

다중텅그스텐산 이온평형에 대한 이온세기의 영향.  
 염화칼륨용액에서

安 商 雲

전북대학교 문리과대학 화학과

(1973. 11. 6 접수)

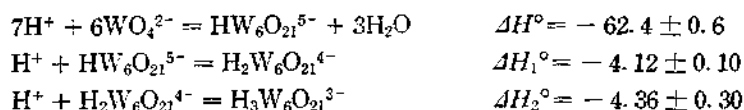
The Effects of Ionic Strength on Polytungstate Ions  
 Equilibrium in KCl Solution

Snagwoon Ahn

Department of Chemistry, Chunbuk National University, Chun Ju, Korea

(Received Nov. 6, 1973)

요 약. 텅그스텐산이온 용액의 다핵화반응과 다중음이온의 양성자화반응에 대한 이온세기의 영향을 1~4 M KCl 용액에서 고찰해 보았다. 1~4 M KCl 용액에서 헥사텅그스텐산이온과 헥사텅그스텐산 이온의 양성자화된 형태가 생성되었다. 20~50 C 및 1~4 M KCl 용액에서 헥사텅그스텐산이온 및 헥사텅그스텐이온의 양성자화된 형태가 생성되는 반응에 대한 평형상수를 계산하였다. Van't Hoff 방정식을 이용하여 계산한 헥사텅그스텐산이온의 양성자화된 형태가 생성되는 반응의 엔탈피변화는 이온세기에 관계없었다.



위에 기술한 각 반응에 대한 자유에너지 변화 및 엔탈피변화를 계산하였고 이온세기의 영향을 고찰해 보았다. 이온세기와  $\log K_{6,7}$  사이에 직선함수식이 성립하였다.

$$\log K_{6,7} = D\mu + I, \quad D = 1.66 \pm 0.02$$

$\log k_1$  및  $\log k_2$  와  $\mu$  사이에도 전체 이온세기 범위내에서 직선함수식이 성립하였다.

$$\log k_1 = D_1\mu + I_1, \quad \log k_2 = D_2\mu + I_2$$

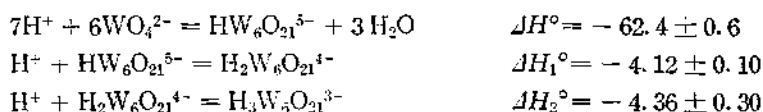
여기에서  $D_1 = -0.065 \pm 0.001$  이었고  $D_2 = -0.367 \pm 0.006$  이었다.

**Abstract.** The effects of ionic strength on the polynucleation reaction of tungstate ions and the protonized reaction of polytungstate ions have been investigated in the range of ionic strength from 1 M to 4 M KCl.

The hexatungstate ions and the protonized forms of hexatungstate ions are formed in the tungstate solutions whose ionic strengths are 1 M to 4 M KCl.

The equilibrium constants for the formation of hexatungstate ions and the protonized forms of hexatungstate ions are calculated in the range of ionic strength from 1 M to 4 M KCl.

The enthalpy changes for the formation of hexatungstate ions and the protonized forms of hexatungstate ions are as follows:



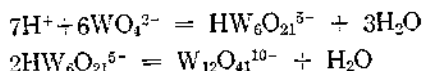
The free energy and entropy changes for the above reactions have been also calculated.

A linear relation is formed between  $\log K_{6,7}$  and ionic strength, and  $\log k_1$  or  $\log k_2$  vs.  $\mu$ .

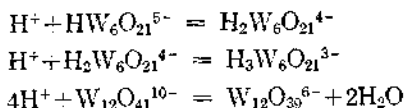
$$\begin{aligned} \log K_{6,7} &= D\mu + I & \text{where } D &= 1.66 \pm 0.02 \\ \log k_1 &= D_1\mu + I_1 & \text{where } D_1 &= -8.065 \pm 0.001 \\ \log k_2 &= D_2\mu + I_2 & \text{where } D_2 &= -0.376 \pm 0.006 \end{aligned}$$

## 1. 서 론

수용액에서 텅그스텐산이온의 다핵화반응에 관한 연구는 여러가지 실험방법으로 행하여졌으며<sup>1-6</sup> 알칼리용액에서 존재하는 유리 텅그스텐산이온( $\text{WO}_4^{2-}$ )이 산을 가하면 헥사텅그스텐산이온( $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ )으로 다핵화반응을 일으키며, 진한 텅그스텐산염의 용액에서는 헥사텅그스텐산이온의 축합이 일어나 도데카텅그스텐산이온이 생성된다는 점에 대체로 의견을 모으고 있다.<sup>8-10</sup> 그러나 헥사텅그스텐산이온이 생성된 용액에 산을 더 가하면 헥사텅그스텐산이온의 양성자화반응의 일어난다.<sup>11</sup>



텅그스텐산염의 용액에 양성자화된 헥사텅그스텐산이온 및 양성자화된 도데카텅그스텐산이온이 생성된다고 보고하였다.<sup>1</sup>



Arnek<sup>12</sup>는 25°C, 3M NaClO<sub>4</sub> 용액에서 텅그스텐산이온을 HClO<sub>4</sub>로 엔탈피를 측정하여 텅그스텐산이온의 다핵화반응에 대한 엔탈피 및 엔트로피 변화를 고찰하였다. Aveston<sup>13</sup>은 한외원심분리법에 의하여 금속음이온의 가수분해에 관한 연구의 일부로서 몰리브덴산이온용액의 이

온의 세기가 몰리브덴산이온용액의 pH에 영향을 준다는 사실을 발견하였지만 아무런 고찰도 시도하지 않았다. 본 연구는 이온세기가 1, 2, 3 및 4M KCl인 텅그스텐이온의 용액에서 수소이온과 텅그스텐산이온 사이의 다핵화반응의 생성물과 이 생성물생성에 대한 평형상수를 구하였고, 전체 이온세기에서 다핵화반응생성물이 생성되는 반응의 엔탈피변화와 엔트로피변화 및 자유에너지변화를 계산하였으며, 더 나아가서 다핵화반응에 대한 이온세기의 영향을 고찰해 보았다.

## List of Symbols

- $a_h$ : 수소이온의 활동도
- $b$ : 유리 텅그스텐산이온의 농도
- $B$ : Central group의 분석농도( $\text{WO}_4^{2-}$ )
- $D$ : 방정식(29)의 상수(기울기)
- $D_i$ : 방정식(30) 및 (31)의 상수(기울기),  $i=1$  or  $2$
- $E_H$ : 염산용액의 전극전위
- $E_o = E_o(s) + E_o'$
- $E_j$ : 액간 접촉전위
- $E_o'$ : 유리전극의 비대칭전위
- $E_o(s)$ : 표준전극 전위
- $E_c$ : 시트르산-시트르산나트륨 완충용액의 전극전위
- $E_p$ : 인산수소나트륨-인산이 수소나트륨 완충용액의 전극전위
- $E_s$ : 텅그스텐산 이온을 포함하는 시료의 전극전위
- $h$ : 유리수소 이온농도

$H$ : 수소이온의 분석농도

$I$ : 방정식(29)의 절편

$I_j$ : 방정식 (30) 및 (31)의 절편

$$J_1 = (1 - Q_z)h$$

$$J_2 = (2 - Q_z)h^2$$

$$K_{Q,P} = (H_P(WO_4^{2-})_Q) / (H^+)^P (WO_4^{2-})^Q$$

where  $Q=6, P=7$ .

pH<sub>i</sub>: 염산의 pH

pH<sub>B(1)</sub>: 시트르산-시트르산나트륨 완충용액의 pH

pH<sub>B(2)</sub>: 인산수소나트륨-인산이수소나트륨 완충용액의 pH

pH<sub>x</sub>: 시료의 pH

pH<sub>c</sub>: 순수한 0.1 M 시트르산-시트르산나트륨 용액의 pH

$p$ : 다중텅스텐산이온에 결합한 수소원자의 수  
 $P$ : 다중텅스텐산이온에 결합된 수소원자의 최대수

$q$ : Central group( $WO_4^{2-}$ )의 수

$Q$ : 다중텅스텐산이온에 있어서 central group 의 최대수

$$z = Z - 1.167$$

$R$ : 평균중합도의 역수, 방정식(12)

$\gamma(h)$ : 수소이온의 활동도계수

$h$ : 방정식(19)로 정의된 규격화 변수

$\beta_j$ : 양성자화 반응의 전체(over all) 평형상수,  
 $j=1$  or  $2$ .

