無水モリブデン酸を含む酸性クエン酸浴の錯化学的考察†

(昭和 39 年 11 月 5 日 受理)

今 永 広 人・小 村 昭 寿*

導電率測定法, 吸光光度計法およびポーラログラフ法により, 無水モリブデン酸-クエン酸ナトリウム混合溶液中における錯体の組成, イオン価ならびに, それらの pH による安定度の変化を求めた。

その結果, pH 4~4.5 で, 無水モリブデン酸対クエン酸ナトリウムが 2:1 のモル比で錯体が存在することを認め, そのモル導電率からイオン価 3 で, 分子式は $\text{Na}_3(\text{Mo}_2\text{O}_7)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と推定した。この錯体は pH 3.5~4.5 で安定であるが, pH 3.5 以下の酸性で不安定となり, 分解が起こることを認めた。また, 前報の結果と考えあわせて, 酸性クエン酸浴からのニッケル・モリブデン合金電着における電流効率は錯体の安定なときに高く, 不安定な状態で低くなることが判明した。

1 緒 言

前報¹⁾において, 無水モリブデン酸を含む酸性クエン酸浴からのニッケル・モリブデン合金電着について検討し, 適当な浴組成と電解条件のもとでは, アンモニア性クエン酸浴の場合とくらべてそれほど劣らない電流効率で電着させることが可能であり, また, 特に, 電着合金の表面光沢がすぐれていることを明らかにしたが, この種の酸性浴では無水モリブデン酸とクエン酸ナトリウムとが錯体を形成して存在するので, この錯体に関する知見を得る目的で本研究を行なった。

モリブデン酸イオンとヒドロキシ有機酸イオンとの錯体形成に関する研究については, これまでいくらかの報告が見られ, その構造についても種々, 提唱されているが, 未だ決定的な結論と考えられるものが少なく, 特に, クエン酸イオンとの錯体については研究が少なく十分でない。

すなわち, Savchenko²⁾ はモリブデン酸ナトリウムとシュウ酸, 酒石酸およびクエン酸との反応を光学密度の測定により検討し, シュウ酸は中間体 $\text{H}_2[\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{C}_2\text{O}_4)]$ を通じて, また, その他のものは中和形式で反応が進行するとしている。Rao ら^{3~5)} は導電率ならびに電位差滴定法により, モリブデン酸イオンはシュウ酸イオンと 1:1 のモル比で錯形成し, その構造はモリブデン酸イオンの酸素原子 1 個がシュウ酸基に置換され, かつ, 1 mol の水が配位する形をとるとし, さらに, 酒石酸およびクエン酸も 1:1 のモル比で錯形成するが, 不安定で時間がたてば分解すると述べている。

一方, Rao ら⁶⁾ は導電率測定から pH 7.64~8.50 でモリブデ

ン酸イオンとシュウ酸イオンのモル比が 1:2 の錯体 $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ を報告しており, さらに, Rosenheim ら⁶⁾ は比旋光度の測定より, モリブデン酸イオンと酒石酸イオンとは 1:1 のモル比のほかに, 2:1, 3:1 などの錯体も形成すると述べ, Richardson⁷⁾ は導電率測定よりモリブデン酸イオンとクエン酸イオンが 2:1 のモル比で錯体を作るものと推定している。

このような結果の相違は単に有機酸の種類の違いによること以外に, おそらく, 水溶液中でのモリブデン酸自体の構造がきわめて複雑なことに起因していると考えられ, たとえば, pH が低くなれば, 数多くの型のポリ酸を形成する^{8~10)} ことから容易に想像されるところである。

著者らは導電率測定法, 吸光光度計法ならびにポーラログラフ法によって, 無水モリブデン酸-クエン酸ナトリウム錯体の組成, 錯イオンの価数を求め, pH による錯体の安定度とニッケル・モリブデン合金電着における電流効率との関係を考察した。

2 実 験

2.1 無水モリブデン酸溶液の調製

無水モリブデン酸を蒸留水中に添加し, マグネチックスターラーで約 6 時間かきまぜたのち, 3500 rpm で 20 分間遠心分離を行なって, その上澄液を東洋濾紙 No. 5c でろ過し, 25°C でろ紙をメスフラスコに定容して, その濃度をモリブデン酸鉛法で正確に決定した。

2.2 錯体溶液の調製

上述のように, 準備した無水モリブデン酸溶液とクエン酸ナトリウム溶液とを, それぞれ所要量ビペットで採取し, よくかきまぜて錯体を調整し, 室温で熟成させ, 少なくとも 1 日経過後に導電率, 吸収スペクトルならびにポーラログラフを測定した。

