

Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> の調製マニュアル ver. 2006/01/10

## 基本数値

## molecular weight

H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	2880.2
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 6H <sub>2</sub> O	2988.2
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	325.8

H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 6H <sub>2</sub> O	0.08 mol / dm <sup>3</sup>	239.06 g / l
		59.76 g / 250 ml
		47.81 g / 200 ml
		23.91 g / 100 ml

Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.10 mol / dm <sup>3</sup>	32.58 g / l
		8.145 g / 250 ml
		6.516 g / 200 ml
		3.258 g / 100 ml

1 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> の精製

日本無機化学工業社製 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ca.100g を 100ml ビーカーにとり、ca. 25 ml の水を加え H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 濃厚溶液を調製する。これを 200~250ml の分液ロートに移し、ca.60ml のジエチルエーテルを加える。H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> のエーテル和物化は発熱なので、始めは分液ロートを挿り粉末状に動かし、徐々にエーテル和物化する。分液ロートの液体は4層に分かれる。上から、エーテル相、水溶液層、エーテル和物相、H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 濃厚溶液相。

挿り粉末状に動かしただけでは H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 濃厚溶液相がなかなかエーテル和物化しないので、今度は分液ロートを逆さにし、振とうする。分液ロート内が加圧になるので、抜気する。目的層は最下層なので、抜気は分液ロート上部の栓から行う。下部のコックから抜気すると目的物が汚染される。浸とうするとエーテル相がすべてエーテル和物相に移り、H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 濃厚溶液相とともに消失する。相は水溶液相とエーテル和物相になる。上層の水溶液相は薄い紫色になる。下層のエーテル和物相はコロイド状になる。

ジエチルエーテルを少し加え水溶液相を覆い、最下層が完全に透明になるまで放置する。コロイド状物質は、不純物を含んだ水溶液なので、これがすべて水溶液層に移るまで（透明になるまで）待たねばならない。透明になるまでに約1日かかる。

最下層のエーテル和物をもう一度分液ロートに採り、水 ca.50 ml を加え、十分に振とうする。エーテル和物に微量含まれている水溶性の不純物 (W<sup>5+</sup>など) を水相に移す。下層の

エーテル和物が透明になるまで静置する。(このとき水相が紫に着色していたら、エーテル相をさらにもう一度分液ロートに採り、水を加え振とうする。この操作は、水相が無色になるまで繰り返す。)

最下層のエーテル和物相を 200ml ナス型フラスコに採る。ca.50ml の水を加え、45℃でロータリーエバポレーターを用いてエーテルを吸引除去する。かなりの液体分が蒸発し、固体状結晶が液表面に現れたら、再び ca.50ml の水を加え、再びロータリーエバポレーターをもちいて液体分を蒸発させる。蒸発させる程度は、試料がシャーベット状になるまで行っても良い。加水・蒸発の操作を 4, 5 回、エーテル臭がなくなるまで繰り返す。ここまでは、液体分を蒸発させすぎにはいけない(乾固した物質が出来ないように、せいぜいシャーベット状になったら蒸発を止める)。最後の加水・蒸発で、精製  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  の飽和水溶液をつくる。この際、蒸発させていると液表面に結晶が現れるが、この結晶はロータリーエバポレーター内を常圧に戻すと溶解してしまう。常圧に戻したときに、すべての結晶がちょうど溶解するように、かなり多量の結晶が出来るところまで濃縮し、常圧に戻すとよい。常圧に戻しても溶解しきれなかったら、少量の水を加えて結晶を溶解させる、あるいは浴の温度を少し上げて溶解させる。

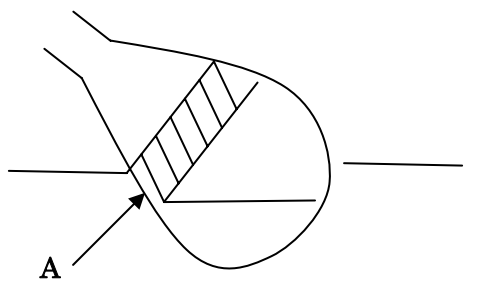
精製  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  の飽和水溶液をナス型フラスコに入れたまま室温で静置する。数時間後に結晶が析出し始め、1日静置すると、~1cm 程度の結晶に成長する。 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  の飽和水溶液を氷冷するとすぐに結晶が析出するが、得られる結晶は細かい。

大きな結晶が析出したら、結晶をテフロンコートしたピンセットやプラスチック匙を用いて濾紙の上に取り出し、濾紙で液体部分を取り除く。結晶を取り出した残液は、再びロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、室温で静置すると再び大きな結晶が析出する。この操作を数回繰り返す。収量は ca.60~70 g。

