

Metal Anion Polymerization 에 관한 연구(제 3 보).
The Temperature Effect on Polymolybdate Ions
Equilibrium in 1 M NaClO₄ Solution

安 商 雲 · 朴 義 緒

전북대학교 문리과대학 화학과
 (1973. 1. 4 접수)

Studies on Polymerization of Metal Anion (III).
The Temperature Effect on Polymolybdate Ions
Equilibrium in 1 M NaClO₄ Solution

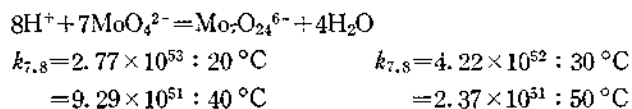
Sangwoon Ahn and Euisuh Park

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

(Received Jan. 4, 1973)

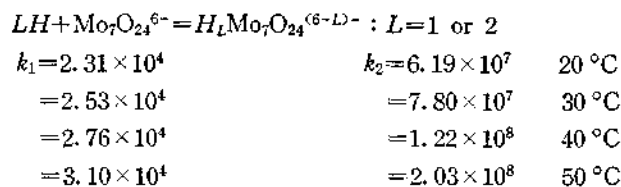
요약. 1 M NaClO₄ 용액에서 다중몰리브덴산염 음이온 평형에 대한 온도의 영향을 20~50 °C 온도 범위 내에서 고찰해 보았다. 이 온도 범위에서 생성된 다중몰리브덴산염 음이온은 평형온도에 관계 없이 헵타몰리브덴산염 (Mo₇O₂₄⁶⁻) 이온과 헵타 몰리브덴산염의 양성자화된 꼴 (H_LMo₇O₂₄^{(6-L)-}) 이었다.

실렌의 방법을 사용하여 계산한 헵타 몰리브덴산염 형성에 대한 평형상수는 지적인 평형온도에서 각각 다음과 같다.

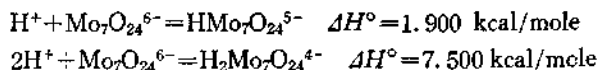


위 반응에 대하여 반트호프 방정식을 이용하여 계산한 엔탈피 변화는 31.50 kcal/mole 이었다.

프로톤화헵타몰리브덴산염 이온 형성에 대한 평형상수 계산법을 유도하여 프로톤화헵타몰리브덴산염 형성에 대한 평형상수를 계산하였으며 그 결과는 다음과 같다.

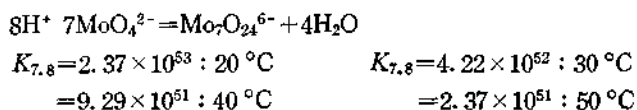


다음 단계 반응에 대하여 반토호프 방정식에 의하여 계산한 엔탈피 변화는 다음과 같다.

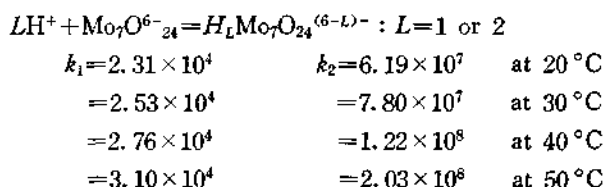


Abstract. The temperature effects on the equilibria between polymolybdate anions in 1M sodium perchlorate solution has been investigated in the temperature range of 20~50°C. The polymolybdate anions formed are heptamolybdate ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) ions and the protonized forms of heptamolybdate ions ($\text{H}_L\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{(6-L)-}$).

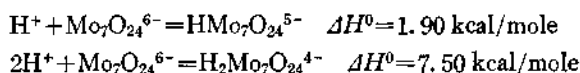
The equilibrium constants for the formation of heptamolybdate ions calculated by Sillen's method are as follow;



The enthalpy change for calculated for the above reaction is 31.51 kcal/mole. A method of calculation of the equilibrium constants for the formation of protonized heptamolybdate ions from heptamolybdate ions and hydrogen ions has been derived. The equilibrium constants calculated for the formation of protonized heptamolybdate ions are as follows;

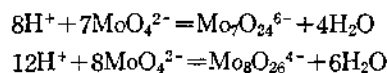


The enthalpy change for the following step reactions are as follow;

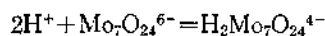


1 서 론

몰리브덴산나트륨 (Na_2MoO_4) 용액에 산을 가하여 주었을 때 생성되는 다중음이온에 관한 연구는 여러가지 실험방법으로 행하여 졌으며¹⁻⁵ Glemser⁶ 등에 의한 총설에 의하면 알칼리수용액에서 몰리브덴산나트륨은 Na_2MoO_4 로 존재하며 산을 가해주면 MoO_4^{2-} 이온이 헵타 또는 옥타 몰리브덴산염 이온으로 다핵화된다고 보고되어 있다.

