

酸化ニッケルと強リン酸との反応

(I) 常圧および真空中における60°Cから100°Cまでの反応

水谷千尋, 山田保, 伊藤要

工業化学教室
(1969年9月11日受理)

Reactions of Nickel Oxide with Strong Phosphoric Acid

(1) Reactions at 60°~100°C and under 1 atmospheric pressure and in a vacuum

Chihiro MIZUTANI, Tamotsu YAMADA, Kaname ITOU

Department of Engineering Chemistry
(Received September 10, 1969)

At high temperature strong phosphoric acid can dissolve certain metallic oxides which can not be dissolved with other acids. But these dissolving reaction mechanisms are very difficult to explain.

The reactions between nickel oxide and 80~100% phosphoric acid were examined at 60°-100°C and under 1 atmospheric pressure and in a vacuum.

The results showed that at 1 atm. monohydrogen phosphate (NiHPO_4) dissolved easily in water, crystallized out in the phosphoric acid.

But in a vacuum, amorphous nickel-phosphate, which dissolves easily in water, was formed. The latter product was changed to nickel tetrametaphosphate, $\text{Ni}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})$, on heating at 305°C.

1. ま え が き

リン酸は高温において難溶性の金属酸化物を容易に溶解することは知られている。⁽¹⁾しかし、この溶解機構は複雑で、強リン酸になると不揮発であるが、その時の温度や、縮合リン酸の存在、リン酸の粘度等が溶解反応に複雑に作用することが考えられる。かくして高濃度リン酸は温度の上昇とともに酸化物を溶解して粘性の高い液となり、加熱を続けると乾燥して無定形の固体が生成する。この固体を水に溶解すると粘性が高く付着力が強いので耐火物のバインダーに利用される。⁽²⁾また、他の酸では分解し難い中性あるいは酸性の酸化物もリン酸は溶解して水溶性のリン酸塩の結晶として採取することもできる。

本研究では、酸性度の大きい酸化ニッケルの100°C以下の低温度で、常圧におけるリン酸に対する溶解と真空加熱炉中での反応をしらべた。そして常圧にて析出した結晶の分子組成と真空加熱炉によって反応した物質の熱的性質についてしらべた。

2. 実験方法

リン酸は試薬(特級, 85%) H_3PO_4 およびこれに試薬

(特級) P_2O_5 を添加して100% H_3PO_4 を調製して用いた。この100% H_3PO_4 は P_2O_5 72.4% であるがこの時すでに数%の $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ を含んでいることは知られている⁽³⁾。酸化ニッケルは試薬の粉末状 NiO を用いた。溶解反応は Table 1. に示すようにまず常圧下でのニッケル溶解量をテフロン容器中で60°Cおよび100°Cに約1時間加熱したリン酸(85%および100% H_3PO_4) 中に酸化ニッケル粉末を徐々に添加し、攪拌しながら1~24時間反応させた。そして一定時間後溶解液を毒薬ピペットにて採取してその溶解量をしらべた。真空下での反応は100%リン酸を用い $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NiO}$ 0.5 および 2.0 の混合物をつくり真空加熱炉(約10mmHg) 中にて80°Cおよび100°Cで3~12時間反応させた。

反応物中のニッケルの分析は反応生成物を水に溶解し、 $1 \cdot (2 \text{ピリジルアゾ}) \cdot 2 \text{ナフトール}$ 法⁽⁴⁾により、リン酸に溶解したニッケル量を求めた。常圧下にて生成したリン酸ニッケル化合物については、この生成物の熱的性質をDTAおよびTGAにてしらべ、偏光顕微鏡で結晶をしらべ、比色分析法でNiとPの分析を行なった。さらに真空下で反応して生成した固体については、TGAおよびDTAによる加熱変化による熱的性質、べ

ーパークロマトグラフ法および IR による結果とからリン酸塩の重合過程についてしらべた。なお、TGA は浜田電機製高温連続精秤装置を用い、石英試料皿に約 0.3 g 精秤しておこなった。DTA は島津製自動自記マイクロ示差熱分析装置を用いた。IR は日本分光 I R-E 型、 KBr 錠剤法によった。X 線回折は島津製、 $\text{CuK}\alpha$, 38KV, 18mA, Ni フィルターでおこなった。

3. 実験結果および考察

各反応条件で溶解したニッケル量を Table I および Table II に示す。常圧において酸化ニッケルの溶解は 60

Table I The solubility of nickel oxides.

Solubility of Nickel Oxide in Phosphoric Acid at 1 atm. (mgNi/100ml H_3PO_4)			
Temp(°C)	Time(hr)	Conc. H_3PO_4	Solubility
60	24	85%	15.0
100	1	85%	0.175
100	20	85%	0.220
100	4	100%	0.100

Table II The ratio of decomposition of nickel oxide in heated vacuum desiccator.

