

## 음이온 교환크로마토그래피법에 의한 여러가지 산에서 우라늄과 바나듐의 용리현상에 관한연구

車基元<sup>†</sup> · 金鍾勳

인하대학교 이과대학 화학과  
(1984. 2. 28 접수)

### Study on the Elution Behaviors of Uranium and Vanadium in the Various Acids by Anion Exchange Chromatography

Ki-Won Cha<sup>†</sup> and Jong-Hun Kim

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

(Received February 28, 1984)

요 약. 과염소산, 염산 그리고 황산의 농도 변화에 따른 우라늄과 바나듐 이온의 음이온수지에 대한 용리곡선으로부터 이들 이온의 화학종의 변화와 평형관계를 음이온교환크로마토그래피법으로 연구하였다. 우라늄은 0.01~0.5M 과염소산용액에서는  $UO_2^{2+}$ 의 화학종으로만 존재하며 염산용액에서는 0.5M까지는  $UO_2^{2+}$  상태로 존재하나 염산의 농도가 증가함에 따라 여러가지  $Cl^-$ 의 착물이 형성되는 용리현상을 보였고 황산용액에서는 묽은 황산의 농도에서 우라늄이 상당히 늦게 용리되어 나오는 것으로 보아  $SO_4^{2-}$ 과의  $UO_2(SO_4)_2^{2-}$  같은 음이온성 착물이 생성되는 것 같다. 바나듐은 0.01~0.5M 과염소산용액에서 바나듐의 용리현상으로부터  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ 과  $VO_2^+$  간에 다음과 같은 평형이 존재함을 알았다.  $H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 14H^+ = 10VO_2^+ + 8H_2O$  염산 및 황산용액에서도 이런 농도범위에서는 위와같은 평형이 존재하나  $VO_2^+$ 과  $Cl^-$  및  $SO_4^{2-}$  간의 착이온이 형성되는 것 같다. 위 식의 평형상수 값은  $1.9 \times 10^8$ 이었다.

**ABSTRACT.** The species and equilibria of uranium and vanadium have been investigated in the various concentration of perchloric, hydrochloric and sulfuric acid by anion exchange chromatography. In the concentration range of 0.01~5M hydrochloric and 0.01~0.5M perchloric acid, uranium seems to be  $UO_2^{2+}$  species and in higher concentration than 0.5M hydrochloric acid  $UO_2^{2+}$  seems to form the chloride complex ion as  $UO_2Cl^+$ ,  $UO_2Cl_2$ ,  $UO_2Cl_3^-$  and  $UO_2Cl_4^{2-}$  according to the increase of the hydrochloric acid concentration. In the dilute (0.01N) sulfuric acid the adsorbability of uranium on anion exchange resin is strong and then decreases with increasing the sulfuric acid concentration. From this result we conclude that  $UO_2^{2+}$  formed the complex ion as  $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ . In the perchloric acid of 0.01~0.5N concentration the existing equilibrium of vanadium and its constant calculated at 20°C is  $1.9 \times 10^8$  for  $H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 14H^+ = 10VO_2^+ + 8H_2O$ . The elution behaviors of vanadium in the hydrochloric and sulfuric acid are similar to those in perchloric acid.

#### 서 론

우라늄과 바나듐은 산의 종류와 농도에 따라

화학종이 변하는 것으로 알려졌고 이러한 현상은 UV<sup>4</sup>법, IR<sup>5~9</sup>법, Raman<sup>10,11</sup>법, 질량분석법<sup>5</sup>, X-선분석법<sup>12,13</sup>, 전도도법<sup>14,15</sup>, NMR<sup>16~18</sup>법, 전

위차적정법<sup>14, 19~21</sup> 및 이온교환법<sup>1, 2, 22</sup> 등으로 연구되어 왔다.

우라늄과 바나듐은 알칼리 및 중성액용에서는 각각  $U_3O_8^{2+}$ ,  $U_3O_8(OH)^+$ ,  $U_3O_8(OH)_2$ ,  $U_3O_8(OH)_3^-$ 와  $V_{12}O_{33}^{6-}$ ,  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $HV_{10}O_{28}^{5-}$ ,  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ 과 같은 중합체로 존재하며 산성도가 증가함에 따라 단위체로 변한다고 알려졌다<sup>3, 26</sup>.

