

전기 환원법에 의한 $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}(\text{V})\text{OCl}_5]$ 및 $(\text{PyH})_2[\text{Mo}(\text{IV})(\text{SCN})_6]$ 들의 합성에 관한 연구

식품가공과 이 송 주
 전 입 강 사

I. 서 론

몰리브덴의 Mo(V), Mo(IV) 및 Mo(III) 산화상태인 화합물들은 많은 연구자들에 의해 서 합성되어 왔으나, 그 조작이 복잡하고 불안전하여 오래 보관하기에 어려운 실정이다. 그 가운데 안전한 화합물로 Palmer¹⁾는 수은 접촉법으로 $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}(\text{V})\text{OCl}_5]$ 을 합성하였 으나, 수은의 손실과 조작이 불편한 점이 많았으며 $(\text{PyH})_2[\text{Mo}(\text{IV})(\text{SCN})_6]$ 도 Mo(III) 상 태와 Mo(VI) 상태의 혼합에 의하여 합성되고 있다. 그러므로 본 연구자는 안전한 Mo(V), Mo(IV) 및 Mo(III) 착물로서 $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}(\text{V})\text{OCl}_5]$, $(\text{PyH})_2[\text{Mo}(\text{IV})(\text{SCN})_6]$ 및 $(\text{NH}_4)_2 [\text{Mo}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ 착물들을 전기분해 환원법으로 $\text{Cu} | \text{Cone HCl} || \text{MoO}_3, 8\text{N-HCl} | \text{Hg}$ 와 같은 전기분해 전지를 써서 정전류기로 3Volt 및 1.5~2amp을 통과시켜 줄으로써 각 산화상태의 몰리브덴 착물을 합성하였으며 이들의 조성과 성질을 원소분석 IR-Spectra 및 T. G. A 측정으로 알아 보았다

II. 실험 및 방법

I-1. 시약 및 기구

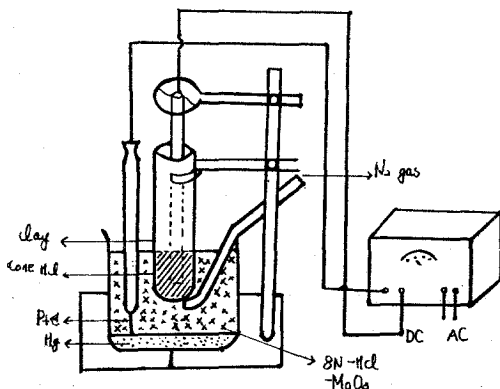


Fig. 1. Electric analysis apparatus

실험에 쓰인 모든시약들은 특급시약을 사 용하였으며 수은은 시판품을 8N-HNO₃로 Suction pump을 이용하여 세번 세척한 후 본 실험실에서 만든 수은감압증류법²⁾으로 증류하여 사용하였다. 전기환원에 쓰인 전 해조는 본 실험실에서 제조한 장치로서 Fig. 1.과 같다. 즉 양극실은 500ml Cray 속에 탄소막대 전극을 쓰고 Cone-HCl을 양 극액으로 하고 음극실은 1ℓ-Beaker속에 음 극액으로 MoO₃을 8N-HCl에 녹힌 포화용액

을 넣고 Hg Pool을 음극으로 Pt전극으로 전원에 연결하여 Eberbach electric Analysis Cat No 1,000의 정류기로서 1.5~2amp와 3Volt의 전압을 일정하게 통하여 전해 환원시켰다. IR-Spectra는 Shimadzu IR-430형 IR-Spectrophotometer(5,000~330 cm^{-1})로 T.G.A 측정은 Mettler TA-3,000 System으로 측정하였다.

II-2. 착물의 합성

(1) $(NH_4)_2[Mo(V)OCl_5]$ 의 합성

MoO_3 , 14.3g를 8N-HCl 150ml에 용해시켜 음극용액으로 Fig. 1에서와 같이 1.5amp 3Volt로 N_2 gas를 통과시켜 주면서 2시간 동안 전기분해 환원시키면 진한녹색으로 되는데 이 전해액을 분액깔대기로 Hg를 분리시키고 이 용액에 $(NH_4)_2CO_3$ 90g를 서서히 가하면서 ice bath속에서 dry HCl을 통과시켜 24시간동안 방치하면 침전이 1석출된다. 이를 여과하여 Cone HCl: 물(1:1) 용액으로 몇번 씻고 95% 알콜용액으로 다시 씻은 다음 NaOH테시케이터 내에서 건조시켰다. (수율: 95% m. p: 117°C)

