

이소폴리 텅스텐산 및 그의 염에 관한 연구

慶熙大學校 工科大学 化工科

金 鳳 杰

(1969. 11. 28 接受)

Studies on the Isopolytungstic Acid and Isopolytungstates.

by

Bong-Kul Kim.

Dept. of Chem. Eng. College of Eng., Kyung Hee University

(Received November 28, 1969)

ABSTRACT

Isopolytungstic acid and its salts, which are formed in sodium tungstate solutions, when acidified with perchloric acid, have been investigated by cryoscopic method.

The results obtained are summarized as follows; It was not possible to measure the molecular weight of sodium isopolytungstates which are salhydrates, by means of cryoscopic method.

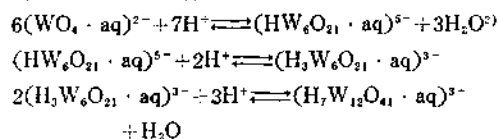
Regardless of the concentration of solution, paratungstate and acid hexatungstate are formed at H^+/WO_4^{2-} ratio of 1.15 and 1.50

It has been shown that isopolytungstic acid and its salts are also formed at H^+/WO_4^{2-} ratio of 1.30 and 1.90 and in highly concentrated solutions at 1.40 and 1.65.

I. 緒 論

Jander 와 그의 共同研究者들은 이소폴리텅스텐산 및 그의 염에 關하여 電氣測定¹⁾, 透析²⁾, 擴散³⁾, 吸光分析⁴⁾ 등 研究을 하였다. 이들의 研究結果에 依하면 텅스텐산소오다에 無機酸을 加할 때 그 물比(H^+/WO_4^{2-})가 各各 1.15 및 1.50 에 達하던 모노텅스텐산은 縮合하여 알칼리텅스텐산염인 파라텅스텐산염과 산성텅스텐산염인 메타텅스텐산염을 生成한다. 卽 파라텅스텐산염은 그 酸度에 따라 메타텅스텐산염을 만들

며, 더욱 酸度가 커질 境遇 도데카텅스텐산염을 形成하는 것으로 보고 있다.



D. J. Bettinger 와 S. Y. Tyree Jr.⁵⁾는 濁度와 示差屈折率을 測定하여 平均이온量을 計算함으로써 물比 2/3 에서는 모노텅스텐산염인 헥사텅스텐산염 사이의 中間物質인 $W_5O_{11}^-$ 가 存在한다고 하였다.

V. I. Spitzin 과 V. J. Kabanow⁶⁾는 Dilato 法과 吸

光分析, 赤外分析, 熱解離 및 X線分析에 의하여 파라 텡스텐酸鹽의 縮合反應과 結晶化의 反應次數를 決定하였고, 나아가서 파라 텡스텐酸鹽에서 도데카 텡스텐酸鹽이 形成되는 生成過程 및 도데카 텡스텐酸鹽의 化學式을 提示한 바 있다.

A. V. Dumanskii와 A. P. Buntin²⁾은 酸性 溶液에서 生成되는 여러 가지 이소플리 텡스텐酸의 一般式을 $H_2(WO_3 \cdot nWO_2)$ 로 나타냈으며, A. M. Morely³⁾는 化學分析과 X線分析으로 G. Biehler⁴⁾는 熱解離와 電氣滴定으로 各各 生成條件의 差異로서 生じた 텡스텐酸의 化學式을 究明 發表하였다.

이와 같이 텡스텐酸소오다를 無機酸으로 處理할 때 生成되는 이소플리 텡스텐酸 및 그의 鹽에 關해서는 많은 研究가 行하여졌으나 各種 이소플리 텡스텐酸 및 그의 鹽의 生成은 濃度, 溫度, pH, 時間等 여러 가지 化學的, 物理的 要因에 따라서 크게 影響을 받게 된다. 그리고 이들의 反應機構는 複雜하며 또한 生成物이 不安定하므로 現在까지 알려진 이소플리 텡스텐酸 및 그의 鹽의 種類는 不過 數種에 지나지 않는다.

本實驗에서는 32°C의 一定溫度 및 0.1M와 1M의 두 濃度에서 텡스텐酸소오다 溶液에 過鹽素酸을 加하여 溶液의 pH를 變化시켜 溶液內에서 어떤 種類의 이소플리 텡스텐酸 및 그의 鹽이 生成되는가를 Cryoscopic 法으로 追跡하여 보았다. 이와 같은 一連의 實驗은 텡스텐 精鍊에 있어서 最後製品의 品質을 左右하는 가장 重要한 酸處理 過程에서 進行되는 多樣的 反應機構와 生成物을 밝혀 내는데 終極의 目的을 두고 있다.

