

Isopolytungstate 陰이온의 生成過程에 관한 研究

金 鳳 杰*

(A Study on the Formation of Isopolytungstate Anions)

*Bong Kul Kim

**Dept. of Chem. Eng. College of Eng., Kyung Hee Univ.*

Abstract

Much works have been done on isopolytungstate ion formation processes by acidifying sodium tungstate solutions.

Concerning this field of research which are closely related to improving quality of the refined final tungsten products in the metallic form, there have been reports by investigators such as Kepert¹⁾, Jander³⁻⁷⁾, Souchay⁸⁻¹⁰⁾, Aveston¹¹⁾, and others.

However these studies were done by potentiometric, conductometric, polarographic and ultracentrifugal methods, and the results were found to be mutually inconsistent.

The cryoscopic method, however, has not been fully investigated in spite of the accuracy of this method at neutral range in contrast to the potentiometric method which have often been tried for the study of isopolytungstates.

Therefore, cryoscopic method was adopted in this work, and the following results were obtained for the condensation of isopolytungstates in various pH ranges, by mean of the pH measurement, U. V. spectrophotometric method, and cryoscopic method.

A. By cryoscopic method:

1. Initially, HWO_4^- ions were found in dilute Na_2WO_4 solutions acidified with HClO_4 .
2. The $\text{W}_3\text{O}_{11}^{4-}$ ions appeared when the mole ratio of $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ was made to 1.05, and $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ to 1.55.
3. And, similarly, $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ ions appeared at the mole ratios of the following values, 1.15, 1.25, 1.30, and 1.35.

B. By pH measurement:

1. The HWO_4^- ion appeared in the solutions whose pH values were maintained from 3.7 to 6.5.
2. And $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ ions formed at the pH values ranging from 3.8 to 6.3, $\text{W}_3\text{O}_{11}^{4-}$ ions at 6.35 and $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$ or $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ ions at 3.2.

C. By U. V. spectrophotometric method:

The U. V. absorption band due to HWO_4^- ions observed to range from 335 to 430 $\text{m}\mu$ in wave length, $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ ions from 345 to 435 $\text{m}\mu$, $\text{W}_3\text{O}_{11}^{4-}$ ions from 350 to 440 $\text{m}\mu$, and $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ ions from 368 to 457 $\text{m}\mu$.

1. 緒 論

Isopoly 陰이온들은 觸媒工業과 染料工業, 高分子化學, 分析化學, 冶金에서 매우 重要하기 때문에 19世紀以後부터 集中的으로 研究되어왔다.¹⁾ 그중에서도 Isopolytungstate 陰이온들은 텅스텐精鍊에 있어 最終製品의 品質을 左右하는 가장 重要한 酸處理過程에서 生成되며,²⁾ 다른 어떤 Isopoly 이온들 보다도 많이 研究報告되어 왔지만 아직도 그의 安定度와 生成機構에 관해서는 不分明한 點이 많다.

텅스텐酸鹽溶液에 無機酸을 加入할 때 일어나는 主된 生成反應에 대하여 H^+/WO_4^{2-} 몰비 7/6 에서는 Paratungstate A 이온인 $HW_6O_{21}^{3-}$ 이 생겼다가 室溫에서 漸漸히 Paratungstate B 이온으로 轉移한다고 되어 있고,³⁻¹¹⁾ 다시 數日後에 Paratungstate Z 이온인 $H_{10}W_{12}O_{46}^{10-}$ 이 結晶으로 析出한다고 한다.^{11,12)} 또 몰비 9/6 에서는 β -Metatungstate 이온인 $H_3W_6O_{21}^{3-}$ 이 생겼다가 室溫에서 漸漸히 Metatungstate 이온으로 變하며,³⁻¹⁰⁾ 이 Metatungstate 이온을 $H_2W_{12}O_{38}^{2-}$ 라고 하여왔다.¹²⁾ Paratungstate B 이온은 Paratungstate A 이온과 水和된 水分子數만이 다르다고 한 報告^{7-10,13)}도 있지만, Paratungstate Z 이온과 同一한 物質이며 이로부터 β -Metatungstate 이온인 $H_{12}W_{24}O_{83}^{12-}$ 가 生成한다는 見解도 있다.^{11,14)}

이밖에도 $W_2O_7^{2-}$ 와 $W_4O_{13}^{4-}$ 만이 形成된다는 報告¹⁵⁾가 있는데, 문헌에 따라서는 polytungstate 이온들의 一般式을 $(HW_6O_{21}^{3-}(H_2O)_x)_n$ 로 나타내기도 하였다.^{16,17)}

한편 몰비 4/6 에서는 $W_3O_7^{4-}$ 이 생기며,¹⁸⁻²⁰⁾ 6/6 에서는 $W_2O_7^{2-}$ ^{18,19,21)}, 8/6 에서는 $H_3W_6O_{21}^{3-}$ 가,^{18,19)} 그리고 몰비 1/2 에서는 $H_3W_2O_3^{3-}$, 2/3 에서는 $H_4W_3O_{13}^{4-}$ 및 $W_3O_7^{4-}$ 가 存在한다고 報告²²⁾하는 例도 있으며, 單純한 Dimer 와 Trimer 의 生成단을 報告²³⁾하고도 있다.

그런데 WO_4^{2-} 와 $HW_6O_{21}^{3-}$ 사이의 中間生成體로서는 $(HW_6O_{21}^{3-} \cdot aq)^{-}$ 나,^{7,14,21,26-28)} $(H_5W_4O_{16}^{4-} \cdot aq)^{3-}$ 가^{14,26)} 알려져 있다. 한편 $H_3W_6O_{21}^{3-}$ 는 $HW_6O_{21}^{3-}$ 와 $H_2W_{12}O_{38}^{2-}$ 에 의하여 生成된다고 보는가 하면²⁸⁾, $HW_6O_{21}^{3-}$ 와 $\{H_2[HW_6O_{21}^{3-} \cdot xaq]\}^{3-}$ 을 經유하여 生成된다는 報告⁷⁾도 있다.