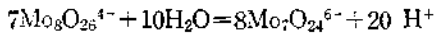


Sillen⁷ 이 발전시킨 방법을 사용하여 25°C 3M NaClO_4 용액에서 헵타몰리브덴산염만이 생성된다고 Sasaki⁸ 는 보고 하였으며 몰리브덴산염용액에 산을 더 가해 주었을 때 양성자화된폴⁹로 된다고 지적 하였다.



한편 1 M 과 염소산마그네슘용액에서 산과 다

중몰리브덴산염이온의 평형에 관한 Baldwin¹⁰의 연구에 의하면 헥사몰리브덴산염 및 옥타몰리브덴산염이 생성된다고 보고 하였으며 Jain¹¹ 등은 몰리브덴산나트륨용액의 pH 적정곡선의 변곡점 (inflection point)이 순수한 몰리브덴산용액에서 보다 4 M NaCl 용액에서 큰 알칼리에대한 몰리브덴의 비(알칼리/Mo) 값 쪽으로 일어나는 변위를 순수한 몰리브덴산염용액에서 생성된 옥타몰리브덴산염이온이 4 M NaCl 용액에서 헵타몰리브덴산염으로 전환되기 때문에 나타난다고 보고하였다.



본 연구는 1 M NaClO₄ 용액에서 몰리브덴산나트륨에 산을 가해주고 20°C, 30°C, 40°C 그리고 50°C로 유지시킨 항온조에서 평형에 도달시켰을때 pH 미터를 사용하여 평형에 도달한 몰리브덴산염용액의 pH를 측정하여 용액에 생성된 다중음이온의 조성 및 생성반응에 대한 평형상수를 구하였으며 더 나아가서 1 M NaClO₄ 용액에서 헵타몰리브덴산염이온의 생성에 대한 엔탈피변화를 고찰해 보았다.

List of Symbols

$$a = (B(HtB))_6$$

B; 몰리브덴산염이온 (central group)의 분석농도

$$= b \div \sum_{i=1}^N B(H_i B)_n$$

b; 유리몰리브덴산염이온 (MoO₄²⁻)의 농도

$$F_0 = B/b$$

$$g = \sum_{i=1}^N K_n U_n$$

H; 수소이온의 분석농도

h; 유리수소이온의 농도

$$K_n; (B(H_i B)_n) / b^{n+1} h^n = K_{n+1, n}$$

k_L; 반응 (11)의 평형상수

L; 다중음이온에 결합된 수소이온의 수

N; 최대 link의 수

n; link의 수

\bar{n} ; 평균 link의 수

P; 다중음이온에 결합된 수소원자의 수

Q; 다중음이온에 있어서 몰리브덴원자의 최

대수

q; 다중음이온에 있어서 몰리브덴원자의 수

t; 방정식 (3)으로 정의한 상수

T; 절대온도

u; 방정식 (8)로 나타낸 변수

$$x = \log B + t \log h$$

$$y = Z/t$$

$$Z = (H-h)/B$$

$$z = Z - 1.14$$

2. 실험

2.1. 시 약. 몰리브덴산나트륨용액 몰리브덴산나트륨 Na₂MoO₄ · 2H₂O (reagent grade, Merck 계)를 두번 증류한 증류수에 녹여서 0.2 M 용액을 만들고 이를 stock 용액으로 사용하였다.

과염소산나트륨용액 NaClO₄ · 2H₂O (특급 · 和光회사제)를 두번 증류하여 얻은 증류수에 녹여서 2 M NaClO₄ 용액을 만들고 몰리브덴산나트륨용액에 이온세기를 조절하는데 사용하였다.

시트르산나트륨—시트르산 완충용액; 시트르산나트륨 (특급 · 和光회사제)와 시트르산 (특급 · 和光회사제)를 1 M NaClO₄ 용액에 녹여서 이온강도가 1 M NaClO₄ 이고 농도가 각각 0.1 M 인 시트르산나트륨 시트르산 완충용액을 제조하였으며 이온세기가 1 M NaClO₄ 인 0.001 N HClO₄ 로 전극을 표준화한 pH 미터를 사용하여 측정된 pH는 20°C, 30°C, 40°C 그리고 50°C에서 각각 4.15, 4.08, 3.98 그리고 3.90 이었다.

