

유기산용액에서 우라늄과 바나듐의 화학종에 관한 연구

車基元[†] · 柳琪植* · 金鍾勳

인하대학교 이과대학 화학과

*군산대학 화학과

(1985. 2. 22 접수)

Chemical Species of Uranium and Vanadium in Organic Acid Media

Ki-Won Cha[†], Cong-Sik Yu* and Jong-Hun Kim

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

*Department of Chemistry, Kunsan National University, Kunsan 511, Korea

(Received February 22, 1985)

요 약. 옥살산과 아세트산 용액의 농도변화에 따른 우라늄과 바나듐의 음이온교환수지로부터의 용리거동 및, UV 및스펙트럼 변화로부터 이들 이온의 화학종과 평형관계를 연구하였다. 0.005~0.5M 옥살산 용액속에서 우라늄과 바나듐은 각각 $UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$, $UO_2(C_2O_4)_3^{4-}$ 및 $VO_2(C_2O_4)_2^{3-}$ 의 화학종으로 존재하고, 0.01M~0.1M의 아세트산 용액에서 우라늄은 $UO_2(Ac)_2^0$, $UO_2(Ac)_3^{-}$ 의 화학종으로 존재하며, 바나듐은 $VO_2^+ + 2Ac^- = VO_2(Ac)_2^-$ 의 평형이 이루어짐을 확인하였다.

ABSTRACT. The chemical species formed by uranium and vanadium and their equilibria have been investigated in the various concentrations of oxalic and acetic acids by the ion exchange chromatography and UV-Vis spectrophotometry. Uranyl and vanadyl ions seem to be form the complex as $UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$, $UO_2(C_2O_4)_3^{4-}$ and $VO_2(C_2O_4)_2^{3-}$ respectively in the concentration range of 0.005~0.05M oxalic acid concentration. In the case of acetic acid the equilibria of $UO_2^{2+} + 3Ac^- = UO_2(Ac)_3^-$ and $VO_2^+ + 2Ac^- = VO_2(Ac)_2^-$ were existed individually according to the increase of acetic acid concentration.

서 론

우라늄과 바나듐은 산의 종류와 농도에 따라 화학종이 변하는 것으로 알려졌고 이러한 현상은 UV 법⁴, IR 법^{5-9, 27}, Raman 법^{10, 11}, 질량분석법⁵, X 선분석법¹²⁻¹³, 전도도법^{14, 15}, NMR 법¹⁶⁻¹⁸, 전위차적정^{14, 19-21}법 및 이온교환법^{1, 2, 22} 등으로 연구 되어왔다. 저자들은 여러가지 무기산용액²⁸에서 음이온교환 크로마토그래피법에 의해 이들 이온의 화학종 변화를 밝힌 바 있다. 그러나 유기산 용액에서의 이온교환 크로마토그래피법은 아주 드물며 단순히 금속원소의 분리³⁴에 목적을

둔 것이었다.

지금까지 보고된 옥살산 용액내에서의 우라늄은 $UO_2(H_2C_2O_4)^{2+}$, $UO_2HC_2O_4^+$, $UO_2C_2O_4^0$, 그리고 $UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$ 등의 여러 화학종이 존재한다고 하였으며 Norman²⁹ 등은 $UO_2HC_2O_4^+$ 화학종이 지배적이라 보고하였다. 그러나 Krishna-murthy 등은 옥살산 용액에서는 $UO_2(C_2O_4)_3^{4-}$ ^{30-a}와 $UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$ ^{30-b, c} 같은 음이온성 착물이 형성되며, 아세트산 용액에서는 $UO_2(Ac)_3^-$ 또는 $UO_2(Ac)_4^{2-}$ 의 착물³¹이 형성된다고 하였다.

한편 바나듐은 옥살산 용액에서 소량의 옥살산^{32-a}의 경우에는 $VO_2(C_2O_4)_2^{3-}$ 의 착물이 형성

되고 과량의 옥살산에서는 환원되어 $[(VO)_2(C_2O_4)_3]^{2-}$ 의 화학종이 존재한다고 하였으며, paul³³에 의하면 아세트산 용액에서는 $VO_2(Ac)^0$ 의 화학종이 존재한다고 보고하였다.

본 연구에서는 여러가지 농도의 옥살산과 아세트산을 용리액으로 사용하여 얻은 이들 용리곡선과 UV 스펙트럼의 변화로부터 이들 이온의 화학종 변화와 평형관계를 지금까지 알려진 사실들과 비교하여 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 만들었고, 표준 옥살산과 아세트산은 KANTO제 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 와 CH_3COOH 1급을 사용하였다. 그밖의 시약은 분석용 시약이며 물은 증류수를 사용하였다. 수지는 Dowex-1×8(100~200 mesh)음이온교환수지를 사용하였고 Column은 3.14×6cm로 만들었다. Collector는 Toyo Fraction Collector 160 SF, pH 미터는 Fisher Digital Model 525, 분광광도계는 Baush & Lomb Spectronic 20, UV 흡수스펙트럼 측정에는 Perkin-Elmer UV-Vis Spectrophotometer Model 552S를 사용하였다.