I. 實 驗

1) 試 藥

Cryoscopic 測定에서 溶媒로 使用한 芒硝는 Sodium Sulphuric Anhydricum Pro Analyse: Na_2SO_4 , M. wt, 142.05 Made in Germany E. Merk 이며 이소플리 텡스텐酸 및 그의 鹽 製造에 使用한 試藥은 Sodium Wolframmat Zur Analyse: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, M. wt. 329.86 Made in Germany E. Merk 와 Perchlor Säure Zur Analyse: $HClO_4$, M. wt. 100.46 (1L=1.69 kg)이 있으며, 그밖의 實驗에서 使用한 試藥도 모두 E. Merk 製의 特級이었다. 한편 모든 試藥의 調製에 使用한 蒸溜水는 Pyrex 蒸溜 flask 로서 蒸溜하고 使用直前 다시 이온交換樹脂純水器(日本오르가노商會製作 MAO 型)를 통한 電氣比低抗 $5 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ 以上の 純水였다.

2) 測定裝置

本 測定에 있어서는 升降下度를 0.001°C 까지 읽어야 하므로 恒溫槽의 水溫은 $\pm 0.01^\circ C$ 까지 正確히 調節하여야 하며 測定裝置는 中과 任¹⁾이 모오당業鎔鑪의 構造究明에 使用하였던 裝置를 一部 改良하여 더욱 精密度를 높인 것이며 그 測定 裝置는 그림 1과 같다. 恒溫槽로는 30 l Plastic 製 圓筒槽를 使用하였으며 그 속에 蒸溜水를 充滿한 後 먼저 100 W 一次 Heater 로서 約 28°C 까지 올린 다음 繼續하여 二次 Heater 인 30 W 電球로서 30.38°C(芒硝의 轉移點보다 2°C 낮은 溫度)까지 올린 다음 銳敏한 Relay 動作에 의하여 30.38 \pm 0.01°C 의 範圍의 槽溫을 維持한다. 이때 恒溫槽의 水溫을 均一하게 하기 爲한 攪拌은 半導體로 된 모타의 廻轉速度 調節裝置를 使用함으로써 78 R. P. M. 의 一定速度를 維持하였다. 測定管은 恒溫槽 中央에 裝置하였으 며 이 內容物의 攪拌은 手動으로 하였다.

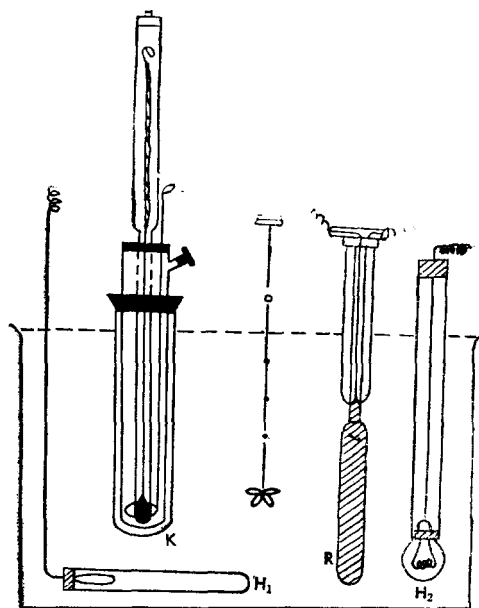


Fig 1. Apparatus for the Measurement of Cryoscopic.

全體 裝置의 細部를 說明하면 다음과 같다.

R: 水銀溫度調節器로서 頭部로부터 插入된 可動白金接點을 徑을 0.10 mm 로 하고 水銀이上昇할 유리手細管의 徑을 0.15 mm 로 하여 $\pm 0.01^\circ C$ 의 範圍內에서 銳敏하게 動作하게 하였다.

H₁: 一次 Heater

H₂: 二次 Heater

K: 轉移點 測定管으로서 Jahr¹⁾의 實驗 때와 동일한 크기인 徑 3 cm, 길이 14 cm 인 Pyrex 유리製品이다.