Reaction in Heated Vacuum Desiccator			
Temp(°C)	Time(hr)	$\text{MH}_3\text{PO}_4/\text{MNiO}$	Ratio of decomposition (%)
100	12	2.0	85
80	3	0.5	10
80	3	2.0	15

°C の場合が 100°C より大である。このときの溶解ニッケル量は (投入時と同じように凝集がなく) 酸化ニッケルの溶解度に近いと考えられる。しかるに、100°C になると 60°C にはみられなかった酸化ニッケル粉末の凝集がおこり見かけの表面積の減少から温度が高いにもかかわらず溶解量が少ない。このときのリン酸の組成はパークロマトグラフ法からオルトリン酸 80%, ピロリン酸 15%, ハイポリン酸 1~3% がみとめられた。これらのリン酸の組成値はニッケルイオンが存在しないとき⁽³⁾にくらべて、わずかにピロリン酸が多いように思われる。100°C では酸化ニッケルは一たん溶解し、過飽和溶液となり、ニッケルリン酸化合物が反応生成物として析出するため、リン酸中のニッケル量はかえって減少を示した。この析出物をしらべるために、 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NiO} > 2$ の混合物を、100°C において長時間反応させ酸化ニッケルを完全に分解させたのち、析出した結晶をエチルアル



Fig. 1 Photomicrograph of $\text{NiHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. ($\times 350$)

コールとアセトンで十分洗浄して、X 線回折と顕微鏡でしらべた。その偏光顕微鏡写真を Fig. 1 に示す。この結晶は数 10 μ で黄緑色針状結晶で、水に可溶である。そこでこの結晶を水に溶解し、1 · (2 ピリジルアズ) · 2 ナフトール法とモリブデンブルー法による比色分析法で、それぞれ Ni と P の分析をした結果 Ni : P = 1 : 1 であった。つぎに、この物質の DTA および TGA を Fig. 2 に

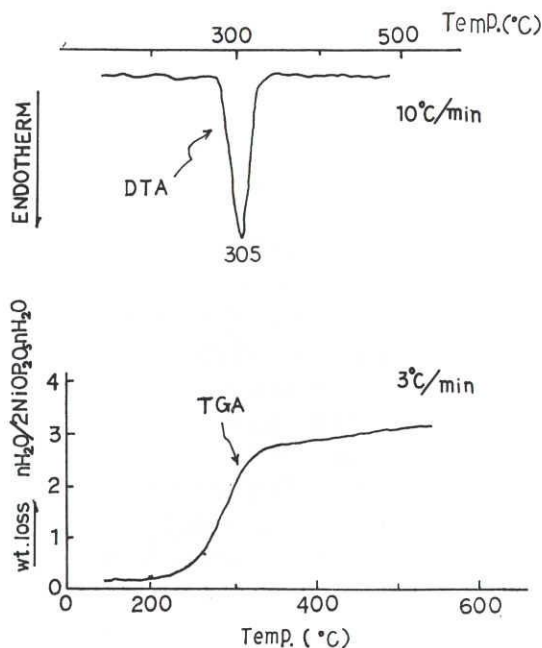


Fig. 2 Thermal analysis of nickel phosphate formed at 100°C, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NiO} > 2$, 1 atm.

示す。この加熱分析をみると 305°C に吸熱ピークがあり、また、このときの脱水減量から、 $2\text{NiO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ における n は 3 であることがわかる。IR の結果は Fig. 3 に示す。これより結晶水による変角振動が 1680~1550 cm^{-1} , P—O—H 変角振動による吸収が 910~840 cm^{-1} , および 1120~1000 cm^{-1} に P—O 伸縮振動に