以上の操作中に試料が僅かでも紫色に着色が認められたら(エーテル和物を水で置換し、水和物にするとときに着色しやすい。特に、乾固した試料が 60℃以上になってしまうと着色する)エーテル和物化からやり直す。着色は  $\text{W}^{5+}$  によるもので、塩素水を加えても着色はなくなるが、生成物中に塩素が残る(に違いない)ので、塩素水は加えないこと。

**note 1** ロータリーエバポレーターを使うときの留意点。

加熱用水の水面が、フラスコ内の溶液の水面より必ず下になるように高さを調節する。加熱用水の水面が、フラスコ内の溶液の水面より上になると、図の **A** の部分に還流が起こらず、溶質が乾固したものが帯状(図の斜線部分)にフラスコ面にこびりつく。こびりついた物の組成は、溶けている溶質の組成であり、最終的に乾固して得られる物とは異なる。A 部分をなくすために、フラスコ内試料の液面を常に湯浴面よりも高く保つことが必要である。



**note 2** エーテル和物に水を加えないで、最初に大部分のエーテルを吸引除去する方法もあるが、水のない状態で蒸発乾固すると試料が紫に着色しやすい。エーテル和物のエーテルを置換するのに十分な量の水をエーテル和物に加えてから、ロータリーエバポレーターでエーテルを除去する方が安全である。

**note 3** 精製  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  の結晶をブッフナーロートを用いて集め、水で洗浄しても良いが、あまり意味がないように思われる。結晶が溶け、しかも、「再濃縮」する液が汚染される危険がある。

**note 4** 塩素水を精製時に加えた  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  を用いて調製した  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  の触媒性状について

堀田君が行ったピネンの水和 ( $1,3,5\text{-triisopropylbenzene}, 1,4\text{-dioxane}, \text{H}_2\text{O}$  系) では、反応後触媒が沈降し、上澄み液は透明で、塩素水を使わなかった触媒が乳白色になったのは異なっていた。活性、選択性にはさほどの差異はなかった。

## 2 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 0.08 M 水溶液の調製

1 で得られた精製  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  の結晶を、2~3mm まで碎き、ca.55 g を 100ml ナス型フラスコに入れ、65°C で排気する。排気は、圧力が系を閉じてもほとんど上昇しなくなるまで続ける。約 4 時間。  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/6\text{H}_2\text{O}$  が得られる。2~3mm の結晶は、外形はそのままであるが、圧縮すると粉々になる。

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ca.47.81 g を 200ml メスフラスコにとり、標線まで水を加える。f を計算する。

### 3 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.1 M (0.2 N) 水溶液の調製

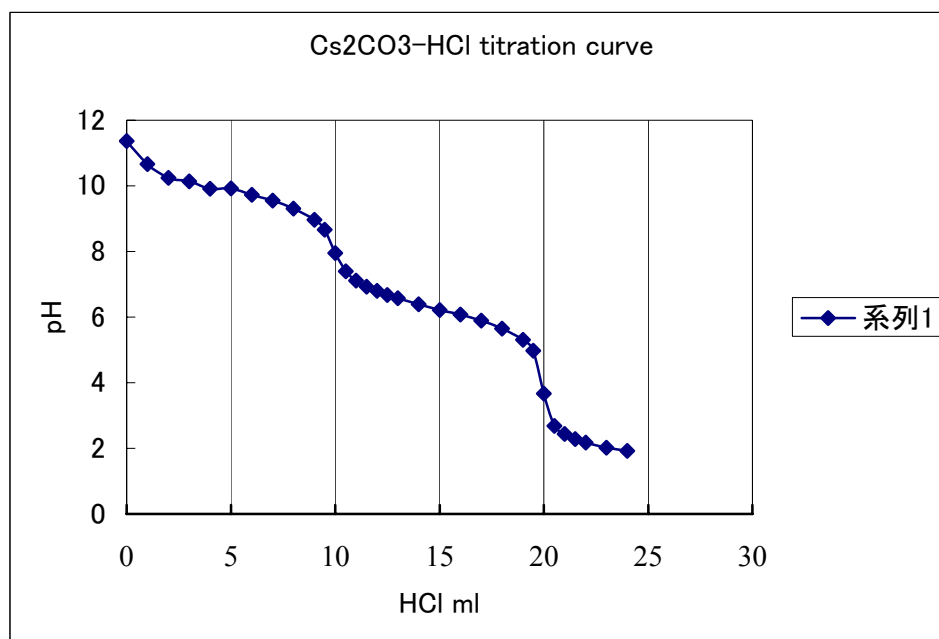
Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ca. 7g を加熱排気できる容器に入れ、200°C、2h 排気する。室温に戻した後、200ml メスフラスコに ca. 6.516 g 採り、標線まで水を加える。f を計算する。できれば市販の 0.1N 標準 HCl と pH メーターを用いて滴定し、確認する。