Relay 裝置; 本實驗에서 使用한 Relay 는 電子管 制御方式으로서 10 μ A 정도의 微小電流로도 水銀溫度調節 閉器의 斷續에 따라 Control Heater 의 電流回路의 開閉을 自動的으로 行할 수 있도록 特別히 設計된 것으로 그 電氣回路는 그림 2 와 같다. 本 回路에 있어서 RCT-1 은 V 管의 陽極電源用 整流器이며, RCT-2 는

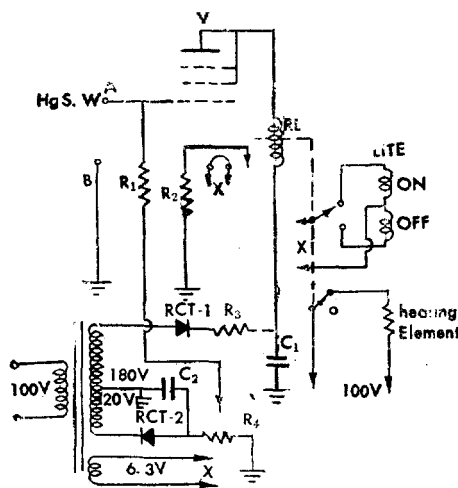


Fig. 2. Schematic Sketch of Electrical Current of Relay for the Measurement of Cryoscopic.

V 管의 格子偏倚電壓用으로 負電壓을 얻고 있다.

C₁ 은 直流平滑用이고, C₂ 는 偏倚電壓의 平滑用이다.

R₁ 은 格子入力抵抗이고, R₂ 는 入力格子의 短絡時의 陽極電流의 過度를 抑制한다. R₃ 는 平滑用이다.

RL 은 繼電器이며 V 管의 負荷로서 適當한 값의 coil 을 使用하였다.

3) 芒硝의 轉移點

a) 芒硝의 精製

cryoscopic 測定에서 溶媒로서 使用되는 芒硝는 正確한 10 水和物(Na₂SO₄ · 10H₂O)이어야 하며 芒硝中 不純物은 自體가 氷降下를 일으키므로 徹底한 精製가 要求된다. 따라서 本實驗에서는 芒硝 400 g 을 約 40~45°C 의 蒸溜水에 溶解하여 飽和시킨 後 保溫濾斗로 濾過하고 濾液을 結晶膜이 生길 때까지 蒸發濃縮한 後 常溫까지 冷却시켜 seeding 하여 結晶水를 包含한 芒硝結晶을 얻었다. 그리고 傾斜法으로 上澄液을 除去한 後 結晶을 다시 溶解하고 再結晶시키는 過程을 4~5回 反覆하여 一定한 轉移點을 나타내는 高純度の 芒硝를 얻은 後 芒硝中의 痕跡의 水分은 Büchner-funnel 上에서 除去하였으며 風解를 일으키지 않도록 芒硝 desiccator 上에서

貯藏하여 實驗에 使用하였다.

b) 轉移點 測定

前記의 精製한 芒硝 40 g 을 測定管에 넣고 고무栓을 한 다음 40°C 의 水浴上에서 約 40分 放置하면 下層部에는 無水芒硝의 白色粒狀結晶이 沈降하고 上層部에는 많은 芒硝飽和溶液으로 分離된다. 內容物을 잘 저으면 34°C 까지 空冷한 다음 Beckmann 溫度計와 攪拌棒을 꽂은 後 空氣를 물을 섞어 30.38±0.01°C 로 維持된 恒溫槽에 裝置한다. 攪拌를 繼續하면서 每分마다 溫度 降下를 測定하고 미리 標準溫度計로서 32°C 에 該當하는 點을 調節하여 둔 Beckmann 溫度計上의 轉移點을 指示하기 直前 漸時 攪拌를 中斷하고 한 斗의 芒硝結晶을 seeding 한 後 다시 攪拌를 繼續한다. 이때 無水芒硝는 溫度降下와 더불어 水和되어 芒硝의 飽和溶液 쪽으로 平衡이 移動한다. 溫度는 seeding 에 依한 過冷却으로 轉移點보다도 0.2~0.3°C 더 降下된 後 漸時 停止하는 것같이 보이나 곧 上昇하기 始作하여 約 20分 後 비로서 一定한 停止點이 나타난다. 이 停止點이 바로 Beckmann 溫度計上의 芒硝의 轉移點으로서 그림 3 에는 이때의 芒硝의 轉移點測定에 있어서 時間에 따른 溫度變化를 나타내었다. 이와 같은 轉移點測定을 表 1 과 같이 8回에 걸쳐 되풀이 함으로써 Beckmann 溫度計上의 轉移點의 算術平均 0.915 를 標準點으로 取하였다.