$\theta$ : 방정식(17)로 정의된 변수

여타 부호는 reference(17)에 준하였음.

## 2. 실험

### 2.1 시 약

(1) 텅스텐산나트륨( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ) 용액 : 텅스텐산나트륨(특급, 독일 Merck 계)을 써서 이온세기가 1, 2, 3, 및 4 M KCl 이고 농도가 0.2 M 인 텅스텐산나트륨용액을 만들고 이를 Stock 용액으로 사용하였다.

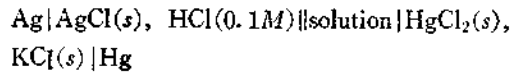
(2) 염화칼륨용액 : 염화칼륨(일급, 일본화광회사제)을 써서 1, 2, 3, 4 M 인 염화칼륨용액을 만들고 이를 모든 시료의 이온세기를 조절하는데 사용하였다.

(3) 시트르산-시트르산나트륨 완충용액 : 이미 보고한 것처럼<sup>17</sup> 이온세기가 1, 2, 3, 4 M 인 시트르산-시트르산나트륨 완충용액을 만들었다. 이 시트르산-시트르산나트륨 완충용액을 시료의 pH 가 5~3.5 인 경우, pH 미터의 유리전극을 표준화하는데 사용하였다.

(4) 인산이수소나트륨-인산수소나트륨 완충액 : 이미 보고한바 처럼<sup>17</sup> 이온세기가 1, 2, 3 및 4 M KCl 이고 농도가 각각 0.1 M 인 인산이수소나트륨-인산수소나트륨 완충용액을 만들었다. 이 인산수소나트륨-인산이수소나트륨 완충용액으로 pH > 5.0 인 시료의 pH 를 측정할 경우 pH 미터의 전극을 표준화하였다.

### 2.2 실험방법

텅스텐산나트륨 Stock 용액을 각각 1, 2, 3 및 4 M KCl 용액으로 묽혀서 이온세기가 1, 2, 3 및 4 M KCl 이고 농도가 0.1~0.0215 M 인 텅스텐산나트륨용액을 제조하였으며 이미 보고한 것처럼<sup>17,18</sup> 산을 가해준 다음 20, 30, 40 및 50 °C 의 항온도에서 12 시간 동안 평행에 도달시켰다(12 시간 후에야 일정한 pH 값을 얻을 수 있었다). pH 미터의 갈바노전지는 다음과 같이 기술할 수 있다.<sup>14</sup>



pH 미터로 임의의 이온세기를 갖는 염산의 pH 를 측정하였을 때 pH 는 다음식으로 기술할 수 있다.<sup>15,16</sup>

$$E_H = E_o + E_j - \frac{RT}{2.303} \log a_h = E_o + E_j - \frac{RT}{2.303F} \log(H^+) \gamma(h)$$

$$-\log(H^+) = pH = (E_H - E_o - E_j) / (2.303F/RT + \log \gamma(h)) \quad (1)$$

그런데 일정한 온도에서

$pH = pH(E_j, \gamma(h))$  이므로  $E_j$  및  $\gamma(h)$  에 의한 pH 의 변화를 소거하기 위하여 주어진 온도에서 이온세기가 1~4 M KCl 이고 농도가  $1.5 \times 10^{-3} N$  인 염산의 pH 를 2.82 로 놓았을 때의 염산의 pH, 는 다음 식으로 기술할 수 있다.

Table 1. The pH values of citric-citrate buffer and sodium hydrogen phosphate-sodium dihydrogen phosphate buffer measured by pH meter after the glass electrode was standardized with 1.5 N HCl of the same ionic strength as the buffer

Temp. (°C)	Citric acid-citrate buffer				Sodium hydrogen phosphate-sodium dihydrogen phosphate buffer.			
	pH <sub>B</sub> (1)				pH <sub>B</sub> (2)			
	1 M	2 M	3 M	4 M KCl	1 M	2 M	3 M	4 M KCl
20	4.20	4.21	4.24	4.28	6.40	6.43	6.47	6.54
30	4.13	4.16	4.20	4.33	6.38	6.40	6.44	6.48
40	4.10	4.12	4.17	4.20	6.35	6.36	6.40	6.44
50	4.08	4.08	4.13	4.24	6.32	6.32	6.36	6.40

$$2.82 = \text{pH}_s = \text{pH} + ((E_j + E_o')) \frac{2.303F}{RT} - \log \gamma(h) = (E_H - E_o(s)) \frac{2.303F}{RT} \quad (2)$$

이염산의 pH<sub>s</sub>로 pH 미터의 전극을 표준 한 다음 염산과 같은 이온세기를 가지고 농도가 각각 0.1 M 인 시트르산-시트르산나트륨 완충용액의 pH를 측정하였을 때의 pH<sub>B</sub>(1)은 다음 식으로 기술할 수 있다.

$$\text{pH}_B(1) = \text{pH}_c + ((E_j + E_o')) \frac{2.303F}{RT} - \log \gamma(h) = (E_c - E_o(s)) \frac{2.303F}{RT} \quad (3)$$

방정식(2), (3)식으로 부터

$$\text{pH}_B(1) = \text{pH}_s + \frac{2.303F}{RT} (E_c - E_H) \quad (4)$$

pH<sub>B</sub>(1)를 얻을 수 있으며 본 연구를 행한 조건하에서 pH<sub>B</sub>(1)은 Table 1에 기술하였다.

같은 방법으로 시트르산-시트르산염 완충용액으로 pH 미터의 유리전극을 표준화한 다음 측정 한 같은 이온세기를 가지는 인산수소나트륨-인산이수소나트륨 완충용액의 pH<sub>B</sub>(2)는 다음 식으로 기술할 수 있으며,

$$\begin{aligned} \text{pH}_B(2) &= \text{pH}_B(1) + \frac{2.303F}{RT} (E_p - E_c) \\ &= \text{pH}_s + \frac{2.303F}{RT} (E_p - E_H). \end{aligned} \quad (5)$$

본 연구를 수행한 조건하에서 pH<sub>B</sub>(2)도 역시 Table 1에 기술하였다. 시료와 같은 이온세기를 가지는 두완충용액의 pH<sub>B</sub>(1) 및 pH<sub>B</sub>(2)로 pH 미터의 유리전극을 표준화한 다음 측정 한 시

료의 pH<sub>x</sub>는 식 (6)으로 기술할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{pH}_x &= \text{pH}_B(1) + \frac{2.303F}{RT} (E_s - E_c) \\ &= \text{pH}_B(2) + \frac{2.303F}{RT} (E_s - E_p) \end{aligned} \quad (6)$$