Arden<sup>1, 2</sup>등은 이온교환법으로 황산용액에서 우라늄은  $UO_2SO_4$  화합종으로 존재한다고 하였다. 그러나 Ahrland<sup>27</sup>는  $UO_2(SO_4)$ ,  $UO_2(SO_4)_2^{2-}$  및  $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ 이 존재한다고 하였다.

또한 Banejea와 Tripathi<sup>23</sup> 등이 양이온교환수지법에 의해 밝힌  $UO_2^{2+}$ 의  $Cl^-$  착물형성관계를 보면  $UO_2Cl^+$  착이온이 지배적이며 그외의 음이온성 착물은 형성되지 않는 것으로 보고하였으나 Kraus<sup>28</sup> 등은  $Cl^-$ 의 농도가 증가함에 따라 음이온의 염화착이온이 형성된다고 보고하였다.

Griffith와 Lesniak<sup>3</sup>에 의하면 바나듐은 강한 알칼리에서는  $VO_4^{3-}$ 로 존재하며 pH 8.0 이하에서는 중합반응이 일어나 decavanadate ion ( $V_{10}O_{28}^{6-}$ )을 생성하며 pH에 따라 양성자 첨가반응을 일으켜  $HV_{10}O_{28}^{5-}$ ,  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ 를 거쳐 강산성에서는 양이온인  $VO_3^+$ 로 전환됨이 밝혀졌다.

본 연구에서는 여러가지 농도의 과염소산, 염산 및 황산용액을 용리액으로 사용하여 얻은 이들의 용리곡선의 변화로부터 이들 이온의 화학종의 변화와 평형관계 및 산의 음이온의 영향을 지금까지 알려진 사실들과 본 연구에서 용리곡선의 변화로부터 얻은 사실과의 차이를 밝히고자 하였다.

## 실 험

**시약 및 장치.** 바나듐과 우라늄용액은 특급시약인  $NH_4VO_3$ 와  $UO_2(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 를 각각 증류수에 녹여 0.1M로 만들었다. 그밖의 시약은 분석용 시약이며 물은 증류수를 사용하였다. 수지는 Dowex-1×8(100~200mesh)을 사용하였고 Column은 3.14<sup>2</sup>×6cm로 만들었다. Collector는 Toyo Fraction Collector 160 SF를 사용하였고 pH미터는 Fisher Digital Model 525를 사용하여 표준완충용액으로 수시로 검정하여 0.01pH

까지 정확히 측정하였다. 분광광도계는 Baush & Lomb spectronic 20을 사용하였다.

**우라늄과 바나듐의 용리곡선과 정량.** 각 농도의 산에서 용리곡선을 얻기위해  $VO_3^-$ 와  $UO_2^{2+}$ 를 각각 0.1M이 되도록 각 농도의 산에 녹여서 만들고 미리 각 농도의 산용액으로 수지를 평형시킨후 이 시료용액 2ml를 수지관에 가한후 각 농도의 산용액으로 이온들이 용출될때까지 계속 용리한다. 각 용출액에서 우라늄과 바나듐을 정량하여 용리곡선을 작성한다. 각 용출액에서 우라늄은 티오시안산법<sup>24</sup>으로 바나듐은 과산화수소법<sup>25</sup>으로 발색시켜 각각 정량하였다.

## 결과 및 고찰

**과염소산, 염산, 황산의 농도변화에 따른 우라늄의 용리현상.** 과염소산용리액의 농도에 따라  $UO_2^{2+}$ 의 용리곡선이 어떻게 변하는가를 보기위해 과염소산농도를 변화시켜 얻은 용리곡선은 Fig. 1과 같다.

