

示差熱分析에 의한 Poly 酸의 熱分析의 研究

安 永 弼*

(1962. 10. 1 受理)

The Study of Thermal Decomposition of Polyacids by Differential Thermal Analysis: Ammonium Paratungstate

By Yungpil Ahn

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
Kyung Pook National University

The thermal decomposition process of ammonium paratungstate $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was analysed by the methods of thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, quantitative analysis of the ammonia which is released during heating and X-ray powder diffraction in air and in vacuo. There are several endothermic peaks which indicate release of ammonia and exothermic peaks which indicate crystal growth and oxidation of decomposed products in air. After water is driven off the ammonia is released at intervals corresponding to the endothermic peaks. The highest temperature at which ammonia is released is about 420°C in air and 480°C in vacuo.

In air the crystal structure of paratungstate is conserved up to a temperature of 300°C at which the remaining ammonia is about 4 mols.

At 320°C the remaining ammonia becomes less than 2 mols and the paratungstate structure changes into the amorphous state. After that γ oxide is produced and is oxidized to α oxide in the temperature range of 400 - 500°C in air. In vacuo however the endothermic peaks and structural changes occur at lower temperatures and the structure of γ oxide is conserved up to temperatures higher than 500°C .

1. 序 論

Paratungsten 酸 ammonium 은 tungsten 酸이 縮合하여서 된 것이다. 소위 isopoly 酸의 一種이며 molybdenum 酸의 ammonium 鹽과 같이 複雜한 化合物이다. 이 分子량은 約 3040 이며 無機化合物에는 珍귀한 高分子化合物이다.

組成式은 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 인데 結晶構造는 現在까지 상세히 알지 못하고 있다. Paratungsten 酸 natrium $5(\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ 中の paratungst- 酸 ion $[\text{W}_{12}\text{O}_{46}]^{20-}$ 의 構造는 Fig. 1 과 같다. 여기서 paratungsten 酸 ammonium 의 分子式은 $(\text{NH}_4)_{10}$

$\text{H}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{46}] (x-5) \text{H}_2\text{O}$ 라고 쓰는 것이 적당할 것이다.

酸化 tungsten 이나 酸化 molybden 을 얻는 때는 주로 이들의 암모니움鹽을 熱分解하는 方法이 쓰여지고 있다. 이와같이 poly 酸의 熱分解가 간단한 炭酸鹽, 硝酸鹽, 砒酸鹽의 熱分解와 比較해서 複雜하며 지금까지 이 過程의 상세한 研究는 되어있지 않다.

여기서 著者는 먼저 paratungsten 酸 ammonium $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 熱分解過程을 示差熱分析을 주로 하여 熱天秤을 併用하여, 空氣中の 경우와 眞空中의 (10^{-3} mmHg) 경우에 對하여 比較研究하고 發生 ammonia NH_3 의 定量結果와 對照했다.

또 分解物質은 分解의 段階마다 X 線粉末法을 써서

* 慶北大學校 文理科大學 化學科

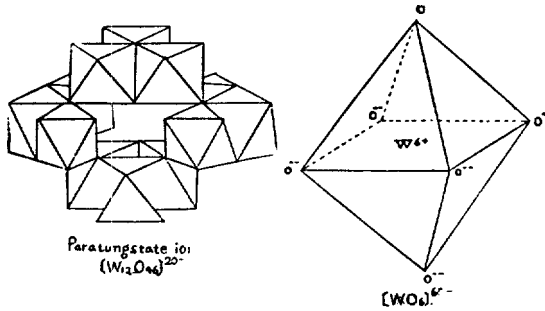


Fig. 1

同定하여 熱分解의 機構 및 分解에 依해서 얻어진 酸化物의 生成機構를 明白히 하였다.

2. 實驗方法 및 結果

2.1 試料

Paratungsten 酸 ammonium의 製法은 tungsten 酸水和物 $H_2WO_4 \cdot H_2O$ 를 過剩의 ammonia 水에 溶解하고 Fe, Ca, SiO_2 등의 不純物沈澱을 여과하여 濾液을 濃縮하여 餘剩 ammonia 를 중발시키고 中性에 가깝도록하여 結晶을 얻어 $100^\circ C$ 空氣中에서 乾燥하는 方法을 썼다. Paratungsten 酸 ammonium의 結晶은 溫度와 pH 로서 여러가지 水和物이 얻어지지만 이 方法으로 얻어진것은 組成式으로 5 水和物에 相當한다.

