

음이온 교환수지에 의한 질산산성에서 몰리브덴산과 텅스텐산의 용리현상에 관한 연구

車基元[†] · 崔在成
인하대학교 이과대학 화학과
(1983. 6. 21 접수)

Study on the Elution Behaviors of Molybdate and Tungstate in Nitric Acid Solution by Anion Exchange Chromatography

Ki-Won Cha[†] and Jae-Seong Choi
Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea
(Received June 21, 1983)

요 약. 질산 산성에서 얻은 MoO_4^{2-} 와 WO_4^{2-} 의 용리곡선과 Z값에 따른 텅스텐의 UV스펙트럼 변화로부터 질산 농도 변화에 따른 이들 이온들의 화학종과 평형관계를 연구하였다. 몰리브덴은 0.05M 이상의 질산 용액에서 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-} + 2\text{OH}^+ \rightleftharpoons 8\text{MoO}_2^{2+} + 10\text{H}_2\text{O}$ 반응에 의해 MoO_2^{2+} 이온을 생성하여 이 이온이 $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$ 와 같은 질산착물을 생성하는 것으로 보인다. 질산 산성에서 텅스텐산의 용리현상은 과염소산에서와 유사하다. 그래서 과염소산에서 존재하는 텅스텐의 평형관계가 질산 산성에서도 존재한다고 생각된다. 이들 텅스텐의 용리현상 결과를 Z값에 따른 텅스텐의 UV스펙트럼 변화와 비교하였다.

ABSTRACT. The species and equilibrium of molybdate and tungstate have been investigated from the elution behaviors of those in various concentrations of nitric acid and the UV spectra obtained at the various Z values. In higher concentrations than 0.05M nitric acid, the nitrate complex species of $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$ seems to form from the MoO_2^{2+} ions formed by the following equation: $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-} + 2\text{OH}^+ \rightleftharpoons 8\text{MoO}_2^{2+} + 10\text{H}_2\text{O}$. In the case of tungstate, the elution behaviors of tungstate in nitric acid medium are similar to those of perchloric acid, so we think the equilibrium of tungstate existed in perchloric acid could be also existed in nitric acid. These elution behaviors of tungstate are compared with the UV spectra obtained at the various Z values.

서 론

몰리브덴과 텅스텐은 산성용액에서 산의 농도와 종류에 따라 각기 다른 화학종을 생성함이 널리 알려졌다.

이런 현상들은 UV 분광법^{1,2}, Raman 법^{3~7},

MoO_3 의 용해도에 의한 방법^{8,9}, 전위차적정법^{10~11}, 이온교환크로마토그래피법^{12~16}, 등으로 연구되고 있다.

몰리브덴과 텅스텐은 알칼리 및 중성용액에서 단위체인 MoO_4^{2-} 와 WO_4^{2-} 로 존재함이 일반화 되었으며 산성도가 증가함에 따라 중합반응이

일어난다고 알려졌다¹⁸.

Pungor¹ 등은 UV 분광법으로 과염소산 용액에서 Z 값($H^+/1\text{moleMo}$)에 따른 몰리브덴의 중합평형 관계를 자세히 보고한 바 있다. 즉 $Z=0\sim 1.14$ 에서는 파라몰리브덴산($Mo_7O_{24}^{6-}$)이 생성되며 $Z=1.14\sim 1.43$ 에서 이 이온의 양성자첨가 현상이 일어나며 $Z=1.43\sim 2.0$ 에서 $8MoO_4^{2-} + 12H^+ \rightleftharpoons Mo_8O_{26}^{4-} + 6H_2O$ 중합반응이 일어나고, $Z>2$ 에서는 MoO_2^{2+} 의 양이온이 생성된다는 것이다^{1,8,9,17}.

그러나 $Z>2$ 의 강산성에서 또 산의 종류에 따른 화학종과 평형관계는 잘 알려져 있지 않다.

텅스텐의 경우도 pH가 감소하면 복잡한 평형관계가 존재하는데 지금까지 알려진 바에 의하면 WO_4^{2-} 는 파라텅스텐산($H_2W_6O_{21}^{5-}$)를 거쳐 메타텅스텐산($W_{12}O_{39}^{6-}$)을 생성하며 산의 농도가 더 커지면 $WO_3 \cdot 2H_2O$, WO_3 등을 거쳐 10M 이상에서는 양이온인 WO_2^{2+} 로 전환됨이 알려졌다¹⁰.

그러나 $W_{12}O_{39}^{6-}$ 생성 이후의 강산성 용액에서의 변화는 분명치 못하며 Z 값 변화에 따른 텅스텐산의 화학종 변화에 관하여는 보고된 바 없다.

