

음이온 교환크로마토그래피에 의한 몰리브덴산과 텅스텐산의 중합, 평형 및 APT 제조에 관한 연구

車 基 元 · 朴 基 采*

인하대학교 이과대학 화학과

*고려대학교 이공대학 화학과

(1975. 1. 31 접수)

The Anion Exchange Chromatographic Studies on the Polymerization Equilibria of Molybdate and Tungstate and the Production of APT

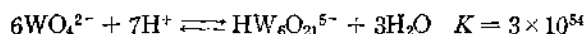
Ki Won Cha and Kee Chae Park*

Department of Chemistry, Inha university, Inchon, Korea

*Department of Chemistry, Korea University, Seoul, Korea

(Received Jan. 31, 1975)

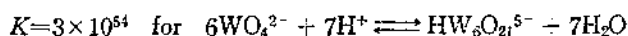
요 약. 용액의 pH 변화에 따른 몰리브덴산과 텅스텐산의 용리곡선과 이들 산의 분리조건을 얻었다. 이 용리곡선으로부터 이들 산의 중합반응의 평형상수를 크롬산과 중크롬산의 중합반응의 결과와 비교하여 계산했고 분리조건을 pregnant 용액 분리에 적용했다. 이때 얻은 이들산의 중합평형상수 값은 다음과 같다.



이온 교환크로마토그래피를 이용하여 프레그난트용액중의 탄산염을 분리하는 데는 pH 8의 0.2 M 염화나트륨 용액을 사용했고 몰리브덴을 분리하는 데는 pH 5의 0.05 M Na_2SO_4 + 0.5 M NH_4Cl 혼합용액을, 텅스텐을 분리하는 데는 pH 10의 0.5 M 염화암모늄 용액을 단계적으로 사용하여 정량적으로 분리했다. 이때 텅스텐은 염화암모늄 용액을 용리액으로 사용했기 때문에 직접 APT(Ammonium para-tungstate) 형태로 얻어졌다.

ABSTRACT. The elution behaviour of molybdate and tungstate through anion exchange column has been studied at the various pH. A discussion is made to evaluate the equilibrium constants of the polymerization of these acids comparing with the behaviour of chromate ion and dichromate ion.

The equilibrium constants found at 20 °C are



referring to this results the conditions of separation of tungstate and molybdate are obtained.

The quantitative separations of carbonate, molybdate and tungstate from the pregnant solution

have been established by anion exchange chromatography, using the 22 cm × 44.27 cm² column of Rexyn 201.

The optimum eluents for the quantitative separation of those ions are as follows: 0.2 M solution of sodium chloride at pH 8 for carbonate, the mixture of 0.5 M ammonium chloride and 0.05 M sodium sulfate at pH 5 for molybdate and 0.5 M solution of ammonium chloride at pH 10 for tungstate.

Tungstate is directly recovered from the pregnant solution as a form of ammonium paratungstate, by eluting with ammonium chloride solution.

서 론

pH 변화에 따른 몰리브덴산과 텅스텐산의 다중산의 평형관계는 주로 전위차법적정¹ cryoscopy 분광광도법² 등 여러방법에 의하여 알려진 바 있다. 저자들은 이들 평형관계를 이온 교환크로마토그래피로 연구했다. 텅스텐산과 몰리브덴산은 크롬산과 같이 pH에 따라 중합반응을 한다. 이들 산을 음이온 교환수지를 통하여 용리하면 그 용리액의 pH에 따라 한 이온종이 두 부분으로 분리되어 용리됨을 알았다. 이 현상을 규명하여 이들 산의 중합반응의 평형상수를 측정할 수 있었고 나아가서 텅스텐산 몰리브덴의 분리조건을 얻었다. 이 분리조건은 pregnant 용액을 처리하는데 효과적으로 이용하였다. 프레그난트용액 (pregnant solution)이란 중석광을 탄산나트륨 용액으로 녹인 용액이고 약 5.5%의 탄산염과 5%의 텅스텐산염 및 0.1%의 몰리브덴산염이 포함되어 있다. 프레그난트용액을 처리하는 종전 방법에서는 프레그난트용액에 황산을 가하여 탄산염을 중화하고 황화나트륨용액을 가하여 몰리브덴을 분리한후 scheelite를 얻었다. 이 방법에서는 산과 탄산염이 많이 손실되며 텅스텐 회수율도 낮았다.