2.2 實驗方法

示差熱分析은 物質을 一定한 速度에서 加熱昇溫하여 그 사이에 있어서의 反應熱 熱容量의 變化等的 熱異常을 標準物質과 比較하는것에 依해서 銳敏히 檢出하는 것이다. 即 試料에 單位時間 當 一定한 熱量을 加해가 여는 만일 試料의 比熱이 測定할려고하는 溫度範圍에서 一定하여는 試料의 溫度는 等速으로 上昇한다. 그런데 만일 試料가 相轉移 혹은 化學反應에 依해서 熱을 放出 또는 吸收한다든지 熱容量이 變化한다든지 하여는 Fig. 2(a)에 나타낸 바와 같이 溫度의 上昇은 等速이 되지않고 빨리된다든지 늦어진다든지 한다. 이 溫度上昇速度의 變化는 넓은 溫度範圍에 걸쳐서 比熱

이 一定한 alumina (Al_2O_3)를 標準體로하여 이것을 試料에 Fig. 2(b)에 나타낸것처럼 示差熱電對로 연결하고 兩者의 溫度差를 加熱溫度의 函數로서 求함으로써 良好한 感度로 檢出할 수 가있다. 一般으로 X 軸에 加熱溫度, Y 軸에 溫度差를 取하고 X, Y recorder에 依해서 示差熱曲線을 그리면 이들의 熱異常은 吸熱 또는 發熱 peak 로서 나타내며 peak 面積은 反應熱量에 거이 比例한다. 加熱速度로서는 보통 $1 \sim 10^\circ/min$ 을 쓴다. 著者가 쓴 裝置는 鳥津製作所製 DT-1A 型이다. 發生 ammonia의 定量은 佐佐木 安의 考案인 特殊한 定量裝置를 써서 中和法으로 行하였다.²⁾ 即 空氣를 carrier gas로 하여 發生하는 ammonia를 吸收瓶에 보내서, methyl orange를 첨가한 微量의 過剩稀硫酸에 吸收시켜 microburette에 依한 稀硫酸을 滴下하여 分解溫度의 上昇에 따라서 刻刻 中和點을 測定한다. 이때 熱分解의 加熱速度는 $0.5^\circ/min$ 이다. 熱天秤에 依한 測定法은 周知의 方法인故로 省略하며 本實驗에서 쓴 裝置는 應用理化製이다. 얻어진 分解曲線은 減量의 積分曲線뿐이며 微分曲線은 얻지않았다. 따라서 보통 볼 수 있는 것과 같은 記錄은 緩慢한 曲線이 되어 反應開始의 溫度, 最大變化의 溫度, 變化終了의 溫度等은 示差熱分析曲線과 對照하여 觀察하였다.

X 線回折法에 依해서 熱分解過程을 追跡하는 試料로서는 示差熱曲線을 여러에 生覺하면서 所定의 peak 또는 그 前後에 連하였을때 試料를 急速히 冷却한 것을 使用했다. 이것은 試料의 變化가 현저히 일어난 前後의 狀態를 나타내고 있는 것이라고 生覺된다. 本實驗에서는 以上の 各 試料의 室溫에 있어서 回折圖形을 解析하였다.

3. 實驗結果

3.1 熱天秤에 依한 熱分解曲線

熱分解에 依한 熱分解減量曲線은 Fig. 3(a)와 같다. 圖中 實線은 空氣中, 點線은 眞空中 ($10^{-2} \sim 10^{-5} mmHg$)에 있어서 $1^\circ/min$ 로 分解한 것이다. 다시 溫度의 上昇速度를 늦추어도 分解終了溫度는 $10 \sim 25^\circ$ 차이가 있