저자들은 음이온 교환 크로마토그래피법으로 강한 산성과 산의 종류에 따른 몰리브덴과 텅스텐의 화학종 변화는 이미 염산과 과염소산용액에서 연구 보고한 바 있다¹⁶.

본 연구에서는 질산 용리액을 사용하여 얻은 이들의 용리곡선으로부터 이들 이온들의 화학종과 평형관계를 밝히고자 한다. 또한 텅스텐의 경우 Z 값에 따른 분광광도법의 실험 결과와 비교 검토하고자 한다.

실 험

시약 및 장치. 몰리브덴과 텅스텐 용액: 특급 시약 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 와 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 를 0.1M 이 되도록 증류수와 여러가지 농도의 질산과 과염소산에 녹여 사용하였다.

질산과 과염소산 용액: Merck 제 65% HNO_3 와 65% $HClO_4$ G. R. 급을 증류수에 녹여 만들었고 텅스텐의 분광광도법, 실험을 위한 0.1M

$HClO_4$ 용액은 적정범으로 표정하여 사용하였다.

기타 시약은 분석용을 사용하고 전 실험을 통하여 증류수를 사용하였다.

음이온 교환 수지관은 Dowex-1(100~200 mesh) 수지를 직경 2cm 인 유리관에 높이가 5cm 되도록 수지를 채워서 사용하였다¹⁶.

몰리브덴과 텅스텐의 정량에는 Spectronic-20 분광광도계를 사용하고 기타 실험에는 Perkin-Elmer UV-VIS Spectrophotometer Model 552S를 사용하였다.

pH 미터는 Fisher Model 525를 사용하여 표준 완충용액으로 수지로 검정하여 0.01 pH 까지 정확히 측정하였다.

몰리브덴과 텅스텐의 용리곡선과 정량. 0.01M HNO_3 에서 용리곡선을 얻기 위해 MoO_4^{2-} 와 WO_4^{2-} 를 각각 0.1M 이 되도록 0.01M HNO_3 에 녹여서 만들고 이 시료 1ml를 미리 0.01M HNO_3 로 약 300ml 용리하여 수지를 평형시킨 수지관에 가한후 0.01M HNO_3 로 500ml 까지 용리한 다음 pH 12로 맞춘 0.5M NaCl 용액으로 용리액을 바꿔 용리하여 각각의 용출액에서 몰리브덴과 텅스텐을 정량하여 용리곡선을 작성하였다.

다른 농도의 질산 용리액에서 용리곡선을 얻기 위해서 적당한 농도의 질산용액으로 위와 같은 방법으로 실험하였다.

몰리브덴과 텅스텐은 티오시안산염으로 발색시켜 정량하였다¹⁶.

텅스텐의 UV 스펙트럼 측정. Z 값에 따른 스펙트럼 변화를 보기 위하여 증류수에 녹인 0.1M Na_2WO_4 용액을 1ml씩 100ml 용량플라스크에 넣고 여기에 0.1M 과염소산 표준용액을 여러가지 부피로 변화시켜 가한 다음 눈금까지 증류수로 채우고 1일간 방치한 후 파장 200~350nm에서 증류수와 단위체(증류수에 Na_2WO_4 를 $1 \times 10^{-3}M$ 되도록 녹인 용액)를 바탕용액으로 사용하여 위의 각 용액에 대한 스펙트럼을 얻었다. 그리고 각 용액의 pH를 측정하여 가한 산의 양에 따른 실제 소모된 산의 양(Z 값)을 계산하였다.