이와 같이 Isopolytungstate 이온의 形成에 대해서는 아직 統一된 理論이 서 있지 않으며, 測定方法에 따라 各各 다른 結果가 얻어지고 있다. 그런데 從來 사용되어온 實驗方法은 主로 Potentiometric method^{5,7-11,14,15,18,26-28)}를 위시하여 Conductometry^{5,7,15,19)}, Ultracentrifugal method^{11,12)}, Diffusion method^{3,5)} 등 여러方

法들로서 Cryoscopic method^{9,23)}는 쓰이지는 하였으나 그 例는 많지않다. 그리고 Cryoscopic method는 Potentiometric method 와는 달리 中性領域에서는 더욱 正確한 結果를 얻을 수 있음이 指摘되고 있다.²⁹⁾

따라서 本研究에서는 Cryoscopic method 로서 各 pH 領域에서 生成하는 Polytungstate 이온의 平均縮合度를 求해 보았으며, 또 이 結果를 pH 測定과 U. V. 吸光度 測定結果와 相互比較함으로써 溶液內에서 生成한 一次 Isopolytungstate 陰이온이 二次的으로 어떤 이온으로 縮合하는가를 追跡하여 보았다.

2. 實驗方法

2-1 試料의 調製

Cryoscopy 測定에서 溶媒로 사용되는 芒硝는 前報³⁰⁾에서와 같이 E. Merk 製의 特級品을 4~5 회 반복 再結晶시켜 사용하였다. 그리고 Isopolytungstate 陰이온(以下 I. P. T. 陰이온이라고 함) 製造에 사용한 텅스텐 酸소오다와 過鹽素酸 및 이 밖의 實驗에서 사용한 試藥도 모두 E. Merk 製의 特級品이었으며, 한편 모든 試料의 調製에 사용한 蒸溜水는 前報³⁰⁾의 方法으로 精製한 比電氣抵抗 $5 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ 以上の 純度였다.

I. P. T. 陰이온들은 주어진 條件(WO_4^{2-} 의 濃度, pH 領域, 溫度)에 의하여 언제나 다른 化學的組成을 나타내는 것이 常例이다. 따라서 本實驗에서는 Na_2WO_4 의 0.1 M 와 1 M 의 두 溶液을 택하였다. 以上 두 溶液을 一定量씩 취하여 이에 0.1 M, 0.105 M, ...와 1 M, 1.05 M, ...의 $HClO_4$ 溶液을 같은 부피씩 5分間에 걸쳐 各 各 加하여 H^+/WO_4^{2-} 몰비(以下 몰비라고 함) 1.00, 1.05, 1.10, ...인 各試料을 調製하였다. 酸의 添加直後 形成된 水和酸化텅스텐의 沈澱은 유리棒으로서 强하게 攪拌하여 溶解시켰다. 調製된 試料은 Cryoscopy 測定裝置의 恒溫槽中에서 Cryoscopy 測定溫度인 $32 \pm 0.01^\circ C$ 로 유지한 다음 各 時間에 대한 試料을 취하였다.

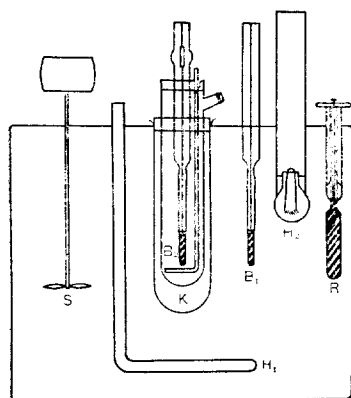
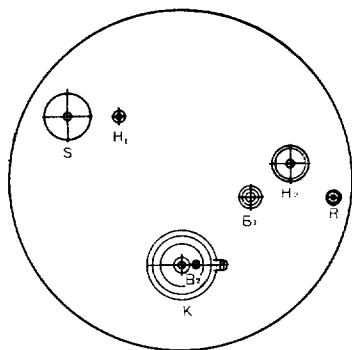
2-2 測定裝置

Cryoscopy 測定裝置로서 轉移點降下를 $0.001^\circ C$ 까지 읽을 수 있는 前報³⁰⁾에서와 같은 裝置를 製作使用하였으며 그 構造는 그림 1 과 같다.

그리고 pH meter 는 Leeds and Northrup 製, U. V. 吸光度測定裝置는 Spectrophotometer, Simadzu MPS-50L 을 사용하였다.

2-3 Cryoscopy 測定

1) 轉移點降下測定



LEGEND

- R: Magnetic Regulator
 H₁, H₂: Heater
 B₁, B₂: Beckmann Thermometer
 K: Measuring Tube of transition point
 S: Stirrer

Fig. 1. Schematic Diagram of Cryoscopic apparatus.

前報³⁰⁾에서와 같은 방법으로測定한 標準點과 다시 熔融시킨 芒硝에 試料 5 ml 를 加入하여 測定한 轉移點과의 差로서 轉移點降下度를 구하였다. 試料은 酸의 添加直後에 形成된 水和酸化텡스텐의 沈澱을 攪拌하여 완전히 溶解시켜야 하기 때문에 酸의 添加 1 時間後의 것, 또한 各 물比에 대한 pH 值의 時間的 變動을 測定해 봄으로서 거의 平衡濃度에 도달한 것으로 인정된 24 時間後의 것, 두 가지를 취하였으며, 물比 1.00 부터 水和酸化텡스텐의 沈澱形成으로 測定이 不可能할 때 까지의 各 물比에 대하여 測定하였다.

2) 平均縮合度計算

平均縮合度 \bar{n} 은 다음식^{23, 29, 31)}으로 計算하였다.

$$\bar{n} = K_0 m / \Delta T_w$$

K_0 : 芒硝의 分子轉移點降下度 3.25³⁰⁾

m : 芒硝 1kg 에 대한 最初의 텡스텐酸소오다의 物 量濃度

ΔT_w : WO_4^{2-} 가 縮合하여 生成된 I.P.T. 陰이온만

에 의한 轉移點降下

$$\text{한편 } \Delta T_w = \Delta T_{ex} - \Delta T_{\text{ClO}_4^-} - \Delta T_{H^+} \quad ^{23, 29)}$$

ΔT_{ex} : 實驗에서 測定된 轉移點降下

$\Delta T_{\text{ClO}_4^-}$: ClO_4^- 이온에 의한 轉移點降下

ΔT_{H^+} : H^+ 이온에 의한 轉移點降下

그리고 芒硝에 대한 遊離水素이온의 物量濃度 C_0 는 다음식^{23, 29, 32)}으로 計算되었다.

$$C_0 = C_w \times \frac{1}{1.79}$$

C_w : 물에 대한 物量濃度

係數 1.79 = 322 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ M. wt) /
 180 ($10\text{H}_2\text{O}$ M. Wt)

以上과 같은 方法으로 各 물比와 또 pH 值에 대한 平均縮合度가 計算되었다.