인산수소나트륨—인산이수소나트륨 완충용액. 인산수소나트륨 (특급 · 和光회사제)와 인산이수소나트륨 (특급 · 和光회사제)를 1 M NaClO₄ 용액에 녹여 이온세기가 1 M NaClO₄ 이고 농도가 각각 0.1 M 인 완충용액을 만들었으며, 이온세기가 1 M NaClO₄ 이고 앞에 만든 시트르산 시트르산나트륨 완충용액으로 pH 미터의 유리전극을 표준화한 다음 측정된 이 완충용액의 pH는 20°C, 30°C, 40°C, 50°C에서 각각 6.45, 6.38, 6.31 그리고 6.24 이었다.

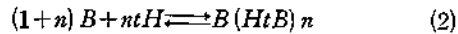
2.2. 실험방법. 앞에 제조한 stock 용액에 적당량의 1 M NaClO₄ 를 가해주어 이온세기가 1 M 인 시료 (농도 0.1 ~ 3.125 × 10⁻³ M) 을 만들고 이

미 보고한¹² 것처럼 시료에 산을 가하여 시료의 이온세기 및 몰리브덴산염이온 농도를 일정하게 유지시켜 주면서 20°C의 항온조에서 한 시간평형에 도달시킨 다음(한시간후에 라야 재현성 있는 결과를 얻을 수 있음) 20°C로 유지시킨 인산염완충용액 및 시트르산완충용액을 사용하여 pH미터의 전극을 표준화하고 시료의 pH를 측정하였으며 이 과정을 30°C, 40°C, 50°C에서 평형에 도달시킨 전체시료에 되풀이하여 평형온도가 20°C, 30°C, 40°C 그리고 50°C인 몰리브덴산염용액에 대한 pH표를 얻었다. 이 pH표와 몰리브덴산염용액에 가하여 준 과염소산의 분석농도로 부터 몰리브덴산염이온 한 분자가 소모한 수소 이온의 평균수 Z 를 계산하여 20°C, 30°C, 40°C, 50°C에서 Z 에 대한 pH 그래프를 얻었으며 그 결과는 Fig. 1의 A, B, C, D에 나타내었다.

$$Z = \frac{H-h}{B} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. $B(HtB)_n$ 의 조성 및 생성반응의 평형상수. Fig. 1(A, B, C, D)에 나타난 것처럼 이온세기가 1M NaClO₄인 몰리브덴산나트륨용액에 과염소산을 가해주었을 때 온도에 관계없이 $0 < Z < 1.15$ 인 영역에서 $(Z \text{ vs } \log h)_B$ Curve가 평행하므로⁽⁷⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ 다음과 같은 일반적인 반응에 의하여 Core-links 착물, $B(HtB)_n$ 가 생성되었다고 생각할 수 있다.