**note 5** 市販の Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ca. 6.5~6.6 g をそのまま 200ml メスフラスコに採り、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.1 M (0.2 N) 水溶液を調製することも出来る。

この場合、濃度の評定は、フェノールフタレンを指示薬として、0.1N 標準 HCl で行う。変色点は、当量点（規定が同じ）ではなく、等モルのところである。変色点はやや不明瞭である。

pH メーターを用いて評定する pH 滴定が推奨。当量点（等規定のところ）付近で pH 変化が明瞭に現れる。

自製の 0.1M Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 10ml に市販の 0.1N 標準 HCl を滴下したときの pH 変化を下に示す。



#### 4 Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> の調製

200ml ナス型フラスコに、H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 0.08 M 水溶液を 20ml 入れ、攪拌子を入れる。攪拌しながらビューレットから Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.1 M (0.2 N) 水溶液を 20ml 滴下させる。始めの 1ml は 0.1ml/min 程度の速度で滴下させる。(ビューレットの先端を、1 滴 0.025ml 程度になるように細くし、10~15 秒に 1 滴程度の速度で滴下させる。) 残りの 19ml は、0.5ml/min 程度で滴下させる。滴下終了後、30min 攪拌を続け、攪拌子を取り出し 24~48 時間静置する。

ロータリーエバポレーターを用い、ca.45°Cで蒸発乾固する。5ml サンプル瓶に入れ、サンプル瓶ごと 100ml ナス型フラスコに入れ、室温で真空排気する(水分が出てこなくなるまでおよそ 4 時間かかる)。収量は、ca. 4.9 g (理論値は 5.1 g)

**note 6** 室温で真空排気した試料には 0.37%の水が含まれている。

真空排気した試料の加熱減量測定

室温排気	1.0035 g	100.0 %
100°C排気	1.0007 g	99.72 %
250°C	0.9998 g	99.63 %
400°C	0.9998 g	99.63 %

**note 7** ロータリーエバポレーターで乾固するとき、以下の操作をすると良い (推奨)

最初の 25~30ml の水が蒸発するまでは、フラスコ内の液面が湯浴の液面よりも高くなるようにする。回転速度は 3~4 秒に 1 回転する程度がよい。(note 1 参照)

水に空気が多量にとけ込んでいると、吸引の初期に突沸することがある。このようなときには、突沸が終わるまで回転速度を上げると良い。

試料全体が粘濁になったら(25~30ml の水が蒸発すると粘濁になる)フラスコを湯浴に深く浸けるとともに(還流水を戻さない)、ロータリーエバポレーターの回転速度と角度を調節して、粘濁になった試料がフラスコ底面に出来るだけ均一に塗られる状態にする。試料の 7~8 割程度が乾燥状態になったら回転を止め(細かい粉になっても良ければ、回転を止める必要はない)、すべてが乾燥状態になるまで吸引する。

**note 8** Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の滴加速度について

Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> を調製する場合には、滴下速度は最初から 1ml/min の一定速度でも良いが、Cs<sub>2.1</sub>H<sub>0.9</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> などを調製するときには、特に始めの 1ml はゆっくり滴下しなければならない。「最初の 5~6 滴が一気に滴下してしまう」ことがよくある失敗なので、最初の一滴を滴下するときには注意が肝要。

**note 9** 真空排気するときのグリースの除去について、

ナス型フラスコなどを用いて試料を真空排気すると、中の試料を取り出すときにグリースを拭き取らなければならないが、このときにヘキサンやアセトンなどの有機溶媒を用いると、溶媒の蒸気が試料に吸着してしまい、後で焼成すると試料表面にコークが生成する。グリースは有機溶媒を浸けないキムワイプで拭き取る。

**note 10** 焼成時の注意

有機溶媒が充満した実験室で焼成すると、200℃位から試料表面が灰色～黒色に着色する。有機溶媒の蒸気が試料に吸着し200℃程度でコークを生成したことに因る。電気炉の壁材にも有機物質が吸着しそうである。コークの試料表面での生成を防ぐには、次のことをすればよい。有機物質の濃度が少ない場所で、電気炉を一旦700℃程度に加熱し、冷却する。試料を電気炉に入れ焼成する。

北海道大学 大学院地球環境科学研究院 物質機能科学部門 機能材料科学分野

奥原 敏夫

011-706-4513 (FAX 兼用)

[oku@ees.hokudai.ac.jp](mailto:oku@ees.hokudai.ac.jp)

[www.ees.hokudai.ac.jp/ems/stuff/okuhara/index.html](http://www.ees.hokudai.ac.jp/ems/stuff/okuhara/index.html)