2-4 pH 測定

Na_2WO_4 (0.1M, 1M)- HClO_4 溶液의 各 물比에 대하여 酸을 添加完了한 直後부터 24 時間동안 每時間의 pH 值를 測定함으로써 이 反應들이 비교적 느릴것으로 보아 酸의 添加 완료直後, 1 時間 및 24 時間後의 세 가지 경우에 있어서의 물比에 대한 pH 曲線을 얻었다. 이 結果를 위의 Cryoscopy 測定으로 얻은 結果와 比較 考察하였다.

2-5 U. V. 吸光度計에 의한 Transmittance 測定

0.1M- Na_2WO_4 - HClO_4 溶液의 I.P.T. 陰이온의 形成이 認定된 各 물比에 대하여 酸의 添加完了直後부터 24 時間동안 每時間마다 測定한 200~470 $\text{m}\mu$ 사이의 吸收波長의 時間的 變動과 위의 pH 值의 時間的 變動을 比較했다. 그런데 本實驗에서는 0.1M- Na_2WO_4 - HClO_4 溶液에 대해서만 測定한 이유는 溶液이 진하면 酸이 添加되는 즉시 물로이도 分散狀態의 水和酸化텡스텐이 形成되기 쉬우며, U. V. 吸光度測定을 방해하여 正確한 값을 求하기 어려웠기 때문이다.

3. 結果 및 考察

3-1 Cryoscopy 測定

1) 轉移點降下測定

Na_2WO_4 (0.1M, 1M)- HClO_4 溶液에 있어서 Cryoscopy 測定値는 다음 表 1 와 같다,

2) 平均縮合度 計算

Na_2WO_4 (0.1M, 1M)- HClO_4 溶液에 있어서 Cryoscopy 測定値 및 pH 值로부터 計算된 물比에 대한 平均縮合度 \bar{n} 의 變動曲線은 그림 2-a, 2-b, 와 같다.

Table 1. Cryoscopy data of $\text{Na}_2\text{WO}_4(0.1\text{M}, 1\text{M})-\text{HClO}_4$

$\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$	0.1M- $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-HClO}_4$				1M- $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-HClO}_4$			
	1 hour		24 hours		1 hour		24hours	
	G(g)	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	G(g)	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	G(g)	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	G(g)	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$
1.00	48.9358	0.028	48.9834	0.030	48.6387	0.209	48.6944	0.210
1.05	49.0516	0.028	49.0600	0.024	48.5594	0.2075	48.7163	0.212
1.10	48.9653	0.029	48.9534	0.028	48.5367	0.214	48.6625	0.225
1.15	48.9948	0.030	48.4173	0.028	48.8465	0.216	48.6351	0.210
1.20	48.9183	0.044	49.3057	0.040	48.6880	0.231	48.5575	0.254
1.25	48.9588	0.039	49.0057	0.031	48.5109	0.251	48.6553	0.263
1.30	48.9402	0.034	48.9291	0.031	48.5440	0.257	48.7038	0.254
1.35	48.9286	0.040	48.9238	0.033	48.4757	0.270	48.5844	0.268
1.40	48.9160	0.047	48.9840	0.041	48.5780	0.274	48.5754	0.265
1.45	48.9154	0.051	49.0941	0.038	48.4644	0.299	48.5978	0.268
1.50	48.9056	0.0495	48.9186	0.033	48.5573	0.310	48.3737	0.320
1.55	48.9107	0.0305	49.3169	0.029	48.4846	0.315	48.9181	0.473
1.60	48.9069	0.033	49.6047	0.033	48.5802	0.321	48.4734	0.442
1.65	48.8968	0.0375	49.0116	0.040	48.5413	0.340	48.5497	0.350
1.70	48.9360	0.042	49.1801	0.063	48.4686	0.356	48.4691	0.374
1.75	48.9001	0.047	49.0298	0.062	48.5205	0.376	48.4612	0.387
1.80	48.9021	0.0585	48.8976	0.063	Remark: G: Wht. of Glauber's Salt + wht. of Water in Sample $\times 1.79$ ΔT : Depression of transition point			
1.85	48.9803	0.032	48.9456	0.035				

Table 2. Variation of Degree of condensation for Na_2WO_4 solutions acidified with HClO_4

Degree of Condensation	Mole Ratio: $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$			
	0.1M- $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-HClO}_4$		1M- $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-HClO}_4$	
	1 hour	24hours	1 hour	24hours
Monomer	1.00, 1.20, 1.25, (6.50) (5.86) (5.73) 1.30, 1.35, 1.40, (5.60) (5.36) (4.98) 1.45, 1.50 (4.49) (3.80)	1.00, 1.20, 1.40, (6.45) (6.03) (5.26) 1.45 (4.72)		
Dimer	1.05, 1.10, 1.15 (6.40) (6.27) (6.12)	1.10, 1.15, 1.25, (6.24) (6.13) (5.93) 1.30, 1.35, 1.50 (5.77) (5.53) (3.85)		
Trimer		1.05 (6.35)	1.45 (3.26)	
Tetramer			1.00, 1.25, 1.30, (6.80) (4.77) (4.56) 1.35, 1.40 (4.23) (3.88)	1.00, 1.10, 1.25, (6.75) (6.40) (5.00) 1.30, 1.35 (4.83) (4.46)
Pentamer	1.55 (3.22)		1.05, 1.20 (6.67) (5.18)	1.05, 1.20, 1.40, (6.60) (5.50) (3.97)

Hexamer			1.10 (6.44)	
Heptamer		1.55 (3.24)	1.15 (5.95)	
Octamer				1.45 (3.09)
Nonamer				1.15 (5.95)

*Note: (Value): pH, Value: Degree of condensation

Remark: Unrealistic data due to the precipitation of the tungstic oxide were omitted on this Table.