과염소산을 사용한 이유는 실험한 파장에서

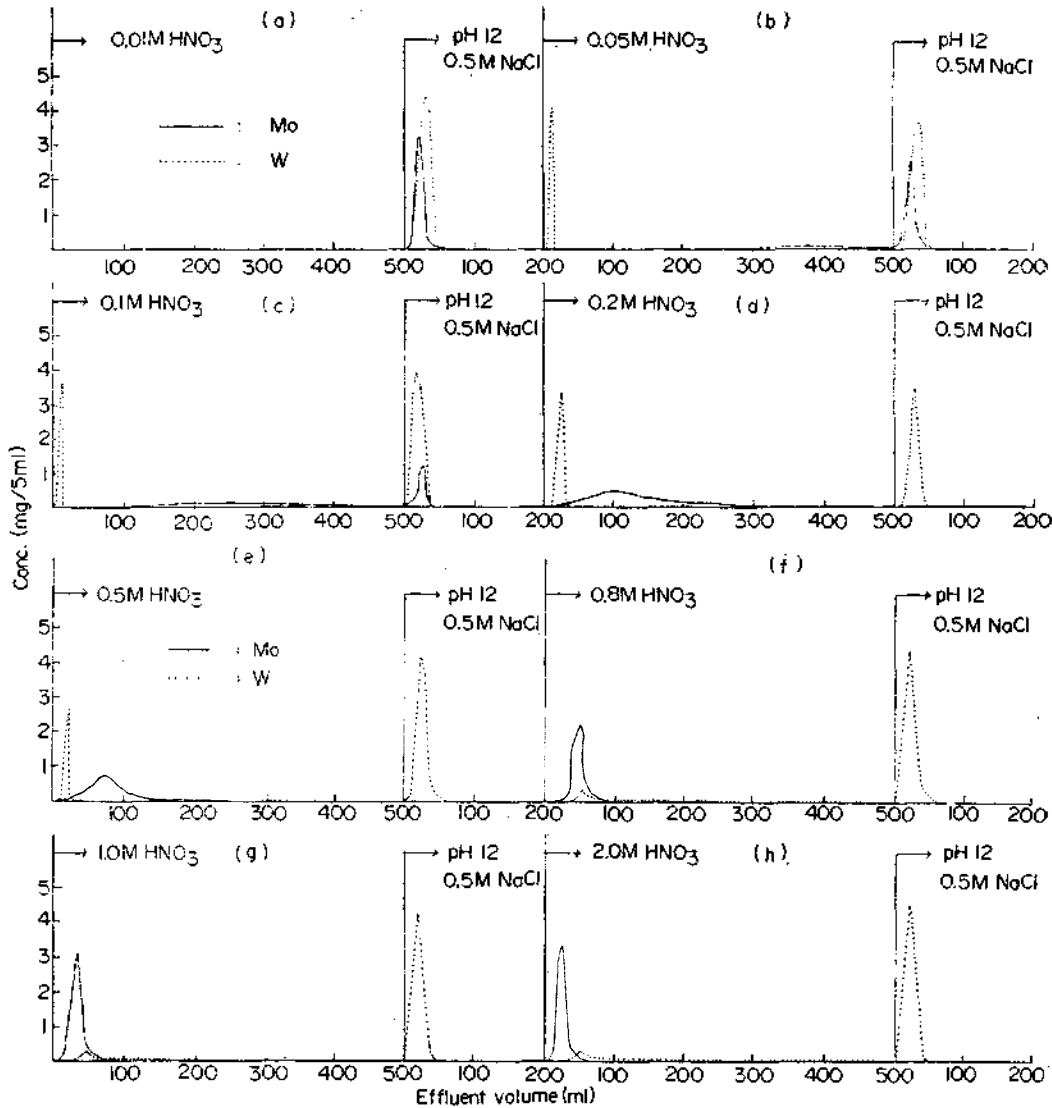


Fig. 1. Elution curves of molybdate and tungstate at various concentrations of nitric acid. Resin: Dowex -1(100-200mesh), Column: $3.14\text{cm}^2 \times 5\text{cm}$, Flow rate: $1.5\text{ml}/\text{min}$.

흡수가 일어나지 않기 때문이며 텅스텐 단위체 용액의 pH는 6.3정도였다.

결과 및 고찰

질산 농도에 따른 몰리브덴과 텅스텐의 용리 현상. 질산 용리액의 농도에 따라 MoO_4^{2-} 와 WO_4^{2-} 의 용리곡선이 어떻게 변화하는가를 보기 위해 질산 농도를 변화시켜 얻은 용리곡선은

Fig. 1과 같다.

Fig. 1a는 용리액을 0.01M 질산 용액으로 500ml까지 용리한 다음 pH 12로 맞춘 0.5M NaCl로 용리액을 바꾼 용리곡선이다.

Fig. 1a를 보면 질산 용리액으로 500ml까지 용리하였을 때는 몰리브덴과 텅스텐이 용출되지 않다가 용리액을 알칼리로 바꿨을 때 100ml이내 용출액에서 전량 용출됨을 볼 수 있다. 0.01M

질산으로 1*M*까지 용리할 때도 같은 현상이 나타났다.

이 현상은 두 물질이 0.01*M* 질산에서 음이온 교환 수지에 강하게 흡착되는 하나의 화학종으로 존재하기 때문이며 이런 현상은 과염소산에서도 같다¹⁶. 이 화학종은 지금까지의 연구에 의하면³⁻⁷ 중합체인 $Mo_8O_{26}^{4-}$ 와 $W_{12}O_{39}^{6-}$ 상태로 볼 수 있다.

0.05*M* 질산으로 용리하여 얻은 Fig. 1b를 보면 폴리브덴의 경우 산 용리액 250ml부터 500ml까지 소량씩 용출되다가 용리액이 알칼리성으로 되면 100ml이내에서 잔량이 전부 용출되었고 텅스텐은 일부가 산성에서 용출되고 잔량은 알칼리성에서 용출된다.