우라늄과 바나듐의 UV 스펙트럼 측정. UV 스펙트럼 변화를 알아보기 위하여 증류수에 녹인 0.05M $UO_2(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 용액 1ml를 100ml 용량 플라스크에 넣고 여기에 0.025M 옥살산 표준용액을 여러가지 부피로 가한 다음 눈금까지 증류수로 채우고 1일간 방치한후 200~500nm 파장에서 증류수와 여러가지 농도의 옥살산 바탕용액을 사용하여 각각의 스펙트럼을 얻었다. 바나듐에 대하여도 역시 0.05M NH_4VO_3 용액을 만들었으며 우라늄에서와 같은 방법으로 실험을 시행하였다.

우라늄과 바나듐의 용리곡선과 정량. 우라늄은 티오시안산법, 바나듐은 과산화수소법으로 각각 정량하여 용리곡선을 작성하였다.

결과 및 고찰

옥살산과 아세트산에서 우라늄의 화학종 변화.

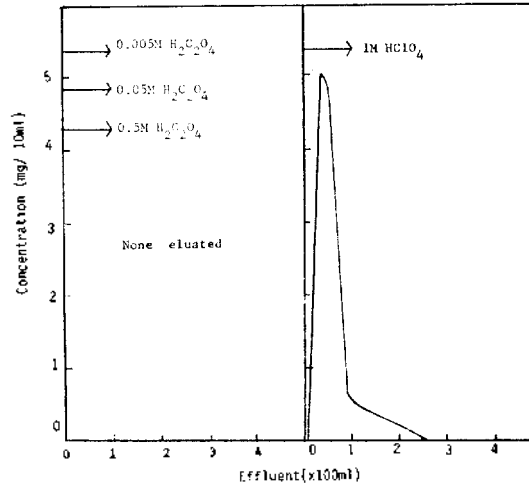


Fig. 1. Elution curve of uranium in various concentrations of oxalic acid. Flow rate; 2ml/min. Column; 3.14cm²×6cm. Resin; Dowex=1×8(100-200mesh).

우라늄의 화학종 변화를 알아보기 위해 옥살산 용리액의 농도변화에 따른 용리현상은 Fig.1과 같다.

Fig.1의 용리곡선에서 우라늄 이온은 옥살산 용액의 농도가 0.005M에서 0.5M까지 변화해도 500ml 이내에서는 전혀 용출되지 않고 있다가, 1M HClO₄로 용리액을 바꾸어 용리하면 300ml 이내에서 전량용출 되었다. 또한 음이온 교환수지에서 0.01M~1M HClO₄로 용리시켰을 때는 80ml 이내에서 용출되었다²⁸. 이러한 현상으로 보아 이와 같은 농도의 옥살산에서는 우라늄이 음이온 교환수지에 강하게 흡착되는 옥살산착물을 형성하는 것 같다.

일반적으로 우라늄은 pH2.5이하에서는 UO_2^{2+} 으로, pH 3~3.6에서 $U_2O_5^{2+}$, pH4.5~5.0에서 $U_3O_8^{2+}$ 이, pH6~10에서는 $[U_3O_8-(OH)]^+$, $U_3O_8(OH)_2$, $[U_3O_8(OH)_3]^-$ 으로 존재²⁶하는 것으로 알려진 것과 비교하면, 0.005~0.5M 옥살산 농도에서는 $C_2O_4^{2-}$ 과 UO_2^{2+} 이 다음과 같은 평형을 이루리라고 생각된다. 즉 $UO_2^{2+} + 2C_2O_4^{2-} = UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$ 또는 $UO_2^{2+} + 3C_2O_4^{2-} = UO_2(C_2O_4)_3^{4-}$ 의 평형을 이루어 음이온교환수지에 흡착력이 강한 음이온의 우라닐-옥살산착물을 형성하기 때문에 500ml 이내에서 전혀 용출되지 않는 것으

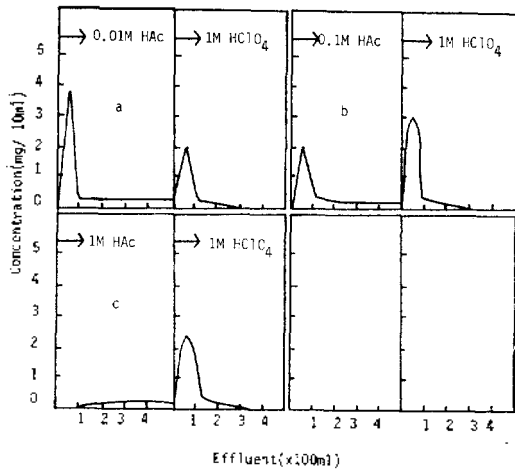


Fig. 2. Elution curve of uranium in various concentrations of acetic acid. Flow rate: 2ml/min. Column: 3. 14cm²×16cm. Resin: Dowex-1×8 (100-200mesh).