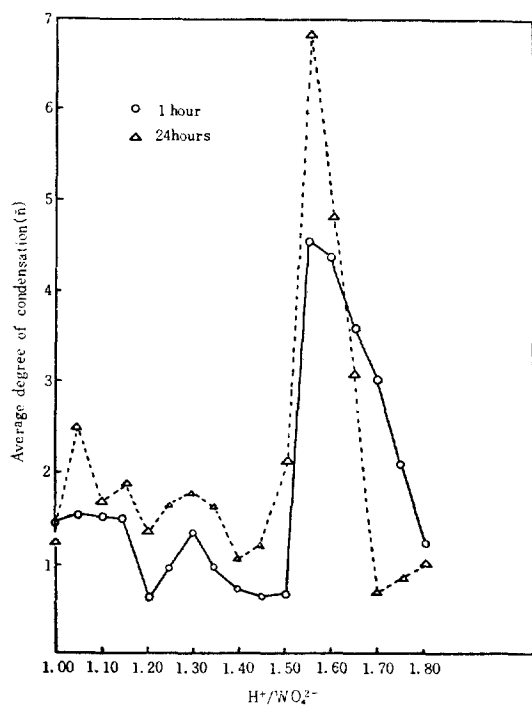


Fig. 2-a. Average degree of Condensation for mole ratios of 0.1M-Na₂WO₄-HClO₄

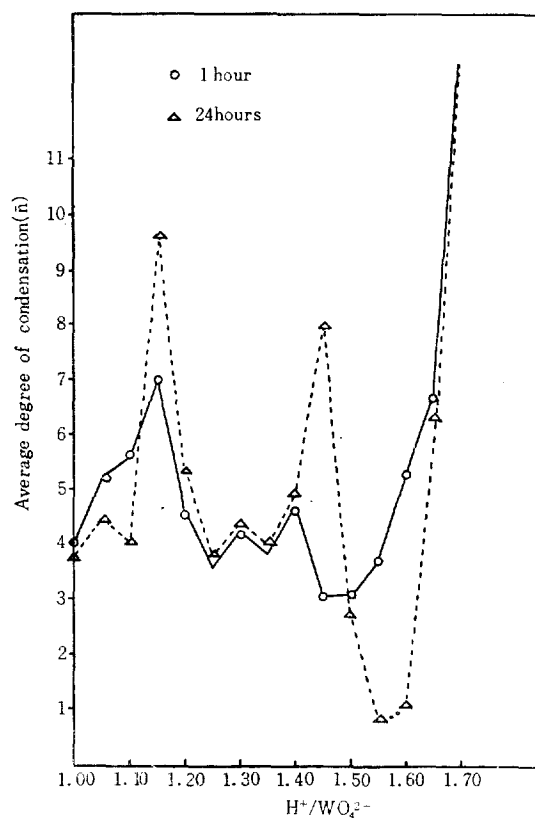
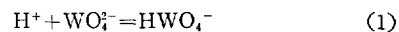


Fig. 2-b. Average degree of condensation for mole ratios of 1M-Na₂WO₄-HClO₄

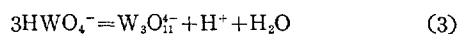
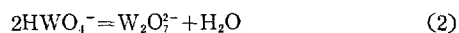
前記 그림 2-a, 2-b를 다시 정리하여 얻어진 것이 표 2이다.

표 2에 의하면 묽은 용액에서 보다 진한 용액에서의縮合反應이 현저함을 알 수 있다. 그런데 이와같은縮合反應은 용액의 pH値와 직접적인 관계가 있기 때문에 酸添加後의 용액内の pH變動을測定한結果는 그림 3-a 및 3-b에表示하였다.

以上の結果에 의하면 먼저 0.1M 용액에서는 酸이加入됨에 따라서 언제나反應式(1)에 의하여 HWO_4^- 이形成된다.



이 이온은 時間과 pH條件에 따라서反應式(2), (3)에 의한縮合反應을 한다고 믿어진다.



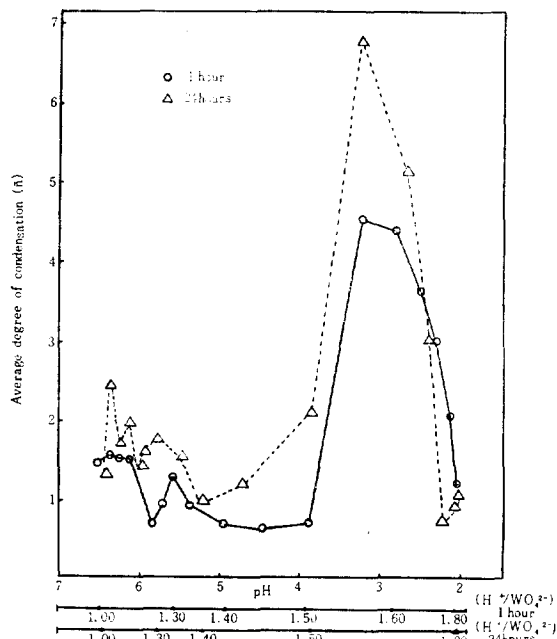


Fig. 3-a. Average degree of condensation as a function of pH for 0.1M-Na₂WO₄-HClO₄.

그런데 이미 報告된 바에 의하면^{7,14,21,26-28}) 물은 텅스텐산염溶液에 無機酸을 加入할 때는 一次的으로 Protonation 反應에 의하여 $[HWO_4 \cdot aq]^-$ 가 生成된다고 하였으며, 이 結果는 本實驗結果와 잘 一致한다. 한편 $[HWO_4 \cdot aq]^-$ 이 安定한 領域은 比較적 넓으며 그림 3-a에 의하면 3.7 以上の pH 領域에서는 어디서나 一次的으로 生成함을 볼 수 있다. 그런데 上記 發表者들은 HWO_4^- 이온의 安定 pH 領域을 전혀 發表하지 않았으므로 相互比較가 不可能하였다. HWO_4^- 이온은 時間이 經過함에 따라서 그림 2-a의 点線에서 볼 수 있는 바와 같이 몰비 1.05 및 1.55의 경우를 제외하고는 反應式(2)에 의하여 $W_2O_7^{2-}$ 를 이루는데 이 Dimer의 安定 pH 領域은 Monomer의 安定 pH 領域과 거의 같으며 pH 3.8에서 6.3에까지 걸쳐있다. 그런데 既存論文에서는 $W_2O_7^{2-}$ 의 安定 pH 領域 역시 發表되어있지를 않다. Trimer의 形成은 몰비 1.05의 경우에 한해서 관찰되었으며, 이의 存在에 대해서는 나중에 U. V. 測定으로 再確認할 수 있었고, 그의 安定 pH 領域이 6.35 附近으로測定되어있어 Pan¹⁸⁾의 測定值인 pH 6.5

