The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	モリブデン酸ならびに第IVA族元素を含むモリブドリン酸のポリメリゼーションの研究
Author(s)	村田, 勝夫
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33443
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【12】

氏名・(本籍)	村田勝夫
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 5738 号
学位授与の日付	昭和57年6月16日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**モリブデン酸ならびに第ⅣA族元素を含むモリブドリン酸のポリメリゼーションの研究**
論文審査委員	(主査) 教授 池田 重良 (副査) 教授 加藤 俊二 教授 新村 陽一

論文内容の要旨

本研究は第ⅣA族元素を含むモリブドリン酸ならびに，これと関連するイソポリモリブデン酸とモリブドリン酸の溶液内での生成とその溶存状態を解明するために，主として，化学分析とレーザーラマン分光分析法を用いて，これを行なった。

ラマンスペクトルの測定において，測定試料溶液に，一定濃度の内部標準を添加する事によって，ラマンスペクトルの規格化を行ない，これによって，溶液中に生成する種々の化学種を定量的に見積る事が出きた。

イソポリモリブデン酸のラマンスペクトルの測定の結果，$7\,MoO_4^{2-} + 8\,H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-} + 4\,H_2O$ の溶液内平衡がpH 7.22 ～pH 5.46 のモリブデン酸水溶液で見られ，ラマンスペクトルから得られる2種の化学種の存在比と溶液のpH値から算出された生成定数は $\log K = 53.4 \pm 0.6$ で，詳細なpH滴定曲線の解析から得られた $\log K = 52.81 \pm 0.01$ に近い値が得られた。イソポリモリブデン酸の化学種としては，従来から知られている。$Mo_7O_{24}^{6-}$，$Mo_8O_{26}^{4-}$ 以外に，$Mo_6O_{19}^{2-}$ の化学種がpH 1.66 ～pH 0.84 の微酸性水溶液で少量生成する事が初めて見い出された。また，このヘキサマーがシクロヘキサノンに選択的に抽出される事も判明した。

モリブドリン酸の系ではpH 2～1の水溶液において，2種のモリブドリン酸の化学種が溶液内で平衡状態にあり，この黄色の2種のモリブドリン酸の塩を化学分析した結果，12―モリブドリン酸と11―モリブドリン酸である事が，見い出された。従ってリン酸塩とモリブデン酸塩の中性混合溶液を酸性にすると，11―モリブドリン酸をへて，12―モリブドリン酸が生成する事が判明した。

12―モリブドリン酸の生成を利用するリンの分析において，第ⅣA族元素の存在が妨害となる。こ

れをラマン分光分析法から調べると，第ⅣA族元素の添加により，12ーモリブドリン酸から別のヘテロポリ酸に変化するのが見い出された。このヘテロポリ酸の塩を化学分析した結果，第ⅣA族元素を含むハーモリブドリン酸である事がわかった。このヘテロポリモリブドリン酸である事がわかった。このヘテロポリモリブドリン酸の生成を利用し，微量の第ⅣA族元素の吸光光度定量や，クラウンエーテルによる抽出などの分析化学的応用も行なった。

論文の審査結果の要旨

物質中のリンの化学分析法として最も良い方法であり最も普及しているのはリン酸イオン１ケと12ケのモリブデン酸イオンが縮合した所謂Keggin構造のヘテロポリ酸を生成させて，これを分離定量する方法である。ところが水溶液中では水素イオン濃度や共存イオンによる影響があってこの化合物を安定な状態で得るための條件は比較的複雑で，その生成機構は未だ明らかとなっていない。村田君は第ⅣA族元素のイオンが存在すると，従来の分析法ではリンの定量が非常に困難となることを知り，この原因を解明するため本研究を開始した。

先づ同君はモリブデン酸の溶存状態の研究から出発しモリブドリン酸の生成反応，溶存状態，そして第ⅣA族元素イオンとこれらモリブデン酸およびモリブドリン酸との反応の機構を追求した。

すなわち各種の構造のモリブデン酸のMo＝０の振動スペクトルをラマン分光法で観測し，これによって生成した化学種の同定を行い反応を追求した。またラマン分光法によって化学平衡に関する定量的なデータを得る方法も提案している。

この研究において村田君はイソポリモリブデン酸イオンの５種類の異なった構造の化学種を水溶液中で測定し，そのうち２種類の新しいイオンを見出している。又12モリブドリン酸は疎水性であるため水溶液中で解離して11モリブドリン酸イオンと平衡状態にあり，これに第ⅣA族元素のイオンが入ると12モリブドリン酸イオンの中の１ケのモリブデン酸が第ⅣA族元素と置き換えられ対称性の悪い多価のイオンなることを明らかにした。

村田君はこのようにモリブデン酸イオンのポリメリゼーションに関する研究を行い分析化学の基礎となる水溶液中における化学種の溶存状態に関し新しい知見を得，あわせて新しい分析法を提案している。この研究成果は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。