4) 測定方法의 適應性 確認

Cryoscopic 法에 依한 氷降下 測定과 分子量計算 및 滴定이 本 研究에 어느程度 適用될 수 있는가를 살피기 爲하여 먼저 簡單한 化合物로부터 다음과 같은 實驗을 하였다.

a) 氷降下測定과 分子量計算

酸, 鹽基, 酸性鹽, 鹽水和物 및 有機化合物中의 몇몇 物質을 擇하여 氷降下測定에 依한 分子量計算을 하였다. 이 實驗은 앞서의 芒硝의 轉移點 測定과 同一하게 操作하였으며, 試料는 芒硝가 溶解되었을 때 Micro pipet 로 加하였다.

氷降下는 다음 式²⁾으로 計算된다;

$$K = \frac{\Delta T \cdot G \cdot M}{1000 \cdot F \cdot n}$$

$$\text{故로 } M = K \cdot \frac{1000 \cdot F}{\Delta T \cdot G}$$

K; 氷降下度

F; 加入한 試料의 g 數

M; 試料의 分子量

ΔT ; 轉移點降下

n : 試料의 milli 물數

G : 芒硝의 무게 + 試料中 물量

$$\times \frac{322(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O의 M. wt.})}{180(10\text{H}_2\text{O의 M. wt.})}$$

測定된 물降下値와 이로부터 計算된 分子量 및 外挿法으로 求한 濃度 Zero 일 때의 極限值 K_0 는 表 2와 같고, 測定値와 文獻上에 나타난 K_0 의 값은 表 3과 같다.

b) Cryoscopic 測定

Jahr²⁾는 全 溶液의 부피를 考慮치 않고 물比에 따르는 물降下를 測定하였다. 그러나 本實驗에서는 40°C에서 溶解한 一定量의 芒硝 溶媒에 被測定質 HClO₄와 測定質 NaOH 溶液의 부피의 合計가 5 ml 되도록 다음式에 依해서 算出된 量을 Microburet 로 加하고 물比에 따르는 물降下를 測定하였다.

本實驗에 使用한 被測定質인 HClO₄의 濃度は 1.030 M, 測定質인 NaOH의 濃度は 1.003M 이었다. 따라서 두 物質의 부피의 合計를 5 ml로 할 때 加하는 HClO₄의 부피를 y ml, NaOH의 부피를 x ml라 하면

$$\text{물比} = \frac{C_{\text{NaOH}}}{C_{\text{HClO}_4}} = \frac{1.003x}{1.030y}$$

$$x : y = 5$$

表 4는 이때 測定한 물比에 따르는 물降下値이며 그림 4는 이 結果를 曲線上에 나타낸 것이다. 表 4에서

n_0 : 加入한 被測定液의 milli 물數

n : 加入한 測定液의 milli 물數

n/ n_0 ; 물比

1 M, 0.105 M...와 1 M, 1.05 M...의 HClO₄ 溶液 2.5 ml 씩을 加하여 合計 5 ml로 하였다. 이것을 各各 溶解시킨 一定量의 芒硝溶液에 加入하여 各 물比에서 Cryoscopic 測定을 하였을 때 나타나는 물降下 曲線의 經過에 依하여 이소플리팅스텐酸 및 그의 鹽의 形成過程을 研究하였다. 表 5 및 表 6은 測定한 물降下値이며 그림 5 및 6은 이 結果를 曲線으로 나타낸 것이다.

III. 結果 및 考察

1) 芒硝의 轉移點 測定

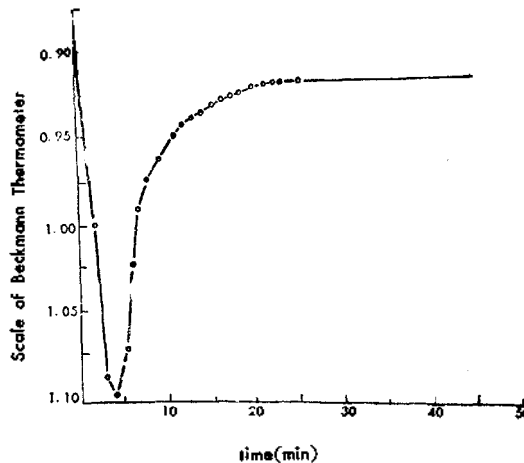


Fig. 3. Transition Point of Na₂SO₄ · 10H₂O vs. Time.