본연구에서는 이런 결점을 제거하기 위하여 음이온교환수지를 사용하여 프레그난트용액중의 탄

산염, 몰리브덴산염을 각각 분리, 회수하고 마지막에 수지에 흡착되어 있는 텅스텐산을 암모늄염 용액으로 용리시켜 직접 텅스텐을 파라 텅스텐산암모늄 APT 형태로 얻는 방법을 연구하기로 하였다.

프레그난트용액에서 탄산염을 회수하는 연구³는 이미 발표되어 있으나 회수율이 낮고 일부 텅스텐이 공침된다. 이온교환수지법으로 텅스텐과 몰리브덴을 분리한⁴⁻⁷ 예는 있으나 이때는 미량 분리에만 적용되고 많은 양을 분리 할때는 적당치 못하였다.

실 험

시약 및 장치. 몰리브덴산염과 텅스텐산염 시료용액은 일급나트륨염을 탈염수에 녹여 염산 및 수산화나트륨용액으로 각 용리액의 pH와 같게 pH를 조절하여 0.1 M로 만들었다.

프레그난트용액은 대한중석 상동광산에서 제공한 것(1970년 1월20일)을 사용했다.

이 용액을 분석한 결과는 Table 1과 같고 이외에 마그네슘, 납, 철, 망간등 양 이온도 50~100 ppm 정도 포함되어 있었다.

그밖의 시약은 분석용 일급시약이며 물은 탈염수를 쓰고 pH 측정 및 전위차적정은 Beckman Electroscan 30 unit 을 사용하였다. 수지는 Rexyn 201(100~200 메쉬), 교환용량 4.0 meq/g 인 것

Table 1. Composition of the pregnant solution.

Concentration	Components					
	Tungstate	Carbonate	Molybdate	Silicate	Phosphate	Fluoride
Mole/l (g/l)	0.2027 (50, 2917)	1.0022 (60, 1311)	0.0638 (1.0218)	0.01976 (1.5016)	0.000168 (0.0160)	0.07919 (1.5045)

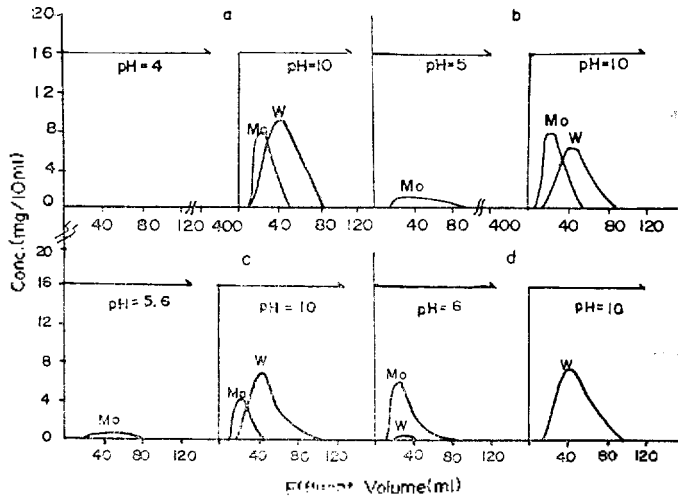


Fig. 1. Elution curves of molybdate and tungstate at the various pH.

Resin : Rexyn 201(100~200 mesh), Eluent : 0.5 M NH₄Cl, Flow rate:1.5 ml/min. Column : 5 cm × 3.14 cm².

Table 2. Recoveries at the first peak and the second peak in the elution of molybdate and tungstate at the various pH values.

pH	Amount taken (mmole)	Recovery at the first peak (mmole)	Recovery at the second peak (mmole)
4	Mo=0.1	Mo=0	Mo=0.1
	W=0.1	W=0	W=0.1
5	Mo=0.1	Mo=0.006	Mo=0.094
	W=0.1	W=0	W=0.1
5.6	Mo=0.1	Mo=0.03	Mo=0.07
	W=0.1	W=0	W=0.1
6.0	Mo=0.1	Mo=0.1	Mo=0
	W=0.1	W=0.004	W=0.096
7.0	Mo=0.1	Mo=0.1	Mo=0
	W=0.1	W=0.061	W=0.039

을 사용했다. 수지관 준비와 용리 곡선작성은 전 논문⁷에 기술한 대로 했다.