그런데 $(Z \text{ vs } \log h)_B$ 곡선의 간격(Spacing)으로부터 계산한 t 값은 본 실험을 행한 온도 범위

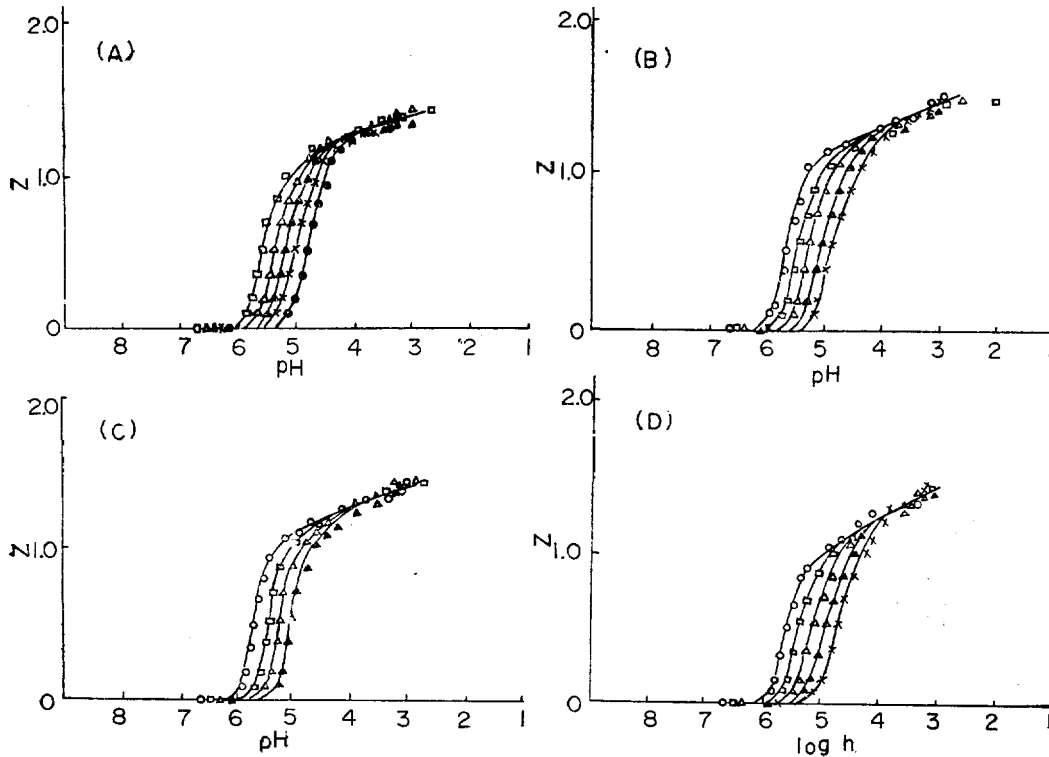


Fig. 1 (A). Plot of Z vs- $\log h$, Temperature; 20°C, I; 1M NaClO₄, (B). Plot of Z vs- $\log h$, Temperature; 30°C, I; 1M NaClO₄, (C). Plot of Z vs- $\log h$, Temperature; 40°C, I; 1M NaClO₄, (D). Plot of Z vs- $\log h$, Temperature; 50°C I; 1M NaClO₄. Molybdate solutions (○; 0.1M, □; 0.05M, △; 0.025M, ▲; $1.25 \times 10^{-3}M$, ×; $6.25 \times 10^{-3}M$, ●; $3.125 \times 10^{-3}M$)

위내에서

$$-\left[\frac{\partial \log B}{\partial \log h}\right] = t = 1.34 \pm 0.01 \quad (3)^{13}$$

므로 폴리브덴산염용액에 생성될 착물의 일반식이 $B(H_{1.34}B)_n$ 임을 알 수 있다.

한편 Core-links 착물이 생성되는 반응에 대한 평형상수를 K_n 이라고 하면 폴리브덴산염용액에 생성된 착물의 전체농도는

$$\begin{aligned} (B(H_{1.34}B)_n) &= K_n b (bh^{1.34})^n \\ &= K_n b u^n \\ u &= bh^{1.34} \end{aligned} \quad (4)$$

방정식 (4)로 기술한 개개 착물의 농도로부터 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \sum_i^n (B(B_{1.34}B)_n) &= \sum_i^n K_n b u^n \\ &= b g \end{aligned} \quad (5)$$

방정식 (5)에 있어서

$$g = \sum_i^n K_n u^n \quad (6)$$

이며 y, x 곡선을 graphical integration 하여 산출한 F_0 로부터 g 및 u 값을 얻을 수 있다. ^{13,18}

$$x = \log B + 1.34 \log h$$

$$y = z/1.34$$

$$\log F_0 = \log B/b = y \log e + \int_{-\infty}^x y dx \quad (7)$$

$$\log u = x - \log F_0 \quad (8)$$

$$g = (1-y) F_0 - 1 \quad (9)$$

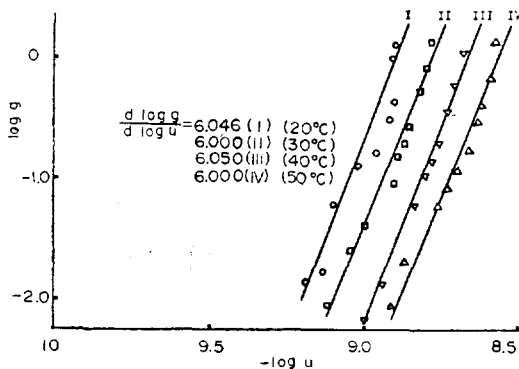


Fig. 2. Plot of $\log g$ vs $-\log u$, I: 1M NaClO₄, Vol. 17, No. 3, 1973

주어진 온도에서 평형상태에 있는 폴리브덴산염용액에 대한 $\log g$ vs $\log u$ 그래프의 기울기 (Fig. 2)로부터 얻은 Core-links 착물의 평균 link의 수 \bar{n} 는

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{\sum n (B(H_{1.34}B)_n)}{\sum (B(H_{1.34}B)_n)} \\ &= \frac{d \log g}{d \log u} \end{aligned} \quad (10)$$

는 Table 1의 Column 2에 주어졌다.