로 해석된다. 옥살산 대신 아세트산을 사용하여 얻은 용리곡선은 Fig.2와 같다.

Fig.2는 Fig.1의 옥살산에서의 용리곡선과는 다르다. a의 0.01M HAC에서는 100ml 이내에서 상당히 많은양의 우라늄이 용출됐고, b의 0.1M HAC에서는 200ml 이내에서, c의 1M HAC에서는 50ml~500ml 이후까지 계속 용출되어 500ml 이후에는 용리액을 1M HClO₄로 바꾸어 용리시켜 얻은 결과이다.

우라늄은 0.01M 과 0.1M HAC에서 U₂O₅²⁺+2H⁺=2UO₂²⁺+H₂O의 평형을 이루어 HAC의 농도가 증가함에 따라 평형이 오른쪽으로 진행된다. 따라서 a 용리곡선에서 200ml까지, b 용리곡선에서 300ml까지는 U₂O₅²⁺의 화학종이 용리된 것으로 해석되며 c의 용리곡선에서 50ml~500ml까지 소량씩 넓은 범위에서 용출된 것은 UO₂(Ac)₂⁰ 화학종이며, a, b, c 용리곡선에서 1M HClO₄에서 용출된 화학종은 아세트산의 농도가 증가함에 따라 UO₂(Ac)₃⁻의 화학종으로 존재하여 수지에 흡착되었다가 HClO₄로 용리하면 UO₂²⁺으로 되어 용출되기 때문에 Fig. 1과 차이가 난 것으로 생각할 수 있다.

옥살산과 아세트산과의 착물형성과정을 UV 스펙트럼으로 알아보기 위해, 우라늄에 이들 산

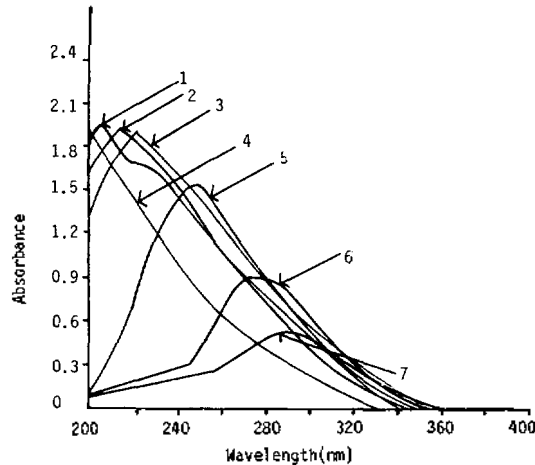


Fig. 3. Absorption Spectra of uranium at the various concentrations of oxalic acid (U)=5 × 10⁻⁴M=Const. (H⁺) 1: 7.5×10⁻⁴M, 2: 1.25×10⁻³M, 3: 0.005M, 4: 2.5×10⁻⁴M, 5: 0.05M, 6: 0.25M, 7: 0.5M.

의 양을 중성에서 1M까지 변화시켜 만든 용액들에 대하여 얻은 UV 스펙트럼은 Fig.3,4와 같다.

Fig. 3에서 우라늄 5×10⁻⁴M에 옥살산 2.5×10⁻⁴M을 가했을 때에는 최대흡수봉우리없이 흡광도의 세기가 거의 비슷하게 나타났으며, 옥살산을 7.5×10⁻⁴M 가했을때 203nm에서 최대흡수봉우리가, 230nm에서 shoulder가 나타났다.

옥살산의 농도를 1.25×10⁻³M로 증가시켰을 때는 Shoulder가 사라졌고 옥살산의 양이 증가함에 따라 최대흡수봉우리는 조금씩 감소하면서 장파장쪽으로 이동됨을 알 수 있다. 2.5×10⁻⁴M 옥살산에서의 pH는 3.0정도이므로 이때에 존재하는 우라늄의 화학종은 U₂O₅²⁺, UO₂²⁺이며, 2.5×10⁻⁴M 옥살산 용액에서 생긴 흡수선은 U₂O₅²⁺ 화학종³⁶에 의해 나타난 것 같다.