질산 농도를 차츰 증가시켜 얻은 Fig. 1c, d를 보면 0.1*M* 질산 용리액에서는 폴리브덴이 100ml부터 용출되기 시작하였으며 0.2*M* 질산에서는 넓은 범위에 걸쳐 전량의 폴리브덴이 용출되었고 텅스텐의 경우는 Fig. 1b와 같다.

Fig. 1e~h까지의 용리곡선을 보면 질산 농도의 증가에 따라 폴리브덴은 산 용리액에서 더 빨리 전량 용출되고 있으며 텅스텐은 두 곳으로 나뉘어 용리되나 산의 농도가 증가 할수록 알칼리 용리액에서 용리되는 양이 증가한다. 즉 질산 농도가 0.05부터 2.0*M*까지의 용리액에서는 텅스텐은 두가지 화학종으로 존재하며 폴리브덴은 0.05~0.1*M* 사이에서는 두가지 화학종으로 존재하나 0.2*M* 이상에서는 한가지 화학종으로 존재함을 알 수 있다.

텅스텐은 과염소산이나 염산에서도 비슷한 결과를 나타내고 있으나 폴리브덴은 과염소산과 염산에서의 용리현상과 다르다¹⁶.

폴리브덴의 경우 0.05*M* 질산에서 폴리브덴이 MoO_2^{2+} 상태로 존재하면 전변 연구¹⁶의 과염소산에서와 같이 산 용리액의 앞 부분에서 빨리 용출되어야 할 것이다. 그러나 Fig. 1b에서는 250ml부터 소량씩 용리된다는 점을 생각하면 일부의 $Mo_8O_{26}^{4-}$ 이온이 MoO_2^{2+} 로 변하여 이것이 질산이온과 질산착물을 형성하여 용리되는 것으로 생각할 수 있다. 질산 농도가 증가함에 따라 더 빨리 하나의 봉우리로 용리되는 것은 이 착

물이 용리액의 질산이온과 더 빨리 이온교환 반응하여 용리되기 때문으로 해석된다. 여기서 질산착물의 조성은 $MoO_2(NO_3)_2$, $MoO_2(NO_3)_3^-$, $MoO_2(NO_3)_4^{2-}$ 등으로 추정할 수 있겠다.

이상과 같은 질산 용액에서 폴리브덴의 용리 현상을 UV분광법으로 알아 보기 위하여 폴리브덴이 MoO_2^{2+} 의 양이온으로 존재하는¹ 대질 용액인 0.1*M* 과염소산에 Na_2MoO_4 를 녹인 용액과 0.1*M* 질산에 녹여 만든 폴리브덴 용액의 UV스펙트라를 비교한 결과는 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에서 스펙트럼 1, 2는 0.1*M* 과염소산 용액에서 폴리브덴의 스펙트럼이고 3, 4는 0.1*M* 질산에서 폴리브덴의 스펙트럼을 0.1*M* 질산용액을 바탕용액으로 하여 얻은 것이다.

Fig. 2를 보면 착물 생성력이 없는 과염소산에서 폴리브덴의 흡수봉우리는 MoO_2^{2+} 의 것으로 볼 수 있다. 질산 산성에서는 최대 흡수봉우리가 과염소산의 그것보다 장파장 쪽으로 이동되었으며 흡광도도 감소하였다.

이 현상들은 질산이온의 영향 때문이며 245nm에서 흡수되는 화학종은 질산이온과 MoO_2^{2+} 에 의해 생성된 질산착물로 생각된다. 이 질산착물의 조성을 알기 위해 몰비법, 연속변화법 등으로

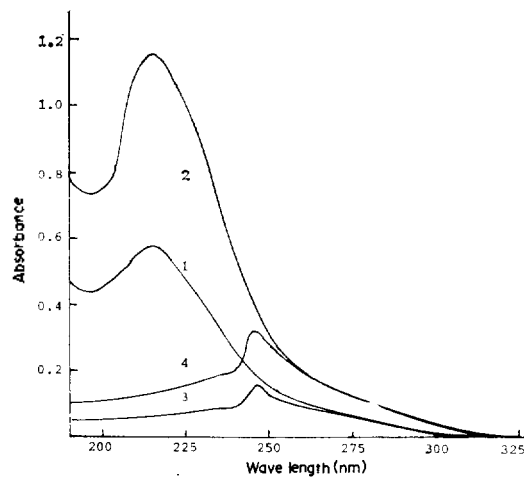


Fig. 2. Absorption spectra of molybdate in perchloric and nitric acid solutions. (1) $1 \times 10^{-4}M$ Mo in 0.1*M* $HClO_4$, (2) $2 \times 10^{-4}M$ Mo in 0.1*M* $HClO_4$, (3) $1 \times 10^{-4}M$ Mo in 0.1*M* HNO_3 , (4) $2 \times 10^{-4}M$ Mo in 0.1*M* HNO_3 .