(2) $(PyH)_2[Mo(IV)(SCN)_6]$ 의 합성

위와 같은 방법으로 MoO_3 14.3g를 8N-HCl 150ml에 용해하여 음극액으로 하고 1.5amp 3Volt하에서 N_2 gas를 통과시켜 주면서 5시간 동안 전해환원하면 적자색을 나타내는 용액을 분액깔대기로 Hg만을 분리시킨후 이 용액에 Ammonium thiocyanate 32g을 증류수 30ml에 용해시킨 것을 서서히 가하고 재증류한 Pyridine 20ml를 첨가하면 진한 흑자색의 침전물이 석출된다. 이를 증류수로 몇번 씻은후 진공건조기 속에서 건조시켜 시료로 사용하였다. (수율: 89% m. p: 125°C)

(3) $(NH_4)_2[Mo(III)(H_2O)Cl_5]$ 의 합성

위와 같은 방법으로 MoO_3 14.3g를 8N-HCl 150ml에 용해하여 음극액으로 하고 1.5amp, 3Vort하에서 N_2 gas를 통과시켜 주면서 7시간 30분동안 전해환원하면 흑적색을 나타내는 용액을 전해조에서 꺼내 분액깔대기로 Hg만을 분리한후 이 용액에 $(NH_4)_2CO_3$ 90g를 서서히 첨가하고 ice bath속에서 dry HCl를 통과시킨후 24시간동안 방치하면 침전물이 얻어진다. 이를 Cone HCl: H_2O (1:1) 용액으로 씻고 다시 95% 알콜로 씻은 다음에 NaOH테시케이터 내에서 건조시킨 것을 시료로 사용하였다.

(수율: 92% m. p: 113°C)

II-3. 착물의 분석

착물의 물리브텐 금속은 Pb MoO_4 ³⁾ 중량법으로 분석하였으며 치오시안산 이온 및 염소 이온은 Palmer법¹⁾과 Volhard법²⁾ 질소정량은 Kjeldahl법⁴⁾으로 정량하였으며 착물의 물리브텐 산화상태는 Brown⁴⁾법으로 결정하여 Table 1에 이론치와 더불어 나타냈다. 적외선 스펙트럼은 각 착물 일정량을 칭량하여 KBr Pellet로 하여 측정된 결과를 Table 2에 나타

났다. T. G. A 측정은 각 착물 일정량을 칭량하여 Sampling Condition: Pen; pt, heating Current; 10mV, heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, rang T. G. A(10mg), Packing method; Powder, atmosphere; $\text{N}_2(30\text{ml}/\text{min})$, Chart Speed; $5\text{mm}/\text{min}$ 으로 하여 측정된 결과를 Table 3에 나타냈다.

Table 1. Analytical data of complexes

Complex	Mo(%)		pyridine (%)		N (%)		SCN (%)		Cl (%)		oxidation number	
	calcd	found	calcd	found	calcd	found	calcd	found	calcd	found	calcd	found
$(\text{NH}_4)_2\text{MoCl}_5$	29.5	29.8			8.61	8.56			54.6	54.3	5.00	5.02
$(\text{PyH})_2\text{Mo(SCN)}_6$	15.8	15.3	13.07	12.95			57.6	57.1			4.00	4.03
$(\text{NH}_4)_2\text{Mo(H}_2\text{O)Cl}_5$	29.2	29.0			7.52	7.35			54.1	53.8	3.00	3.02

Table 2. IR-Spectra of complexes

Complexes	cm^{-1}	Assignments
$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo(V)OCl}_5]$	3,300~320 (V.S)	ν N-H (Ammonium ion)
	1,395 (V.S)	ν N-H (Ammonium ion)
	975 (V.S)	Mo=O
	750 (S.b)	Mo-Cl
$(\text{PyH})_2[\text{Mo(IV)(SCN)}_6]$	3,010 (V.S)	ν C-N (pyridine)
	2,100 (S.b)	ν SC=N
	1,630 (S)	ν C-N (pyridine)
	1,540 (S)	ν SC=N
	1,490 (m)	ν SC=N
	1,410 (m)	ν SC=N
	1,240 (m)	δ CN (in plme of pyridine)
	1,200 (m)	or δ SCN
	1,165 (m)	or δ SCN
	1,245 (m)	or δ SCN
	940 (V.S)	Mo-SCN
	775 (V.S)	Mo-SCN
670 (V.S)	Mo-SCN	
$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo(III)(H}_2\text{O)Cl}_5]$	3,500~3,400 (V.S)	ν oH (H_2O)
	3,400~3,200 (S.b)	ν N-H (Ammonium ion)
	1,390~(V.S)	ν N-H (Ammonium ion)
	950 (V.S)	Mo-O
	750 (m.b)	Mo-Cl