Fig. 1의 용리곡선을 보면 우라늄이온은 과염소산용액의 농도가 0.01M에서 5M까지 변하

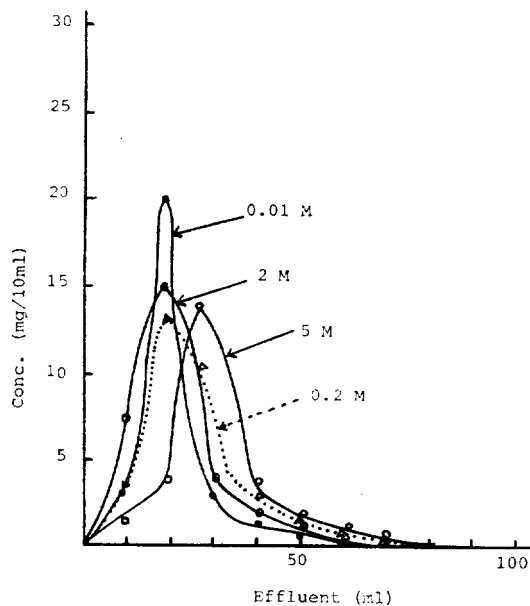


Fig. 1. Elution Curve of Uranium in Various Concentration of Perchloric Acid. Flow rate: 2ml/min. Column: 3.14cm<sup>2</sup>×6cm. Resin: Dowex-1×8(100~200mesh).

역도 80ml 이내에서 일찍 전량 용출된다. 이러한 현상으로 보아 우라늄은 이와같은 농도의 과염소산에서  $UO_2^{2+}$ 의 형태로 존재<sup>22</sup>하는 것 같다. 일반적으로 우라늄은 pH1.6~2.5에서는  $UO_2^{2+}$ 으로 존재하고 pH3~3.6에서는  $U_2O_5^{2+}$ 이 pH 4.5~5.0에서는  $U_3O_8^{2+}$ 이, pH6~10에서는  $[U_3O_8(OH)_3]^-$ ,  $U_3O_8(OH)_2$ ,  $[U_3O_8(OH)_3]^-$ 으로 존재하는 것으로 알려진<sup>26</sup> 것과 비교하면 0.01M 이상의 과염소산농도에서는 음이온교환수지에 흡착력이 없는  $UO_2^{2+}$  상태로 존재하여 80ml 이내에서 용출된 것으로 해석된다. 산의 음이온 영향을 보기위해 과염소산대신 염산을 사용하여 얻은 우라늄의 용리곡선은 Fig. 2와 같다.

Fig. 2를 보면 과염소산에서의 용리곡선과 다르다. 0.5M 염산용액에서는 70ml 이내에서 우라늄이 전량 용출되며 2M에서는 80ml에서 극대점을 이루고 200ml 이내에서 용출되며, 4M에서는 300ml에서 부터 1000ml까지 넓은 범위에 걸쳐 용리된다. 6M의 염산용액에서는 3l까지 용리시켰으나 용출되지 않아 0.01M  $HClO_4$ 로 바꾸어 용리시킨 결과 100ml 이내에서 전량 용출되었다. 이와같이 과염소산에서의 용리곡선

과 염산에서의 용리곡선의 차는 산의 음이온인  $Cl^-$ 의 영향으로 볼 수 있다. 0.5M 염산에서 70ml 이내에서 우라늄이 용출된것은 과염소산에서와 같이 우라늄이  $UO_2^{2+}$ 의 화학종으로 존재하기 때문이며 염산의 농도가 증가함에 따라  $H^+$ 의 농도가 증가하는데도 우라늄이 늦게 용리되고 6M 염산에서 용리되지 않는것은  $Cl^-$ 의 농도가 증가할수록 음이온교환수지에 흡착력이 큰  $UO_2^{2+}$ 과  $Cl^-$ 간의 착물이 생성되기 때문으로 해석된다. 2M의 염산용액에서는 우라늄이 80ml에서 봉우리가 나타나고 Fig. 1의 용리곡선에서 보다 늦게 용출되는 것으로 보아 2M 염산에서 용리되는 화학종은 음이온교환수지와 인력이 그리 크지 않은  $UO_2Cl_2$ 의 중성 화학종으로 존재하기 때문으로 추측되며, 4M 염산용액에서는 2M의 염산용액에서 보다 늦게 우라늄이 용출되는 것으로 보아 우라늄이  $UO_2Cl_3^-$ 같은 음이온으로 존재하여 음이온교환수지에 크게 흡착되기 때문이며 6M HCl에서는  $UO_2Cl_4^{2-}$ 의 음이온이 생성되어 음이온교환수지와 인력때문에 용출되지 않고 있다가 0.01M 과염소산 용액으로 용리시키면  $UO_2^{2+}$  화학종으로 변하여 빨리 용출되는 것으로 해석된다. 따라서 Tripathi<sup>23</sup>등