식(6)을 사용하여 본 연구를 수행한 조건하에서 전체 시료에 대한 pH<sub>x</sub>를 얻었다. 여기에서 얻은 유리수소이온농도와 텅스텐산염용액에 가하여준 염산의 분석농도로 부터 다음식에 의하여 텅스텐산염이온 한분자에 결합한 평균수소이온의 수 Z를 계산하였다.

$$Z = \frac{H-h}{B}$$

지적인 평형온도 및 텅스텐산염이온 농도에서 (Z vs. log h)<sub>B</sub> 곡선은 Fig. 1과 같다. 30, 40 및 50 °C에서도 Fig. 1과 비슷한 12개의 (Z vs. -log h)<sub>B</sub> 그래프를 얻었지만 온도가 상승함에 따라 (Z vs. -log h)<sub>B</sub> 곡선이 약간 pH가 감소하는 방향으로 변위하였다는 것만이 다르므로 본 보문에 제시하지 않았다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 다핵텅스텐산이온의 조성

텅스텐산을 포함하는 용액에 산을 가해 주었을 때 본 연구를 행한 온도 및 이온세기 범위내에서 Fig. 1에 나타난 것처럼 각각 다른 농도에 대응하는 (Z vs. -log h)<sub>B</sub> 곡선이 0 < Z < 1.0까지는 서로 평행할 뿐만 아니라  $\left(\frac{dZ}{d\text{pH}}\right)_B$ 의 값이

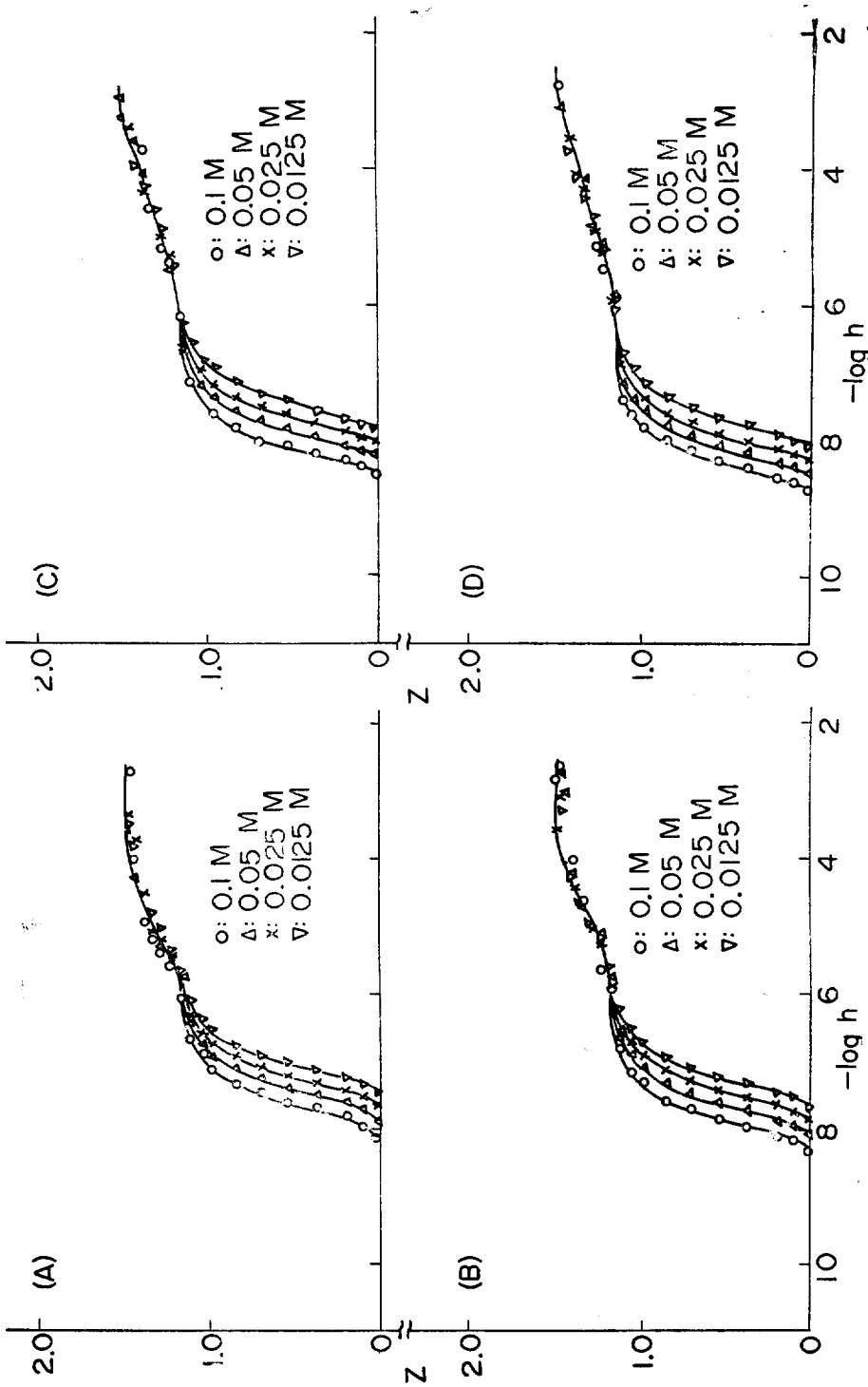
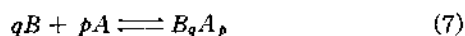


Fig. 1. Plot of  $Z$  vs.  $-\log h$ ,  $20^\circ\text{C}$ . Tungstate solution: (A) 1 M KCl; (B) 2 M KCl; (C) 3 M KCl; (D) 4 M KCl

대단히 크지만  $1.0 > Z$  가 되면  $\left(\frac{dZ}{d\text{pH}}\right)_B$  의 값이 감소하기 시작하여  $Z=1.167$  에서 0 에 접근하는 값을 가지게 될 뿐만 아니라  $\{Z \text{ vs. } -\log h\}_B$  곡선이 한개의 선상에 모이고 있음을 볼 수 있다. 그러나  $Z > 1.167$  가 되면 다시  $\left(\frac{dZ}{d\text{pH}}\right)_B$  의 값이 다시 증가하였다가  $Z=1.500$  에서  $\left(\frac{dZ}{d\text{pH}}\right)_B = 0$  이 됨을 알 수 있었다. 따라서  $\{Z \text{ vs. } -\log h\}_B$  곡선이 한개의 선상에 모이고  $\left(\frac{dZ}{d\text{pH}}\right)_B \rightarrow 0$  인  $Z=1.167$  에서  $\{Z \text{ vs. } -\log h\}_B$  곡선의 변곡점이 나타나므로  $0 < Z < 1.167$  에서 다음과 같은 일반적인 반응이 일어나 다핵착물  $B_qH_p$  가 생성되었다고 생각하였다.



식(7)에 있어서  $p$  및  $q$  의 최대값을  $P$  및  $Q$  라고 하면 다음이 성립한다.

$$\lim_{h \rightarrow 0} Z = \frac{P}{Q} \quad (8)$$

따라서  $Z=1.167$  인  $\{Z \text{ vs. } -\log h\}_B$  곡선상에서 다음식이 성립해야 한다.

$$Z = \frac{P}{Q} = 1.167 \quad (9)$$

또  $0 < Z \leq 1.167$  인 범위내에서 다음이 성립해야 한다.

$$\left[\frac{\partial \log B}{\partial \log h}\right]_Z = \frac{P}{1-Q} \quad (10)^{15}$$

따라서 위 두 방정식을 만족시키는  $P, Q$  의 값을 나열해 보면 다음과 같다.