Table 3. T. G. A data of complexes

Complexes	T. G. A Data			
	$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$	Temp (°C)	113 ~ 180	~ 550
	Weight loss (%)	16.39	43.06	43.99
$(\text{PyH})_2[\text{Mo}(\text{IV})\text{SCN}_6]$	Temp (°C)	125 ~ 410	~ 620	
	Weight loss (%)	56.29	20.73	24.32
$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}(\text{V})\text{OCl}_5]$	Temp (°C)	117 ~ 200	~ 530	
	Weight loss (%)	10.18	46.86	43.27

III. 결과 및 고찰

몰리브덴에 대한 각 산화상태의 착물제법은 많이 알려져 있지만 보관 하는데 불안정한 공기중에서 6가 상태로 산화되기 쉽다. 그 후 Palmer씨는 Mo(V)의 착물로서 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}(\text{V})\text{OCl}_5$ 를 수은 환원법으로 합성하여 안전한 착물을 얻었다. 그런 때에는 MoO_3 를 $\text{MoO}(\text{OH})_3$ 로 만들고 다시 이를 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 와 dry-HCl을 통과시켜 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}(\text{V})\text{OCl}_5$ 를 얻었지만 이 방법으로는 수은이 상당히 많이 소비되고 또한 합성과정에서 두 단계로 주어짐으로 복잡하였다. 그러나 전기분해 환원법을 이용하여 $\text{Mo}(\text{VI}) \rightarrow \text{Mo}(\text{V}) \rightarrow \text{Mo}(\text{IV}) \rightarrow \text{Mo}(\text{III})$ 로서의 단계는 환원되는 상태의 색깔로서 비교적 쉽게 판별할 수 있었기 때문에 이를 이용하여 각각의 산화상태를 분리시켜 착물을 손쉽게 얻을 수 있으리라 생각하여 실험한 결과 좋은 결과를 얻었다. 즉 일정량의 MoO_3 를 8N-HCl에 용해하여 1.5amp와 3Volt로 전기분해 환원시키면 2시간 후에는 Mo(V) 상태의 진한녹색이 되고 5시간 후에는 적자색의 Mo(IV) 상태가 되며 4시간 후에는 암적색의 Mo(III) 상태가 되었다. 이 환원 단계에서 녹색으로 주어지는 Mo(V) 산화상태인 색깔과 같고 적자색으로 주어지는 상태는 Mo(IV) 상태인 2Mo^{+3} (blood-red Color) + $\text{Mo}^{+6} = 3\text{Mo}^{+4}$ (Pinkish-red)와 같은 상태로 주어지며 마지막의 암적색으로 주어지는 상태는 Mo(IV) 상태로 감을 알수있다. 이때는 음극의 수은 표면에서 수소 gas가 발생 하는 것으로 확인된다. 그러므로 Palmer씨가 합성한 방법을 이용하여 Mo(V) 상태의 착물은 녹색으로 주어지는 상태에서 좀더 환원된 진한 녹색의 환원 단계에서 용액을 분리하여 수은 접촉 환원법에서의 조작과 같이 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 를 첨가한 후에 dry-HCl 기체를 N_2 gas를 통과 시키면서 서서히 가열하면 두 단계를 거치지 않고 바로 $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}(\text{V})\text{OCl}_5]$ 의 착물을 얻을수 있었으며 이들의 분석결과(Table 1참조)는 이론치와 잘들어 맞는 것을 볼수 있었다. 그리고 Mo(IV) 상태의 착물도 Palmer씨는 3가 상태의 용액을 분리하여 Mo(VI) 상태의 용액을 가하여 4가의 산화상태로 맞추어 착물을 합성하였으나 이는 두 단계를 거쳐야 하기 때문에 복잡하지만 바로 적자색(Pinkish red)의 용액을 분리하여 Ammonium thiocyanate와 Pyridine을 첨가하여 $(\text{PyH})_2[\text{Mo}(\text{IV})(\text{SCN})_6]$ 착물을 얻은 것을 분석한 결