Table 1의 Column 2에 나타난 것 처럼 평균 link의 수 \bar{n} 가 6이므로 온도의 변화에 관계없이 본 연구에서 택한 농도 범위 내에서 폴리브덴산염용액에 생성된 다중음이온은 $H_6Mo_7O_{28}^{6-}$ 즉 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 임을 알 수 있으며 방정식 (6) 및 (8)에 의하여 g vs u^6 의 기울기 Fig. 3(A, B)로부터 산출한 헥타몰리브덴산염이온의 생성반응에 대

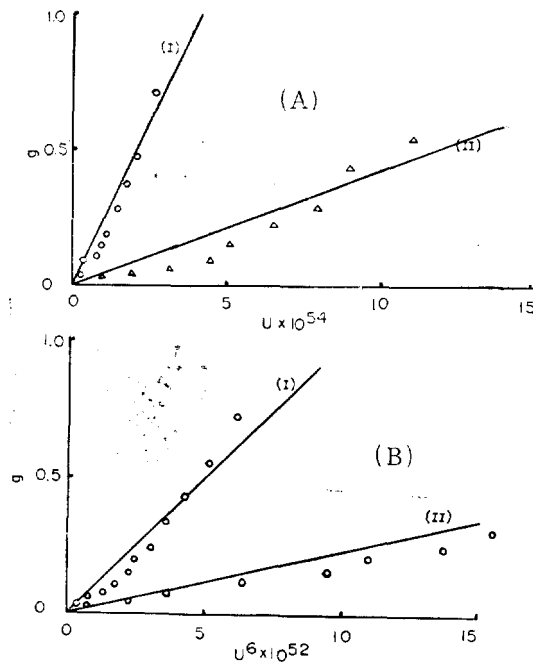
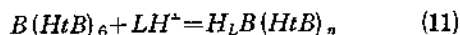


Fig. 3(A) Plot of g vs u^6
Molybdate solutions in 1M NaClO₄
(I) ; 20°C Slope = $k_6 = 2.369 \times 10^{53}$
(II) ; 30°C Slope = $k_6 = 4.215 \times 10^{52}$
(B) Plot of g vs u^6
Molybdate solutions in 1M NaClO₄
(I) ; 40°C $K_6 = 9.286 \times 10^{51}$
(II) ; 50°C $K_6 = 2.372 \times 10^{51}$

한 평형상수도 역시 Table 1 column 3에 나타내었다.

3.2. $H_L Mo_7 O_{24}^{(6-L)-} (H_L (HtB)_6)$ 생성반응의 평형상수. Fig. 1 (A, B, C, D)에 나타난 것 처럼 $1.14 < Z < 1.50$ 범위 내에서 Z 값이 증가함에 따라 $(Zvs \log h)_B$ 곡선의 간격이 좁아져서 각각 다른 농도에 대응하는 $(Zvs \log \log h)_B$ 곡선이 한개의 직선상에 일치하게 된다.

이것은 폴리브덴산염 용액에 생성된 헵타몰리브덴산염이온이 용액에 가하여 준 수소 이온과 반응하여 $H_L Mo_7 O_{24}^{(6-L)-}$ 이온이 생성되었기 때문이라고 생각하였다.



이 반응에 대한 평형상수 k_L 은

$$k_L = \frac{(H_L B(HtB)_n)}{(B(HtB)_6) h^L} \quad (12)$$

가 되며 방정식 (12)에 있어서

$$(B(HtB)_6) = a \quad (13)$$

로 놓으면

Table 1. Temperature dependence of the equilibrium constant of the following reactions.
 $(1+n)B + nH \rightleftharpoons B(HtB)_n$

Temperature	\bar{n}	K_e	Composition of polyanions
20 °C	6.087	2.365×10^{52}	$Mo_7 O_{24}^{-6}$
30 °C	6.017	4.215×10^{52}	"
40 °C	6.046	9.286×10^{51}	"
50 °C	6.000	2.372×10^{51}	"

Table 2. The concentrations of free molybdate ions in $0.1 \sim 3.125 \times 10^{-3} M$ molybdate solutions at various temperature.

Temperature	Z	y	B/b	Z	y	B/b
20 °C	1.153	0.86	16.08	1.206	0.90	27.23
30 °C	1.140	0.85	15.41	1.193	0.89	27.24
40 °C	1.153	0.86	14.59	1.206	0.90	27.29
50 °C	1.153	0.86	16.47	1.206	0.90	26.79

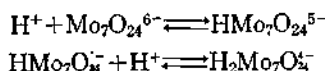
$$Q_z = \frac{\sum_{L=1}^2 (H_L B(HtB)_6)}{\sum_{L=1}^2 (B(HtB)_6)} = \frac{\sum_{L=1}^2 L k_L a h^L}{\sum_{L=0}^2 k_L a h^L} = \frac{a(k_1 h + 2k_2 h^2)}{a(1 + k_1 h + k_2 h^2)} \quad (14)$$

로 놓을 수 있으며 방정식 (14)을 재 정리하면

$$\frac{Q_z}{(1-Q_z)} = k_1 h + \frac{(2-Q_z)}{(1-Q_z)} k_2 h^2 \quad (15)$$

방정식 (14)를 얻을 수 있다.

