.440	0.30

第 1 表 (続 き)

試 料 (No. 1) ^a		(NH ₄) ₃ PO ₄ · 12 MoO ₃ · 3 H ₂ O ^b	
<i>d</i> ^c (Å)	強 度	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> ^d / <i>I</i> ₁ ^e
1.414	v w		
1.395	v w		
1.373	v w		
1.352	v w		
1.323	w		
1.284	w	1.290	0.08
1.256	w	1.260	0.04
1.229	v w	1.230	0.02
1.201	m	1.205	0.12
1.177	m	1.180	0.08
1.154	m	1.156	0.12
1.133	m	1.135	0.08
1.112	w		
1.082	w		
1.056	w	1.055	0.06
1.008	w	1.005	0.04
0.961	v w		
0.954	v w		
0.953	v w		
0.917	m		
0.909	w		
0.884	m		
0.874	m		

a: 25°Cで生成し, 硝酸 (2:10,000) 処理を施さないもの

b: Hanawalt の表⁴⁾による

c: 面 間 隔

d: 廻折線の強さ

e: 最も強い廻折線の強さ

s=strong, m=middle, w=weak, v=very (いずれも廻折線の強さを表わす)

III. 沈デン粒子の大きさ

M. L. Dundon ら⁵⁾は難溶性塩類に関して, 表面張力と溶解度との間には次の関係が成立つことを示した。

5) M. L. Dundon and E. Mack, Jr.: J. Amer. Chem. Soc., 45, 2479 (1923); M. L. Dundon: Ibid., 45, 2658 (1923).

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{S_r}{S} = \frac{2\sigma}{\rho} \frac{1}{r} \quad (1)$$

ただし R は気体恒数, T は絶対温度, M は分子量, S_r は半径 r の粒子の溶解度, S は普通の大きさの粒子の溶解度, σ は表面張力, ρ は密度を表わす。

上述のように生成温度の異なるリンモリブデン酸アンモニウムの溶解度の差は, 粒子の大きさの違いにもとづくものと考えられるから, 25°および65°Cで作られたリンモリブデン酸アンモニウムの室温における硝酸(2:10,000)に対する溶解度の実測値³⁾を用い, 多少の仮定を設けて25°および65°Cで作られたリンモリブデン酸アンモニウム粒子の半径の比を, (1)式によつて計算する。

それにはまずリンモリブデン酸アンモニウムの分子量が知られていなければならない。しかしリンモリブデン酸アンモニウムの組成そのものがはつきりしていないので, まだ正確な分子量は知られていない。しかしそれでは計算は不可能であるので, リンモリブデン酸アンモニウムの分子量を次のようにして求めてみた。すなわち第2リン酸ソーダからリンモリブデン酸アンモニウムを作つた際に, 試料中のリン含量を求めめるために次の式を用い¹⁾,

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

係数 f に対しては経験的な数値 0.01456 を用いていたが, 著者らは第2リン酸ソーダからリンモリブデン酸アンモニウムを作つたのであるから, 上式の $P(\%)$ としては理論値 21.820 を用い, 第2リン酸ソーダ 0.1000 g から生成されたリンモリブデン酸アンモニウムの重量から, 係数 f を求めると第2表のようになる。

従つて前報³⁾で著者らが使用した係数 f の 0.01456 の代りに, 第2表の平均値 0.01458 を

第 2 表

実験番号	試料, (g)	沈デン, (g)	P , (%)	f
1	0.1000	1.5046	21.820	0.014502
2	"	1.5032	"	0.014516
3	"	1.4945	"	0.014600
4	"	1.4923	"	0.014622
5	"	1.4939	"	0.014606
6	"	1.4843	"	0.014602
7	"	1.4909	"	0.014636
8	"	1.4935	"	0.014610
9	"	1.5008	"	0.014539
			平均	0.014581

用い、 $f=P/M$ から M を求めると、 $M=2124.49$ となる。ただし $P=30.975$ とする。この 2124.49 なる値をリンモリブデン酸アンモニウムの分子量とする。

S すなわち普通の大きさの粒子の溶解度に対しては、Seidel の溶解度の表⁶⁾ についての 1,000 g の水に対する溶解度の値、すなわち 0.238 g を 2:10,000 の硝酸に対する溶解度としても大差はなく、これを 50 g、すなわち 50 ml の硝酸 (2:10,000) に対する値に換算して 0.0119 g とし、 S_r すなわち半径 r の粒子の溶解度に対しては、それぞれ 25° および 65°C で作られたリンモリブデン酸アンモニウムに対する著者らの実測値を用いる。参考のために 50 ml の硝酸 (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の実測値⁷⁾ を第 3 表に示す。