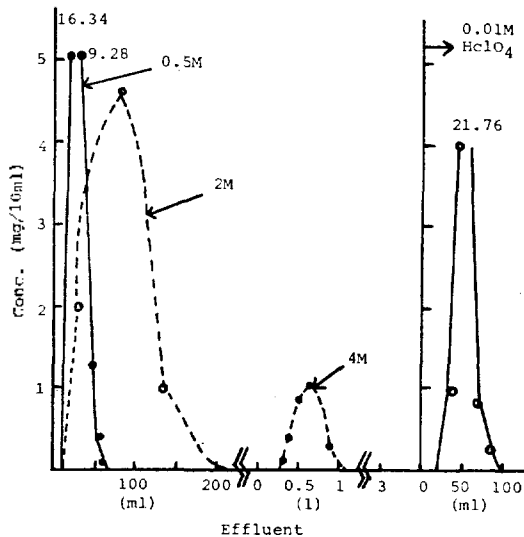


Fig. 2. Elution Curve for Uranium in Various Hydrochloric Acid Concentration. Flow: 2ml/min. Column: 3.14cm<sup>2</sup>×6cm. Resin: Dowex-1×8(100~200mesh).

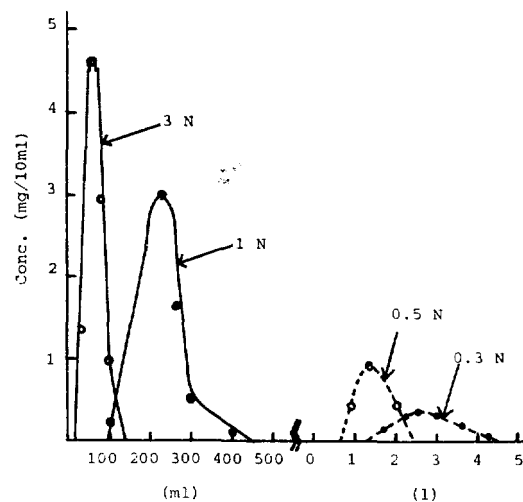


Fig. 3. Elution Curve of Uranium at the Various Concentration of Sulfuric Acid. Flow rate: 2ml/min. Column: 3.14cm<sup>2</sup>×6cm. Resin: Dowex-1×8(100~200mesh).

의  $\text{UO}_2\text{Cl}^+$  화학종이 지배적이라 밝힌 사실로는 Fig. 2의 결과를 설명할 수 없다.

Fig. 3은 염산대신 황산을 사용하여 황산의 농도변화에 따른 우라늄이온의 용리곡선을 나타낸 결과이다.

Fig. 3을 보면 3N 황산농도에서는 우라늄이 120ml 이내에서 일찍 용출되며 1N일 경우에는 80ml에서부터 420ml까지 걸쳐 용출되고 봉우리는 200ml에서 나타난다. 0.5N일 경우에는 800ml에서 2500ml까지 넓은 범위에 걸쳐 하나의 봉우리가 얻어지며 0.3N의 묽은 황산에서는 1.2l에서 4.3l까지의 매우 넓은 범위에 걸쳐 용리된다. 이때는 염산의 경우와 반대로 황산의 농도가 묽어짐에 따라 더 늦게 용출됨을 알 수 있다. 서론에서 밝힌  $\text{UO}_2^{2+}$ 과  $\text{SO}_4^{2-}$ 간의 지금까지 알려진 착물관계와 Fig. 3의 용리현상을 비교 설명하면 3N 황산에서 우라늄이 70ml에서 극대봉우리가 나타난 것은 우라늄이  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^-$ 의 음이온으로 존재하여 3N의 용리액의  $\text{SO}_4^{2-}$ 과 음이온교환수지에서 교환반응을 하여 빨리 용리되며 1N과 0.5N의 황산에서는 더 늦게 용리되는 것은  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^-$  화학종이 용리액의  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도가 감소함에 따라 이온교환반응이 느리게 일어나기 때문으로 해석된다. 이런 사실로 보아  $\text{UO}_2^{2+}$ 은  $\text{SO}_4^{2-}$ 농도가 0.01M 정도 작더라도  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^-$  같은 음이온성 착물이 안정하게 생김을 알 수 있다. 그러나 염산에서는  $\text{Cl}^-$ 의 농도가 작은 0.01~0.5M HCl에서는 우라늄이  $\text{UO}_2^{2+}$ 으로 존재한다. 그러므로 Arden<sup>1,2</sup>의 주장으로는 이런 사실을 설명할 수 없다.