2.3 導電率測定法

被検溶液を入れた導電率測定槽を $\pm 0.05^\circ\text{C}$ に調節した恒温水槽中に 30 分間保持したのち, その溶液抵抗をナショナル周波数発振器 RC-5 型による 1000 サイクル交流電源, 横河電機製万能

† 本研究を「ニッケルモリブデン合金電着に関する研究 (第 7 報)」とする。

* Hiroto IMANAGA, Akitoshi KOMURA 金沢大学工学部: 金沢市小立野。

- 1) 今永, 工化 67, 803 (1964).
- 2) G. S. Savchenko, *Khim. Redkikh Elementov, Akad. Nauk. S. S. S. R., Inst. Obscheii Neorg. Khim.* No. 2, 68 (1955); *Chem. Abst.* 50, 3142 (1956).
- 3) G. S. Rao, *Saugar Univ. J. Pt. II, I, No. 5*, 55~67 (1955~56); *Chem. Abst.* 53, 6858 (1959).
- 4) U. V. Seshiah, G. S. Rao, S. N. Banerji, *J. Sci. Ind. Research (India)* 18 B, 437 (1959); *Chem. Abst.* 54, 11801 (1960).
- 5) D. V. Rao, S. Pani (Ravenshaw Coll., Cuttak), *J. Sci. Ind. Research (India)* 13 B, 94 (1954); *Chem. Abst.* 48 13516 (1954).

6) A. Rosenheim, H. Itzig, *Berichte der Chem. Gesell.* 33, 711 (1900).

7) E. Richardson, *J. Inorg. Nuclear Chem.* 13, 84 (1960).

8) J. D. H. Strickland, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 872 (1952).

9) G. Carpeni, *Bull. soc. chim. France* 14, 492 (1947).

10) T. Moeller, "Inorg. Chemistry and Advanced Text-book" John Wiley & Sons, Inc., New York (1952) p. 273.

ブリッジ BV-Z-103 型を用いて測定し、あらかじめ求めておいた槽定数を用いて比導電率を算出した。導電率は $1.5 \sim 2.0 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度の蒸留水を用いた。

2.4 分光光度計法

日立分光光度計 EPU-2 型を使用して、室温で錯体溶液の吸収スペクトルを測定した。セルは石英製厚さ 1 cm のものを使用した。

2.5 ポーラログラフ法

島津式ポーラログラフ Model RC-4、柳本製ペン記録計 Model PR-2 を用いて 25°C における錯体溶液のポーログラムを作成した。 Mo^{6+} 溶液のポーログラムは 1 mol/l リン酸溶液¹¹⁾ または、0.6 mol/l 硫酸および 1 mol/l 過塩素酸濃度の混合溶液中¹²⁾ などで測定されるが、この錯体溶液の場合、前者では明瞭な波形が得られず、後者が適当であることをあらかじめ確認し得たので、0.00297 mol/l の無水モリブデン酸溶液 5 ml に硫酸、過塩素酸および少量のゼラチンを加えて、100 ml の所定濃度液を調製し測定に供した。錯体溶液中の無水モリブデン酸対クエン酸ナトリウムのモル比と、その拡散電流の大きさとの関係を探り、錯体の確認とその組成を推定した。

3 実験結果

3.1 錯体溶液の吸収スペクトル

錯体の生成を確認するに先立って、クエン酸ナトリウム溶液および無水モリブデン酸溶液の吸収スペクトルを測定した。その結果を図 1 および 2 に示す。両者の極大吸収位置を比較すると、クエン酸ナトリウム溶液においては、その濃度が増加し、pH が高くなるにつれて長波長側に移行するのに対し、無水モリブデン酸溶液は pH が高くなるにつれて短波長側へ移行する。また、モリブデン酸ナトリウム溶液の pH による極大吸収位置の移行は無水

図1 クエン酸ナトリウム溶液の吸収曲線

a : 2.9×10^{-3} mol/l
b : 1.206×10^{-2} mol/l

モリブデン酸のそれと類似しており、しかも、両者とも pH の比較的高いところで $230 \text{ m}\mu$ 付近に新しい吸収の山が現われ、pH 3 付近以下で極大吸収位置が一定の $218 \text{ m}\mu$ に得られる。このような pH 変化に伴って起こる極大吸収位置の移行は、クエン酸ナトリウム溶液の場合には明らかでなく、おそらく、クエン酸イオンへの水分子の配位状態が異なってくるためと推測されるが、無水モリブデン酸、あるいはモリブデン酸ナトリウム溶液の場合は明らかにモリブデン酸イオンの構造が異なってくるためと考えることができる。