第 3 表

沈デン生成温度 (°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

第 3 表に示した溶解度は 50 ml の硝酸 (2:10,000) に対するもので、50 g の硝酸に対するものではないが、硝酸が非常にうすいので水とほとんど同じと考えても差支えなく、従つて硝酸 50 ml の重量は 50 g と等しいと考えてよい。

なお Seidel の表についての値は 15°C のものであり、著者らの実測値は室温 (18°±2°) における値であるが、計算の場合には著者らの実測値を 15°C のものと等しいと仮定する。

(1) 式の σ および ρ の値が知られている時は、 r の大きさを計算できるのであるが、リンモリブデン酸アンモニウムに対するそれらの値は知られておらず、また他にこれらを求める適当な方法もみあたらない。それで以上の値を用いて、25° および 65°C で作られたリンモリブデン酸アンモニウムの粒子半径の比を求める。

(1) 式から

$$r = \frac{M}{RT} \frac{2\sigma}{\rho} \frac{1}{\ln \frac{S_r}{S}} = \frac{M}{RT} \frac{2\sigma}{\rho} \frac{1}{2.303 \log \frac{S_r}{S}}$$

これに $M=2124.49$, $R=8.314 \times 10^7$ erg./deg./mol, $T=288^\circ \text{K}$, $S_{r_{65}}=0.0869$ g, $S_{r_{25}}=0.0262$ g, $S=0.0119$ g の数値を入れると、

6) A. Seidel: "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", 3rd Ed., Vol. I, 1104, D. Van Nostrand Comp., Inc., New York.

$$r_{25} = 4.462 \times 10^{-9} \frac{2\sigma}{\rho}$$

$$r_{65} = 1.124 \times 10^{-8} \frac{2\sigma}{\rho}$$

ただし $S_{r_{25}}$, $S_{r_{65}}$ はそれぞれ 25° および 65°C で作られたリンモリブデン酸アンモニウムの 15°C における硝酸 (2:10,000) に対する溶解度, r_{25} および r_{65} はそれぞれの温度で作られたリンモリブデン酸アンモニウム粒子の半径を表わす。

従つて

$$\frac{r_{65}}{r_{25}} = 2.52$$

すなわち Dundon が用いた式のように固体の粒子半径が小さくなつても, 固体の表面張力が変わらないとすれば, 65°C で作られたリンモリブデン酸アンモニウムの粒子の平均半径は, 25°C で作られたものの 2.5 倍の大きさをもつこととなり, 従つて前報³⁾で著者らが報告したように, 溶解度は低温で作つたリンモリブデン酸アンモニウムの方が, 高温で作つたものよりも大きいことが説明できる。

しかし上にも述べた通り, リンモリブデン酸アンモニウムの表面張力および密度に対するデータが全くなく, 粒子半径を算出することができなかつたことは残念である。今後機会があつたらこれを算出してみるつもりである。

IV. 総 括

以上の結果を要約すると次の通りである。

1. 25°, 35°, 45°, 55° および 65°C の各温度で作られたリンモリブデン酸アンモニウムも, またこれらを 1 晩室温で 2:10,000 の硝酸にひたしたものについても, その X 線粉末写真法による結果では全く組成の変化がなく, Hanawalt が X 線粉末法で解析した試料と全く同じであり, 従つてリンモリブデン酸アンモニウムの硝酸に対する溶解度の差は, 粒子半径の大きさの違いにもとづく。

2. 著者らが作つたリンモリブデン酸アンモニウムのうち, 25° および 65°C の試料の粒子半径の比を, 溶解度と表面張力との間の関係から計算し, 65°C で作つた粒子の半径は 25°C で作つた粒子の半径の約 2.5 倍であることを知つた。

終りにあたり, リンモリブデン酸アンモニウムの X 線粉末写真の撮影およびその解析に御協力下さつた北海道大学理学部無機化学教室, ならびに実際にそれらを担当された同教室の

和田次康教官に厚い感謝の意を表わします。また本実験の結果について種々御討議下さった本学の森田睦夫、松本昭彦の両教官に対しましても謝意を表わします。

(昭和31年4月 日本化学会第9年会で講演)

(昭和32年4月30日受理)