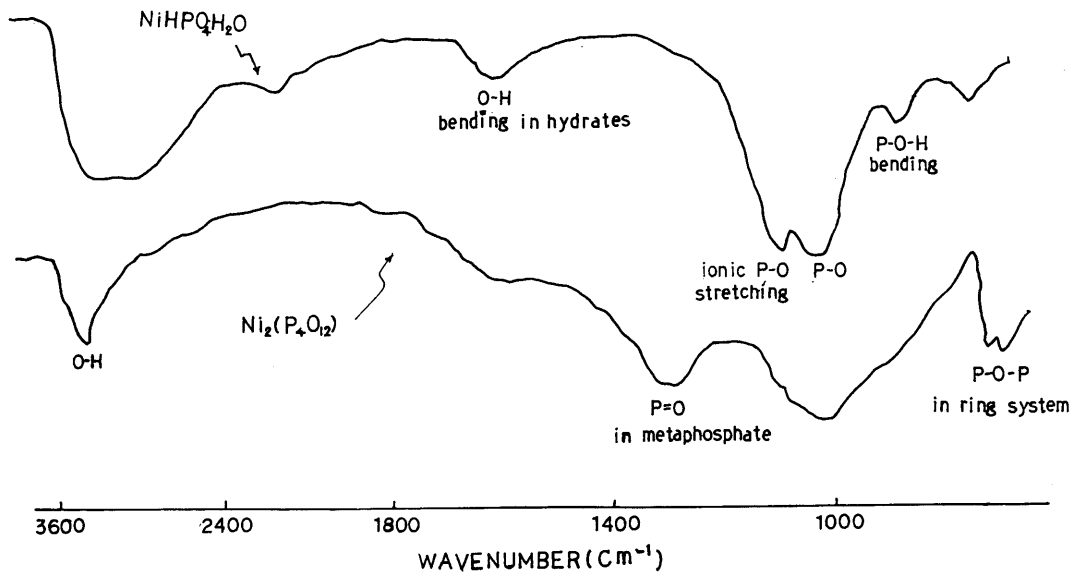


Fig. 3 Infrared spectrums of nickel phosphates.

よる吸収帯がみられる。以上の結果からこの物質は $\text{NiHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であると考えた。そして 305°C にて、 $\text{NiHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{脱水}} 2\text{NiO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の組成をもった非晶質で薄茶色物質に分解したものと考えられた。このように常圧下の溶解度測定の結果をみてもわかるように 60°C から 100°C まで温度を上げる間に酸化ニッケルは普通の固体粉末の溶解反応 (60°C) から凝集が起り (80°C) 溶解速度の減少、さらに 100°C になると溶解したニッケルイオンとリン酸とによる反応生成物の析出と変化する。な

お、リン酸の H_3PO_4 85% と 100% による溶解速度の影響は少ないように思われる。一方、真空下での反応において、リン酸は脱水時間の短縮と固化を促進させるため 100% H_3PO_4 を用いた。 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NiO} > 2$ のとき分解率が

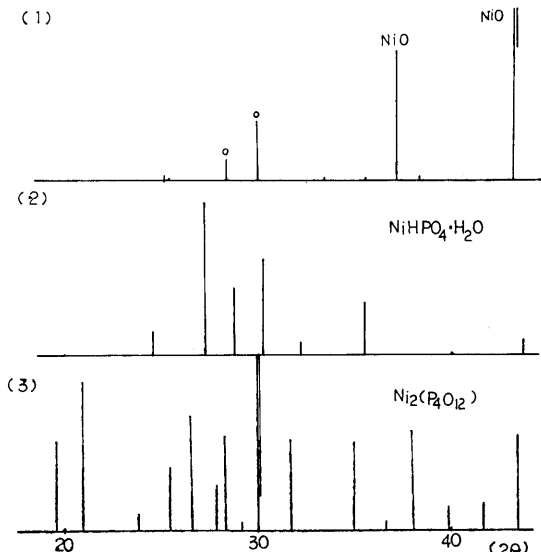


Fig. 4 X-ray diffraction patterns. (1) the formed matter in a vacuum desiccator at 80°C for 3hr, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NiO}=2$. (2) $\text{NiHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (3) $\text{Ni}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})$.

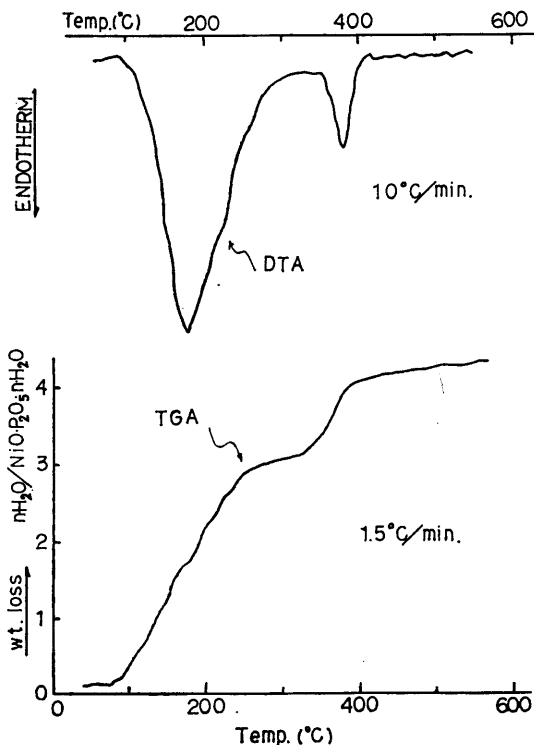


Fig. 5 Thermal analysis of amorphous nickel phosphate formed in a vacuum desiccator heated at 100°C , $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NiO}=2$.

