

低次モリブデン酸化物の熱力学的研究

鈴木 隆*・枝 和男**

Thermodynamic Study of Lower Molybdenum Oxides

Takashi Suzuki and Kazuo Eda

Two types of lower molybdenum oxides, such as orthorhombic and monoclinic Mo_4O_{11} , were synthesized from the stoichiometric mixtures with the molar ratio of $\text{MoO}_{0.347} / \text{MoO}_3 = 0.104$ under controlled temperature. Mo_4O_{11} crystallizes in two different structures depending upon the temperature of preparation, below 890 K the monoclinic was obtained and above this temperature the orthorhombic was formed. The heats of reaction of these materials, MoO_2 and MoO_3 dissolved in strong base solution contained $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ were measured directly by using of the conduction calorimeter. By using these direct measured data, the standard enthalpies of formation of orthorhombic and monoclinic Mo_4O_{11} were determined indirectly by means of Hess's law of the summation. It was revealed that the $\Delta_f H^\circ$ of the orthorhombic Mo_4O_{11} was lower than that of monoclinic one. The results will be reported in details.

Keyword Orthorhombic, Monoclinic, Mo_4O_{11} , Standard enthalpy of formation, Hess's law of the summation

1. 緒言

アルカリデカモリブデン酸塩と水和アルカリモリブデンブロンズの標準生成エンタルピーを決定し、挿入したアルカリ金属イオンの大きさと標準生成エンタルピーとの関係についてすでに報告した¹⁾。しかしながら、アルカリデカモリブデン酸塩のモリブデンの価数は+6 価と一定のため、価数の変化が標準生成エンタルピーに及ぼす影響についての議論は行っていなかった。

筆者等はこれまで化学変化や物理変化に伴うエネルギーの収支を議論するのに必要なエンタルピーを精確に測定できる熱量測定システムを構築し、KCl の水への溶解熱の測定により、測定データの信頼性が十分であることを報告した²⁾。本研究ではこの熱量測定システムを用いて、monoclinic と orthorhombic の 2 つの晶系を有する Mo_4O_{11} (Fig. 1) の標準生成エンタルピーを測定し、晶系による標準生成エンタルピーの違いを考察した。さらに、低次モリブデン酸化物の標準生成エンタルピーと価数の関係についても考察したので、報告する。

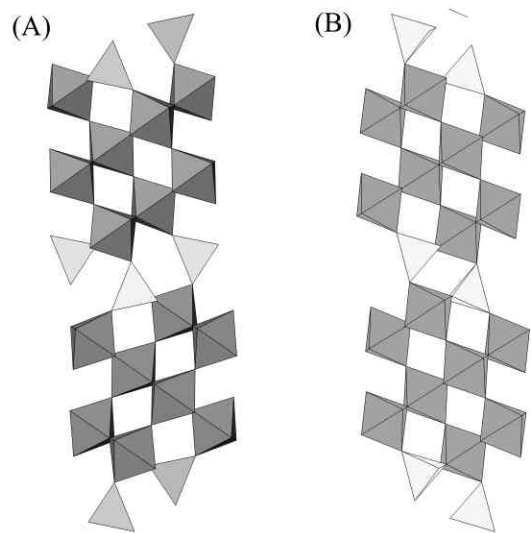


Fig. 1 Two crystal structures of Mo_4O_{11} : (A); orthorhombic, (B); monoclinic.

2. 実験方法

(1) 試料の合成³⁾

Mo_4O_{11} 合成の出発物質として、Mo 金属粉末 (実際には $\text{MoO}_{0.347}$) と MoO_3 を $\text{MoO}_{0.347} / \text{MoO}_3 = 0.104$ となるよう、化学量論的に混合して調製した。機械的に圧縮して

*近畿大学工業高等専門学校

総合システム工学科 (共通教育)

**神戸大学理学部

ペレット状にした混合物を金箔で包んでシリカ管に導入し、排気後に封入した。これをオープンで焼成し、890 K 以下で monoclinic Mo_4O_{11} 、それ以上の温度で orthorhombic Mo_4O_{11} を合成し、XRD 測定により、目的試料であることを確認した (Fig. 2)。

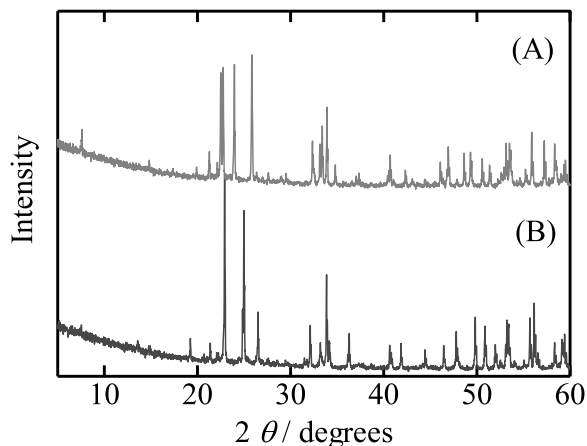


Fig. 2 XRD patterns of two types of Mo_4O_{11} : (A); orthorhombic, (B); monoclinic.