음이온의 정량법. 탄산염은 0.05 M 표준염산용액을 사용하여 전위차 적정법에 의하여 정량했다.

몰리브덴은 산성에서 요오드산 칼륨용액으로 몰리브덴(VI)을 몰리브덴(V)으로 환원시킨 다음 티오시안산염용액을 가하여 발색시키는 방법⁸을 택했다. 텅스텐산염의 분석법은 티오시안염 발색법⁹을 사용하였다. 크롬산염은 황산으로 pH를 1.7±0.2로 맞추고 diphenylcarbozide 용액으로 발색시켜 540 nm에서 흡광도¹⁰를 측정하였다. 많은 양의 텅스텐의 정량은 cinchonine을 가하여 침전시키는 무게 분석법¹¹을 사용하였다. 규산염은 yellow molybdosilic acid 법¹²에 의

하여 인산염은 molybdophosphoric acid 법에 비하여 정량했으며 플루오르화이온은 톨륨(IV) 표준용액으로 적정¹³하였고 납, 철, 망간이온은 비색법을 사용했으며 Mg은 EDTA로 정량했다.

용리액의 pH 변화에 따르는 텅스텐산 및 몰리브덴산의 용리곡선. 몰리브덴산이온과 텅스텐산이온의 pH 변화에 따른 용리곡선을 구하기 위하여 각 용리액의 pH와 같게 pH를 맞추어 0.1M 몰리브덴산염과 텅스텐산염의 표준용액 1 ml를 각각 취하여 수지통에 흡착시키고 0.5 M 염화암모늄용액을 용리액으로 사용하여 용리하니 pH 변화에 따라 용리곡선은 Fig. 1과 같이 변하고 각 pH에서 앞 피크와 뒷 피크에서 회수한 양은 Table 2와 같다.

몰리브덴과 텅스텐의 분리. 몰리브덴과 텅스텐의 완전 분리는 Fig. 2와 같이 0.5 M 염화암모늄에 황산나트륨 0.05 M 되게 녹여 pH를 5.0으로 맞추어 용액과 0.5 M 염화나트륨의 pH 10인 용액을 단계적으로 사용하여 얻어졌다. 이때 텅스텐의 양은 몰리브덴의 양에 10배를 가하였다. 그 이유는 프래그나트용액에는 텅스텐이 몰리브덴보다 많이 함유되어 있으므로 이것과 비슷한 조건으로 맞추기 때문이다.

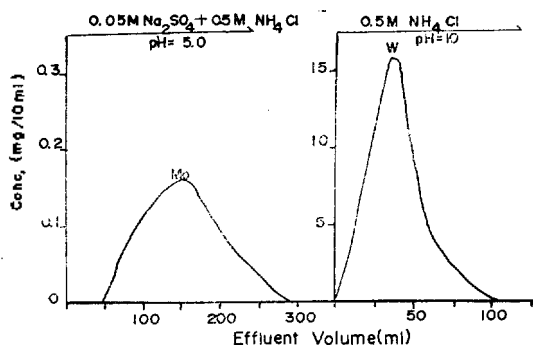


Fig. 2. Separation curves of molybdate and tungstate. Resin: Rexyn 201 (100~200 mesh), Eluent: 0.5 M NH_4Cl , Flow rate: 1.5 ml/min, Column: 5 cm \times 3.14 cm^2 .