0.005M 옥살산에서 나타난 흡수선을 용리곡선의 결과와 함께 생각할 때, UO₂²⁺이 옥살산 이온과 UO₂(C₂O₄)₂⁻의 화학종을 형성한 것에 해당한다. 0.05M~0.5M 옥살산에서의 흡수선은 0.005M에서의 흡수선과 다르며, 이 흡수봉우리는 서서히 감소하기 시작했다. 이것을 보다 정량적으로 해석하기 위하여 옥살산의 농도에 따라 최대흡수봉우리의 흡광도 변화를 나타낸 결

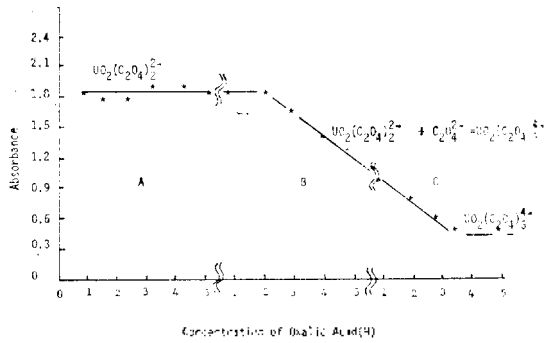


Fig. 3-1. Plot of absorbance at the maximum absorption peak according to the concentration of oxalic acid. $[Cu]=5 \times 10^{-4}M$, A: $1 \times 10^{-3}M$, B: $1 \times 10^{-2}M$, C: $1M10^{-1}M$.

파는 Fig. 3-1과 같다.

Fig. 3-1을 보면 옥살산의 농도 $2 \times 10^{-2}M$ 까지는 최대흡광도가 일정하고 $2 \times 10^{-2}M \sim 0.35M$ 사이에서는 감소하고 0.35M부터는 다시 일정한 최대흡수봉우리의 흡광도를 나타내고 있다. 이것을 Fig. 1의 용리현상과 관련하여 생각하면 옥살산의 농도 $2 \times 10^{-2}M$ 까지는 $UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$ 의 화학종이 존재하고 $2 \times 10^{-2}M \sim 0.35M$ 사이에서는 $UO_2(C_2O_4)_2^{2-} + C_2O_4^{4-} = UO_2(C_2O_4)_3^{4-}$ 의 평형을 이루고, 옥살산의 농도가 증가할수록 왼쪽의 평형이 오른쪽으로 진행하여 0.35M 이상에서는 $UO_2(C_2O_4)_3^{4-}$ 의 화학종만 존재함을 나타낸다. 옥살산대신 아세트산을 사용하여 얻은 UV 스펙트럼은 Fig. 4와 같다.

Fig. 4를 보면 아세트산 $7.5 \times 10^{-3}M$ 까지의 용액에서는 흡광도가 우라늄만 있을때의 것과 거의 같게 얻어졌고, 0.01M에서 흡수봉우리가 나타났으며 농도가 증가할 수록 최대흡수봉우리가 증가하면서 장파장쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다. $7.5 \times 10^{-3}M$ HAc의 pH는 약 3.4이므로 이때 존재하는 우라늄의 평형은 $U_2O_5^{2+} + 2H^+ = 2UO_2^{2+} + H_2O$ 이며 흡수선은 $U_2O_5^{2+}$ 와 UO_2^{2+} 이온의 흡수스펙트라로 생각된다²⁵. 0.1M에서 1.0M까지 아세트산의 농도가 증가함에 따라 흡수봉우리가 장파장쪽으로 이동된 것을 용리현상의 결과와 관련지어 생각하면, UO_2^{2+} 이

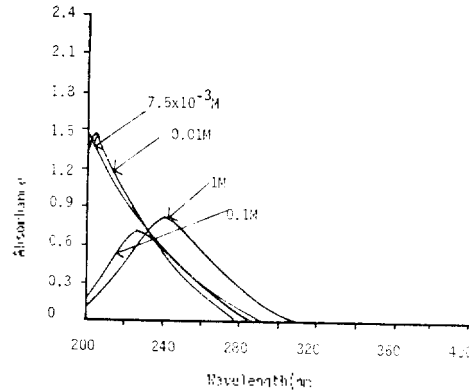


Fig. 4. Absorption Spectra of uranium at the various concentrations of acetic acid. $[U]=5 \times 10^{-4}M=Const.$

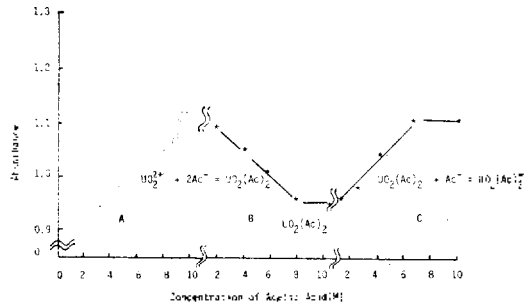


Fig. 4-1. Plot of absorbance at the maximum absorption peak according to the concentration of acetic acid. $Cu=5 \times 10^{-4}M$, A: $1.0 \times 10^{-3}M$, B: $1.0 \times 10^{-2}M$, C: $1.0 \times 10^{-1}M$.