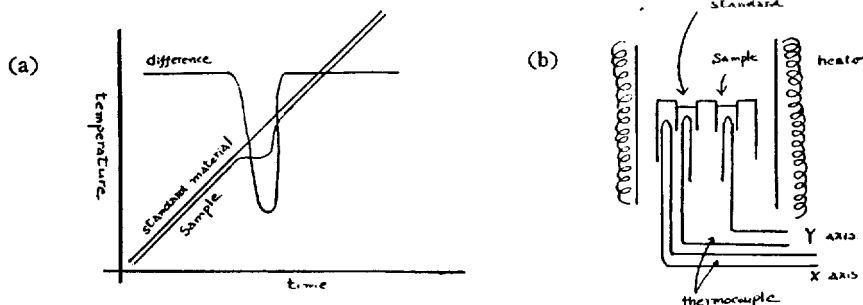


Fig. 2 Principle of differential thermal analysis

을 혼으로 曲線의 形은 變하지 않는다. 이 圖에서 明白한 막과 같이 眞空中과 空氣中에서는 分解過程이 다르며, 低溫에 있어서 分解는 眞空中의 쪽이 先行하지만 約 325°C (分解率 85% 附近)以上에서는 空氣中 쪽이 先行한다. 分解終了溫度는 各各 420°C 및 480°C로 眞空中쪽이 높게 되어 있다. 또 分解曲線의 屈曲點 是空氣中에서는, 約 130°에 ⊕, 170°에 ⊖, 260°에 ⊕ 및 280°에 ⊖, 410°C에 ⊕로 存在한다. 이 熱天秤에 依한 分解減量曲線은 減量의 積分曲線이기 때문에 이들의 屈曲點은 약간 不明瞭한 것이 많으며 또 300°C 以外는 眞空中의 것은 空氣中の 것보다 차라리 不明瞭한 것이므로 分解의 段階는 判別하기 어렵다. 또 이들의 減量은 水分 또는 ammonia 單의 放出에 依한 것인가 ammonia 및 水分 雙方의 放出에 依한 것인가는 熱分解의 減量曲線만으로는 判斷하기 어려우며, 水分 또는 ammonia의 分析에 依하지 않으면 안된다.

3.2 示差熱曲線

Fig. 3(b)에 示差熱分析曲線을 나타낸다. 圖中 實線은 空氣中, 點線은 眞空中(10⁻¹~10⁻³mmHg)의 것이다. 먼저 空氣中에 있어서 示差熱分析曲線을 보며는 約 170, 250, 290, 320, 420°C에 各各 吸熱 peak가 나타나며 410, 470°C에 發熱 peak가 나타나고 있다. 이것을 熱天秤의 減量曲線과 對照해서 觀察하며는 各

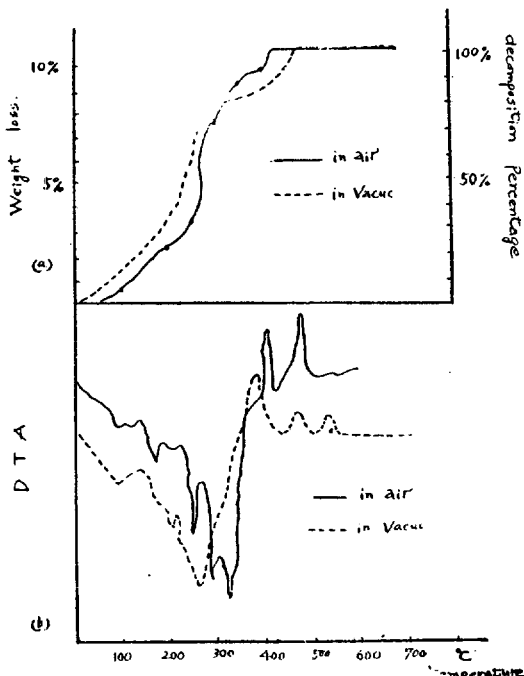


Fig. 3 Thermal decomposition process of ammonium paratungstate
a) Thermogravimetric analysis
b) Differential thermal analysis

吸熱 peak는 各各 急激한 分解로 부터 느린 分解로 옮긴 溫度에 對應하고 發熱 peak는 減量에 對應하고 있지 않다. 또 400°C까지는 peak 以外에 部分에 있어서도 徐徐히 減量하고 있다는 것을 알수 있다. 眞空中의 示差熱曲線에 對해서는 35°C에 큰 peak, 200°C에 작은 것, 그래서 26°C에 큰 peak와 空氣中에 있어서의 peak에 比해서 低溫에서는 數가 작으며 단 peak가 나타내는 溫度는 낮으며 또 高溫에서는 發熱 peak는 空氣中 만큼은 높이지 않으나 380, 470, 540°C의 3個所 다시 吸熱도 約 430, 500°C의 2段으로 되어 있다. 그래서 이들의 peak로 부터 眞空中의 分解過程은 다만 溫度가 낮아져 있을뿐 아니라 空氣中에 比하여 分解의 機構(mechanism)가 달라져 있는 것을 알수 있다.

3.3 Ammonia의 定量

Fig. 4에 空氣中の 熱分解에 있어서의 放出 ammonia의 定量曲線을 나타냈다. 이것에 依하면 140°C附近부터 ammonia의 放出이 始作되며 200°C附近부터 漸次하게 된다. 그 進行의 屈曲點은 230, 260, 300, 350(停止), 410(分解急)과 各各 示差熱曲線의 吸熱 peak에 對應하고 있다. 또 그 量은 225°C까지에 2個, 260°C까지에 2個強, 300°C까지에 3個, 370°C까지에 2個弱, 410°C까지에 1個로 되어 計 10個로 되어 있다.

眞空中에 있어서 放出 ammonia의 定量은 本裝置로서는 不可能하였다.