결과 및 고찰

몰리브덴산과 텅스텐산의 중합반응의 평형상수 계산. Fig. 1과 Table 2의 결과에서 보는 바와 같이 0.5 M 염화암모늄 용액으로 용리할 때 pH에 따라 몰리브덴산과 텅스텐산의 피크가 두개로 나누어지며 그 상대적 크기도 다르다. 즉 pH 4인 용리액에서는 텅스텐산 및 몰리브덴산이 모두 400 ml까지도 용출되지 않고 수지에 흡착되어 있다가 용리액을 pH 10인 용리액으로 바꾸어 용출시키면 몰리브덴산과 텅스텐산이 겹쳐서 80 ml 이내에 용출된다. pH 5인 용리액을 사용하는 경우에는 일부의 몰리브덴산이 100 ml 이내에서 용출되나 텅스텐산은 용출되지 않거나 며지 몰리브덴과 함께 수지에 흡착되어 있다가 pH 10인 용리액을 단계적으로 사용하면 100 ml 이내에서 겹쳐 용출된다.

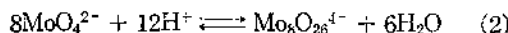
이와같이 pH 변화에 따라 몰리브덴산 및 텅스텐산의 피크가 선명하게 두개 생기고 그 상대적 크기도 다르다는 것은 pH 변화에 따라 몰리브덴산과 텅스텐산이 두가지의 화학종으로 갈라지고 이 두 이온종 사이에 평형관계가 있음을 알 수 있다. 그러나 일단 수지에 흡착된 화학종은 용리 도중에 평형법칙에 따라 행동하지 않고 그대로 교환 반응에만 의하여 용출되는 것으로 보인다. 만일 용리도중 두 화학종 사이에 재 평형이 성립된다면 피크가 선명하게 둘로 분리될 수

없고 평형반응속도에 따라 용리곡선이 대단히 완만하게 퍼져 하나로 용출될 것으로 생각된다.

지금까지의 몰리브덴산과 텅스텐산의 다중산의 평형에 관한 연구결과를 보면^{14,15} 몰리브덴산은 pH 5~6에서 단위체 몰리브덴산이온과 파라몰리브덴산이온이 다음과 같은 평형을 이룬다.



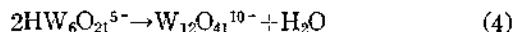
pH가 더 내려가서 몰리브덴산염 1몰당 1.5몰의 산이 작용되었을 때는 메타 몰리브덴산이온이 생기고 다음과 같은 평형 관계가 성립된다.



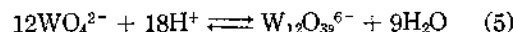
텅스텐산은 pH 6~8에서 단위체 텅스텐산이온과 파라텅스텐산이온이 평형관계를 이룬다.



이때 생긴 파라텅스텐산이온은 서서히 중합하여 다음과 같이 된다.



pH가 4 이하로 내려가면 다음과 같이 메타텅스텐산이온으로 된다.

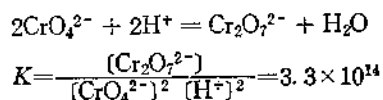


위와 같은 결과와 pH 변화에 따른 몰리브덴산과 텅스텐산의 용리곡선의 변화를 비교해 보면 각 용리액에서 낮은 pH에서 용리되어 나오는 이온종은 단위체로 생각되며 수지에 흡착되어 용리되지 않고 있다가 pH 10인 알칼리용액에서 용출되는 이온종은 중합체로 생각된다. 또 몰리브덴산은 pH 5~6 사이에서 두 피크가 생겼고 텅스텐산은 pH 6~8 사이에서 두 피크가 생겼으므로 이때 생긴 중합체는 파라형일 것이다. 그러므로 몰리브덴산에 있어서는 식(1)의 평형 때문에 그리고 텅스텐산에 있어서는 식(3)에 평형 때문에 피크가 두개 생기고 그 상대적 크기가 pH 변화에 따라 달라졌다고 생각된다.

위와같은 현상은 크롬산에서도 볼 수 있었다. 따라서 저자는 우선 크롬산이온과 중크롬산의 평형관계를 이온교환크로마토그래피법으로 조사하였다. 각 용리액의 pH와 같게 pH를 맞춘

0.1 M 표준크롬산염용액 1 ml를 취하여 수지통에 흡착시키고 여러가지 pH의 0.5 M 염화나트륨용액을 용리액으로 사용하여 용리곡선을 그렸더니 Fig. 1에서와 같은 모양으로 pH 6~8 사이에서 두피이크가 생겼다. 이때 각 pH에서 앞피이크와 뒷 피이크에서 최수한 양을 Table 3에 나타냈다.