Ac^- 과 $UO_2(Ac)_2$ 또는 $UO_2(Ac)_3^-$ 의 착물을 이루기 때문으로 해석된다. 옥살산의 농도에 따라 이들 최대 흡수봉우리의 흡광도를 나타낸 것은 Fig. 4-1과 같다.

Fig. 4-1에서 아세트산의 농도 $0.02M \sim 0.08M$ 까지는 최대흡수봉우리의 흡광도가 계속해서 감소했으며, $0.08M \sim 0.1M$ 사이에서는 일정하고, $0.1M$ 부터 $0.7M$ 까지는 다시 증가하기 시작했으며, $0.7M$ 이상에서는 다시 일정하게 나타났다. 이것은 $0.02M \sim 0.08M$ 사이에서는 $UO_2^{2+} + 2Ac^- = UO_2(Ac)_2$ 의 평형을 이루고 있으며 $0.08M \sim 0.1M$ 에서는 반응이 오른쪽으로 완전히 진행되어 $UO_2(Ac)_2$ 의 화학종이 존재한다. 또한

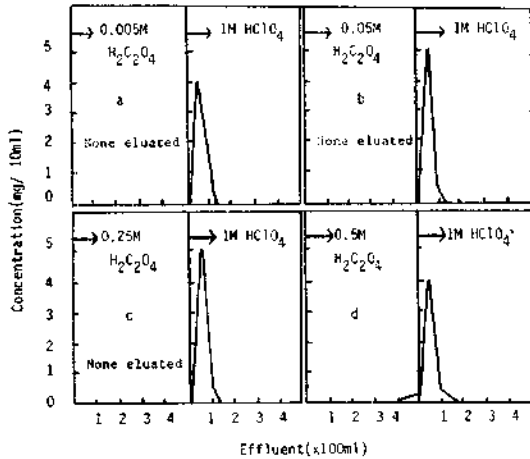


Fig. 5. Elution curve of vanadium in various concentrations of oxalic acid. Flow rate; 2ml/min. Column; 3.14cm² × 6cm. Resin; Dowex-1 × 8 (100-200mesh).

0.1M~0.7M 사이에서는 $UO_2(Ac)_2 + Ac^- = UO_2(Ac)_3^-$ 의 평형을 이루고 있으며 0.7M 이상에서는 $UO_2(Ac)_3^-$ 의 음이온성 착물만이 존재함을 나타낸다.

옥살산과 아세트산에서 바나듐의 화학종 변화 : 0.005M~0.5M 사이의 옥살산 용액의 농도 변화에 따른 바나듐의 용리곡선은 Fig. 5와 같다. 바나듐을 0.01M~1M HClO₄를 용리액으로 하여 음이온교환수지에서 용리시킨 결과²⁸는 0.01M에서는 용출되지 않고, 1M에서는 100ml 이내에서 용출되고, 0.03M~1M 사이에서는 두 곳으로 용리되었다.

Fig. 5를 보면 Fig. 1의 우라늄에서의 용리곡선과 거의 일치하고 있다. 즉 Fig. 5의 a, b, c에서는 500ml 까지 바나듐이 전혀 용출되지 않았으나, d에서는 400ml 부터 용출되기 시작하였다.

바나듐은 pH에 따라 여러가지 화학종으로 존재하고, 또한 불안정하다고 알려져왔다. 일반적으로 중성에서는 VO_3^- 상태로, pH 7~5.5에서는 $[V_{10}O_{28}]^{4-}$ 이, pH 5.5~1.5에서는 $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$, 또는 $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ 이, pH 1.5 이하에서는 양이온인 VO_2^+ 화학종으로 존재한다고 보고되었다^{3,6,11,17}. 또한 Sathyanarayana 등에 의하면 양이온으로 전환된 바나듐은 옥살산과 착물^{32-4,13}을 형성한다고 하였다.

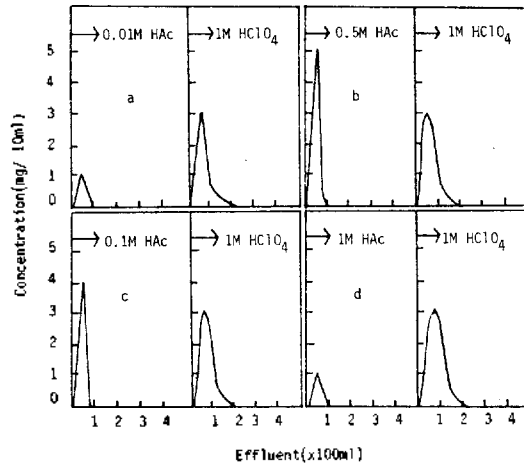


Fig. 6. Elution curve of vanadium in various concentrations of acetic acid. Flow rate; 2ml/min. Column; 3.14cm² × 6cm. Resin; Dowex-1 × 8 (100-200mesh).