(2) 熱測定手順

合成した 2 つの晶系の Mo_4O_{11} を、0.01 g 程度を秤量し、ガラスアンプル内に封入し、反応溶媒 (3.00 M KOH 水溶液 1990 ml に $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 40 g を溶かした溶液) 30 ml と共に (298.15 ± 0.001) K に正確に調整した熱量計内に静置した。熱平衡到達を確認後、ガラスアンプルを粉砕して両者を反応させ、その時に発生した熱流束を時間経過と共に記録し、反応熱を決定した。Monoclinic および orthorhombic Mo_4O_{11} の標準生成エンタルピーは MoO_2 および MoO_3 と反応溶媒との反応熱より、ヘスの総熱量保存の法則を用いて決定した。

3. 結果および考察

Mo_4O_{11} と反応溶媒の反応を式 (1) に示し、反応溶媒と反応する Mo_4O_{11} の質量と反応エンタルピー変化の関係を Fig. 3 に示す。

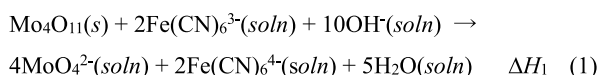


Fig. 3 より、0.1 g から 0.2 g の間の溶質の質量では、反応エンタルピーが濃度の大きく依存していないことが確認できた。このことから、測定値を平均化した値を反応エンタルピーとした。その結果、monoclinic Mo_4O_{11} の反応エンタルピー ΔH_1 を (-560.91 ± 0.78) kJ, orthorhombic Mo_4O_{11} を (-541.61 ± 0.98) kJ と決定した。

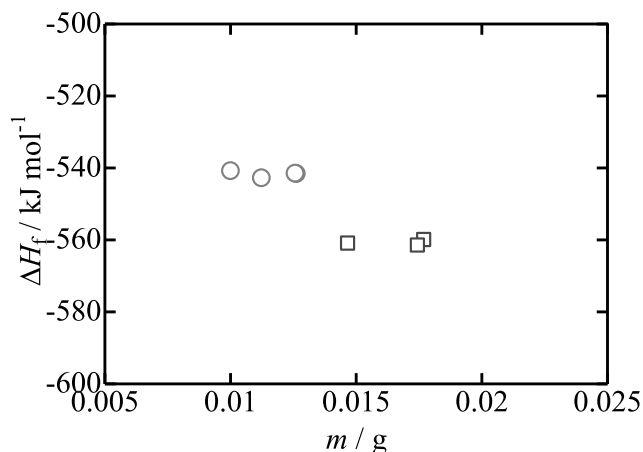


Fig. 3 The enthalpies of reaction of Eq. (1) : ○ ; orthorhombic, □ ; monoclinic.

式 (1) の反応による反応エンタルピーから monoclinic および orthorhombic Mo_4O_{11} の標準生成エンタルピーを求める化学反応式および反応に伴う測定した反応熱の平均値を標準偏差と共に Table 1 に示す。

Table 1 Calorimetric reaction scheme for Mo_4O_{11} .

(a)	$\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{s}) + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{soln}) + 10\text{OH}^-(\text{soln}) \rightarrow 4\text{MoO}_4^{2-}(\text{soln}) + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{soln}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{soln})$	
ΔH_1	monoclinic	(-560.90 ± 0.78) kJ
	orthorhombic	(-541.61 ± 0.98) kJ
(b)	$\text{MoO}_2(\text{s}) + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{soln}) + 4\text{OH}^-(\text{soln}) \rightarrow \text{MoO}_4^{2-}(\text{soln}) + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{soln}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{soln})$	$\Delta H_2 = (-293.62 \pm 0.58)$ kJ
(c)	$\text{MoO}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{soln}) \rightarrow \text{MoO}_4^{2-}(\text{soln}) + \text{H}_2\text{O}(\text{soln})$	$\Delta H_3 = (-85.20 \pm 0.18)$ kJ
(d)	$\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{s}) \rightarrow \text{MoO}_2(\text{s}) + 3\text{MoO}_3(\text{s})$	$\Delta H_0 = \Delta H_1 - \Delta H_2 - 3\Delta H_3$
ΔH_0	monoclinic	(-11.68 ± 1.02) kJ
	orthorhombic	(8.61 ± 1.15) kJ

Table 1 の式 (a) による反応熱 ΔH_1 は、本研究で得られた実測値である。式 (b) および (c) による反応熱 ΔH_2 および ΔH_3 は式 (a) による反応熱の測定と同条件 (298.15 K、3.00 M KOH + $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 反応溶媒) で以前に筆者が測定した値を用いた。式 (a), (b), (c) を用いて、 $\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{s})$ が $\text{MoO}_2(\text{s})$ と $\text{MoO}_3(\text{s})$ に分解するときの反応熱 ΔH_0 は式 (2) より得ることができた。

$$\Delta H_0 = \Delta H_1 - \Delta H_2 - 3\Delta H_3 \quad (2)$$

式 (2) より、monoclinic Mo_4O_{11} と orthorhombic Mo_4O_{11} の ΔH_0 はそれぞれ (-11.68 ± 1.02) kJ, (8.61 ± 1.15) kJ