TABLE 1. Transition point of Na₂SO₄ · 10H₂O

Run Number	1	2	3	4	5	6	7	8
Transition Point of Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	0.913	0.915	0.917	0.915	0.915	0.914	0.916	0.915

5) Cryoscopic 測定에 依한 이소플리팅스텐酸 및 그의 鹽의 形成에 關한 研究

Na₂WO₄ · 2H₂O의 濃度를 0.1M 와 1M의 두 가지로 하고 부피를 매번 一定하게 2.5 ml를 取한 後 이에 0.

2) 測定方法의 適應性 確認

a) 물降下測定과 分子量計算

表 2에서 나타나는 바와 같이 芒硝溶媒에서는 물이나 다른 非揮發性 溶媒에서의 마찬가지로 그 加入하는 物

TABLE 2. Molecular depression and Molecular weight for the Various Compounds.

Compound	M ₀	F	n	G	ΔT	K	M	K ₀
HClO ₄	100.457	0.1035	1.030	41.918	0.162	6.59	100.441	6.57
		0.3025	3.010	41.569	0.479	6.62	100.494	
H ₂ SO ₄	98.076	0.0979	0.998	41.731	0.158	6.60	98.097	6.55
		0.2946	3.004	41.588	0.485	6.71	98.138	
CH ₃ COOH	60.052	0.0603	1.004	41.698	0.080	3.33	59.820	3.31
		0.1795	2.989	41.514	0.242	3.36	59.983	
NaH ₂ PO ₄	119.976	0.0411	0.343	41.771	0.028	3.41	119.536	3.39
		0.0961	0.801	41.770	0.066	3.44	119.790	

NaOH	39,997	0.1605	4.012	41,783	0.322	3.35	39,839	3.31
		0.1995	4.987	41,770	0.401	3.36	40,019	
NH ₄ OH	35,046	0.1050	2.997	41,656	0.234	3.26	35,000	3.25
		0.1747	4.987	41,575	0.392	3.27	35,113	
C ₆ H ₁₂ O ₆	180,156	0.0589	0.327	41,804	0.027	3.45	180,308	3.48
		0.0784	0.436	41,701	0.036	3.44	179,764	
CuSO ₄ · 5H ₂ O	159,600	0.0800	0.5011	41,786	0.050	4.17	159,671	—
		0.1562	0.9785	41,686	0.097	4.13	159,540	
FeCl ₃ · 6H ₂ O	270,799	0.0816	0.3023	41,775	0.152	21.14	270,834	—
		0.1358	0.5015	41,763	0.237	19.74	270,837	

質의 몰수에 比例하여 物降下를 일으키고 있다. 그런데 非電解質의 境遇는 Vant Hoff의 式 $k = \frac{RT^2}{1000w}$ 에 融解熱 $W = 57.0 \text{ cal/g} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 을 代入하여 計算한 物降下의 標準值인 3.25의 近似值를 나타낸다. 한편 Na-鹽이나 黃酸鹽 같은 芒硝와 共通이온을 가진 鹽을 擇할 境遇에는 共通이온을 除外한 나머지 이온에 限해서만 物降下를 일으킨다. 強酸은 芒硝溶媒 內에서도 水溶液 內에서의 같이 完全히 電離하여 3.25의 整數倍의 物降下值를 나타낸다. 酸性鹽은 水溶液 內

에서보다 더욱 甚히 電離하여 약간 큰 物降下를 일으킨다. 弱酸과 弱鹽基는 電離度가 아주 작아서 物降下의 標準值 3.25 에 가까운 값을 나타내고 있다. 한편 鹽水和物의 物降下는 理論值에 比하여 많은 差異가 있다. 그러므로 이소플리팅스텐酸鹽은 水和物로 되어 있어서 Cryoscopic 法으로는 그의 分子量 測定이 困難함을 알 수 있다.

그림 4에서 보는 바와 같이 過鹽素酸은 다음의 $\text{HClO}_4 = \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$ 로서 두개의 이온을 生成하기 때문에 豫

TABLE 3. K₀ of Molecular Depression Value.