지금까지 알려진 이러한 사실과 Fig. 5의 바나듐 용리곡선을 비교 설명하면, Fig. 5의 a에서는 바나듐이 $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$, 또는 $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ 의 화학종으로 존재하기 때문에 음이온교환수지와 흡착력이 강하여 용출되지 않는 것으로 해석되며, b와 c에서는 완전히 양이온으로 전환된 VO_2^+ 이온과 옥살산이 $VO_2(C_2O_4)^-$, 또는 $VO_2(C_2O_4)_2^{3-}$ 의 음이온성 착물로 존재하기 때문으로 해석된다. d에서, 400ml 정도에서 소량씩 용출되기 시작한 것은 과량의 옥살산 존재하에서는 $VO_2(C_2O_4)_2^{3-}$ 이온이 교환반응 되어 용출되는 것으로 해석된다. 산을 아세트산으로 바꾸어 얻은 결과는 Fig. 6과 같다.

Fig. 6을 보면, a~d 까지 모두 50ml 이내에 소량의 바나듐이 용출되었다. 그 이후에는 용출되지 않기때문에, 500ml 후에는 용리액을 1M HClO₄로 바꾸어 용리시킨 결과 200ml 이내에서 전량이 용출되었다. 이 현상은 HClO₄로 용리했을 때의 용리현상²⁸과 비슷하다. 이것은 바나듐이 $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 14H^+ = 10VO_2^+ + 8H_2O$ 의 평형을 이루는데 0.01M~1M HAc에서는 양이온인 VO_2^+ 과 음이온인 $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ 의 두 가지 화학종으로 존재하며, 이들은 서로 평형을 이루고 있기 때문이다. 그러므로 아세트산 용액에

서 용출된 바나듐은 VO_2^+ 의 양이온으로 생각할 수 있고, 1M HClO_4 로 용리시켰을 때 나온 바나듐은 $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ 의 화학종으로 생각할 수 있다. 그러나 용리곡선에서 아세트산의 농도가 0.5M까지 증가함에 따라, 각각의 아세트산 용액에서 용출되는 바나듐의 양이 증가하다가 1M HAc 에서 감소하는 것은 전환된 VO_2^+ 이온중 일부가 아세트산과 $\text{VO}_2(\text{Ac})_2^-$ 또는 $\text{VO}_2(\text{Ac})_3^{2-}$ 의 화학종으로 존재하여, $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ 화학종과 함께 음이온교환수지에 강하게 흡착되기 때문으로 생각된다.

옥살산과 아세트산과의 착물 형성과정을 알아보기 위해, 바나듐에 이들 산을 중성에서 1M까지 변화시켜 얻은 UV 스펙트라는 Fig. 7, 8과 같다.

Fig. 7을 보면 $1.75 \times 10^{-4} \text{M}$ 옥살산까지는 거의 같은 모양, 같은 정도의 흡광도를 나타냈으며, $7.5 \times 10^{-4} \text{M}$ 에서 나타난 최대 흡수봉우리는 옥살산의 농도가 증가함에 따라 서서히 장파장쪽으로 이동되며 최대 흡수봉우리도 감소하였다. 또한 0.5M 옥살산에서는 거의 흡수봉우리가 사라졌다.

$1.75 \times 10^{-4} \text{M}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 의 pH는 약 2.4이다. 이때 바나듐이온은 $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-} + 16\text{H}^+ = 10\text{VO}_2^+ + 8\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 평형을 이루며, pH가 감소하여 pH 1.5 정도에서는 완전히 VO_2^+ 양이온으로 전환된다. 그러므로 옥살산의 농도 $1.75 \times 10^{-4} \text{M}$ 에서의 흡수선은 $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ 화학종의 흡수스펙트럼으로 생각할 수 있다. $2.5 \times 10^{-4} \text{M}$ 부터 나타나기 시작한 흡수봉우리는 $7.5 \times 10^{-4} \text{M}$ 에서 최대 흡수봉우리가 되고 옥살산의 농도가 증가함에 따라 흡수봉우리가 작아지면서 장파장쪽으로 이동한 것은 위식의 평형이 오른쪽으로 진행되기 시작한 때문이며 0.05~0.5M 옥살산에서 나타난 흡수봉우리가 0.5M 옥살산에서는 거의 사라졌는데, 이것은 금속바나듐이온에 옥살산기가 배위되어 $\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}$ 같은 보다 안정한 착화합물을 형성하기 때문이라고 생각한다. 이것을 보다 정량적으로 나타낸 것은 Fig. 7-1과 같다.