が得られ、エネルギー収支を表した図を Fig. 4 に示した。

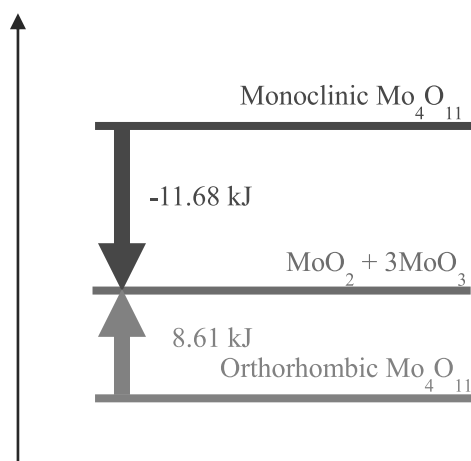


Fig. 4 Change in the enthalpy of decomposition of Monoclinic and Orthorhombic Mo₄O₁₁.

Monoclinic Mo₄O₁₁ はエネルギーを放出して MoO₂ と MoO₃ に分解して安定化するのに対し、orthorhombic Mo₄O₁₁ の分解の場合は正となり、エネルギーを吸収して不安定化することが明らかとなった。このことより、890 K 以上の高温で焼成によって合成した orthorhombic Mo₄O₁₁ の方が 890 K 以下の焼成によって合成した monoclinic Mo₄O₁₁ よりも強く結合し、安定化することを示した。

Table 1 中のデータと MoO₂ (s) および MoO₃ (s) の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ(\text{MoO}_2) = -587.9 \text{ kJ}^\circ$ 、 $\Delta_f H^\circ(\text{MoO}_3) = -745.2 \text{ kJ}^\circ$ の組み合わせより、monoclinic および orthorhombic Mo₄O₁₁ の標準生成エンタルピーを決定した。その結果を価数と共に Table 2 に示した。

Table 2 Standard enthalpies of formation of monoclinic and orthorhombic Mo₄O₁₁.

Crystal systems of Mo ₄ O ₁₁	Valence of Mo	Number	$\Delta_{f,m} H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ (Divided by 4)
Monoclinic		5.5	-2811.8 ± 1.0 (-703.0)
Orthorhombic		5.5	-2832.1 ± 1.2 (-708.0)

Table 2 より、orthorhombic Mo₄O₁₁ の標準生成エンタルピーは monoclinic Mo₄O₁₁ の標準生成エンタルピーより 20.3 kJ (0.72 %) 小さく、エンタルピー的に安定化することが示された。これは、Table 1 内の (d) に示した分解によるエンタルピー変化 ΔH_0 による結果と一致した。

また、Mo₄O₁₁ のモリブデン原子の価数と標準生成エンタルピーとの相関関係を調べるため、モリブデン原子 1 mol に評価した MoO_{2.75} の標準生成エンタルピーを、Table 2 に示し、MoO₃、MoO₂ の平均価数と標準生成エンタルピーの関係と併せて Fig. 5 に図示した。

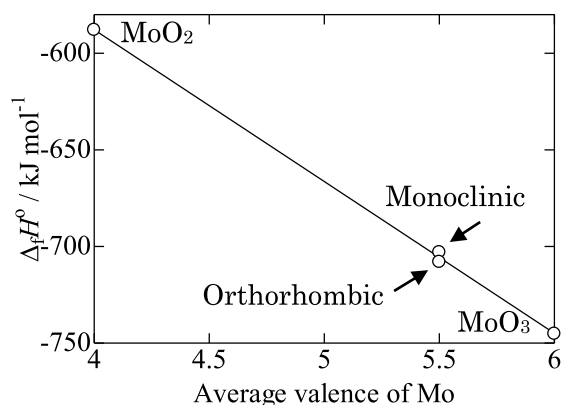


Fig. 5 Relation between $\Delta_f H^\circ$ of lower molybdenum oxides and their average valence number of Mo.

monoclinic MoO_{2.75} は -703 kJ mol^{-1} 、orthorhombic MoO_{2.75} は -708 kJ mol^{-1} と評価することができた。これは MoO₂ と MoO₃ 間の一次関数による相関関係より算出した MoO_{2.75} に相当する値 $-705.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ と両者とも 0.4 % で一致した。これより、低次モリブデン酸化物の標準生成エンタルピーと、モリブデンの平均価数は傾き $-78.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、切片 -275 kJ mol^{-1} の一次関数による近似ができることが明らかとなった。

参考文献

- 1) T. Suzuki, T. Miyazaki, K. Eda, N. Sotani and P. G. Dickens, J. Mater. Chem., 9, 529 (1999).
- 2) 鈴木 隆:「基準試料を用いての熱量測定システムの評価」, p. 548, 第19回高専シンポジウム講演要旨集, 2014.
- 3) 鈴木 隆: 神戸大学博士論文, pp. 154-156, 2000.
- 4) 化学便覧, ch.8, p. 953, 丸善書店, 1975.