Compound	Löwenherz	Boularin	Pierret	Darmois and Perin	Jahr	Expt. Value	Theor. Value
HClO ₄	—	—	7.09	—	6.36	6.57	6.50
H ₂ SO ₄	—	—	6.99	—	6.56	6.55	6.50
CH ₃ COOH	—	—	—	—	3.33	3.31	3.25
NaH ₂ PO ₄	—	—	—	—	3.28	3.39	3.25
NaOH	—	—	—	—	—	3.31	3.25
NH ₄ OH	—	—	—	—	—	3.25	3.25
C ₆ H ₁₂ O ₆	—	—	—	—	—	3.48	3.25
CO(NH ₂) ₂	3.32	3.21	3.37	3.23	3.23	—	—
NaCl	3.36	—	3.37	3.20	3.29	—	—
Na · CH ₃ COO	—	—	—	—	3.24	—	—

b) Cryoscopic 測定

TABLE 4. K Value vs. Mole Ratio.

x	y	n	n/n ₀	G	ΔT	K
0.00	5.00	0.00	0.000	48,545	0.698	6.58
1.30	3.70	1.30	0.342	48,654	0.422	5.40
2.00	3.00	2.01	0.649	48,717	0.279	4.40
2.50	2.50	2.51	0.974	48,766	0.175	3.31
2.60	2.40	2.61	1.030	48,763	0.171	3.29
2.80	2.20	2.81	1.240	48,783	0.186	4.00
3.00	2.00	3.01	1.461	48,801	0.196	4.64
3.20	1.80	3.21	1.731	48,816	0.207	5.45
3.40	1.60	3.41	2.069	48,838	0.214	6.33

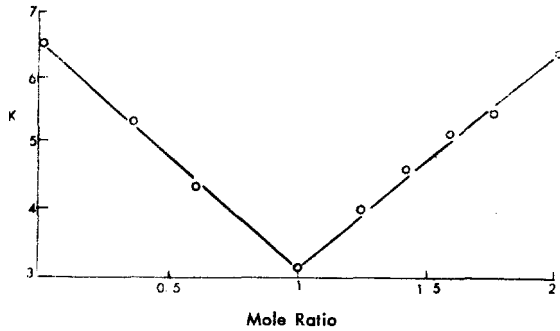


Fig. 4. K Value vs. Mole Ratio.

測되는 바와 같이 $K \approx 6.5$ 로測定되었다. 그런데 만약 이溶液에 NaOH 溶液을 加하면 $\text{NaOH} + \text{HClO}_4 = \text{Na}^+ + \text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ 의 反應이 進行됨에 따라 HClO_4 溶液에 들어 있던 원래의 이온數는 繼續 中和點에 이르기까지 줄어든다. 따라서 中和點인 몰比 1.0에서는 共通이온 Na^+ 을 除外한 ClO_4^- 만이 存在하므로 K는 3.25로 나타난다. 그러나 몰比 1.0을 지나면 加入되는 OH^- 의 增加에 따라서 曲線은 繼續 上昇한다. 이와 같이 Cryoscopic 滴定을 하면 曲線의 經過에 依하여 形成되는 化合物의 몰比를 分明히 알 수 있다. 그러므로 同一한 方法으로 텅스텐酸소오다를 HClO_4 로 Cryoscopic 滴定하여 각 몰比에서 나타나는 物降下를 測定하면 曲線의 經過에 依하여 이소폴리텅스텐酸 및 그의 鹽 形成을 究明할 수 있음이 分明하다.

3) Cryoscopic 滴定에 依한 이소폴리텅스텐酸 및 그의 鹽에 關한 研究.

TABLE 5. K Value vs. Mole Ratio.

(Concentration of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0.1M)

$\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-}$	G	ΔT	K
1.00	48.9358	0.028	5.48
1.05	49.0516	0.028	5.23
1.10	48.9653	0.029	5.16
1.15	48.9948	0.030	5.11
1.20	48.9183	0.044	7.18
1.25	48.9588	0.039	5.76
1.30	48.9402	0.034	5.12
1.35	48.9286	0.040	5.79
1.40	48.9160	0.047	6.57
1.45	48.9154	0.051	6.88
1.50	48.9056	0.0495	6.46
1.55	48.9107	0.030	3.79
1.60	48.9069	0.0325	3.97
1.65	48.8968	0.0375	4.45
1.70	48.9360	0.042	4.84
1.75	48.9001	0.049	5.48

1.80	48.9021	0.0585	6.36
1.85	48.9803	0.032	3.39
1.90	48.8851	0.029	2.98
1.95	48.9206	0.043	4.32
2.00	48.9486	0.061	5.97

TABLE 6. K Value vs. Mole Ratio.