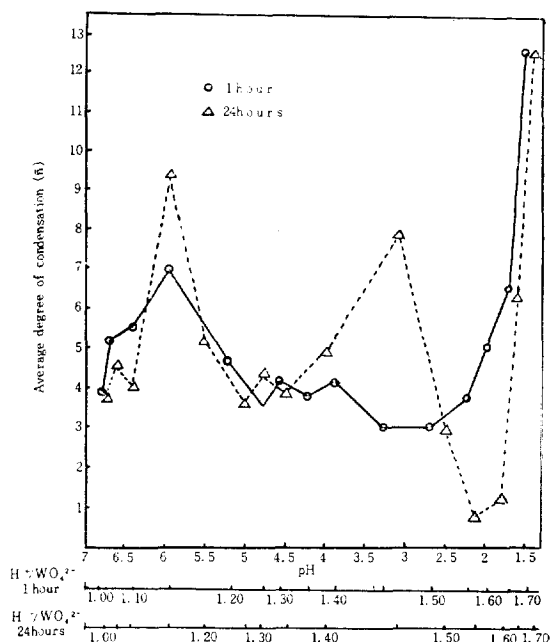
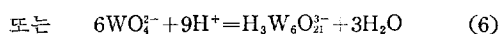
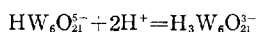
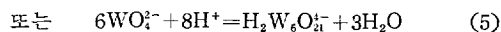
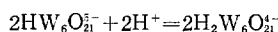
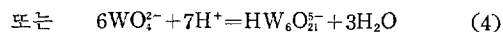
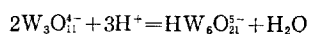


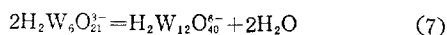
Fig. 3-b. Average degree of condensation as a function of pH for 1M-Na₂WO₄-HClO₄.

와 잘 一致한다고 보겠다.

그런데 加入되는 酸의 濃도가 커져서 몰비 1.55에 이르르면 一次生成物이 보다 高縮合物인 Hexamer를 生成함이 分明하며, 이 Hexamer는 時間이 오래 經過하면 Protonation 度의 變動없이 Dodecamer를 形成하는 것으로 報告되어있어^{1,12)}, 그림 2-a에서 24時間後의 測定値는 Octamer를 나타내나 Dodecamer를 形成하는 것으로 믿어진다. Hexamer의 生成은 反應式 (4), (5) 및 (6)에 의하여 pH 3.2 前後에서 일어나고 있다.



한편 Pan¹⁸⁾은 이들 반응이 pH 3.5부터 5.3사이에 걸쳐 가능하다고 보고 있다. Dodecamer의安定領域은本實驗에서는 pH 3.22 부근이지만 이에 대해서發表된論文은 아직 없다. 그런데 이 化合物의 生成은 다음反應式(7)에 의하여 진행되는 것으로 보인다.



즉 η -Metatungstate 이온인 $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$ 가 Protonation 度の變化없이 Metatungstate 이온인 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 로 移動하기 때문에 실질적인 pH의變化가 없는 것으로 解析되며, Ultracentrifugal 法과 Spectrophotometry 法을 써서 얻은 이미 報告된^{12, 24, 25)} 結果와 잘 一致한다. 한편 물比 1.60 以上에서는 報告^{23~25)}된 바와같이 水和酸化 텡스텐의 沈澱이 形成되며, 그結果 計算된 \bar{n} 값은 正確한 縮合度를 나타내지 못하게 된다.

다음 Na_2WO_4 溶液의 濃度가 進해져서 IM에 溶解溶液으로부터는, 酸이 加入됨에 따라서 그림 2-b, 3-b 및 表 2와 같은 結果를 얻는다. 이 濃度에서는 그림 3-b에서 볼수있는 바와같이 酸이 加入된 後에 있어서의 一次的으로 安定한 化合物이 Tetramer임을 알 수 있다. 그리고 이 化合物이 母體가되어 高縮合物이 形成되는데 물比 1.15에서 形成되는 初期縮合物은 Paratungstate A 이온으로서 이 化合物의 形成에 대해서는 이미 여러 研究者들^{1, 3~11, 13, 14, 16~18, 20, 21, 28, 36)}에 의하여 Potentiometry, 屈折率測定, Conductometry, Cryoscopic method, dislysis, Ultracentrifugal method, Isotop 등을 사용한 여러方法으로 비교적 잘 研究되어있다. 이들에 의하면 이 化合物이 生成하는 물比를 1.167이라고 하지만 그림 2-b에서 볼수있는 바와같이 $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ 이온이 形成되는 물比領域은 1.125~1.175의 비교적 넓은 範圍라고 하겠다. 그리고 Paratungstate A 이온이 存在하는 pH領域에 대해서는 Kepert¹⁾는 6, Jander⁶⁾는 6~8, Souchay⁸⁾는 4~6.5, Duncan¹³⁾은 3.2~6.2, Saxener¹⁵⁾는 5.8~6.2, Pan¹⁸⁾은 5.3~5.9, Szarvas²⁸⁾는 5.8~5.9, Spitsyn³⁶⁾은 6~6.5 등 各各 다른 數値를 報告하고 있는데 그림 3-b에 의하면 IM 溶液에서의 $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ 의 安定pH領域은 5.6~6.4로서 비교적 넓게 나타나고 있다. 이 Paratungstate A 이온은 時間이 經過하면 Protonation 度の變化없이 점차 Paratungstate B 이온인 $\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{10-}$ 로 縮合되는데 이 後期縮合物의 生成에 관하여는 Ultracentrifugal method로 測定한 結果가 알려져 있다^{11, 12)}.