$Q$	$P$	$P/1-Q$
2	2.33	-2.33
3	3.50	-1.75
4	4.67	-1.56
5	5.84	-1.46
6	7.00	-1.40
7	8.17	-1.36
8	9.33	-1.33
9	10.50	-1.31
10	11.67	-1.30
11	12.84	-1.28
12	14.00	-1.27

그런데 본 연구를 행한 조건하에서는 다음식이 성립한다.

$$\left[\frac{\partial \log B}{\partial \log h}\right]_Z = -1.40 \pm 0.01 \quad (11)$$

따라서  $0 < Z \leq 1.167$  인 영역에서 텅그스텐산이온 용액에 생성된 최대다핵착물은 조성이  $B_6H_7$  인 핵사텅그스텐산이온  $HW_6O_{21}^{5-}$  임을 알 수 있다. 그런데 다음식(12)으로부터 계산한 다핵텅그스텐산이온에 있어서 평균 중합도의 역수  $R$  을 사용하여 각각 다른 텅그스텐산 이온농도에서  $Z$  에 대응하는 유리텅그스텐산 이온농도를 다음식에 의하여 계산한다.

$$\log b = \log B + R - 1 - \int_{-\infty}^{\log h} Z d \log h \quad (12)$$

여기에서

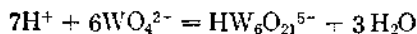
$$R = 1 + \int_0^Z \left[\frac{\partial \log h}{\partial \log B}\right]_Z dZ \quad (13)^{16}$$

이다.

식(14)에  $b$  를 대입하여 본 실험을 행한 조건하에서 텅그스텐산이온 용액을 산성화하였을 때 생성된 다핵텅그스텐산이온에 있어서 한개의 착물에 결합된 평균 텅그스텐원자의 수를 계산하여 Table 2에 기술하였다.

$$\bar{q} = \frac{\sum_{q=1}^Q \sum_{p=1}^P q(B_qH_p) - b}{\sum_{q=1}^Q \sum_{p=1}^P (B_qH_p) - b} = \frac{(B-b)}{BR-b} \quad (14)$$

Table 2에 나타난 것처럼 평균  $\bar{q}$  는 최다핵텅그스텐산이온에 있어서  $Q$  값과 일치하므로 본 연구를 수행한 조건하에서 텅그스텐산이온을 산성화했을 때 단일다핵착물인 핵사텅그스텐산이온이 생성되었음을 알 수 있다.



### 3.2. 핵사텅그스텐산이온 생성반응의 평형 상수

이상과 같이 본 연구를 행한 실험조건하에서 단일 다핵텅그스텐산이온  $B_QH_P$  이 생성되었음을 지적하였다. 따라서 중심기인 텅그스텐산이온의 총농도 및 중심기에 결합한 수소이온의 평균수는 다음식으로 바꾸어 쓸 수 있다.<sup>16</sup>

Table 2. The average number of  $WO_4^{2-}$  per complex in all W-complexes formed in the tungstate solution

Temp. (°C)	1 M	2 M	3 M	4 M KCl
20	5.84	5.95	5.94	6.02
30	5.89	6.00	6.03	5.97
40	5.95	6.06	6.01	5.93
50	5.99	6.01	6.08	6.00

$$B = b + QK_Q, P b^Q h^P = b(1 + \theta) \quad (15)$$

$$BZ = PK_Q, P b^Q h^P = \frac{P}{Q} b\theta \quad (16)$$

여기에서

$$\theta = QK_Q, P b^{Q-1} h^P \quad (17)$$

(15) 및 (16)을 합하여 얻은 식 (17)로부터

각각 다른 텅그스텐산이온 용액에서 Z에 대응하는  $\theta$  값을 계산하였다.

$$Z = \frac{P\theta}{Q(1+\theta)} \quad (18)$$

그런데 규격화된 변수  $h$ 를 다음과 같이 정의하고

$$\log h = \frac{1}{P} \log QK_Q, P + \frac{Q-1}{P} \log B + \log h \quad (19)$$

식(19)에 식(15) 및 (17)을 대입하면 다음과 같이 된다.

$$\log h = \frac{1}{P} \log \theta + \frac{(Q-1)}{P} \log(1+\theta) \quad (20)$$

따라서 식(19) 및 (20)을 이용하여 헥사텅그스텐산이온이 생성되는 반응의 평형상수를 계산하였으며 그 평균치를 Table 3에 기술하였다.

### 3.3. 양성자화된 헥사텅그스텐산이온의 생성 반응에 대한 평형상수

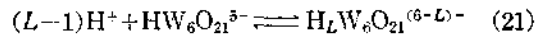
$0 < Z < 1.167$ 에서는 헥사텅그스텐산이온이 생성되었음은 이미 설명하였다. 그러나  $1.167 < Z < 1.500$ 인 경우 각각 다른 농도에 대응하는 ( $Z$  vs.  $-\log h$ )<sub>B</sub> 곡선이 한개의 선상에 모이는 것을 볼 수 있다. 이때  $Z = Z(h)$ 이므로  $Z > 1.167$ 인 경

Table 3. The average values of log. equilibrium constants for the formation of hexatungstate ions in the tungstate solutions. Ionic strength; 1~4 M KCl

$$7H^+ + 6WO_4^{2-} = HW_6O_{21}^{5-} + 3H_2O, \log K_{6,7}$$

Temp. (°C)	1 M	2 M	3 M	4 M KCl
20	58.80	60.20	61.93	63.65
30	57.23	58.74	60.46	62.16
40	55.96	57.52	59.09	60.76
50	54.48	56.27	57.76	59.37

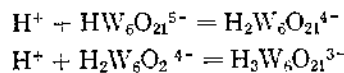
우 헥사텅그스텐산이온이 용액에 가하여준 수소이온과 반응하여 호모핵착물<sup>19</sup>인 헥사텅그스텐산이온의 양성자화 형태가 생성되었다고 생각하였다.



그런데 헥사텅그스텐산이온에 양성자화된 수소이온의 수는 식 (22)로 기술할 수 있다.<sup>17</sup>

$$Qz = (1-Qz)\beta_1 h + (2-Qz)\beta_2 h^2 + \dots + (L-1-Qz)\beta_{L-1} h^{L-1} \quad (22)$$

Fig. 1에 나타난 것처럼 본실험을 행한 조건 하에서  $\lim_{h \rightarrow 0} Z = 1.50 = \frac{P}{Q}$  이었으므로  $1.167 < Z \leq 1.50$ 에서  $P=9$ 가 된다. 따라서  $1.167 < Z < 1.500$ 에서 다음과 같이 헥사텅그스텐산염의 두 단계 양성자화 반응이 일어난다.



두종의 헥사텅그스텐산이온의 양성자화된 형태가 생성되었음을 알 수 있으므로 식(23)을 다음 식으로 바꾸어 쓸 수 있다.

$$Qz = (1-Qz)h\beta_1 + (2-Qz)h^2\beta_2 \quad (23)$$

식(23)에 있어서

$$(1-Qz)h = J_1$$

$$(2-Qz)h^2 = J_2$$

로 놓고 이를 식(23)에 넣어주면 식(23)은 다음과 같이 된다.

$$Qz = J_1\beta_1 + J_2\beta_2 \quad (24)$$

그런데  $N=2$ 인 경우 단계평형상수  $k_n$ 는 다음식에 의하여 계산할 수 있음이 밝혀졌다.<sup>21</sup>

$$\beta_1 = k_1 = (QzJ_2' - Qz'J_2) / (J_1J_2' - J_1'J_2) \quad (25)$$

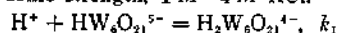
$$k_2 = (Qz'J_1 - QzJ_1') / (QzJ_2' - Qz'J_2) \quad (26)$$

식(25) 및 (26)에 의하여 계산한  $k_1$  및  $k_2$ 의 평균치는 Table 4에 기술하였다.