실험해 본 결과 Mo와 NO_3^- 의 비가 대략 2에 가까웠다. 그리고 전번 연구의 염산 산성에서의 용리 현상과 비교하면 $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$ 와 같은 중성 착물로 생각된다. 즉 $0.05M$ 이상의 질산에서는 $\text{MoO}_2^{2+} + 2\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$ 의 평형이 성립하는 것 같다.

텅스텐의 경우 산 용리액 $50ml$ 이내에서 빨리 용출되는 화학종과 알칼리에서 용출되는 두가지 화학종이 존재하며 이런 현상은 과염소산과 염산에서도 나타나므로 질산이온은 텅스텐의 용리 현상에 영향이 없음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 1b의 산성에서 용출된 화학종은 여기서도 $12\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 화학종으로 볼 수 있고, 알칼리에서 용출된 화학종은 $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$ 의 중합체로 볼 수 있다.

텅스텐은 $0.1M$ 이상의 산에서는 일부가 침전되는 것을 외관상으로 볼 수 있으며, $10M$ 이상의 산에서는 WO_3^{2+} 의 양이온이 존재한다고 보고되었다¹⁰. 그러므로 Fig. 1c~h의 산성용리액에서 용리된 화학종은 Fig. 1b에서와 같이 $12\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 이며 알칼리에서 용리된 것은 WO_3 로 해석하는 것이 타당하겠다. $0.1M$ 이상의 산

에서는 텅스텐이 일부 침전되어 수지층에 붙어 있다가 알칼리 용리액에서 녹아서 용리되는 것으로 해석된다. 산의 농도가 증가 할수록 산 용리액에서 용출된 텅스텐의 양이 감소하는 것은 산의 농도가 증가 할수록 많은 양의 텅스텐이 침전되기 때문이다. $0.8M$ 이상의 질산에서 텅스텐이 넓게 퍼져 용리되는 것은 이런 농도에서는 침전된 텅스텐의 용해도 때문으로 보인다.

산농도에 따른 텅스텐의 UV 스펙트럼의 변화. 텅스텐의 위와 같은 현상들을 더 확실하게 하기 위해 텅스텐 용액의 UV 스펙트럼을 비교하였다.

일정 농도($1 \times 10^{-3} MW$)의 텅스텐에 과염소산의 양을 변화시켜 만든 용액들에 대하여 바탕용액으로 텅스텐 단위체 용액을 사용하여 얻은 UV 스펙트라는 Fig. 3과 같다. 이때 질산 대신 과염소산을 사용한 것은 텅스텐의 용리곡선은 질산이나 과염소산에서 비슷하고 질산에서는 질산이온이 $200 \sim 350nm$ 영역에서 흡수하기 때문에 과염소산을 사용했다.

Fig. 3을 보면 단위체 흡수봉우리는 $204nm$ 에서 나타난다. 그리고 이 단위체에 산을 가했을

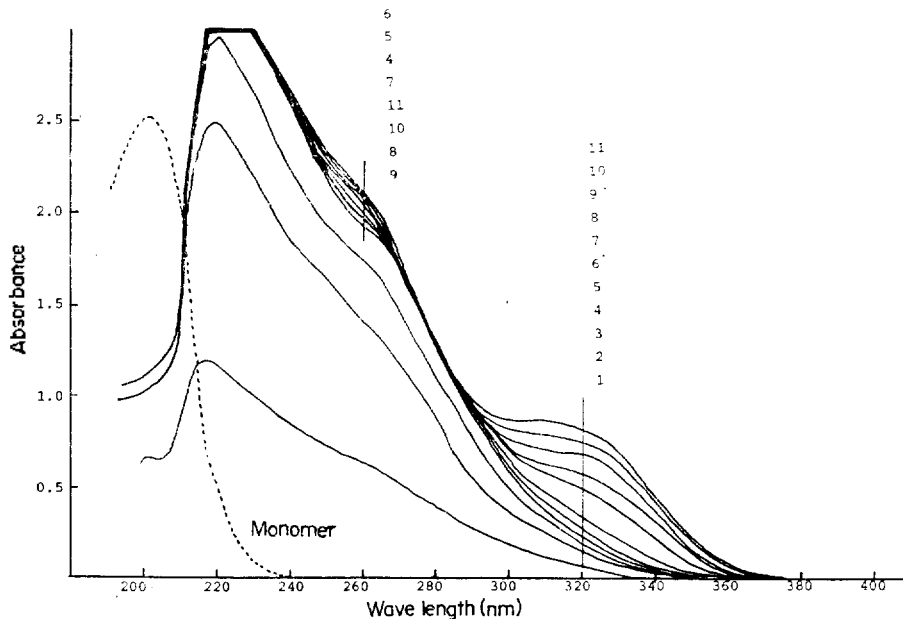


Fig. 3. Absorption spectra of tungstate solutions at the various acid concentrations. $C_H = C_W = 1 \times 10^{-3}$, H^+/W ; 1 : 0.5, 2 : 1.0, 3 : 1.2, 4 : 1.4, 5 : 1.5, 6 : 1.6, 7 : 1.8, 8 : 2.0, 9 : 2.5, 10 : 5.0, 11 : 10.0.