つぎに、無水モリブデン酸とクエン酸ナトリウムとを種々の

図2 塩酸で pH を変えたときの無水モリブデン酸およびモリブデン酸ナトリウム溶液の吸収曲線

--- : 1.033×10^{-4} mol/l— Na_2MoO_4 溶液
— : 5.94×10^{-5} mol/l— MoO_3 溶液

図3 無水モリブデン酸-クエン酸ナトリウム配合溶液の吸収曲線

$\text{MoO}_3 = 1.485 \times 10^{-4}$ mol/l (一定)

a : $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{MoO}_3] = 0$, pH 4.11
b : " = 0.2, pH 4.13
c : " = 0.4, pH 4.49
d : " = 0.5, pH 4.60
e : " = 1.0, pH 5.69
f : " = 2.0, pH 6.17
g : " = 3.0, pH 6.40

モル比に配合した溶液の吸収スペクトルを図 3 に示す。一定量の無水モリブデン酸に対して、クエン酸ナトリウム濃度が増加するに従って極大吸収位置は短波長側へ移行し、クエン酸ナトリウム対無水モリブデン酸モル比が 0.5 以上、すなわち、図 3 の d, e, f および g 溶液において極大吸収位置がほぼ一定の $207 \text{ m}\mu$ に得られる。しかも、pH の十分高い e, f, g 溶液でモリブデン酸溶液における $230 \text{ m}\mu$ の吸収が起こらない。従って、d, e, f および g 溶液中で比較的安定な同一組成の錯体が形成されていると解釈され、クエン酸ナトリウム 1 mol に対し、無水モリブデン酸 2 mol の組成の錯体が予想される。

11) R. Hortje, R. Geyer, *Z. anorg. allgem. Chem.* 246, 258 (1941).

12) G. P. Haight, Jr. *Anal. Chem.* 23, 1505 (1951).

図4 モリブデン酸ナトリウム-クエン酸ナトリウム配合溶液の吸収曲線

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 = 1.033 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (一定)			
a :	$[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 0$,	pH 5.61	
b :	"	= 0.2, pH 6.05	
c :	"	= 0.5, pH 6.25	
d :	"	= 1.0, pH 6.48	
e :	"	= 2.0, pH 6.62	
f :	"	= 3.0, pH 6.99	

しかし、図4からもわかるように、モリブデン酸ナトリウムにクエン酸ナトリウムを加えた溶液では極大吸収位置に変化が認められず、吸収スペクトルの形状も同一で錯体は形成されていないことがわかる。

3.2 錯体溶液の導電率

錯体の組成を検討するために、さらに、無水モリブデン酸-クエン酸ナトリウム混合希薄溶液の比導電率を測定した。得られた結果を図5に示す。図中のaは実測値で、bはaより水素イオンのあずかる比導電率を差引いた値である。一般に、もし錯体が生成しなければ、bはほぼ直線となって得られるはずであるが、bは折点Pを有し、このP点の溶液組成のモル比、クエン酸ナトリ

図5 無水モリブデン酸-クエン酸ナトリウム混合溶液の比導電率

$\text{MoO}_3 = 6.557 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (一定)
a : 混合溶液の比導電率測定値
b : aより H^+ のあずかる比導電率を差引いた値

ウム対無水モリブデン酸が0.5となることから、一応、クエン酸ナトリウム 1 mol に対し、無水モリブデン酸 2 mol の組成の錯体が推定される。

しかしながら、この場合には、たとえ錯体が生成しなくてもbが折線となる可能性も存在する。すなわち、モリブデン酸は前述のようにpHによってその構造が異なってくるので、折点の前後のpHでモリブデン酸の導電率が急変するとも考えられるからである。従って、いま、無水モリブデン酸とクエン酸ナトリウムとの間に錯体が生成しないと仮定したとき、図5のP点の前後A, Bにおけるモリブデン酸塩の形はそれぞれ $\text{Na}_2[\text{O}(\text{MoO}_3)_2]$ 、 Na_2MoO_4 に相当する¹³⁾から、 $\text{Na}_2[\text{O}(\text{MoO}_3)_2]$ より Na_2MoO_4 への移行において導電率が急変するか否かを確かめればよいことになる。この点を検討する意味から、無水モリブデン酸に対して水酸化ナトリウムを加えた溶液について、 $\text{Na}_2[\text{O}(\text{MoO}_3)_2]$ 、 Na_2MoO_4 の導電率を求める実験を行なった。図6はその場合の溶液のpH