(Concentration of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 1M)

$\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-}$	G	ΔT	K
1.00	48.6387	0.209	4.07
1.05	48.5594	0.2075	3.84
1.10	48.5367	0.214	3.78
1.15	48.8465	0.216	3.67
1.20	48.6880	0.231	3.73
1.25	48.5109	0.251	3.90
1.30	48.5440	0.257	3.84
1.35	48.4757	0.270	3.88
1.40	48.5780	0.274	3.80
1.45	48.4644	0.299	3.97
1.50	48.5573	0.310	4.01
1.55	48.4846	0.315	3.90
1.60	48.5802	0.321	3.97
1.65	48.5413	0.340	4.00
1.70	48.4686	0.356	4.04
1.75	48.5205	0.376	4.17
1.80	48.5470	0.401	4.30
1.85	48.5331	0.420	4.41
1.90	48.4593	0.424	4.35
1.95	48.5660	0.4475	4.44
2.00	48.6992	0.463	4.51

Na_2WO_4 溶液은 $\text{NaWO}_4 = 2\text{Na}^+ + \text{WO}_4^{2-}$ 이나 共通이온 Na^+ 을 除外하면 WO_4^{2-} 이온만이 存在하므로 $K \approx 3.25$ 로 기대된다. 한편 HClO_4 溶液은 $\text{HClO}_4 = \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$ 의 두 이온이 包含되어 있으므로 $K \approx 6.5$ 일 것이며, 따라서 만일 Na_2WO_4 溶液과 HClO_4 溶液 사이에 아무런 反應이 일어나지 않는다면 두 溶液의 混合物은 H^+ , ClO_4^- , WO_4^{2-} 의 3種의 이온에 起因한 K 값을 나타낼 것이다.

Jander¹²⁾에 依하면 몰比($\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$) $7/6 \approx 1.15$ 및 $9/6 = 1.5$ 인 點에서 Isopoly tungstate가 形成되므로 두 點에서는 反應이 進行되는 동안 繼續 이온數가 적어져서 일단 極少點을 나타낸 後 다시 上昇될 것으로 期待된다. 그러나 만약 Jander가 指摘한 몰比 1.15 및 1.50 以外の 어떤 다른 點에서 또한 K 값의 極少點이 나타나게 된다면 이 몰比는 아직 알려지지 않은 어떤 새로운

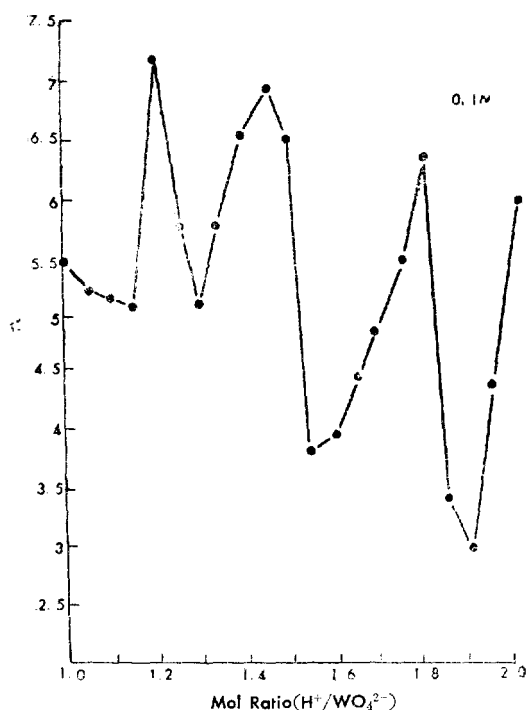


Fig. 5. K Value vs. Mole Ratio.

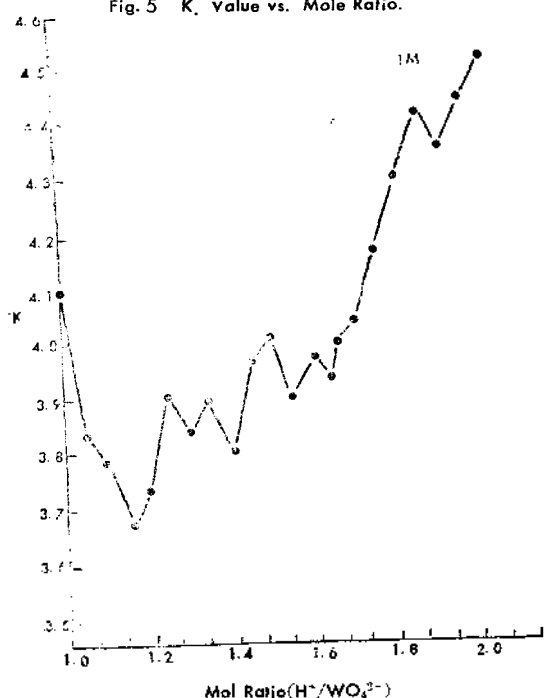


Fig. 6. K Value vs. Mol Ratio

化合物的 存在可能性를 뜻하는 것이다.