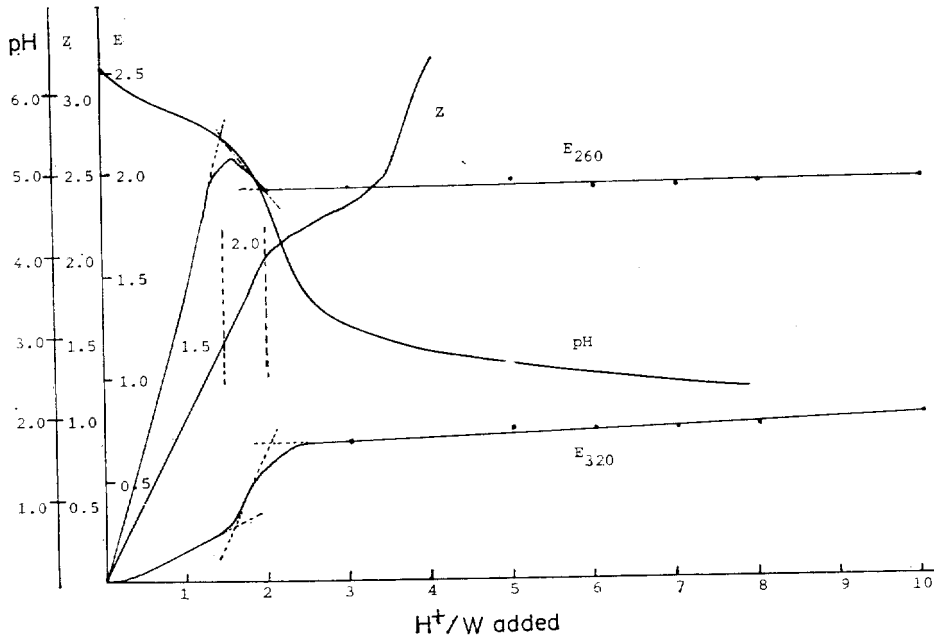


Fig. 4. Absorbance, Z and pH variation according to the perchloric acid concentration added. $C_w=1 \times 10^{-3}M$.

때는 장파장 쪽으로 흡수봉우리가 이동된다. 산을 가했을 때의 스펙트라는 220nm에서 최대 흡수봉우리가 나타나며 산의 양이 증가함에 따라 320nm에서 흡수봉우리 하나가 더 생기고 260nm 근방에서 shoulder가 점점 뚜렷해진다.

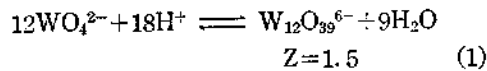
이 현상들은 단위체 텅스텐이 산을 가함에 따라 다른 화학종으로 변한다고 해석된다. 3곳의 파장에서 나타나는 흡수현상을 정량적으로 보기 위하여 가한 산의 양에 따라 용액의 pH, Z 값, 흡광도를 도기한 결과는 Fig. 4와 같다. 여기서 Z 값은 텅스텐 1mole과 반응한 산의 mole 수이며 반응한 산의 양은 처음에 가한 양에서 pH 측정으로 구한 반응후의 남은 양을 뺀 값이다.

Fig. 4에서 pH 곡선을 보면 산의 양이 증가함에 따라 두 곳에서 변곡점이 생긴다. 이것은 단위체 텅스텐이 다른 화학종으로 변할 때 산과 반응했기 때문이며 또한 단위체 텅스텐과 반응한 실제 소모된 산의 비인 Z 값에 따른 각 파장에서 측정된 흡광도의 변화를 나타낸 결과가 A_{260} 과 A_{320} 이다. A_{260} 은 파장 260nm에서 A_{320} 은 320nm에서 측정된 흡광도이다.

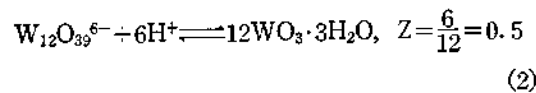
먼저 A_{320} 을 보면 Z 값이 0~1.5일 때 직선적으로 증가하다가 Z=1.5~2.0에서는 다른 기울기로 증가하고 2.0 이상에서는 거의 일정하다. 다시 A_{260} 을 보면 Z=1.5까지는 직선적으로 증가하다가 1.5~2.0에서는 감소하고 그 이상에서는 일정하다. 이 현상도 A_{320} 과 같은 결과로 볼 수 있다.