Fig. 7-1을 보면, 옥살산의 농도가 2.5×10^{-3}

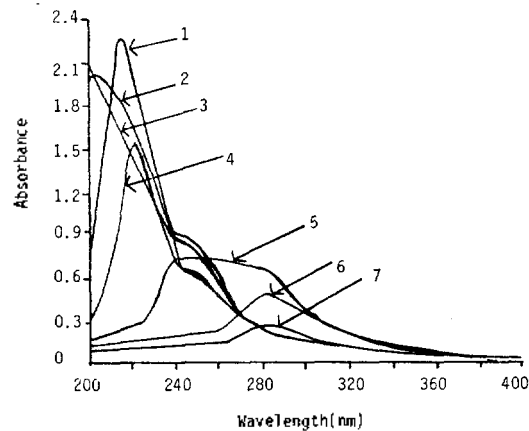


Fig. 7. Absorption spectra of vanadium at the various concentrations of Oxalic acid. $[\text{V}] = 5 \times 10^{-4} \text{M} = \text{Const.}$ $[\text{H}^+]$; 1: $7.5 \times 10^{-4} \text{M}$, 2: $2.5 \times 10^{-4} \text{M}$, 3: $1.75 \times 10^{-4} \text{M}$, 4: 0.005M, 5: 0.05M, 6: 0.25M, 7: 0.5M.

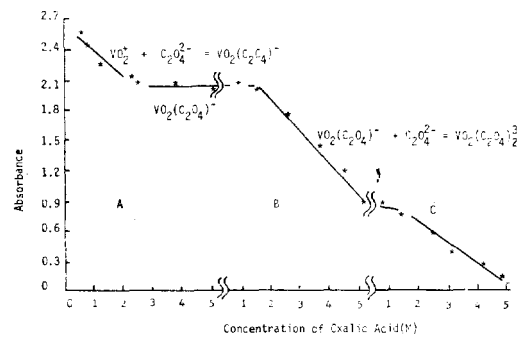


Fig. 7-1. Plot of absorbance at the maximum absorption peak according to the concentration of oxalic acid. $C_v = 5 \times 10^{-4} \text{M}$, A: $1 \times 10^{-3} \text{M}$, B: $1 \times 10^{-2} \text{M}$, C: $1 \times 10^{-1} \text{M}$.

M까지는 최대 흡수봉우리의 흡광도가 감소했으며 $2.5 \times 10^{-3} \text{M} \sim 1.5 \times 10^{-2} \text{M}$ 사이에서는 일정하고, $1.5 \times 10^{-2} \text{M}$ 부터 0.05M까지는 다시 감소하여 0.15M까지 일정하고, 0.5M 옥살산 농도까지 계속 감소하였다. 이것은 옥살산의 농도 $2.5 \times 10^{-3} \text{M}$ 까지는 $\text{VO}_2^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{VO}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ 의 평형을 이루며, $2.5 \times 10^{-3} \text{M} \sim 1.5 \times 10^{-2} \text{M}$ 사이에서는 위식의 평형이 오른쪽으로 진행하여 $\text{VO}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ 화학종만 존재한다. 또한 $1.5 \times 10^{-2} \text{M}$

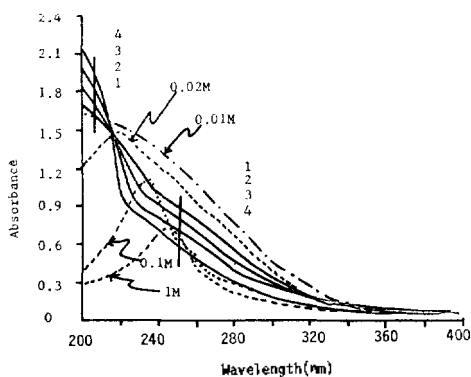


Fig. 8. Absorption spectra of vanadium at the various concentrations of acetic acid. $[V] = 5 \times 10^{-4} M = \text{Const.}$ $[H^+]$; 1: $5 \times 10^{-4} M$, 2: $3.5 \times 10^{-4} M$, 3: $1.4 \times 10^{-4} M$, 4: $5 \times 10^{-5} M$.

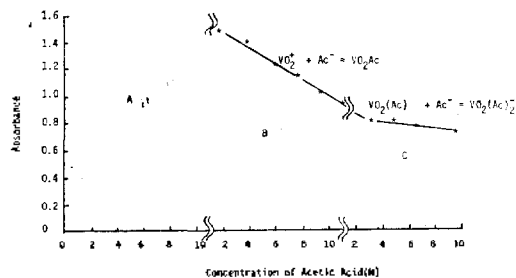


Fig. 8-1. Plot of absorbance at the maximum absorption peak according to the Concentration of acetic acid. $C_V = 5 \times 10^{-4}$, A: $1.0 \times 10^{-3} M$, B: $1.0 \times 10^{-2} M$, C: $1.0 \times 10^{-1} M$.