크롬산은 pH에 따라 중크롬산으로 되는데 그 평형관계는 다음과 같다.



즉 pH 7에서 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{CrO}_4^{2-}]^2$ 가 3.3이다. 이온교환법에서 낮은 pH에서 용출되는 화학종을 크롬산이온으로 보고 용출되지 않고 수지속에 흡착되어 있다가 pH 10인 용리액에서 용출되는 화학종을 중합체 화학종으로 보면 이것으로 각 pH에서 크롬산과 중크롬산의 양적관계 즉, 몰비가 계산되고 그것으로부터 평형상수 값을 계산할 수 있다. pH 6.2에서 크롬산과 중크

롬산(크롬산으로 계산)의 몰비는 Table 3에서 0.61 : 1.00이다.

이것을 이용하여 평형상수를 계산하면 다음과 같다.

$$K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2} = 0.6 \times 10^{14}$$

같은 방법으로 각 pH에서 평형상수를 구한 결과를 Table 4에 적었다.

여기서 얻은 결과는 문헌값¹⁶ 3.3×10^{14} 과 약간의 차이가 있는데 이것은 활동도의 수정을 하지 않은데서 오는 오차로 간주된다.

몰리브덴산과 텅스텐산도 크로마토그래피법에서 같은 행동을 하고 있을 것으로 생각되므로 각 pH에서 MoO_4^{2-} 와 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 의 비와 WO_4^{2-} 와 $\text{HW}_6\text{O}_{41}^{5-}$ 와의 비를 Table 2로부터 계산하여 다음과 같이 평형상수 값을 구할수 있다. pH 5에서

$$K = \frac{[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]}{[\text{MoO}_4^{2-}]^7 [\text{H}^+]^8} = 1.5 \times 10^{54}$$

같은 방법으로 각 pH에서 계산한 평형상수 값은 Table 5와 같다.

이와 같은 관계를 뒷받침하기 위하여 몰리브덴산과 텅스텐산의 전위차법 적정곡선과 비교했다. 0.1 M 몰리브덴산염과 텅스텐산염용액을 각각 10.00 ml씩 취하여 툴비키에 넣고 잘 저어 주면서 0.1 M 과염소산표준용액으로 적정하여 Fig. 3을 얻었다.

이 그림에서 변곡점이 텅스텐산에서는 11.80 ml와 15.00 ml 두곳에서 생겼으며 그때의 각각의 pH는 5.5와 3.5이고 몰리브덴산에서는 11.40와 15.00 ml에서 얻어졌는데, 그때 pH는 5.0

Table 3. Recoveries at the first peak and the second peak in the elution of chromate at the various pH values.

pH	Chromate taken (mmole)	Recovery at the first peak (mmole)	Recovery at the second peak (mmole)
5.0	0.1	0.0014	0.086
6.2	0.1	0.038	0.062
7.0	0.1	0.091	0.009
8.0	0.1	0.097	0.003

Table 4. Equilibrium constants of chromate-dichromate obtained by anion exchange chromatography at 20°C.

$\text{CrO}_4^{2-} : \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (measured as CrO_4^{2-})	$[\text{CrO}_4^{2-}]$	$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$	pH	K	Mean
0.016 : 1.00	0.0014	0.043	5.0	2.0×10^{14}	1×10^{14}
0.61 : 1.00	0.038	0.031	6.2	0.6×10^{14}	
11.00 : 1.00	0.91	0.0045	7.0	0.6×10^{14}	

Table 5. Equilibrium constants obtained by anion exchange chromatography at 20 °C.

$\text{MoO}_4^{2-} : \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (Cal. as MoO_4)	$[\text{MoO}_4^{2-}]$	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]$	pH	K	Mean
0.067 : 1.0	0.006	0.013	5.0	4.7×10^{53}	4×10^{53}
0.50 : 1.0	0.03	0.01	5.6	2.8×10^{53}	
$\text{WO}_4^{2-} : \text{W}_6\text{O}_{21}^{6-}$ (Cal. as WO_4)	$[\text{WO}_4^{2-}]$	$[\text{HW}_6\text{O}_{21}^{6-}]$	pH	K	Mean
0.042 : 10	0.004	0.016	6.0	4×10^{54}	3×10^{54}
1.60 : 1.0	0.061	0.0064	7.0	1.5×10^{55}	

Table 6. Equilibrium constants obtained by potentiometric titration at 20 °C.