IM 溶液에서 볼 수 있는 二次피이크는 물比 1.45에서

볼 수 있는데 酸加入 1時間後의 縮合도가 Trimer로서 적게 나타난 것은 酸을 加入한 直後 形成된 水和酸化 텡스텐의 沈澱때문인 것으로 사려된다. 그러나 24時間後의 縮合도가 8인 點으로 보아 一次的으로 앞서 0.1 M 溶液의 물比 1.55에서 볼 수 있었던 η -Metatungstate 이온이 생기지만 이것이 점차 Metatungstate 이온으로 移動하는 것으로 믿어진다. 그런데 η -Metatungstate 이온이 存在하는 pH 範圍에 대하여는 Kepert¹⁾는 4, Jander⁶⁾는 1.5~3, Souchay⁸⁾는 4 以下, Duncan¹³⁾은 3.2 以下, Saxener¹⁵⁾는 3.75~4.25, Pan¹⁸⁾은 3.5~4.3, Szarvas²⁸⁾는 3~3.85 등으로 報告하고 있다. 그러나 그림 3-a 및 3-b에 의하면 0.1 M 溶液의 경우는 3.4 以下, IM 溶液에서는 3.8 以下이다.

한편 IM 溶液에서는 24時間이 經過할때 물比 1.05에서도 피이크가 나타나고 있으며, 時間이 經過하면 \bar{n} 값이 적어지고 있는 點으로 보아 이 pH 領域(6.4~6.6)에서는 Tetramer가 보다 安定한 이온임을 말하여 준다. 그런데 Tetramer의 生成에 관하여 Glemser¹⁴⁾, Schwarzenbach²⁶⁾는 $\text{H}_5\text{W}_4\text{O}_{16}^{5-}$ 가 pH 3.97에서, 그리고 Saxener¹⁵⁾는 $\text{W}_4\text{O}_{13}^{3-}$ 가 pH 3.75~4.25에서 生成된다고 한다.

溶液이 이와같이 진하면, 酸이 加入된 1時間後에 있어서는 물比 1.45 以上에서, 24時間後엔 물比 1.50 以上에서 앞의 0.1 M 溶液의 경우에 말한 바와 같은 水和酸化 텡스텐의 沈澱形成때문에 計算된 \bar{n} 値는 正確한 縮合度를 나타내지 못하게 된다.

3-2. pH 測定

앞에서 본 바와 같이 I. P. T.陰이온의 形成은 溶液의 pH에 의하여 어느정도 左右되기 때문에 이實驗에서는 0.1M 및 IM 溶液에 酸을 加入하였을때 變動하는 pH를 追跡하여 보았다.

그 結果는 그림 4-a, 4-b에 실려있는데, 이들 그림에 의하면, IM 溶液의 第一 化살표에서는 $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ 를 그리고 0.1M와 IM 溶液의 두 경우 모두 第二 化살표에서는 $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$ 를 生成하는 것이 分明하다. 이를테면 IM 溶液의 경우 물比 1.167에서는 6WO_4^{2-} 가 7H^+ 와 反應式(4)에 의하여 $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ 을 形成함을 보여주며, 한편 0.1M와 IM 溶液의 두 경우 물比 1.5에서는 6WO_4^{2-} 가 9H^+ 와 反應하여 反應式(6)에 의하여 $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$ 을 形成함을 보여주고 있다. 그리고 本實驗結果에 따르면 Pan¹⁸⁾이 있을 것으로 推定한 反應式(5)에 의한 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 은 그 生成을 確認할 수 없었다.

3-3 U. V. 吸光光度計에 의한 Transmittance 測定

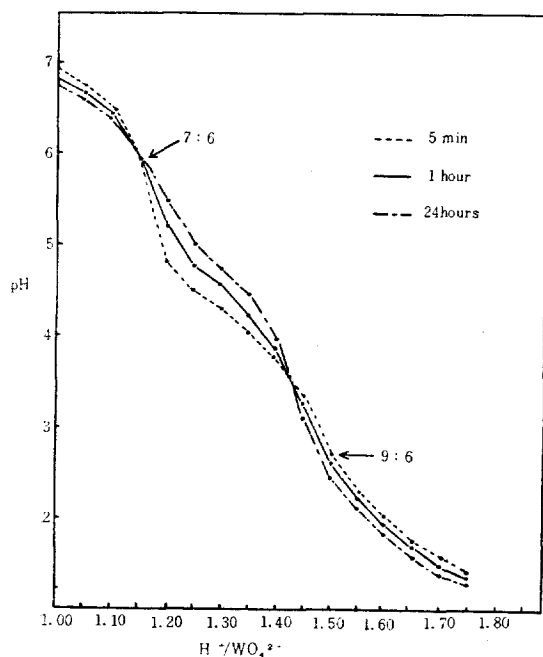


Fig. 4-a. pH Curves at Various mole ratio of
0.1M- $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-HClO}_4$

本實驗은 Cryoscopy와 pH測定으로 얻어진 結果를 再確認하는데 그 目的을 두었다. 그런데 이와같은 Transmittance測定에 의한 몇몇 I.P.T.이온種의 確認내지는 이온種 特有波長測定은 이미 여러 研究者들^{3,4,7,14,21,23,36}에 의하여 시도된 바 있으며 특히 Jander⁷는 吸收波長의 移動으로서 WO_4^{2-} 와 Paratungstate A 및 B이온, H-Metatungstate 이온, 그리고 Metatungstate이온을 區別한 바 있다. 本實驗結果中 몇가지 例만이 그림 5-a (1)~(3)로 나열되어 있는데, 酸添加完了直

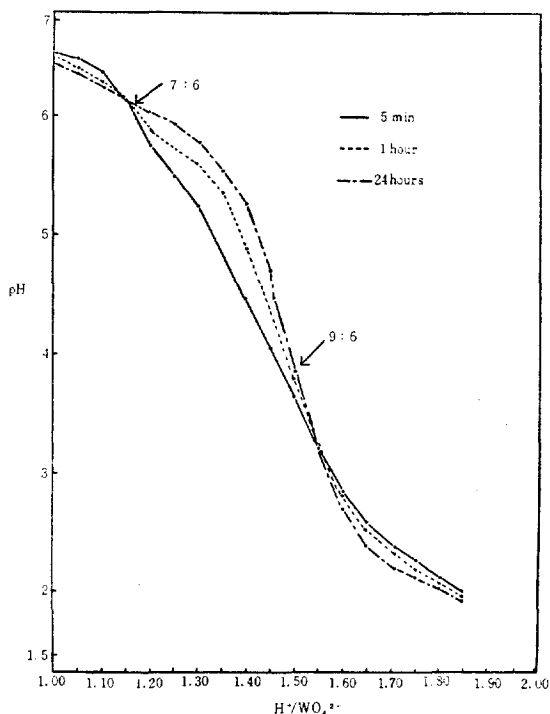


Fig. 4-b. pH Curves at various mole ratio of
1M- $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-HClO}_4$

後부터 24時間이 經過하는 동안에 各 物比에서 볼 수 있는 吸收波長의 變動은 다음 表 3-a와 같다.