### 3.4. 헥사텡그스텐산이온 생성반응의 엔탈피 변화, 자유에너지변화 및 엔트로피변화

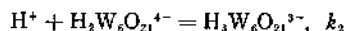
이미 설명한것처럼 본 연구를 행한 실험조건하에서 생성된 안정한 다중음이온은 헥사텡그스텐산이온( $HW_6O_{21}^{5-}$ )을 비롯하여 헥사텡그스텐산이온의 양성자화된 형태인  $H_2W_6O_{21}^{4-}$  또는  $H_3W_6O_{21}^{3-}$ 이었다.

Table 4. The average equilibrium constant for the 1st step protonized reaction of the hexatungstate ions in the tungstate solution. Ionic strength; 1 M~4 M KCl.



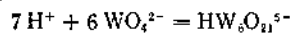
Temp. (°C)	1 M	2 M	3 M	4 M KCl
20	$1.66 \times 10^5$	$1.44 \times 10^5$	$1.21 \times 10^5$	$1.09 \times 10^5$
30	$1.37 \times 10^5$	$1.12 \times 10^5$	$9.68 \times 10^4$	$8.74 \times 10^4$
40	$1.10 \times 10^5$	$9.27 \times 10^4$	$7.69 \times 10^4$	$7.14 \times 10^4$
50	$8.65 \times 10^4$	$7.42 \times 10^4$	$6.15 \times 10^4$	$5.82 \times 10^4$

The mean equilibrium constants for the 2nd step protonized reaction of hexatungstate ions in the tungstate solution. Ionic strength; 1 M~4 M KCl.



	1 M	2 M	3 M	4 M KCl
20	$5.22 \times 10^4$	$2.06 \times 10^4$	$9.77 \times 10^3$	$3.96 \times 10^3$
30	$3.90 \times 10^4$	$1.34 \times 10^4$	$6.32 \times 10^3$	$2.93 \times 10^3$
40	$2.71 \times 10^4$	$1.01 \times 10^4$	$5.14 \times 10^3$	$2.49 \times 10^3$
50	$2.16 \times 10^4$	$8.93 \times 10^3$	$4.12 \times 10^3$	$1.91 \times 10^3$

Table 5. The changes of thermodynamics quantities for the following reaction in the tungstate solution. Ionic strength; 1 M~4 M KCl.



	1 M	2 M	3 M	4 M KCl
$\Delta H^\circ$ (Kcal/Mol)	-63.24	-62.14	-61.37	-62.24
Temp. (°C)	$\Delta G^\circ$ (Kcal/Mol)			
20	-78.85	-82.12	-84.47	-86.81
30	-79.38	-81.47	-83.85	-86.22
40	-80.14	-82.43	-83.85	-87.02
50	-80.52	-83.23	-85.43	-87.83
	$\Delta S^\circ$ (eu)			
20	53.05	67.02	77.49	81.81
30	53.09	63.77	74.16	78.51
40	54.23	64.80	73.74	78.75
50	50.36	65.27	74.46	78.64



Table 2에 기술한 이온세기가 1, 2, 3 및 4 M KCl인 텅그스텐산이온의 용액에서 헥사텅그스텐산이온이 생성되는 반응에 대한 평형상수의 값이 평형온도가 증가함에 따라 감소되었다.

Van't Hoff<sup>22</sup> 방정식을 사용하여  $\log K_{6,7}$  vs.  $1/T$ 의 그래프(Fig. 2)의 기울기로부터 헥사텅그스텐산이온 생성반응에 대한 엔탈피변화를 계산하여 Table 5에 기술하였다. 이 값은 3 M NaClO<sub>4</sub> 용액에서 텅그스텐산이온을 과염소산으로 엔탈피 측정하여 얻은 Arnek<sup>23</sup>의 값  $-62.5 \pm 0.9$  Kcal/mole과 일치한다. 고전열역학에 의하면

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad (27)$$

따라서 Table 2에 주어진 평형상수 값을 사용하여 본 연구를 행한 조건하에서 헥사텅그스텐산이온이 생성되는 반응의 자유에너지 변화를 계산하여 Table 5에 기술하였다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (28)$$

식(28)을 사용하여 헥사텅그스텐산이온 생성반응에 대한 엔트로피변화를 계산하여 역시 Table 5에 기술하였다. 그런데 불균일계\*에서 화학반응이 일어났을 때 계의 엔트로피는 다음식으로 나타낼 수 있다.<sup>28</sup>

$$T^\alpha S^\alpha = H^\alpha - \sum_K F_K^\alpha n_K^\alpha \quad (28.1)$$

여기에서

$n_K^\alpha$ ;  $\alpha$  상에 존재하는 K 분자종의 몰수( $\alpha$ ; 고체 또는 액체상)

$F_K^\alpha$ ;  $\alpha$  상에 있어서 K 분자종의 화학퍼텐셜  
따라서 계의 엔트로피는 다음이 된다.

$$S^\alpha = S^\alpha(H^\alpha, F_K^\alpha, n_K^\alpha, T) \quad (28.2)$$

계의 온도가 증가하였을 때 화학반응만이 일어났으므로 계의 엔트로피 변화는 온도가 증가할 때 일어나는 화학반응에 의한 엔트로피변화와 계에 생성된 분자의 불규칙성의 증가로 인한 엔트로피 변화(이후  $\Delta S_I^\alpha$ 로 표기함)의 합으로 생각할 수 있다(이후 혼잡을 피하기 위하여 평형

상태의 열역학적인 양의 변화를 기술하는 부호의 우측어깨 위에  $^\circ$ 는 생략하였음).

$$\Delta S^\alpha = \Delta S^\alpha(\Delta H^\alpha, \Delta F_K^\alpha, \Delta n_K^\alpha) + \Delta S_I^\alpha \quad (28.3)$$

이에 설명한 것처럼 본 연구에서 취급한 반응에 대한  $\Delta H^\alpha$ 는 온도의 함수가 아니므로 계의 전체 엔트로피변화는 다음이 된다.

$$\Delta S^\alpha = \Delta S^\alpha(\Delta F_K^\alpha, \Delta n_K^\alpha) + \Delta S_I^\alpha \quad (28.4)$$

그런데 온도가 변하였을 때 화학반응에 의한 엔트로피 변화는 다음이 된다.

$$\begin{aligned} \Delta S^\alpha(\Delta F_K^\alpha, \Delta n_K^\alpha) = & -\frac{1}{T^{\alpha(2)}} \sum_K F_K^{\alpha(2)} n_K^{\alpha(2)} \\ & + \frac{1}{T^{\alpha(1)}} \sum_K F_K^{\alpha(1)} n_K^{\alpha(1)} \end{aligned} \quad (28.5)$$

식(28.5)에서  $F_K^{\alpha(2)}, n_K^{\alpha(2)}$ 는 마지막 온도  $T^{\alpha(2)}$ 에서의 K분자종의 화학퍼텐셜 및 몰수이며  $F_K^{\alpha(1)}, n_K^{\alpha(1)}$ 은 초기온도  $T^{\alpha(1)}$ 에서의 화학퍼텐셜 및 몰수이다. 만일 온도의 변화에 따르는 화학퍼텐셜의 변화를 무시할 수 있다고 가정하면 본 연구에서 처럼 온도변화 범위가 적은 경우

$$\begin{aligned} T^{\alpha(2)} & \simeq T^{\alpha(1)} \simeq T \\ F_K^{\alpha(2)} & \simeq F_K^{\alpha(1)} \end{aligned}$$