그런데 방정식 (7)을 사용하여 계산한 결과에 의하면 (Table 2) $Z \gg 1, 14$ 인 경우에 $(B/b) > 15$ 이므로 Z가 1, 14보다 큰 폴리브덴산염 용액에서는 대부분의 폴리브덴산염이온이 다중음이온상태로 존재하므로 이때 용액에 가해 준 수소이온이 다 다중음이온과 반응하여 $HM_7 O_{24}^{5-}$ 이온이나 $H_2 Mo_7 O_{24}^{4-}$ 이온을 만드는데 쓰여졌다고 생각하였다. 또한 생성된 다중음이온이 다음과 같은 단계적인 반응에 의하여 헵타몰리브덴산염의 프로톤화된꼴($H_L Mo_7 O_{24}^{(6-L)-}$)로 되었다고 가정한다면



$Q_z < 1$ 인 영역에서는 $HM_7 O_{24}^{5-}$ 이온이 폴리브덴산염용액의 주성분이며 $1 < Q_z < 2$ 인 범위에서는 $HM_7 O_{24}^{5-}$ 이온이 용액에 가하여 준 수소이온과 반응하여 $H_2 Mo_7 O_{24}^{4-}$ 이온으로 되었다고 생각할 수

있으므로 $\left[\frac{Q_z}{1-Q_z} \right]$ 에 대한 h 의 그래프 Fig. 4

(A, B)를 그렸을 때 $Q_z < 1$ 인 경우에 얻어진 직선의 기울기로 부터 $HM_7 O_{24}^{5-}$ 이온의 생성반응에 대한 평형상수 k_1 을 얻을 수 있으며 방정식 (14)를 재 정리하면

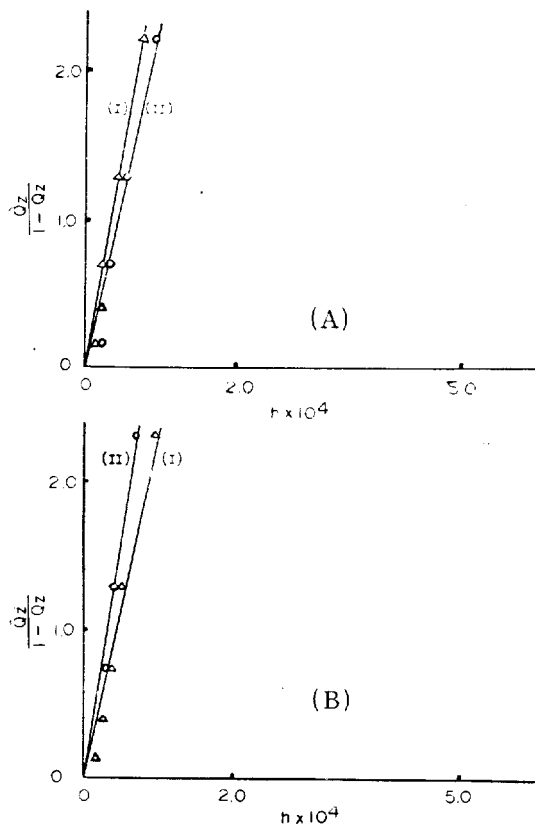


Fig. 4(A). Plot of $\frac{Qz}{1-Qz}$ vs h
Molybdate solutions in 1 M NaClO₄
(I); 20 °C Slope $k_1 = 2.307 \times 10^4$
(II); 40 °C Slope $k_1 = 2.760 \times 10^4$

(B). Plot of $\left[\frac{Qz}{1-Qz}\right]$ vs h
Molybdate solutions in 1 M NaClO₄
(I); 30 °C Slope $k_1 = 2.530 \times 10^4$
(II); 50 °C $k_1 = 3.100 \times 10^4$

얻을 수 있으며 방정식 (14)을 재정리하면

$$\left\{ \left(\frac{Qz}{2-Qz} \right) - \phi \right\} = k_2 h^2 \quad (16)$$

가 되며 여기에서

$$\phi = \left(\frac{1-Qz}{2-Qz} \right) k_1 h \quad (16a)$$

이므로 z 에 대응하는 h 값과 방정식 (15)를 사용하여 얻은 k_1 값을 방정식 (16a)에 넣어주면 각 z 값에 대응하는 ϕ 를 얻을 수 있다.

따라서 $\left\{ \left(\frac{Qz}{2-Qz} \right) - \phi \right\}$ 에 대한 h^2 의 그래프를

그렸을 때 얻은 직선의 기울기로 부터 또한 $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ 이온의 생성에 대한 평형상수 k_2 를 얻을 수 있다.

위에 지적한 온도에서 $(Z vs \log h)_B$ 곡선과 방정식 (15) 및 (16)을 사용하여 계산한 k_1 및 k_2 값은 Table 3에 기술하였다.