図6 無水モリブデン酸-水酸化ナトリウム混合溶液の pH

$\text{MoO}_3 = 0.5855 \times 10^{-4} \text{ mol/100 ml}$ (一定)
試薬 $\text{NaOH} = 3.65 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

図7 無水モリブデン酸-水酸化ナトリウム混合溶液の比導電率

$\text{MoO}_3 = 0.5855 \times 10^{-4} \text{ mol/100 ml}$ (一定)

13) H. J. S. Britton, W. L. German, *J. Chem. Soc.* 2, 2154 (1930).

と、相当するモリブデン酸の構造との関係を示したものであり、図 7 は同じく pH と比導電率の値との関係を示したものである。この比導電率の値は測定値から水素イオンのあずかる比導電率を差し引いて算出している。

その結果は図 7 に示したように、 $\text{Na}_2[\text{O}(\text{MoO}_3)_2]$ から Na_2MoO_4 への移行における導電率の増加は直線的で、その間、急変することは認められない。従って、折点 P の存在はクエン酸ナトリウム 1 mol に無水モリブデン酸 2 mol 組成の錯体の生成を示すことにほかならない。

錯体は無水モリブデン酸-クエン酸ナトリウム溶液のような比較的 pH の低い酸性溶液中に生成されるが、pH の高いモリブデン酸ナトリウム-クエン酸ナトリウム溶液中では生成されない。この事実については、既に、吸収スペクトル測定 (図 4) で明らかにしたが、図 8 に示した比導電率の測定結果からも立証される。

図 8 モリブデン酸ナトリウム-クエン酸ナトリウム混合溶液の比導電率

a : $\text{Na}_2\text{MoO}_4 = 5.162 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (一定)
b : $\text{Na}_2\text{MoO}_4 = 2.065 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (一定)

3.3 錯イオンの価数

錯体の負イオンの価数を推定するために、無水モリブデン酸 2 mol にクエン酸ナトリウム 1 mol を配合した溶液のモル導電率を求めた。数種の濃度について得られた値を表 1 に列記した。これらモル導電率の値は表中にも示したように、水素イオンのあずかる導電率の値を差し引いて求めたものである。

濃度によって多少の差異は認められるが、328~375 の値を示し、ほぼ 1—3 型の錯体が形成されていると考えることができる。従って、また、錯イオンの価数はクエン酸イオンと同一の 3 と推定される。

3.4 錯体安定度の pH による変化

錯体の安定度はニッケル・モリブデン合金電着における電流効率に影響を与える因子の一つとも考えられるので、無水モリブデ

表 1 無水モリブデン酸-クエン酸ナトリウム錯体のモル導電率 (25°C)

[MoO ₃] : [Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇] = 2 : 1 (モル比) 溶液					
pH	溶液中の MoO ₃ 濃度 × 10 ⁴ (mol/l)	$\kappa \times 10^4$	$\kappa_H \times 10^4$	$(\kappa - \kappa_H) \times 10^4$	Λ_m
4.58	1.485	0.3701	0.0917	0.2784	375
4.53	2.971	0.6223	0.1029	0.5194	349
4.50	6.030	1.1375	0.1103	1.0272	341
4.50	6.557	1.1855	0.1103	1.0752	328

図 9 無水モリブデン酸-クエン酸ナトリウム錯体の pH による安定度の変化

$\text{MoO}_3 = 2.970 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

ン酸対クエン酸ナトリウムのモル比が 2 : 1 の錯体溶液の比導電率の pH による変化を追究した。この錯体溶液の比導電率は pH 調整に用いた硫酸の比導電率を差し引いて求めた値である。その結果を図 9 に示す。

比導電率の値は pH 3.5 から 4.5 付近でほとんど差異を生じないが、pH 3.5 以下で急増する。すなわち、この錯体は pH 3.5 以下で安定度が小さく、解離しやすくなり、錯体の分解が起こっているものと考えられる。

3.5 錯体溶液のポーラログラフ

錯体溶液組成のモル比 $[\text{MoO}_3]/[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ と拡散電流との関係を図 10 に示した。