	Titer (ml)	Total volume (ml)	$[\text{WO}_4^{2-}]$	$[\text{HW}_6\text{O}_{21}^{6-}]$	pH	K	Mean
W	2	12	0.085	0.024	7.3	7.8×10^{55}	5.2×10^{55}
	5.9	15.9	0.03	0.005	7.0	6.8×10^{55}	
	11.0	21.0	0.003	0.008	6.0	11×10^{55}	
	Titer (ml)	Total volume (ml)	$[\text{MoO}_4^{2-}]$	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]$	pH	K	Mean
Mo	3.4	13.4	0.052	0.0032	6.0	3×10^{54}	2×10^{54}
	5.7	15.7	0.031	0.0047	5.7	7.2×10^{53}	

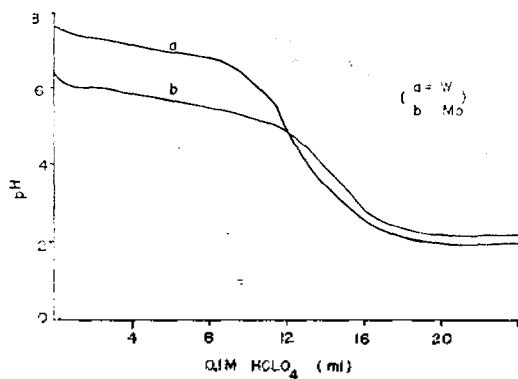


Fig. 3. Titration curves of molybdate and tungstate with 0.1 M perchloric acid solution.

과 3.0이다. 이때 변곡점은 제일차변차법을 사용하여 정했다. 이 결과는 Freedam¹의 결과와 같으며 pH 변화에 따른 용리곡선의 결과와도 일치한다. 즉 산을 가함에 따라 단위체가 중합체

로 중합하기 시작하여 제 1 변곡점에서 완전히 중합체로 되는데 이때 생긴 중합체는 파라형에 해당되며 제 1 변곡점을 지나서 제 2 변곡점에 이르기까지 파라형에서 메타형으로 중합하는 것에 해당된다.

이 pH 적정곡선으로부터 평형상수를 계산하면 Table 6와 같다.

위에서 얻은 값은 이온교환수지법에 의한 값과 일치한다.

프래그먼트용액의 분리, 회수 및 탄산염의 회수. 예비실험에 의하면 탄산이온 (불순물로 존재하는 규산, 플루오르화, 인산이온도 함께)은 물리브덴과 텅스텐에서 쉽게 분리되었다. 그래서 frontal chromatography¹⁷에 의하여 탄산이온을 분리할 목적으로 이 이온들의 break through point를 구했다.

지름 7.5 cm, 높이 22 cm인 수지통을 사용하

여 수지통 상단에 프레그난트용액을 10 ml/min의 유속으로 흘려넣고 용출액에서 탄산염과 텅스텐 및 몰리브덴을 정량하여 그런 break through curve는 Fig. 4와 같다.

탄산이온의 break through point는 0.5 l이고 몰리브덴과 텅스텐의 그것은 2.0 l이다. 탄산이온은 프레그난트용액을 2.0 l 통과시킬 때까지 몰리브덴과 텅스텐의 오염없이 순수하게 얻어진다. 그러나 수지의 틈새부피와 수지에 흡착되어 있는 탄산이온을 몰리브덴 및 텅스텐에서 각각 분리시키기 위해서는 프레그난트용액을 2.0 l 보다 적은 양을 추가하여 수지의 틈새 부피에 들어 있는