그런데 表 3-a에 의하면 0.1M溶液에 천천히 酸을 加入할 경우 모두 一次的으로 反應式(1)에 의하여 HWO_4^- 가 生成하며 이 이온은 빠르면 1時間, 늦어도 5時間後에는 $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ 로 移動함을 알 수 있다. 그리고 이測定에 의하면 最終化合物은 物比 1.15~1.35까지는 Dimer이며, 1.05의 경우는 Trimer, 1.55의 경우는 Dodecamer로 나타나고 있어 Cryoscopy 및 pH測定結果와 一致하고 있다.

Table 3-a. Variation of Wave length ($m\mu$) with time for 0.1M- $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-HClO}_4$

$\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$	Time(hr) 0 (5min)	1	2	3	4	5	6~11	12	13~23	24
1.05	335~430	→	→	350~440	"	"	"	"	"	350~440
1.15	335~430	345~435	"	"	"	"	"	"	"	345~435
1.25	335~430	"	"	"	→	345~435	"	"	"	345~435
1.30	335~430	"	345~435	"	"	"	"	"	"	345~435
1.35	335~430	"	"	"	"	"	→	345~435	"	345~435
1.55	335~430	→	→	365~455	"	"	"	"	→	368~457

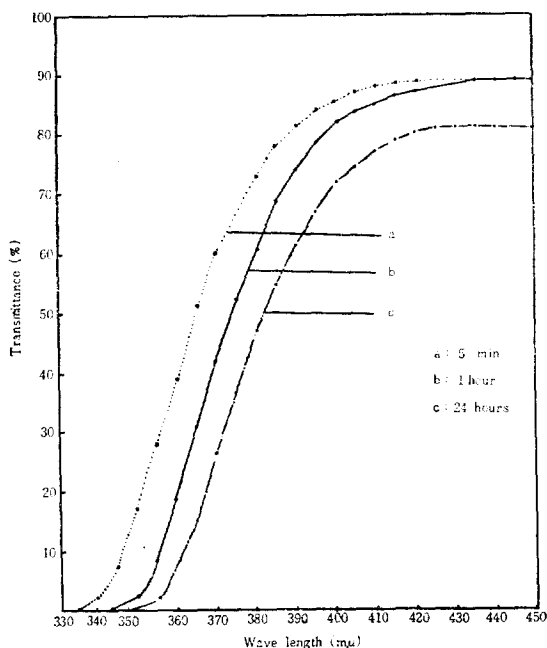


Fig. 5-a(1) Variation of wave length with time at mole ratio 1.05

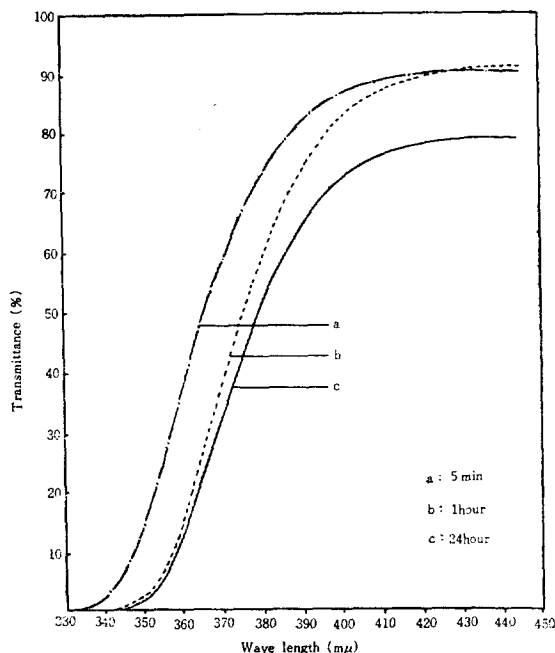


Fig. 5-a(3) Variation of wave length with time at mole ratio 1.55

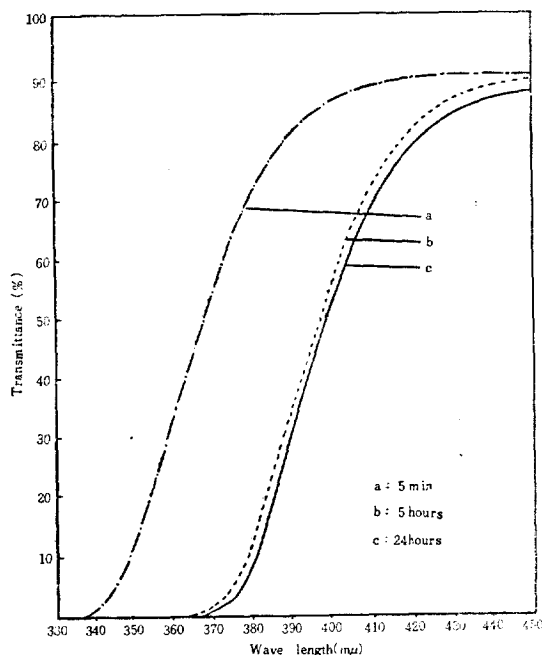


Fig. 4-a(b) Variation of wave length with time at mole ratio 1.15

따라서 HWO_4^- 를 위시한 각이온의 吸收波長은 다음과 같이 推定할 수 있게 되었다.