그런 5 및 6에서 볼 수 있는 바와 같이 0.1M 및 1M의 두 境遇 다같이 Jander가 指摘한 $(H_3W_6O_{21} \cdot aq)^{3-}$

와 $(H_3W_6O_{21} \cdot aq)^{3-}$ 가 形成되기 때문에 물比 1.15 및 1.50(本 實驗에서는 1.55)에서는 물降下 曲線이 크게 下降하고 있어서 Jander의 說이 옳음을 證明해 주고 있다. 그런데 前記曲線에서는 이밖에도 1.30 및 1.90에서 뚜렷한 K 값의 減少를 일으키고 있어 이들 물比에 適當하는 어떤 다른 化合物의 形成이 暗示된다.

물比 1.30에서의 生成物은 아마도 1.15에서의 生成物인 파라팅스텐산소오다와 1.50에서의 生成物인 酸性헥사팅스텐산소오다 사이의 中間物質인 어떤 이소플리팅스텐산소오다일 것으로 期待된다. 그리고 물比 1.90에서의 生成物은 그의 酸度로 보아 Jander⁽²²⁾가 指摘한 pH 4~1.5에서 存在한다고 한 酸性헥사팅스텐산소오다의 一種이거나 또는 A. M. Morely⁽²³⁾나 G. Biehler⁽²⁴⁾에 依하여 알려진 매우 強 酸性 溶液內에서 生成되는 이소플리팅스텐산의 一種일 것으로 보인다.

이밖에도 低濃度인 0.1M에서 분수 없는 새로운 極少期이 1M 溶液의 물比 1.40 및 1.65에서 나타나고 있는데 이러한 事實로 미루어 보아 低濃度 溶液보다 高濃度 溶液에서 보다 쉽게 이소플리팅스텐산 및 그의鹽의 縮合過程을 追跡할 수 있음을 알 수 있다.

IV. 結 論

1) Cryoscopic 法으로는 鹽水和物인 이소플리팅스텐산소오다의 分子量은 測定하기 困難하다.

2) Cryoscopic 測定으로 溶液의 濃度에 關係없이 既知의 물比 1.15 및 1.50에서의 Paratungstate와 酸性 Hexatungstate의 生成을 確認하였으며, 새로운 물比 1.30와 1.90에서 아직 報告된 바 없는 이소플리팅스텐산 및 그의鹽 形成을 알 수 있다.

3) 1M와 같은 高濃度の 溶液中에서는 물比 1.40과 1.65에서도 어떤 새로운 이소플리팅스텐산이 形成됨을 알았다.

以上 各 물比에서 生成되는 이소플리팅스텐산 및 그의鹽에 대한 反應機構 및 構造에 關해서는 앞으로 物理的, 化學的 方法에 依하여 繼續 究明할 것이다.

끝으로 本 實驗을 指導하여 주신 恩師 申允卿 博士에게 無限한 感謝를 드리며 實驗을 도와준 慶熙大學校의 李正子 講師에게 謝意를 表하는 바이다.

V. REFERENCES

1) G. Jander und U. Krüerke, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.*, 265, 244-54 (1951)

- 2) G. Jander und H. Spandau, *Kurzes Lehrbuch der Anorg. u. Allgem. Chem.* (1940)
- 3) G. Jander und H. Schutz, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.* 162, 141 (1927)
- 4) G. Jander und W. Heukeshoven, *ibid.*, 187, 60 (1930)
- 5) D. J. Bettinger and S. Y. Tyree, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 79 3355-8 (1957)
- 6) V. I. Spitzin und V. J. Kabanow, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.*, 322, 248-64 (1963)
- 7) A. V. Dumanskii and A. P. Buntin, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 58, 107-112(1926)
- 8) A. M. Morely, *J. Chem. Soc.*, 1987-99(1930)
- 9) G. Biehler, *Ann. Chim.*, (12), 2, 489 (1947)
- 10) K. F. Jahr, A. Brechlin, M. Blanke u. R. Kubens, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.*, 270, 240 (1952)
- 11) Yoon-Kyong Shin and Suk-Joong Lim, Kryoscopie 에 對한 研究, 서울大學校 碩士學位論文, pp.3-8 (1957)