식(28.5)는 다음과 같이 바꾸어 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta S^\alpha(\Delta n_K^\alpha) = & -\frac{1}{T} \sum_K F_K^\alpha (n_K^{\alpha(2)} - n_K^{\alpha(1)}) \\ = & -\frac{1}{T} \sum_K F_K^\alpha \Delta n_K^\alpha \end{aligned} \quad (28.6)$$

따라서 계의 전체 엔트로피변화는 다음이 되며

$$\Delta S^\alpha = -\frac{1}{T} \sum_K F_K^\alpha \Delta n_K^\alpha + \Delta S_I^\alpha \quad (28.7)$$

$$\Delta S_I^\alpha - \frac{1}{T} \sum_K F_K^\alpha \Delta n_K^\alpha = 0 \quad (28.8)$$

인 경우 온도의 변화에 따르는 엔트로피변화는 없으며 만일 다음과 같다면

$$\Delta S_I^\alpha - \frac{1}{T} \sum_K F_K^\alpha \Delta n_K^\alpha > 0 \quad (28.9)$$

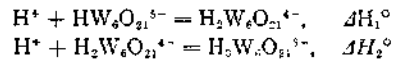
온도가 상승할 때 엔트로피변화의 증가가 일어난다. 또한 다음과 같다면

$$\Delta S_I^\alpha - \frac{1}{T} \sum_K F_K^\alpha \Delta n_K^\alpha < 0 \quad (28.10)$$

\* 텅그스텐산이온이 다중텅그스텐산이온과 평형에 도달하였을 때 낮은 pH에서는 두개의 상, 고체 및 액체가 존재함.

Table 6.

(A) The enthalpy change for the formation of protonized hexatungstate ion in the tungstate solution. Ionic strength: 1 M~4 M KCl.

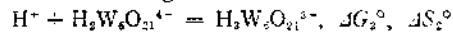


	1 M	2 M	3 M	4 M KCl
$\Delta H_1^\circ$	-4.15	-4.09	-4.19	-4.04
$\Delta H_2^\circ$	-4.23	-4.27	-4.59	-4.35

(B) The free energy and entropy changes for the 1st step protonized reaction of hexatungstate ion in the tungstate solution. Ionic strength; 1 M~4 M KCl.

Temp. (°C)	1 M	2 M	3 M	4 M KCl
	$\Delta G_1^\circ$			
20	-7.00	-7.86	-6.80	-6.75
30	-7.16	-7.00	-6.92	-6.86
40	-7.24	-7.06	-7.00	-6.96
50	-7.35	-7.15	-7.08	-7.05
$\Delta S_1^\circ$ (eu)				
20	9.72	9.25	9.04	8.87
30	9.93	9.40	9.24	9.04
40	9.87	9.42	9.23	9.10
50	9.78	9.41	9.19	9.10
mean	9.82	9.37	9.18	9.03

Table 7. The free energy and entropy changes for the 2nd step protonized reaction of hexatungstate ion in the tungstate solution. Ionic strength: 1 M~4 M KCl.



Temp. (°C)	1 M	2 M	3 M	4 M KCl
	$\Delta G_2^\circ$			
20	-6.07	-5.77	-5.17	-4.91
30	-6.08	-5.72	-5.00	-4.97
40	-6.07	-5.72	-5.00	-4.84
50	-6.12	-5.79	-5.06	-4.85
$\Delta S^\circ$ (eu)				
20	5.84	4.81	2.76	1.88
30	5.67	4.49	2.11	1.42
40	5.46	4.35	2.05	1.53
50	5.44	4.43	2.17	1.52
mean	5.60	4.52	2.27	1.59

엔트로피 변화는 감소한다.

Table 5에 나타난 것처럼 온도가 상승함에 따

라 헥사텅그스텐산이온 생성의 엔트로피 변화는

약간 감소하였다. 이것은 온도가 상승함에 따라

불규칙성의 증가로 인한 엔트로피증가( $\Delta S_{I^{\circ}}$ ) 보다 헥사텅그스텐산이온과 텅그스텐산 및 수소이온의 평형농도의 증가( $\sum \Delta n_K^{\circ}$ )로 인한 엔트로피의 증가가 크기 때문이라고 생각한다. 따라서 Table 3에 주어진 것처럼 온도가 증가함에 따라 헥사텅그스텐산이온 생성반응의 평형상수( $K_{6,7}$ )이 감소하였다.

**3.5. 양성자화된 헥사텅그스텐산이온 생성반응의 엔탈피변화, 자유에너지변화 및 엔트로피변화**

텅그스텐산이온의 용액에 산을 가하여 주면 본 연구를 행한 조건하에서  $1.167 < Z < 1.50$ 인 경우 헥사텅그스텐산이온의 양성자화된 형태가 생성된다는 것은 이미 설명하였다. Table 3 및 4에 나타난 것처럼 텅그스텐산이온 용액의 이온세기에 관계없이  $H_2W_6O_{21}^{4-}$  및  $H_3W_6O_{21}^{3-}$  이온이 생성되는 반응의 평형상수  $k_1$  및  $k_2$ 가 평형온도의 상승함에 따라 약간 감소하였다. Van't Hoff 방정식을 이용하여 본실험을 행한 조건하에서  $\log k_1$  vs.  $1/T$  및  $\log k_2$  vs.  $1/T$  그래프를 그리고(Figs. 3, 4)이 그래프의 기울기로부터 다음 두 반응에 대한 엔탈피변화를 계산하여 Table 6(A)에 기술하였다. 또한 헥텅그스텐산이온의 일차 양성자화 반응에 대한 자유에너지변화 및 엔트로피변화를 계산하여 Table 6(B) 및 Table 7에 기술하였다.

Table 6(A)에 나타난 것처럼  $\Delta H_1^{\circ}$  및  $\Delta H_2^{\circ}$ 가 음의 값을 가지는 것으로 보아 텅그스텐산이온의 양성자화된 형태가 생성되는 반응이 몰리브덴

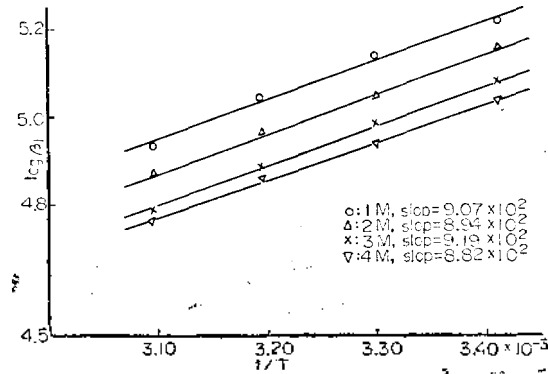


Fig. 3. Plot of  $\log k_1$  vs.  $1/T$

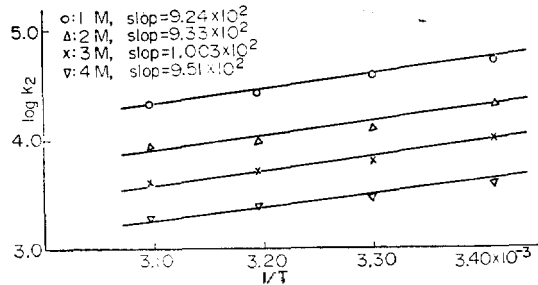


Fig. 4. Plot of  $\log k_2$  vs.  $1/T$

산이온의 경우와 달리<sup>17</sup> 발열반응임을 알 수 있다. 그러나 일차 및 이차 양성자화된 헥사텅그스텐산이온이 생성되는 반응의 엔트로피변화는 온도변화에 관계없이 거의 일정한 값을 가진다. 이것은 식(28.8)에 나타난 것처럼 온도가 상승함에 따라 양성자화된 헥사텅그스텐산이온의 불규칙성의 증가에 의한 엔트로피의 증가가 양성자화된 헥사텅그스텐산이온과 수소이온의 평형농도의 증가로 인한 엔트로피증가와 같기 때문이 아닌가 생각한다.