과 이론치와 잘 일치함을 보았다. (Table 1참조) Mo(III) 상태의 착물도 7시간 정도 환원시키면 암적색 (black-red)의 용액으로 환원되고 음극 수는 표면에서 수소gas가 발생하는 것으로 Mo(III)의 산화상태임을 알수 있으므로 이를 조심스럽게 분리하여 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 와 dry-HCl 기체를 N_2 gas를 통과시키면서 가하고 일주야 방치 함으로써 침전을 석출시키면 $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo(IV)(H}_2\text{O)Cl}_5]$ 의 착물이 얻어지고 이의 원소 분석결과도 이론치와 일치함을 보았다. 이상과 같은 조작으로 합성한 Mo(V), Mo(IV) 및 Mo(III)의 착물은 종래 수는 접촉법에 의한 방법보다 조작이 간편함은 물론 값비싼 수은의 손실을 없애주는 좋은 합성방법이라 생각된다. 또한 착물을 더욱 확인하기 위하여 IR-Spectra 및 T. G. A를 측정하여 검토하였다. IR-Spectra에서 $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo(V)OCl}_5]$ 착물은 다른 Molybdenium착물⁶⁻¹²⁾에서와 같이 $3,300\sim 3,200\text{cm}^{-1}$ (Vsb)에서 ammonia의 $\nu\text{N-H}$ Stretching Vibration이 나타나고 975cm^{-1} (VS)에서 Mo=O의 결합에 의한 진동파수가 나타남을 볼수 있으며 $1,395\text{cm}^{-1}$ (VS)에서도 $\nu\text{N-H}$ 가 나타나고 있다. 또한 Mo-Cl의 결합 진동은 750cm^{-1} (Sb)에서 나타나고 있다. $(\text{PyH})_2[\text{Mo(IV)(SCN)}_6]$ 착물은 $3,010\text{cm}^{-1}$ (Vsb)에서 Pyridine에 의한 $\nu\text{C-N-H}$ 의 신축 진동과 $2,100\text{cm}^{-1}$ (Vsb)에서 νSCN 의 신축진동 $1,630\sim 1,410\text{cm}^{-1}$ (S)에서 $\nu\text{C-N}$ (Pyridine) 진동 및 940cm^{-1} (VS) 735cm^{-1} (VS) 670cm^{-1} (VS)에서 Mo-SCN 결합 진동이 나타나고 있다. $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo(IV)(H}_2\text{O)Cl}_5]$ 착물도 같이 $3,500\sim 3,400\text{cm}^{-1}$ (Vsb) 및 $3,400\sim 3,300\text{cm}^{-1}$ (Sb)에서 $\nu\text{OH(H}_2\text{O)}$, $\nu\text{N-H}$ (ammonium ion)의 신축 진동이 나타나고 $1,390\text{cm}^{-1}$ (VS)에서 $\nu\text{N-H}$ (ammonium ion)의 진동과 950cm^{-1} (VS) 및 750cm^{-1} (m. b)에서 Mo-O 및 Mo-Cl결합 진동이 나타나고 있다. T. G. A data에서 분해되기 시작한 온도는 융점과 비슷하고 두 단계로 분해함을 볼수 있다. residue로서 43.99, 24.32 및 43.27은 각 산화상태가 Mo(VI)의 산화상태인 MoO_3 로 연소산화됨을 볼수 있다. 또한 Mo(IV) 착물에서의 $113^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ 에서 16.39% 감량은 Hydrate와 ammonia ion이 분해되는 것으로 볼수 있고 Mo(IV) 착물에서는 $125^\circ\text{C}\sim 410^\circ\text{C}$ 에서 thio cyanate ion이 $410^\circ\text{C}\sim 620^\circ\text{C}$ 에서는 Pyridine이 분해되는 것으로 볼수 있고 Mo(V) 착물에서는 $117^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 에서 ammonia ion이 $200^\circ\text{C}\sim 530^\circ\text{C}$ 에서는 Chloride가 분해되는 것으로 볼수 있다. 이상과 같은 결과를 종합하면 다음과 같은 Mo(V), Mo(IV) 및 Mo(III) 착물의 구조(Fig. 2)로 됨을 알수 있고 이들은 공기중에서 안정한 화합물로서