이 현상들은 단위체 텅스텐이 Z=1.5까지 어떤 화학종으로 변하고 Z=1.5~2.0에서 다시 다른 화학종으로 변한 후 Z>2에서는 변하지 않음을 뜻한다.

이상의 결과와 지금까지 보고된 결과를 종합하면 단위체가 메타텅스텐산으로 전환되는 평형은 다음과 같다.



Z=1.5~2.0에서는 $W_{12}O_{39}^{6-}$ 화학종과 $12WO_3 \cdot 3H_2O$ 화학종간의 평형이 성립한다.



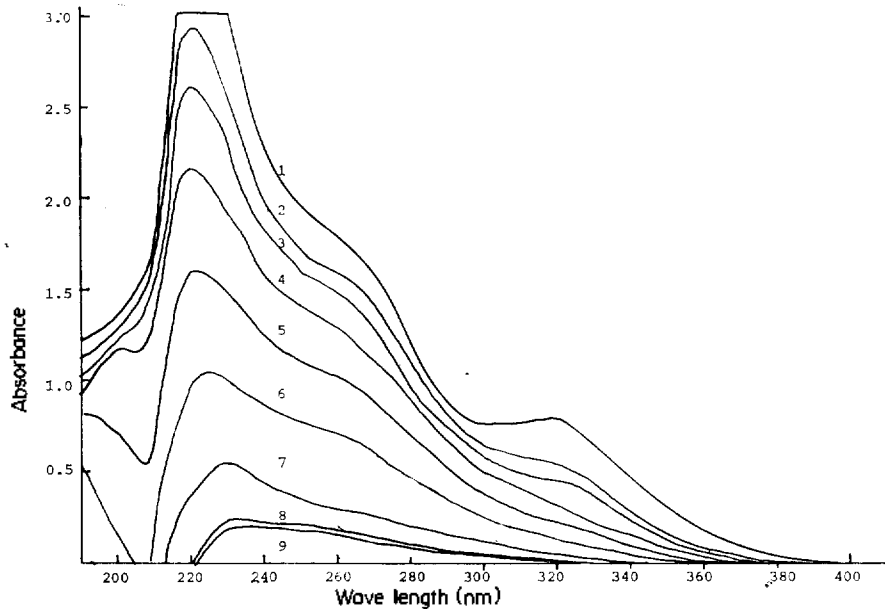


Fig. 5. Absorption spectra of tungsten filtrates. $C_w(\text{initial})=1 \times 10^{-3}M$, 1 : 0.01M $HClO_4$, 2 : 0.05M, 3 : 0.1M, 4 : 0.2M, 5 : 0.3M, 6 : 0.4M, 7 : 0.5M, 8 : 0.6M, 9 : 1.0M $HClO_4$.

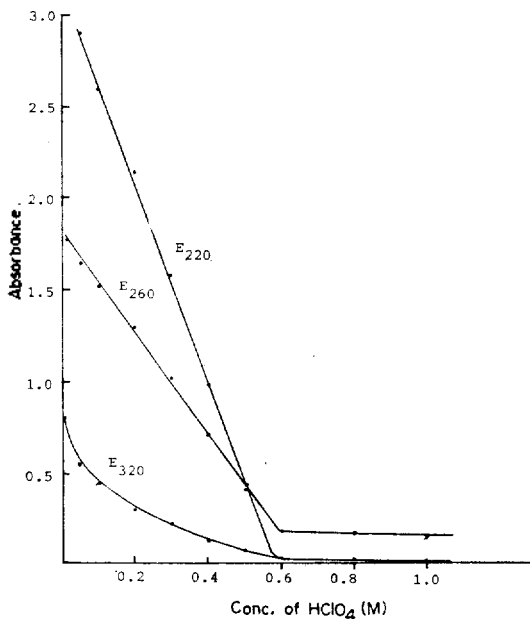


Fig. 6. Absorbance variation according to the concentration of perchloric acid.

지금까지는 단위체에 산을 10배 가했을 때(산 농도로는 0.01M)까지의 실험 결과들이다. 산의

농도가 증가하면 텅스텐은 침전하기 시작하는데 이때의 변화를 보기 위하여 산 농도를 0.01, 0.05, 0.1, …, 1.0M까지 변화시키고 이때 생긴 침전은 거름종이로 거르고, 거른액의 스펙트럼을 바탕용액으로 단위체 용액을 사용하여 얻은 결과는 Fig. 5와 같고 산의 농도에 따라 A_{320} , A_{260} , A_{220} 을 도시한 것은 Fig. 6이다.