**3.6. 헥사텅그스텐산 이온평형에 대한 이온세기의 영향.**

이미 설명한 것처럼  $0 < Z < 1.167$ 일 경우 본 연구를 행한 조건하에서 평형 온도에 관계없이 헥사텅그스텐산이온( $HW_6O_{21}^{5-}$ )만이 생성되었음을 지적하였다.

이온세기가 1~4 M KCl인 텅그스텐산이온용액에 대하여 평형온도 20°C에서  $y^*$  vs.  $x$ 의 그

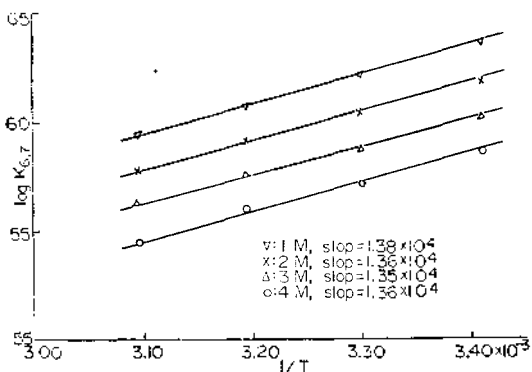
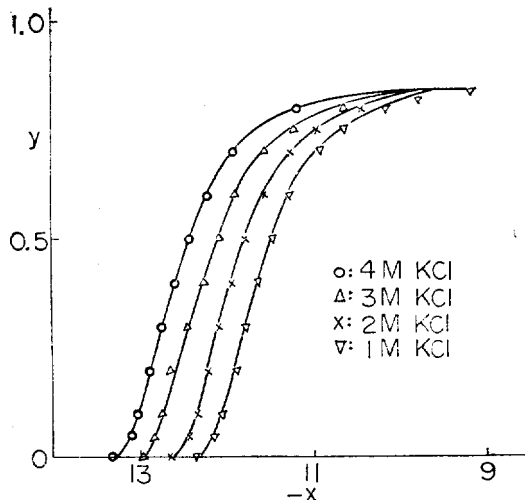
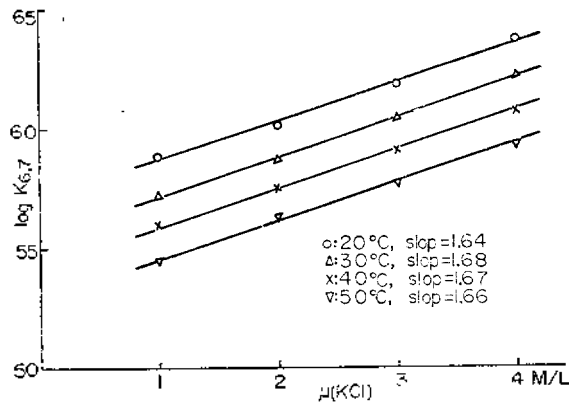


Fig. 2. Plot of  $\log K_{6,7}$  vs.  $1/T$

Fig. 5. plot of  $y$  vs.  $x$ ,  $20^\circ\text{C}$ , tungstate solution

태프를 도시 했을 때 (Fig. 5) 주어진 온도에서 이온세기가 증가함에 따라  $y$  vs.  $x^{**}$  곡선이  $x$  값이 감소하는 방향으로 약간 변위하였음을 볼 수 있다. 그런데  $x=x(B, h)$ 이고  $y=y(Z)$ 이지만  $B$  값은 일정한 값으로 주어졌기 때문에 다른 이온세기를 가진 텅스텐산이온의 용액에 대하여 주어진 평형온도에서  $x=x(h)$ 가 된다. 따라서 텅스텐산이온의 농도가 같고 이온 세기가 다른 텅스텐산이온의 용액을 주어진 온도에서 산성화하였을 때 Fig. 5는 다른 이온 세기에 대응하는  $(Z$  vs.  $-\log h)_B$  곡선이  $-\log h$  값이 증가하는 방향으로 변위하였음을 알려주고 있다. 30, 40 및  $50^\circ\text{C}$ 에서도 Fig. 5와 비슷한  $y$  vs.  $x$  곡선을 얻었지만 이온세기의 증가에 따르는  $y$  vs.  $x$  곡선의 변위가 Fig. 5와 꼭 같으므로 본보에 제시하지 않았다. 또한 주어진 평형온도에서 이온세기가 증가함에 따라 Table 3에 나타난 것처럼 헥사텅스텐산이온 생성반응에 대한 평형상수의 값이 크게 증가하였다. 본연구를 행한 전체 평형온도 범위에서 텅스텐산이온의 용액에 대한  $\log K_{6,7}$  vs.  $\mu(\text{KCl})$ 의 그래프 (Fig. 6)를 도시했을 때  $\log K_{6,7}$  과  $\mu(\text{KCl})$  사이에 다음과 같은 일차 함수식이 성립하였다.

\*  $y=Z/1.40^{(24)}$ \*\*  $x=\log B + 1.40 \log h^{(24)}$ Fig. 6. Plot of  $\log K_{6,7}$  vs.  $\mu(\text{KCl})$ 

$$\log K_{6,7} = D\mu(\text{KCl}) + I \quad (29)$$

Fig. 6으로부터 얻은 상수  $D$ 의 값은 본연구를 수행한 텅스텐산이온의 농도 범위내에서  $D=1.66 \pm 0.02$ 이었다. 그런데 본연구를 수행한 조건하에서  $\Delta H^\circ = -62.4 \pm 0.6$ 이므로 이온세기가 헥사텅스텐산이온 생성반응의 엔탈피변화에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. Table 5에 주어진 결과에 의하면 텅스텐산이온을 포함하는 용액의 이온세기가 증가함에 따라 헥사텅스텐산이온 생성반응의 자유에너지변화가 감소하였다. 그러나 이와 반대로 헥사텅스텐산이온 생성반응에 대한 엔트로피 변화는 이온세기가 증가함에 따라 증가하였다. 식 (28.2)를 다시 쓰면

$$S^\alpha = S^\alpha(H^\alpha, F_K^\alpha, n_K^\alpha, T)$$

계의 이온세기가 증가하였을 때 엔트로피변화를  $\Delta S^\alpha(\mu)$ 라고 하면

$$\Delta S^\alpha(\mu) = \Delta S^\alpha(\Delta H^\alpha, \Delta F_K^\alpha, \Delta n_K^\alpha) \quad (29.1)$$

이미 설명한 것처럼  $\Delta H^\alpha$ 는 이온세기의 함수가 아니므로 다음이 된다.

$$\begin{aligned} \Delta S^\alpha(\mu) &= \Delta S^\alpha(\Delta F_K^\alpha, \Delta n_K^\alpha) \\ &= -\frac{1}{T} \sum_i F_K^\alpha \Delta n_K^\alpha \end{aligned} \quad (29.2)$$

이온세기가 증가함에 따라 헥사텅스텐산이온 생성반응의 엔트로피가 증가한 것은 식 (29.2)에 나타난 것처럼 반응이 헥사텅스텐산이온이 생

성되는 방향으로 진행하여 계에 존재하는 전체 분자 종의 몰수( $\sum \Delta n_K^a$ )를 감소시켰기 때문이며 이온세기가 증가함에 따라 헥사텅스텐산이온의 Keggin<sup>26,27</sup> 구조나, 모서리를 공유한 구조가 안정화 되지 않나 생각된다.