과염소산, 염산, 황산 농도명에 따른 바나듐의 용리현상 0.01~1M 사이의 과염소산, 염산 및 황산용리액의 농도변화에 따른 바나듐의 용리곡선은 Fig 4와 같다.

Fig. 4의 A곡선을 보면 0.01M의 3가지 산에서는 산의 종류에는 관계없이 500ml까지 바나듐이 용출되지 않고 있다가 용리액을 1M HCl로 바꾸어 용리할때는 350ml 이내에서 용출되었다. 0.01M  $\text{HClO}_4$ 로 500ml까지 용리시킨후 1M HCl로 용리시킨 때는 100ml 이내에서 바나듐이 용출되는데 비해 0.01M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 으로 용리시킨후

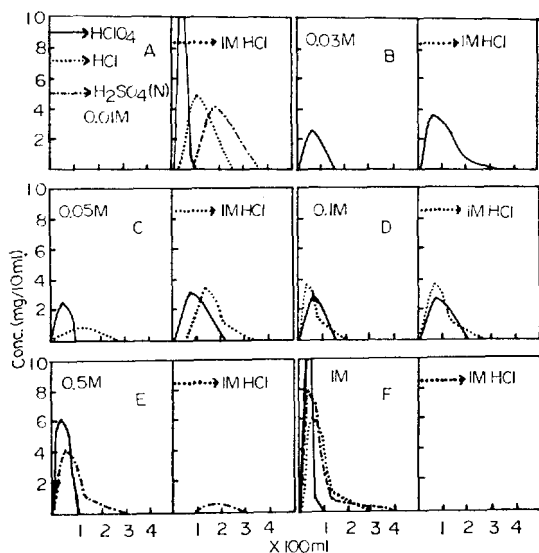


Fig. 4. Elution Curves for Vanadium at the Various Concentration of Perchloric Acid, Hydrochloric Acid and Sulfuric Acid. Flow rate: 2ml/min. Column: 3.14cm<sup>2</sup>×6cm. Resin: Dowex-1×8(100~200mesh).

1M HCl로 용리시킬 때는 100ml에서부터 350ml에 걸쳐 용리되며 0.01M HCl로 용리시킨후 1M HCl로 용리 할 때는 100ml에서 최대봉우리가 나타남을 알 수 있다. Fig 4의 B곡선에서는 0.03M  $\text{HClO}_4$ 로 바나듐을 용리시킨 결과 일부의 바나듐이 120ml 이내에서 용출되고 1M HCl로 용리액을 바꾸어 용리시킬때 0.03M  $\text{HClO}_4$ 에서 용리되지 않은 나머지 바나듐이 300ml 이내에서 용리된다. Fig 4의 C곡선에서는 0.05M의 염산, 과염소산의 용리액으로 바나듐을 용리시킬때 과염소산인 경우에는 일부의 바나듐이 80ml 이내에서 용출되고 염산으로 용리할때는 일부의 바나듐이 100ml에서 최대봉우리가 생기고 250ml까지 용리되며 그다음 용리액을 1M HCl으로 바꾸어 용리시키면 나머지 바나듐이 용리되는데 0.05M  $\text{HClO}_4$ 으로 500ml까지 용리시킨후 1M HCl로 용리시키면 나머지 바나듐이 200ml 이내에서 용리되나 0.05M 염산으로 용리한후 1M HCl로 용리할때는 더욱더 늦게 용출된다. Fig. 4의 E곡선에서는 0.5M  $\text{HClO}_4$ 와  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 바나듐을 용리할때 0.5M

HClO<sub>4</sub>에서는 100ml 이내에서 모든 바나듐이 용리되나 황산의 경우는 300ml까지 일부의 바나듐이 용출되고 나머지는 1M HCl로 용리할때 매우 늦게 용출되고 있다. Fig. 4의 F에서는 1M의 과염소산, 염산 및 황산으로 용리한 결과 300ml 이내에서 전량 용리된다.

Griffith<sup>3,16</sup>는 pH 변화에 따른 바나듐의 화학종 변화를 pH 8.5와 5.5사이에서는 [V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>6-</sup> 화학종이, pH 5.5~1.5에서는 [HV<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>5-</sup> 또는 [H<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>4-</sup> 화학종이, pH 1.5 이하에서는 양이온상태인 VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 화학종이 존재한다고 보고하였다. 또한 Rossotti 에 의하면 생성된 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>은 1~3M의 과염소산용액에서 양이온인 VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 상태로 존재한다고 보고한 바 있다.