3.3. 평형반응에 대한 온도의 영향 이미 지적한 것 처럼 본 실험을 행한 조건하에서 온도와 관계없이 폴리브덴산염용액에 생성된 다중음 이온은 $Mo_7O_{24}^{4-}$ 를 비롯하여 $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ 및 $HMo_7O_{24}^{3-}$ 이온이다.

그러나 Fig. 1(A, B, C, D)에 나타난 것 처럼 산과 폴리브덴산염용액의 평형온도가 상승함에 따라 낮은 평형온도에서 보다도 높은 평형 온도에서 $(Z vs \log h)_B$ 의 곡선이 pH가 감소하는 방향으로 약간 변위하였음을 볼 수 있다.

Table 3. $LH^+ + Mo_7O_{24}^{4-} = H_L Mo_7O_{24}^{(4-L)-}$

The equilibrium constants for the formation of protonized Heptamolybdate ion at the temperature listed.

Temperature	K_1	K_2
20 °C	2.307×10^4	6.189×10^8
30 °C	2.530×10^4	7.083×10^8
40 °C	2.760×10^4	1.216×10^9
50 °C	3.100×10^4	2.030×10^9

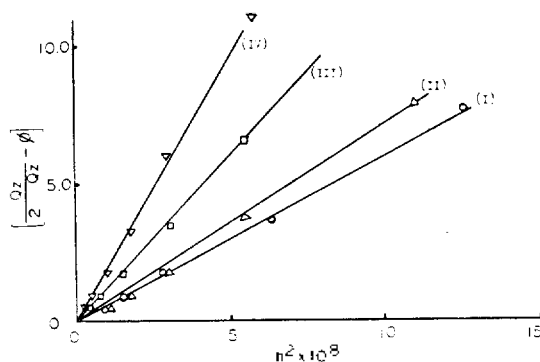


Fig. 5. Plot of $\left(\frac{Qz}{2-Qz} - \phi \right)$ vs h^2
(I); 50 °C Slope $k_2 = 2.030 \times 10^9$
(II); 40 °C $= 1.216 \times 10^9$
(III); 30 °C $= 7.083 \times 10^8$
(IV); 20 °C $= 6.189 \times 10^8$

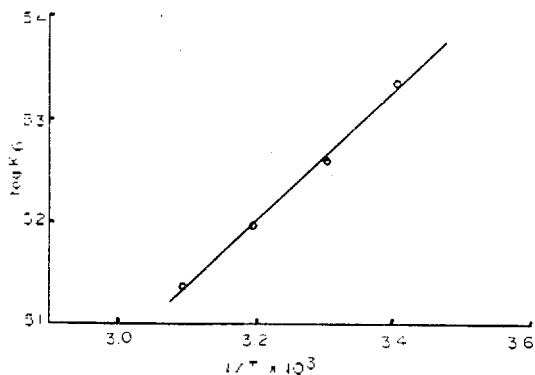


Fig. 6. plot of $\log K_e$ vs $1/T$
Molybdate solutions in 1 M NaClO₄
Slope = $-\Delta H^\circ/2.303R = 6.880 \times 10^3$

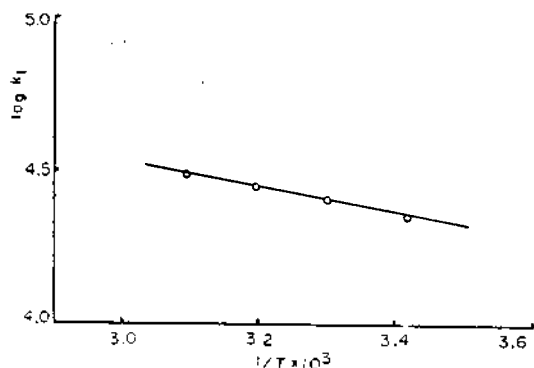


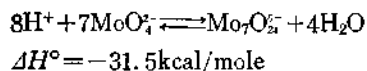
Fig. 7. Plot of $\log k_1$ vs $1/T$
Molybdate solutions in 1 M NaClO₄
Slope = $-\Delta H^\circ/2.303R = 416$

따라서 평형온도가 상승함에 따라 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ions가 분해되어 수소이온과 폴리브덴산염이온인 MoO_4^{2-} 이 생성되는 방향으로 평형이 이동하게 되며 Table 1에 주어진 K_e 의 값이 온도가 상승함에 따라 감소하므로 헵타몰리브덴산염이 생성되는 반응이 발열반응임을 알 수 있다.