3.7. 헥사텅사텅스텐산이온의 양성자화 반응에 대한 이온세기의 영향

앞에 설명한 것처럼  $1.167 < Z < 1.50$  인 영역에서 헥사텅스텐산이온의 양성자화 반응이 일어나  $H_2W_6C_{21}^{4-}$  이온 및  $H_3W_6O_{21}^{3-}$  이온이 생성되었다. Table 4에 기술한 헥사텅스텐산이온의 양성자화된 형태가 생성되는 반응의 평형상수가 주어진 온도에서 이온세기가 증가함에 따라 감소하였다. 그런데 Table 6(A)에 주어진 것처럼 이온세기가 증가함에 따라 헥사텅스텐산이온의 양성자화 반응에 대한 엔탈피변화는 일정하였다( $\Delta H_1^\circ = -4.12 \pm 0.10$ ,  $\Delta H_2^\circ = -4.36 \pm 0.30$ ).

그러나 Table 6 및 7에 나타난 것처럼 본 연구를 행한 전체 온도 범위내에서 헥사텅스텐산이온의 양성자화 반응의 자유에너지변화는 텅스

텐산이온 용액의 이온세기가 증가함에 따라 증가하였다고 엔트로피변화는 감소하였다.

이상과 같이 헥사텅스텐산이온의 양성자화 반응에 대한 엔트로피 변화가 이온세기가 증가함에 따라 감소하는 것은 식(29.2)에 나타난 것처럼 이온세기가 증가함에 따라 계에 존재하는 전체분자종의 수( $\sum \Delta n_K^a$ )가 증가하였기 때문이며 이것은 이온세기가 증가함에 따라 양성자화된 헥사텅스텐산이온이 감소하는 방향으로 평형이 이동함을 의미한다. 헥사텅스텐산이온의 양성자화반응에 대한 이온세기의 영향을 고찰하기 위하여  $\log k_1$  vs.  $\mu(KCl)$  및  $\log k_2$  vs.  $\mu(KCl)$ 의 그래프를 표시했을 때 본연구를 행한 조건하에서 다음과 같이  $\log k_1$ 과 이온세기 사이에 그리고  $\log k_2$ 와 이온세기 사이에 직선함수식이 성립한다.

$$\log k_1 = D_1\mu + I_1 \quad (30)$$

$$\log k_2 = D_2\mu + I_2 \quad (31)$$

Figs. 7, 8의 기울기로 부터 계산한  $D_1$  및  $D_2$ 의 값은 Table 8에 기술하였다.

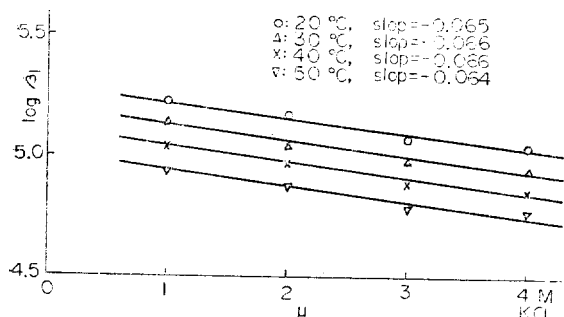


Fig. 7. Plot of  $\log k_1$  vs.  $\mu(KCl)$

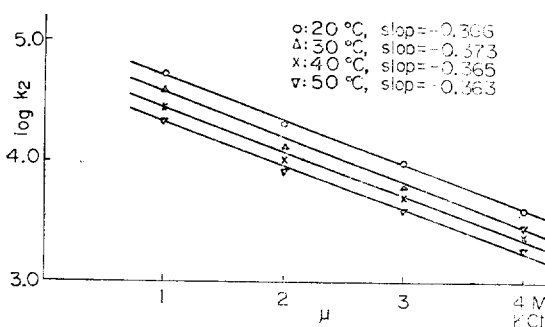


Fig. 8. Plot of  $\log k_2$  vs.  $\mu(KCl)$

Table 8. The  $D$  and  $D_1$ ,  $D_2$  values calculated from the plot of  $\log K_{6,7}$  vs.  $\mu$  and  $\log k_1$  vs.  $\mu$ ,  $\log k_2$  vs.  $\mu$  at the temperatures indicated

Temp. (°C)	$D$	$D_1$	$D_2$
20	1.64	-0.065	-0.366
30	1.68	-0.066	-0.373
40	1.67	-0.066	-0.365
50	1.66	-0.064	-0.362
mean	1.66	-0.065	-0.367

Table 8에 나타난 것처럼  $|D_2| > |D_1|$  이므로 이온쌍기가 일단계 양성자화반응에 미치는 영향보다 이단계 양성자화반응에 미치는 영향이 클 수 있다.

끝으로 본 연구를 지도하여 주신 梁在炫 박사 와 실험을 도와준 최만홍군, 백창기군에게 감사하는 바이다.

### Reference

1. Aveston, *Inorg. Chem.*, **3**, 981(1964).
2. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, **4**, 199(1962).
3. Churchward & Bridges, R. I. Bureau of Mine Report of Investigation 6845.
4. Pierre, *et al.*, *C. R. Acad. Sci. Sar. C.*, **170**, 1401(1970).
5. Jander, *et al.*, *Z. Inorg. Allgem. Chem.* **187**, 60(1930).
6. Jain, *et al.*, *J. Chem. Soc. A*, 284(1966).
7. Sasaki, *Act. Chem. Scand.*, **15**, 175(1961).
8. Tykto and Glemser, *Z. Naturforsch.*, **8**, 658(1971).
9. Honig and Kustin, *Inorg. Chem.*, **11**, 65(1972).
10. Plewinsky, *Kolloid Z. Z. Polymer*, **249**, 1148 (1971).
11. Ducan and Kepert, *J. Chem. Soc.*, 5317(1961).
12. Arnak, *Act. Chem. Scand.*, **22**, 1334(1968).
13. Aveston, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **3**, 735(1964).
14. Fischer & Paters, "Quantative Analysis," 3rd Ed., Saunder, 708, 1968.
15. Ingri, *et al.*, *Act. Chem. Scand.*, **11**, 1034 (1957).
16. Rossotti and Rossotti, *Act. Chem. Scand.*, **10**, 957(1956).
17. S. Ahn and E. Park, *J. Korean Chem. Soc.* **17**, 145(1973).
18. S. Ahn, Chon-Puk N. Univ. Thesas Collection, *Natural Sci.*, **14**, 199(1972).
19. Rossotti and Rossotti, "Determination of Stability Constant," 358, McGraw-Hill, 1961.
20. Rossotti and Rossotti, "Determination of Stability Constant," 365, P. 349. McGraw-Hill, 1961.
21. Block and McIntyre, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5667(1953).
22. Lewis and Randall, "Thermedynamics," 2nd Ed. 173, McGraw-Hill, 1961.
23. Arnek, *Act. Chem. Scand.*, **23**, 1986(1969).
24. Ingri and Brito, *Act. Chem. Scand.*, **13**, 1971 (1959); Sillen, *ibid.*, **8**, 299(1954); Sillen, *ibid.*, **8**, 316(1954).
25. Rasmussen, *J. Chem. Ed.*, **44**, 277(1967).
26. Keggins, *Proc. Roy. Soc.*, **144**, 75(1934).
27. Kepert, *Inorg. Chem.*, **8**, 1557(1969).
28. Eyring, *et al.*, "Physical Chemistry" Vol. 1, P. 47, Academic Press, 1971.