3.4 X線粉末法에 依한 分解過程의 解析

Fig. 5에 X線粉末法에 依하여 分解過程의 分解物質의 變化를 觀察하였다. 이것에 依하면 空氣中에 있어서의 分解에서는 200°C에서 paratungsten acid ammo-

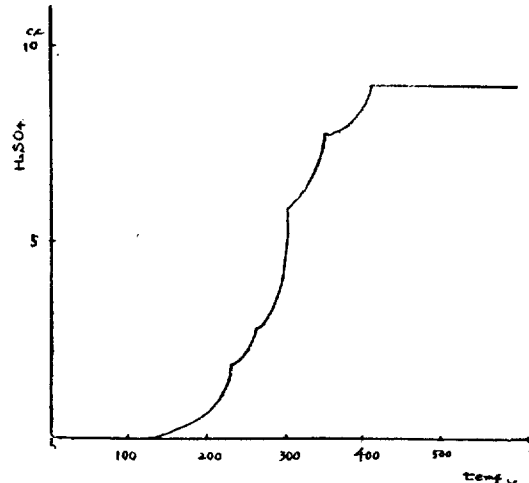


Fig. 4 Quantitative analysis of ammonia released from ammonium paratungstate during heating.

nium 과 同一한 回折을 나타내지만, 295°C의 peak를 넘은 直後の 300°C에서는 paratungsten 酸 ammonium의 강한 回折線만이 뚜렷이 남고 다른것은 不明瞭하게된다. 325°C의 가장 깊은 吸熱 peak를 지난곳에서는 無定形이되며, 350°C에서는 γ 酸化 tungsten W_2O_7 로 移行하고 發熱 peak 直前の 400°C에서는 γ 酸化 tungsten, 다시 415°C의 吸熱 peak 直後の 420°C에서는 γ 酸化 tungsten 과 α 酸化 tungsten 이 共存한다. 最後의 發熱 peak (450°C)를 지난 狀態에서는 三酸化 tungsten WO_3 로 된다. 即約 1分子的 NH_3 를 含有한 空氣에 依한 γ 酸化 tungsten 은 α 酸化 tungsten 으로 酸化되지만 그 途中 ammonia를 放出하고 放出後 다시 $\gamma \rightarrow \alpha$ 에의 酸化가 계속된다.

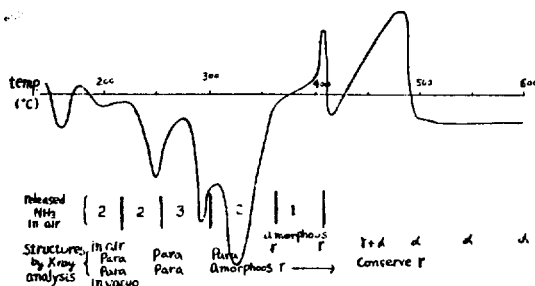


Fig. 5 The relation between the structure of decomposed oxides and temperature, differential thermal analysis curve and the quantity of ammonia released during the decomposition process of ammonium paratungstate

眞空中의 分解에 있어서 200°C에서는 空氣中과 같이 paratungsten 酸 ammonium의 回折線을 나타내지만 더 깊은 260°C의 吸熱 peak를 넘은 300°C에서는 無定形이 되어 뒤에 γ 酸化 tungsten으로 옮겨지며, 最初의 發熱 peak를 넘은 400°C에서도 γ 酸化 tungsten以後分解을 完了한 500°C에 있어서도 γ 酸化 tungsten이 되고, 800°C에서는 β 酸化 tungsten이 되어있다.

4. 考 察

以上の 實驗結果를 示差熱分析曲線을 中心으로 하여 考察하면 다음과 같다. 먼저 Fig.3에 나타내는 空氣中에 있어서의 paratungsten 酸 ammonium의 示差熱曲線의 吸熱 peak 200, 250, 290, 320, 및 420°C는 Fig.4에 나타내는 ammonia gas 放出의 屈曲點 230, 260, 300, 350, 410°C 直前の ammonia의 發生이 واضح하게 되는 部分에 잘 對應한다. Fig.4에 나타내는 ammonia의 定量曲線을 $(NH_4)_2O$ 의 量에 換算하여 分解減量의 百分率로서 求하여 熱天秤에 依한 分解曲

線과 合하면(重), ammonia의 發生에 따라서 생기는 水分以外的 水分의 發生狀態를 잘 알 수 있다.