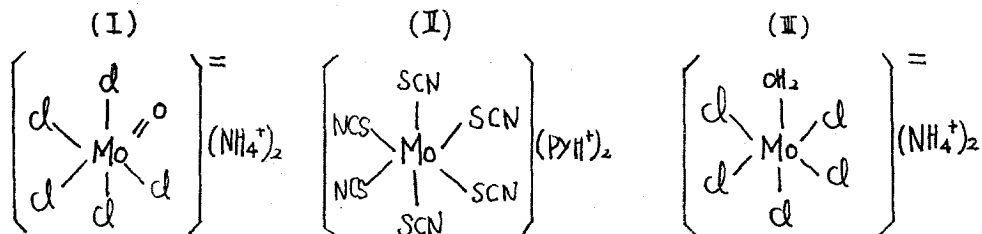


Fig. 2. The structure of (I): $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo(V)OCl}_5]$
 (II): $(\text{PyH})_2[\text{Mo(IV)(SCN)}_6]$ and
 (III): $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo(III)(H}_2\text{O)Cl}_5]$

전기분해 환원법으로 쉽게 합성할 수 있음을 확인하였다.

IV. 요 약

Mo(V), Mo(IV)산화 상태인 착물 즉 $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo(V)OCl}_5]$, $(\text{Phy})_2[\text{Mo(IV)(SCN)}_6]$ 은 전기 분해 환원법으로 C | ConeHCl || MoO_3 , 8N-HCl | Hg와 같은 전기 분해 전지를 써서 정전류기로 3Volt 및 1.5~2amp을 통과 시켜줌으로써 각 산화 상태인 몰리브덴 착물들을 합성 하였으며 이들의 조성과 성질을 원소분석 IR-Spectra 및 T.G.A 측정으로 알아 보았다.

참 고 문 헌

1. Palmer, W.G.: Experimental Inorg. Chem., Cambridge University Press, London, p.43, p.408(1954)
2. Choi, C.H. and Choi, Q.W.: *Nat. Sci.(Chonnam Univ.)*, **14**, 177(1983)
3. Kolthoff, I.M. and Sandell, E.B.: "Textbook of Quantitative Inorg. Analy.", MacMillian Co.(1952)
4. Melby, L.R.: *Inorg. Chem.*, **8**, 349(1969)
5. Brown, J.M.: *Inorg. Chem.*, **5**, 1695(1966)
6. Chjo, K.H.: *J. Korean Chem. Soc.*, **17**(3), 169(1973)
7. Chjo, K.H.: *J. Korean Chem. Soc.*, **68**(1), 66(1974)
8. Chjo, K.H.: *J. Korean Chem. Soc.*, **18**(3), 18(1974)
9. Chjo, K.H.: *J. Nat. Sci.(Chonnam Univ.)*, **1**, 93(1976)
10. Chjo, K.H.: *J. Nat. Sci.(Chonnam Univ.)*, **1**, 39(1979)
11. Chjo, K.H.: *J. Nat. Sci.(Chonnam Univ.)*, **1**, 23(1982)
12. Chjo, K.H.: *J. Nat. Sci.(Chonnam Univ.)*, **1**, 129(1983)
13. IRSCOT(Infrared Structural Correlation Tables Published by Heyden and Son. Limited)

A Study on the Synthesis of Mo(V) and Mo(IV) Complexes by the Electro-Reduction Method

Song-Ju Lee

*Department of Food Technology,
Kwangju Health Junior College*

>Abstract<

$(\text{NH}_4)_2 \text{Mo}(\text{V}) \text{OCl}_5$ and $(\text{PyH})_2 \text{Mo}(\text{IV})(\text{SCN})_6$ complexes, molybdenum(V) and (IV) oxidated state are synthesized by the electro-reduction method, which has been operated easily in using the following electric cell; $\text{C}|\text{Cone HCl}||\text{MoO}_3\text{-8N-HCl}|\text{Hg}$ at applied voltage hold constant 3 volt and the current from 1.5~2.0 amp. with a galvanometer, these properties and composition of complexes have been identified with an elemental analysis, IR-Spectra and T. G. A.