上がるのは明らかであるがこの比率が大きすぎると固体状態まで乾燥するのに長時間を要する。 $H_3PO_4/NiO=2$ において、 $100^\circ C$ 、24時間では85%分解しているが $80^\circ C$ では15%しか分解しておらず温度の影響大である。この $80^\circ C$ 、3時間のときの物質のX線回折図をFig.4の(1)に示す。このように未分解NiOと反応生成物によるものと思われる少数のピーク(○印)が確認された。さらに、 $H_3PO_4/NiO=2$ の比率で $100^\circ C$ 、24時間真空加熱炉にて反応して生成させた固体物質について加熱変化(DTAおよびTGA)を調べた結果をFig.5に示す。この物質はろう状無定形で、このようにして酸化物をリン酸にて容易に水溶性物質に変化することができた。無定形固体物質は初めの組成 $NiO \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$ が $100^\circ C$ 以上になるとしだいに脱水していることがFig.5のTGAからみとめられる。また、DTAから大きな吸熱ピークが $170^\circ C$ にみられる。このようにしてこのとき脱水重合が進行しているものと考えられる。そして $250^\circ C$ までに $NiO \cdot P_2O_5 \cdot 1/4H_2O$ の組成のものになり、さらに、 $350^\circ C$ になると吸熱ピークおよび脱水減量から $NiO \cdot P_2O_5$ の組成になることがわかる。Fig.6に示した顕微鏡写真は加熱真空炉で生成した無定形固体物質を $400^\circ C$ にて3時間加

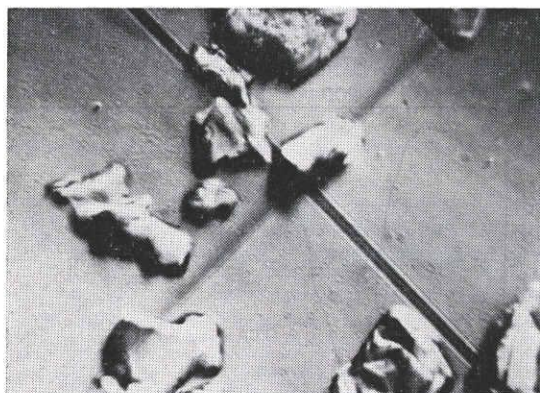


Fig.6 Photomicrograph of $Ni_2(P_4O_{12})$. ($\times 350$)

熱脱水して結晶化させたものであるが加熱速度が急なの

で結晶の表面には凹凸がみられる。この結晶は二軸性の淡黄色板状結晶で、結晶を塩酸(19%),硝酸(35%),飽和カセイソーダ(20M)の各溶液で加熱して溶解させてみたが不溶性であった。この結晶は $750\sim 680cm^{-1}$ に環状P—O—Pによる吸収および $1360\sim 1270cm^{-1}$ にP—O伸縮振動による吸収帯がある。また、この物質のX線回折図はFig.4の(3)に示す。偏光顕微鏡から二軸性の淡黄色板状結晶が観察され、この顕微鏡写真はFig.6に示されている。このような結果から、この結晶は $Ni_2(P_4O_{12})$ テトラメタリン酸ニッケルであることが確認できる。

4. まとめ

常温では強リン酸とほとんど反応しない酸化ニッケルについて、そのリン酸濃度(85%および100%)および反応温度 $60^\circ C$ から $100^\circ C$ までにおける常圧と真空中での反応をしらべた。その結果、常圧において $100^\circ C$ で溶解すると酸化ニッケルは強リン酸と反応して $NiHPO_4 \cdot H_2O$ を析出する。この結晶は水に可溶であり、また、加熱変化をしらべた結果 $305^\circ C$ で脱水分解する。溶解反応におけるリン酸濃度85%と100%とによる影響は少ない。さらに、真空中での反応において、 $H_3PO_4/NiO=2$ のときの分解率は $80^\circ C$ で15%であるが $100^\circ C$ では85%とその温度による影響が大きい。 $100^\circ C$ の溶解反応において酸化物を水溶性の無定形固体物質に変化させることができる。この物質の加熱変化をしらべた結果、 $250^\circ C$ まで脱水による減量がみられ、 $NiO \cdot P_2O_5 \cdot 1/2H_2O$ 組成になり、さらに $350^\circ C$ になると $Ni_2(P_4O_{12})$ 環状テトラメタリン酸ニッケルになることがわかった。

文 献

1. 木羽敏泰, 分析化学; **9**, 651—658(1960)
2. W.D.Kingery; J.Am. Cera. Soc, **33**, 239—247(1950)
3. S.Ohashi; Bull.Chem.Sos.J, **28**, 645—649(1957)
4. 道野, 中川, 和田; 日化, **82**, 590—594(1961)