即 paratungsten 酸 ammonium의 熱分解는 Fig.1에 나타내는 paratungsten 酸 ion에 結合하고 있는 水素 및 ammonium ion中, $5(NH_4)_2 H_{10}(W_{12}O_{46})(x-5)H_2O$ 로서 나타내는 x分子的 물은 먼저 100°C以下에서 빠지기 시작하여, 200°C附近에서 最大가 되어 250°C에서 完全히 없어진다. 또 ammonia는 140°C以下에서는 거의 生成되지 않으며, 140°C가 되며는 徐徐히 分解가 始作되어 230°C가 되며는 急激히 發生하고 350°C까지 계속하지만 一旦 停止한다. 이 過程에 있어서 paratungsten 酸 ion의 結晶構造는 水素 ion이 10原子, ammonia가 6分子強, 300°C까지 保存되고 있으나, 325°C를 넘어서 나머지 約1分子가 되며는 paratungsten 酸 ion의 結晶構造를 保存할수가 없게되며 파괴되어 無定形이 되지만 溫度를 올림에 따라서 γ 酸化 tungsten의 構造가 生成되고, 微小한 發熱을 가져오면 풀이꺼버린다(解). 이 構造는 350°C에서 安定하게되며 400°C까지 계속되지만 劣因氣인 空氣中の 酸素와 反應하여 α 酸化 tungsten이 되며 發熱이 일어난다. 이 酸化進行의 過程에 있어서 410°C附近에서 나머지 約1分子的 ammonia는 急히 發生하여 銳敏한 吸熱이 일어나며 分解에 依한 減量은 終了한다. 이 減量終了直後는 X線回折에 依하여 α 와 γ 酸化 tungsten이 共存하고 있는 것이 確認되었으나 나머지의 酸化 tungsten은 다시 空氣에 依해서 酸化되어, 最後의 發熱 peak를 만들어 全部 α 酸化 tungsten WO_3 로 된다. 이 反應은 480°C에 있어서 끝나고 있다.

以上과 같이 paratungsten 酸 ammonium의 分解過程은 水素나 ammonium ion이 熱振動에 依한 酸素와 結合하여 차차로 물과 ammonia로서 放出되어 paratungsten 酸 ion의 構造는 차차로 바물리어지지만(重) ammonia가 1~2分子만 남은 溫度가 되며는 paratungsten 酸 ion의 格子는 이계는 유지할수 없게 되어, tungsten에 依한 酸素의 共有의 程度가 높은 γ 酸化 tungsten의 格子로 移行한다. 다시 昇溫加熱하면 γ 酸化 tungsten은 酸化되어 α 酸化 tungsten WO_3 가 된다. Paratungsten 酸 ion에 結合하고 있는 이들의 過程을 圖로써 나타내면 Fig.5와 같다. 다음은 眞空中에 있어서의 分解過程은 250°C以下の 溫度에서는 空氣中보다 熱分解의 進行度는 크지만, 250°C以上에서는 도리어 空氣中보다 작게 된다. 그 差는 分解溫度가 높게됨에 따라서 한층 더 뚜렷이 나타나있다. 가장 떨어지기 어려운 ammonia의 1分子가 發生하기 始作하는 溫度도 空氣中보다若干 낮지만 終

了溫度는 높으게 되었다. 이와같이 眞空中에 있어서는 250°C에서 나타난 吸熱 peak의 位置가 消失하고 있는 以外は 300°C 以下の 吸熱 peak는 空氣中の 것에 比하여 低溫端에 따라서 거의 對應하고 300°C 以上の 發熱 및 吸熱의 peak도 거의 同一한 溫度에서 나타내고 있다.

그렇지만 發熱 peak는 空氣中の 것처럼 明瞭하지는 않으며 γ 酸化 tungsten의 結晶이 安定할때의 發熱 peak라고 生覺된다. 다시 535°C에 나타내고있는 發熱 peak는 ammonia의 發生後 結晶이 安定할때의 發熱 energy라고 보여진다.

이와같이 高溫에 있어서의 眞空中의 熱分解過程이

늦어지는 理由는 分解過程에 있어서 生成되는 粉末이 比表面積의 變化 및 電子顯微鏡 寫眞으로 부터 眞空中에 있어서는 300~500°C에서 ammonia가 쉽게 放出되지 않는 것과 같은 緻密한 粒子가 形成된 때 문일까, 또는 $\gamma \rightarrow \alpha$ 酸化 tungsten의 變化가 일어나지 않는 때문이라고도 生覺된다.

引用文獻

- 1) I. Lindquist., *Acta Cryst.*, 7, 667(1952).
- 2) 安永弼(Yungpil Ahn); 粉體及粉末冶金 8, 253 (1961).
- 3) 安永弼, 大韓金屬學誌 1.3(1963).