지금까지 알려진 이런 사실과 Fig. 4의 바나듐의 용리현상을 비교설명하면 Fig. 4의 A곡선의 0.01M 각각의 산에서 바나듐이 용출되지 않는것은 이런 농도에서는 바나듐이 [H<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>4-</sup>의 화학종으로 존재하여 -4가의 음전하 화학종이 음이온교환수지와 강한 인력때문에 용출되지 않다가 1M HCl로 용리하면 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>의 양이온 화학종으로 변하여 용출된 것으로 해석된다. Fig 4의 B곡선의 0.03M 과염소산 용리액에서는 바나듐이 용출되기 시작한다. 이때 용출된 화학종은 100ml 이내에서 빨리 용출된 것으로 보아 음이온교환수지에 인력이 없는 VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 화학종으로 생각된다. 0.03M 과염소산 용액에서 용출되지 않고 1M 염산 용리액에서 용출된 바나듐은 0.03M HClO<sub>4</sub>에서는 [H<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>4-</sup>의 화학종으로 존재하다가 1M HCl에서는 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>으로 변하여 용출된 것으로 생각할 수 있다. 이와같이 바나듐이 두개의 붕우리로 분리되어 용리되는 현상은 0.03M HClO<sub>4</sub>에서는 바나듐이 양이온인 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>과 음이온인 [H<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>4-</sup>의 두개의 화학종으로 존재하며 이 두 화학종은 서로 평형 관계에 있기 때문이다. 이 평형은 [H<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>4-</sup> + 14H<sup>+</sup> = 10VO<sub>2</sub><sup>+</sup> + 8H<sub>2</sub>O 으로 생각된다.

Fig 4의 C에서부터 E를 보면 과염소산, 염산 및 황산의 농도가 증가할수록 앞에서 용출된 바나듐의 양이 증가하여 0.5M HClO<sub>4</sub>에서는 전량이 100ml 이내에서 용출된다. 이것은 위평형

이 산의 농도가 증가함으로 완전히 오른쪽으로 진행하여 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>이온 상태로만 존재하기 때문으로 해석된다. 이때 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 용리할때는 대부분이 앞에서 나오고 일부가 1M HCl에서 용리되는데 HClO<sub>4</sub>에서와의 이런 차는 산의 음이온인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 영향으로 생각된다. 1M의 세가지 산에서 바나듐이 전량 용출되나 황산과 염산에서는 과염소산에 비해 약간 늦게 용출된다. 이 현상도 산의 음이온인 Cl<sup>-</sup>과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>과 착물을 이루었기 때문으로 해석된다. Fig 4의 C곡선에서 바나듐이 0.05M 과염소산에서 보다 같은 농도의 염산에서 약간 늦게 용출되는 것도 Cl<sup>-</sup>이온이 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>과 VO<sub>2</sub>Cl 같은 착물을 이루기 때문으로 생각된다. 이와같이 두개의 붕우리가 생기는 것은 위 평형 때문이며, 앞의 붕우리는 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>에 의한 것이고 나중 붕우리는 [H<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>4-</sup>의 바나듐붕우리로 보고 산의 농도에 따라 두붕우리의 크기가 변하는 것을 이용하여 위 평형의 평형상수값을 계산할 수 있다<sup>29,30</sup>. 과염소산의 용리액에서 얻은 변화를 이용하여 20°C에서 계산한 결과는 다음과 같다.

$$K_{\text{HClO}_4} = \frac{[\text{VO}_2^+]^{10}}{[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}][\text{H}^+]^{14}}$$

$$= \frac{[0.065]^{10}}{[0.0115][0.05]^{14}} = 1.9 \times 10^8 \text{이다.}$$

Fig 4에서 HClO<sub>4</sub> 용리액의 용리곡선과 HCl이나 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용리곡선의 차가 크지 않은 것은 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>과 Cl<sup>-</sup>이나 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>간의 착물 형성의 영향은 그리 크지 않고 바나듐이 H<sup>+</sup>의 농도 변화에 따라 중합체에서 단위체인 VO<sub>2</sub><sup>+</sup>로 변함을 알 수 있다.