프레그난트용액과 수지에 흡착되어 있는 이온들을 교환 분리시키는데 필요한 수지의 교환능력을 남겨 두어야 한다. 이 수지통에 있는 수지의 틈새 부피는 약 0.5 l이고 수지에 흡착된 이온들을 각각 분리시키는데 필요한 수지의 양은 계산할 수도 있으나 실제로 실험해 본 결과 프레그난트용액 1.2 l 보다 적은 양을 10 ml/min의 유속으로 통과시킨 다음 pH 8인 0.2 M 염화나트륨 용리용액을 같은 유속으로 통과시키면 프레그난트 용액중에 포함된 탄산이온은 Fig. 5와 같이 분리된다. 프레그난트용액을 통과시킬 때 처음 용출되는 0.5 l 용출액에는 수지를 평형시킨 염화암모늄용액이 용출되므로 따로 보관해 두었다가 다시 사용할 수 있고 0.5 l 이후부터 탄산이온이 완전히 분리될 때까지의 용출액을 한데 모으면 프레그난트용액에서 탄산염용액이 분리된다. 그리고 프레그난트용액중의 불순물로 존재하는 양이온들과 규산, 인산 및 플루오르화이온도 탄산이온과 함께 용리되며 탄산염의 농도는 다소 희석되었지만 증석광을 녹일때 다시 사용할 수 있다.

몰리브덴산의 분리와 파라텅스텐산 암모늄염의 회수. 위와 같이 탄산염을 분리시킨후 수지에 흡착된 몰리브덴산과 텅스텐산을 분리시키기 위하여 pH 5인 0.5 M NH_4Cl + 0.05 M Na_2SO_4 용액을 통하면 몰리브덴산이 먼저 용출되지만

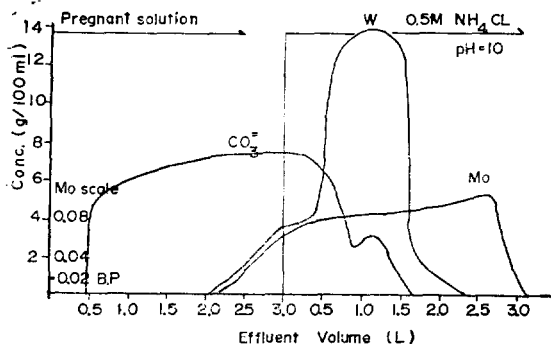


Fig. 4. Break through curves for carbonate, molybdate and tungstate in the pregnant solution. Resin : Rexyn 201 (100~200mesh), Flow rate : 10ml/min, Column : 22cm×44. 27 cm².

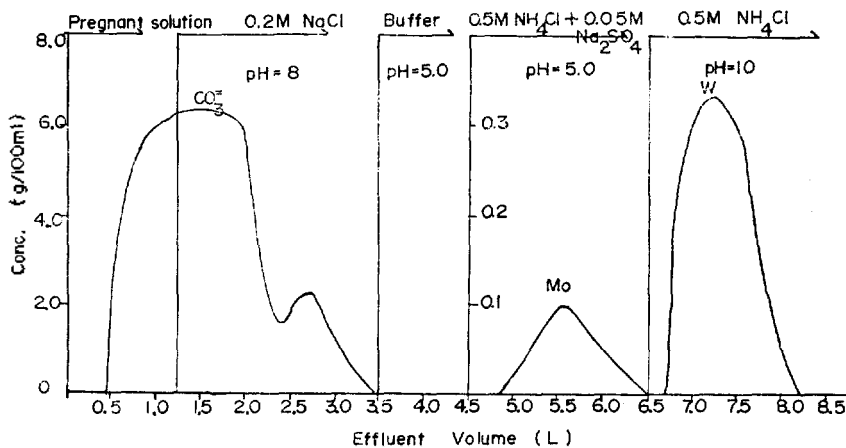


Fig. 5. Separation curves for carbonate molybdate and tungstate in the pregnant solution.

Resin : Rexyn 201(100~200 mesh), Flow rate : 10 ml/min, Column : 22 cm×47. 27 cm₂

Table 7. Recoveries of carbonate, molybdate and tungstate in the pregnant solution.

Substance	CO ₃ ²⁻	MoO ₄ ²⁻	WO ₄ ²⁻
Taken(g)	72, 1573	1, 2536	60, 3500
Found(g)	72, 1382	1, 2206	59, 4728
Recovery(%)	99. 94	97. 68	98. 54

소량의 텅스텐도 섞어 나온다.