$\text{HWO}_4^- \cdots \cdots 335 \sim 430(\text{m}\mu)$, $\text{W}_2\text{O}_7^{2-} \cdots \cdots 345 \sim 435(\text{m}\mu)$
 $\text{W}_3\text{O}_{11}^{3-} \cdots \cdots 350 \sim 440$ " $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-} \cdots \cdots 368 \sim 459$ "
 $\text{H}_3\text{H}_6\text{O}_{21}^{3-} \cdots \cdots 365 \sim 455$ " (不確實)

4. 結 論

本 實驗에서 行한 Cryoscopy, pH 測定, U. V. 吸光度 測定으로 다음과 같은 結論을 얻게 되었다.

1. Na_2WO_4 의 淸은 (0.1M)溶液에 酸을 加入하면, 언 제나 一次的으로 HWO_4^- 이온이 形成되고 이 이온이 追加로 加入되는 과잉 H^+ 이온에 의하여 Isopoly 酸인 高縮合物을 形成한다.
2. 0.1M의 Na_2WO_4 溶液에서는 最終生成化合物이 H^+/WO_4^- 物比 1.05의 경우는 $\text{W}_3\text{O}_{11}^{3-}$, 1.55의 경우는 $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 이지만 나머지 1.15, 1.25, 1.30 및 1.35의 경우는 다같이 $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ 를 形成한다.
3. Hexamer의 生成에 대해서는 특히 pH 測定에 의하여 分明히 反應式(4) 및 (6)에 의한 $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{3-}$ 및 $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$ 의 生成이 確認되었으며, 反應式(5)에 의한

$H_2W_6O_{21}^{4-}$ 의 生成은 確認할 수 없었다.

4. 從前에 測定되어있지 않은 다음 化合物의 U. V. 吸收波長測定結果는 아래에 적은 바와 같다.

$HWO_4^- \cdots \cdots 335 \sim 430(m\mu)$, $W_2O_7^{2-} \cdots \cdots 345 \sim 435(m\mu)$
 $W_3O_{11}^{5-} \cdots \cdots 350 \sim 440$ " $H_2W_{12}O_{40}^{6-} \cdots \cdots 365 \sim 459$ "
 $H_3W_6O_{21}^{4-} \cdots \cdots 365 \sim 455$ " (不確實)

5. HWO_4^- 이온의 安定領域은 매우 넓어서 3.7以上에서 6.5에 이르는 pH 領域에서는 어디서나 生成될 수 있다. 그리고 $W_2O_7^{2-}$ 이온의 安定領域은 3.8에서 6.3 사이이다. 이밖에도 $W_3O_{11}^{5-}$ 의 安定 pH 領域은 6.35 부근으로 판명되었으며 $H_3W_6O_{21}^{4-}$ 나 $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ 의 安定領域은 다같이 pH 3.2 부근으로 나타났다.

끝으로 本實驗은 恩師 申允卿博士任의 研究計劃의 一環으로 進行되었음을 明記하여 두는 바이다.

5. References

- 1) D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, **4**, 199(1962).
- 2) K. C. Li and C. Y. Wang, *Tungsten.*, (New York) 166 (1956).
- 3) H. Schulz and G. Jander, *Z. anorg. allg. chem.*, **162**, 141 (1927).
- 4) G. Jander and W. Heukeshoum, *ibid.*, **187**, 60 (1930).
- 5) G. Jander, *Z. Physik. chem.*, **187A**, 149 (1940).
- 6) G. Jander and Fritz Exner, *ibid.*, **190A**, 195 (1941).
- 7) G. Jander and Kruerke, *Z. anorg. allg. chem.*, **265**, 244 (1951).
- 8-10) P. Souchay, *Ann. chim.*, (Paris) **18**, 61, 73, 169 (1943).
- 11) J. Aveston, *Inorg. chem.*, **3**, 981(1964).
- 12) O. Glemser and W. Holznagel, *Angew. chem.*, **72**, 918 (1960).
- 13) J. F. Duncan and D. L. Kepert, *J. Chem. Soc.*, 5317 (1961).
- 14) O. Glemser, W. Holznagel, W. Holtje, E. Schwarzmman, *Z. Naturforsch.*, **20b**, 725(1965).
- 15) R. S. Saxener and O. P. Scharma, *Z. anorg. allg. chem.*, **333**, 154(1964).
- 16) V. I. Spitsyn and G. N. Pirogova, *Doklady akad. Nauk, S. S. S. R.*, **115**, 322 (1957).
- 17) V. I. Spitsyn and G. N. Pirogova, *Zhur, Neorg. ckhim.*, **2**, 2102 (1957).
- 18) K. Pan and T. M. Hseu, *Bull. Chem. Soc.*, (Japan) **26**, 126 (1953).
- 19) K. Pan, S. F. Lin and S. T. Sheng, *ibid.*, **26**, 131 (1953).
- 20) D. J. Bettinger and S. Y. Tyree, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3355 (1957).
- 21) V. I. Spitzin and V. J. Kabanow, *Z. anorg. allg. chem.*, **322**, 248 (1963).
- 22) M. L. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2072 (1958).
- 23) D. V. S. Jain and S. K. Dogra, *J. Chem. Soc.*, (3), 384 (1966).
- 24) W. P. Griffith and P. J. B. Lisniak, *J. chem. Soc.*, (A), 1066 (1969).
- 25) W. Lipscomb, *Inorg. chem.*, **4**, 133 (1965).
- 26) G. Schwarzenbach and J. J. Meier, *Inorg. Nuclear chem.*, **8**, 3021 (1958).
- 27) Y. Sasaki, *Acta, chem. Scand.*, **15**, 175 (1961).
- 28) P. Szarvas and E. Kukri, *Z. anorg. allg. chem.*, **305**, 55 (1960).
- 29) A. W. Naumann and C. J. Hallada, *Inorg. chem.*, **3**(3), 70 (1964).
- 30) 金鳳杰, 大韓化學會誌 **13**(4), 317(1969).
- 31) G. Schwarzenbach and G. Parissakis, *Helv. chim. Acta.*, **255**, 2425(1958).
- 32) G. Parissakis and G. Schwarzenbach, *ibid.*, **215**, 2042 (1958).
- 33) A. M. Morley, *J. Chem. Soc.*, 1987 (1930).
- 34) G. Biehler, *Ann. chim.*, (12), **2**, 489 (1947).
- 35) M. L. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3834 (1959).
- 36) V. I. Spitsyn, *chem. Eng. Prog. Sym. Ser.*, **55**, No. 7, 15 (1959).