Fig. 5를 보면 0.01M 산에서의 스펙트럼인 1은 같은 농도의 산에서의 텅스텐산 스펙트럼인 Fig. 3의 11과 같고 산의 농도가 증가하면 흡광도는 점점 감소한다.

Fig. 6을 보면 산 농도 증가에 따라 흡광도는 거의 직선적으로 감소하다가 0.06M 이상에서는 흡광도가 거의 0에 가깝다.

이와 같은 현상은 산의 농도가 증가함에 따라 $12WO_3 \cdot 3H_2O$ 화학종이 WO_3 의 침전으로 변하기 때문으로 생각된다.

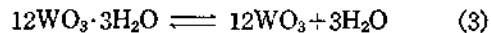


Fig. 6에서 산의 농도가 0.6M 이상일때 침전을 거른액에 존재하는 텅스텐은 $1 \times 10^{-4}M$ 이다. 이것은 식 (3)의 평형상태에 존재하는 $12WO_3 \cdot$

$3\text{H}_2\text{O}$ 및 WO_3 침전의 용해도에 의한 것 같다.

이상의 분광광도법의 결과와 질산 산성에서의 용리현상을 비교하면, 용리현상에서는 텅스텐의 농도가 0.1M 일 때의 결과이고 분광광도법 결과는 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 의 결과이다. 분광법에서 텅스텐의 농도를 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 로 한 것은 진한 농도에서는 흡광도를 측정할 수 없었기 때문이다.

이런 이유로 산 농도에 따른 용리현상과 분광법 결과를 직접 비교할 수는 없으나 참고는 할 수 있다.

즉 $0.01 \sim 0.05\text{M}$ 질산 용리액에서 수지에 흡착된 화학종은 $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$ 이고 0.05M 질산에서는 식 (2)와 같은 평형관계가 성립하므로 산에서 용출된 화학종은 $12\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 이라고 본다. 0.1M 이상에서는 식 (3)과 같은 평형관계가 성립하며 이때 용출된 화학종은 $12\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 이며 알칼리에서 용출된 화학종은 산농도 0.1M 이상에서 침전된 WO_3 가 녹아서 용리된 것으로 볼 수 있다.

결 론

음이온교환수지에 의한 용리현상으로부터 질산 산성에서 몰리브덴과 텅스텐의 화학종과 평형관계를 실험하였다.

질산 농도에 따라 몰리브덴과 텅스텐은 한 두가지의 화학종이 존재하고 서로 평형관계에 있다.

몰리브덴은 0.05M 이상의 질산에서 $\text{MoO}_2 \cdot (\text{NO}_3)_2$ 의 질산착물을 생성하는 것 같다.

질산이온은 텅스텐의 용리현상에서 화학종 변화의 영향을 주지 않고 과염소산이나 염산에서 존재하는 평형이 여기서도 존재한다. 즉 낮은 농도의 산에서는 $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 12\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 산의 농도가 증가하면 $12\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 12\text{WO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 의 평형이 존재한다. 텅스텐의 이

런 평형관계를 Z 값에 따른 UV 스펙트럼 변화로부터 재확인하였다.

끝으로 본 연구는 산학협동 재단의 연구비로 수행되었음을 밝히고 관계당국에 심심한 사의를 표하는 바이다.

인 용 문 헌

1. E. Pungor and A. Halasz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1187 (1970).
2. H. M. Neuman *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3026(1957).
3. J. Aveston, *Inorg. Chem.*, **3**, 981 (1964).
4. J. Aveston, *ibid.*, **3**, 735 (1964).
5. W. P. Griffith *et al.*, *J. Chem. Soc. (A)*, 1066 (1969).
6. W. P. Griffith *et al.*, *ibid.*, (A), 675 (1967).
7. W. P. Griffith *et al.*, *ibid.*, (A), 1087 (1966).
8. A. V. Babko and B. Nabivanets, *Zhur. Neorg. Khim.*, **2**, 2085 (1957).
9. M. M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4233 (1954).
10. M. L. Freedman, *ibid.*, **81**, 3834 (1959).
11. I. Lindquist, *Acta. Chem. Scand.*, **5**, 568(1951).
12. D. Shishkov and B. Velcheva, *C. A.*, **63**, 233 (1965).
13. D. Shishkov *et al.*, *ibid.*, **63**, 12356 (1965).
14. Edgar Wendling, *Bull. Soc. Chim., France*, 1962(2), 427~437.
15. K. W. Cha and K. C. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **19**, 225 (1975).
16. K. W. Cha and J. S. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2**, 37 (1981).
17. D. V. Raman *et al.*, *J. Sci. Ind. Research*, **15 B**, 667 (1956).
18. Cotton and Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," 4th Ed., John & Sons, P. 852. 1980.