## 결 론

과염소산, 염산 그리고 황산의 농도변화에 따른 우라늄과 바나듐의 용리곡선을 얻어 이들 이온의 화학종변화를 연구하였다.

우라늄의 경우 과염소산에서는 0.01~5M까지의 농도에서 우라늄이 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 화학종으로 존재하며 염산성에서는 산의 농도가 증가할수록 늦게 용출되는 것으로 보아 염산의 농도가 증가할수록 UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>, UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2-</sup> 화학종이

존재하는 것 같다. 황산에서는 산의 농도가 묽을수록 늦게 용출되며 이는  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 이 묽은 황산에서도 안정하게 존재하기 때문으로 생각된다.

바나듐은 0.01M 과염소산, 염산 및 황산용액에서는 중합체인  $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ 의 화학종이 존재하고 0.03M과 0.5M 사이의 각각의 산에서는  $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-} + 14\text{H}^+ = 10\text{VO}_2^+ + 8\text{H}_2\text{O}$  평형이 존재하며 과염소산, 염산 및 황산의 농도가 증가함에 따라 평형이 오른쪽으로 진행되어 1M의 각 산에서는 단위체인  $\text{VO}_2^+$  화학종으로 존재하며 산의 음이온인  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{SO}_4^{2-}$ 과  $\text{VO}_2^+$  간의 착물의 영향은 그리 크지 않은것 같다. 위 평형상수값은 20°C에서  $1.9 \times 10^8$ 으로 계산 되었다.

끝으로 이연구는 산악협동재단의 연구비지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드린다.

### 인용문헌

1. T. V. Arden and G. A. Wood, *J. Chem. Soc.*, 1596 (1956).
2. T. V. Arden and Marion Rowly, *ibid.*, 1709 (1957).
3. W. P. Griffith and P. J. B. Lesniak, *ibid. (A)*, 1066 (1969).
4. Frederick Nelson and Kurt A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2157 (1951).
5. F. Preuss, J. Woitschach et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3723 (1973).
6. Liewellyn H. Jones and Robert A. Penneman, *J. Chem. Phys.*, **21**, 542 (1953).
7. W. P. Griffith and T. D. Wickins, *J. Chem. Soc.*, (A), 400 (1968).
8. W. P. Griffith, *ibid.*, 905 (1967).
9. Leo D. Frederickson et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **35**, 818 (1963).
10. W. P. Griffith and T. D. Wickins, *J. Chem. Soc.*, 675 (1967).
11. *ibid.*, 1087 (1966).
12. W. Robert Scheidt et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3378 (1971).
13. *ibid.*, **93**, 3867 (1971).
14. J. Magee and E. Richardson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 272 (1960).
15. R. C. Paul and A. Kumar, *ibid.*, **27**, 2537 (1965).
16. O. W. Howarth and R. E. Richards, *J. Chem. Soc.*, 864 (1965).
17. L. F. Larkworthy et al., *ibid.*, 2936 (1968).
18. J. V. Hatton et al., *Can J. Chem.*, **43**, 48 (1965).
19. F. J. C. Rossotti and Hazel Rossotti, *Acta. Chem. Scand.*, **10**, 957 (1956).
20. Sten Ahrland and Ragnar Larsson, *ibid.*, **8**, 137 (1954).
21. Ronald N. Sylva and Malcolm R. Davidson, *J. C. S. Dalton*, 465 (1979).
22. Florin T. Bunus, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 917 (1974).
23. D. Banerjee and K. K. Tripathi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 199 (1961).
24. L. P., Rodden, "Analytical Chemistry of the Manhattan Project," P. 104, McGraw-Hill, 1950.
25. *ibid.*, p. 463.
26. (a) J. Sutton, *J. Chem. Soc.*, S275 (1949); (b) Mavrodin T. Maria, *Rev. Roum. Chim.*, **18**, 73 (1973).
27. S. Ahrland, *Acta. Chem. Scand.*, **5**, 1151 (1951).
28. J. Korkisch, "Modern Methods for the Separation of Rarer metal ions", 1st Ed, P. 62, Pergaman Press, London, 1969.
29. K. M. Cha and K. C. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **19**, 225 (1975).
30. K. W. Cha, J. S. Choi and K. C. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2**, 37 (1981).