이것은 수지통내의 pH가 5로 조절되지 않아 텅스텐의 일부가 용출되는 것으로 생각된다. 그래서 탄산염을 pH 8인 0.2 M NaCl 용리액으로 분리시킨 후 수지통내의 pH를 5로 조절하기 위하여 수지통내의 pH가 5가 될 때까지 pH 5인 0.5 M 초산완충용액을 10 ml/min. 유속으로 통과 시킨 다음 pH 5인 0.5 M NH₄Cl + 0.05 M Na₂SO₄ 용리액을 같은 유속으로 통하여 몰리브덴을 분리시킨 결과는 Fig. 5와 같다. 초산완충용액에서는 텅스텐과 몰리브덴이 용출되지 않는다. 용리된 몰리브덴용액을 한데 모아 황화나트륨용액을 가하여 황화몰리브덴의 침전으로 회수하고 베소시커 순수한 삼산화몰리브덴을 얻었다.

몰리브덴을 분리시킨 후 수지에 흡착되어 있는 텅스텐을 파라텅스텐산암모늄염으로 얻기 위하여 0.5 M 염화암모늄의 pH 10인 용리액으로 용리시켰다. 텅스텐산을 암모늄염으로 용리시켰기 때문에 pH만 5.5~6으로 조절하여 농축시키면 파라텅스텐산암모늄염으로 직접 텅스텐을 회수할 수 있는데 이때 얻어지는 파라텅스텐산암모늄염은 프레그나트용액에 존재하는 양이온들과 음이온들이 탄산염과 같이 용리되었기 때문에 불순물 제거 과정을 거치지 않아도 순수한 것으로 얻어진다.

위와 같은 과정을 거쳐 프레그나트용액을 분리 정량한 결과는 Table 7과 같다.

몰리브덴과 텅스텐의 회수율이 약간 작은 것은 탄산염 분리시 일부가 유출된 것으로 생각된다.

결론적으로 여기서 확립한 프레그나트용액 처리법은 다음 네가지 점에서 중전 방법보다 우수하다.

(1) 황산의 소비를 줄이고 (2) 탄산염을 회수하여 다시 증석광을 녹이는데 사용할 수 있고 (3) 몰리브덴을 순수하게 정량적으로 회수할 수 있고 (4) 텅스텐을 APT 형태로 직접 얻을 수 있다.

인 용 문 헌

1. M. L. Freedom, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3834 (1959).
2. Y. V. Moracherskii, et al., *zhur, Neorg Khim*, **4**, 2238(1960).
3. 최규원, *금속학회지*, **1**, 3(1962).
4. F. W. E. Strelow and C. J. C. Bathman, *Anal. Chem.*, **39**, 595(1967).
5. C. Shiskov and L. Shiskov, *C. A.*, **69**, 12356 (1965).
6. W. R. Bandi, E. G. Buyok, L. L. Lewis and L. M. Malinick, *Anal. Chem.*, **33**, 1275(1961).
7. 차기원, *대한화학회지*, **13**, 37(1969).
8. R. P. Hop, *Anal. Chem.*, **29**, 1053(1957).
9. P. F. Urone and H. K. Anders, *Anal. Chem.*, **22**, 1317(1950).
10. G. Charlot, "Les Methods de La Chemie Analytique", Masson et cie., Paris, 1961.
11. W. T. Hall, "Analytical Chemistry." P. 227, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1955.
12. D. F. Boltz "Colorimetric Determination of Non-metals," P. 29~261, Interscience Publishers Inc., New York, 1958.
13. A. I. Vogel, "A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis," P. 1044, Longmann, Green and Co., Ltd., London, 1961.
14. F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" P. 937~939, Interscience Publishers Inc.
15. H. Rervy, "Treatise on Inorganic Chemistry", Vol II, P. 177, Amsterdam Elsevier 1956.
16. E. J. King, "Quantitative Analysis and Electric Solution", P. 447, Harcourt Brace and world Inc., 1959.
17. F. Hellferich, "Ion Exchange", P. 440, McGraw Hill, New York, 1962.