一応、無水モリブデン酸対クエン酸ナトリウム 2 : 1 の錯体生成の予想ができるが、無水モリブデン酸単独溶液に比し拡散電流の低下がきわめて小さく、正確さを期しがたいきらいがある。また、半波電位もモリブデン酸単独溶液のそれに比してきわめてわずかに (約 10~20 mV) 卑に偏移することを認めたが、錯体の確認には不満足なものであった。これらの原因は測定電解液 0.6 mol/l 硫酸、1 mol/l 過塩素酸混合液) の pH がきわめて低いため錯体の解離が著しかったことによると推測される。

図 10 無水モリブデン酸-クエン酸ナトリウム配合溶液の拡散電流

$\text{MoO}_3 = 1.485 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (一定)

4 考 察

無水モリブデン酸を含む酸性水溶液中では、種々の形のポリ酸が生成され、無水モリブデン酸濃度が高くなり、pH が低くなるにつれて、ポリ酸中のモリブデン量が増加する。このような状態にクエン酸ナトリウムを加えれば、次の(1)式の反応が起こり、無水モリブデン酸対クエン酸ナトリウムが2:1の錯体がpH 4~4.5付近で比較的安定な状態で形成されることが判明した。

この場合、形式的には次の(2)式に従う反応も仮想されるが、生成時のpHが4~4.5の酸性であることから実際には起こり得ないと考えて差しつかえない。

モリブデン錯イオンは通常8配位をとる¹⁴⁾と考えられており、従って、 MoO_3 はなお配位する余地を残しているの、ここにクエン酸基が配位し、かつ、すべての軌道がうずめられるためには、さらに、水分子が配位する構造をとると考えることができるかも知れない。すなわち、ここで実験的に求められた錯イオンの価数3を考慮すれば、次のような錯イオンができていると想像される。しかし、正確な錯構造を論ずるに当たっては、立体しょうがいその他に、未だ検討すべき余地があることはいうまでもない。

酸性クエン酸浴よりニッケル・モリブデン合金を電着させる際、電流効率は浴のpHが3.5~4.5で極大となり、3.5より低くなれば著しく減少し、特に、pH 2以下ではほとんど電着しなくな

る¹⁾。一方、導電率測定結果より、無水モリブデン酸-クエン酸ナトリウム錯体は、pH 3.5~4.5で比較的安定状態にあるが、3.5以下で著しく解離が進み、不安定となる。従って、合金電着の電流効率は錯体が比較的安定な状態では高く、不安定な状態で低くなることがわかる。一見、モリブデン酸錯体の解離が進めば、モリブデン活量が大きくなるから、モリブデン電着電位はより貴となり、合金電着の電流効率は高くなるようにも思えるが、ニッケルとモリブデンとの電着電位の差が大きくなるため、かえって、共電着電流効率の低下をきたすものと推測される。

酸性クエン酸浴における電流効率についての最適浴組成は硫酸ニッケル 0.36 mol/l、無水モリブデン酸 0.2 mol/l、クエン酸ナトリウム 0.3 mol/lであることを見出したが¹⁾、本研究結果を適用して無水モリブデン酸 0.2 mol/lに配位するクエン酸ナトリウムを0.1 mol/lとしたとき、硫酸ニッケルに配位しているクエン酸ナトリウムは0.2 mol/lとなり、クエン酸ナトリウム対硫酸ニッケルのモル比が0.56となる。従って、合金浴に用いるべきクエン酸ナトリウム量は、ニッケルクエン酸錯体のモル比1:1に相当する量はもちろん、最大ニッケル電着効率に相当する量※1よりも少なくてもよいことがわかる。モリブデン酸がすべてクエン酸と錯形成しているとは断言できないが、このような浴中ではおそらくクエン酸イオンと錯形成していないニッケルイオンが多量に存在しているから、共電着機構はアンモニア性クエン酸浴の場合と同一視することができず、はなはだ複雑なものと推量される。

(昭和39年4月1日、日本化学会第17年会講演)

最後に臨み、本研究をいろいろ御検討賜りました東京工業大学教授向 正夫博士ならびに同助教授佐治 孝博士に厚く御礼申し上げます。

※1 1)の文献に示したように、無水モリブデン酸を含まない硫酸ニッケル-クエン酸ナトリウム酸性浴ではクエン酸ナトリウム対硫酸ニッケルのモル比が、ほぼ、0.7で最大ニッケル電流効率となる。

14) A. E. Martell, M. Calvin, "Chemistry of the Metal Chelate Compounds" New York, Prentice-Hall Inc. (1952) p. 239.