따라서 Van't Hoff¹⁴ 방정식에 의하여

$$\frac{d(R \ln k)}{d(1/T)} = \frac{4.576 d \cdot \log k}{d(1/T)} = -\Delta H^\circ \quad (17)$$

여러 온도에서 평형에 도달시킨 폴리브덴산염 용액에 대하여 앞에서 계산한 평형상수의 log값에 대한 $1/T$ 그래프를 그렸을 때 (Fig. 6)기울기로 부터 계산한 다음 반응의 엔탈피변화는



이었다.

위에 진술한 엔탈피변화는 이온세기가 3 M NaClO₄인 폴리브덴산염용액을 과염소산으로 엔탈피적정하여 Arnek¹⁵가 얻은 값 -56.0 kcal/mole 에 비하여 훨씬 적은 값을 가지며 이러한 차의 원인은 본 연구와 Arnek가 사용한 시료사이의 이온세기의 차이로 인한 평형상수 값의 차이에 기인된다고 추측하였다.

헵타몰리브덴산염이온이 생성된 후 ($Z > 1.14$) 평형온도가 헵타몰리브덴산염이온의 프로톤화된 꼴의 생성에 미치는 영향을 $(Zs - \log h)_B$ 곡선으로 부터는 명확히 알 수 없다.

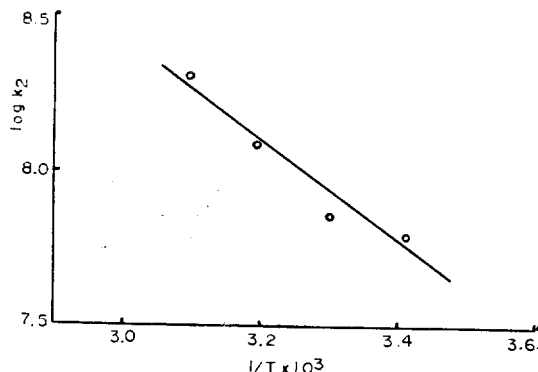
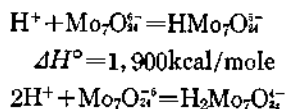


Fig. 8. Plot of $\log k_2$ vs $1/T$
Molybdate solutions in 1 M NaClO₄
Slope = $-\Delta H^\circ/2.303R = 1.640 \times 10^3$

그러나 Table 3에 나타난 것처럼 평형온도가 상승함에 따라 헵타몰리브덴산염이온의 프로톤화된 꼴 ($\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$)의 생성에 대한 평형상수 값이 약간 커지며 이것은 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 을 생성하는 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 이온과 수소이온 사이의 반응이 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 이온의 생성반응과 달리 흡열반응이라는 사실을 말하여 주고 있다.

따라서 Table 3에 주어진 여러 온도에서 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 이온의 생성에 대한 평형상수의 log값에 대한 $1/T$ 그래프 (Fig. 7, 8)의 기울기로 부터 계산한 다음 두 단계 반응의 엔탈피변화는



$$\Delta H^\circ = 7.500 \text{ kcal/mole}$$

이었다.

끝으로 본 연구를 위하여 연구조성비를 지급하여 준 문교부당국에 감사하는 바이다.

Reference

1. Cannon, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 252 (1959).
2. Sasaki, Sillen and Lindquist, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 93 (1959).
3. Aveston, et al., *Inorg. Chem.*, **3**, 735 (1964).
4. Cooper & Salmon, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2009
5. Chori, Jain & Mitra, *J. Sci. Ind. Research*, **208**, 294 (1961).
6. Glemser, Honznagel and Ali, *Z Naturforsch*, **208**, 192 (1965).
7. Sillen, *Act. Chem. Scand.*, **8**, 318 (1954).
8. Sasaki & Sillen, *Act. Chem. Scand.*, **18**, 1814 (1964).
9. Andras and Frano, *Magy. Kem. Foly.*, **74**, 545 (1968).
10. Baldwin, et al., *Ark. Kemi.*, **31**, 419 (1969).
11. Jain & Jain, *Indion J. Chem.*, **7**, 821 (1969).
12. Sangwoon Ahn, 전북대학교 논문집, 자연과학편 **14**, 199 (1972)
13. Rossotti and Rossotti, Determination of Stability Constant, McCraw Hill, 335 (1962)
14. Lewis and Randall, "Thermodynamics," 2nd add., McCraw Hill Co, 173, 1961.
15. Arnek & Sziloid, *Act. Chem. Scand.*, **22**, 1334 (1968).
16. Hietman, S. E. & Sillen, L.G. *Acta. Chem. Scand.*, **8**, 1607 (1954).
17. Sillen, L.G., *Act. Chem. Scand.*, **8**, 299 (1954).
18. Rossotti, F.J.C. & E.H.S. Rossotti, *Act. Chem. Scand.*, **10**, 957 (1956).