이후에는 $VO_2C_2O_4^- + C_2O_4^{2-} = VO_2(C_2O_4)_2^{3-}$ 의 평형에 의한 화학종의 존재하며, 옥살산의 농도가 증가함에 따라 $0.15M$ 이상에서는 $VO_2(C_2O_4)_2^{3-}$ 같은 음이온성 착물을 생성하는 것으로 해석된다.

Fig. 8의 A_{230} 을 보면 중성에서부터 $0.01M$ 아세트산 사이에서는 최대흡수봉우리가 나타나지 않았으나 $0.02M$ 에서 나타난 최대흡수봉우리는 아세트산의 농도가 증가함에 따라 최대흡수봉우리가 장파장쪽으로 이동되며 서서히 사라지고 있다. $5 \times 10^{-5}M$ 과 $5 \times 10^{-4}M$ 사이의 $220nm$ 에서 나타난 등흡수점의 흡수선변화는 $15[VO_3^-]_4^{4-} + 36H^+ = 6[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 12H_2O$ 의 평형에 의한

흡수선이며 $1.5 \times 10^{-3}M \sim 0.01M$ 사이에서 나타난 흡수선은 $H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 14H^+ = 10VO_2^+ + 8H_2O$ 에 의한 흡수스펙트럼이라 생각된다. $0.02M \sim 0.1M$ 의 스펙트럼은 최대흡수봉우리가 장파장 쪽으로 이동하며 흡광도는 감소하고 있다. 이를 정량적으로 알아보기 위해 아세트산의 농도변화에 따른 최대 흡수봉우리의 흡광도를 나타낸 것은 Fig. 8-1과 같다.

Fig. 8-1에서 아세트산의 농도 $0.02M \sim 0.3M$ 까지는 흡수봉우리의 최대흡광도가 적선적으로 감소했으며, $0.3M$ 에서 $1M$ 까지는 서서히 감소하고 있다. 이 결과와 용리곡선의 결과를 관련시켜 해석하면 $0.02M \sim 0.3M$ 까지는 $VO_2^+ + Ac^- = VO_2Ac$ 을 이루고, $0.3M$ 이상에서는 아세트산의 양이 증가함에 따라 아세테이트가 하나 더 배워진 $VO_2Ac + Ac^- = VO_2(Ac)_2^-$ 의 평형을 이루고 있는 것으로 볼 수 있다.

결 론

옥살산과 아세트산의 농도변화에 따른 우라늄과 바나듐의 용리곡선 및 UV 스펙트럼 변화로부터 이들 이온의 화학종변화를 연구하였다.

음이온교환크로마토그래피법에서는 $0.005M \sim 0.5M$ 옥살산 용액에서 우라늄은 $UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$ 및 $UO_2(C_2O_4)_3^{4-}$ 의 착물을 형성하는 용리현상을 $0.01M \sim 0.1M$ 아세트산 용액에서는 $U_2O_5^{2+} + 2H^+ = UO_2^{2+} + H_2O$ 의 평형을 이루어 아세트산의 농도가 증가함에 따라 $UO_2(Ac)_2^0$ 의 화학종이 생성되며, $1M$ 아세트산에서는 $UO_2(Ac)_2^0$ 및 $UO_2(Ac)_3^-$ 의 착물을 형성하는 용리현상을 보였다. 이것은 UV 스펙트럼으로부터 얻은 결과의 해석과 잘 일치하고 있다.

바나듐은 $0.005M \sim 0.5M$ 옥살산 용액에서 음이온교환크로마토그래피법에 의한 용리현상에서는 $[H_2V_{10}O_{28}^{4-}] + 14H^+ = 10VO_2^+ + 8H_2O$ 의 평형을 이루어 $VO_2(C_2O_4)_2^{3-}$ 의 착물이 형성되는 것으로 생각했으나, UV 스펙트럼 변화로부터 $0.005M$ 옥살산에서 $VO_2(C_2O_4)^-$, $0.01M \sim 0.5M$ 에서는 $VO_2(C_2O_4)_2^{3-}$ 화학종이 존재하고 있음을 알 수 있었다. 아세트산에서도 용리현상으로는 $H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 14H^+ = 10VO_2^+ + 8H_2O$ 의 평형은 단

지 수소이온 농도에 의존하는 것 같았으나 UV 스펙트럼 변화로부터 양이온으로 전환된 VO_2^+ 이온과 아세트산 사이에 VO_2Ac^0 , $\text{VO}_2(\text{Ac})_2^-$ 의 착물을 형성하고 그 정반응의 속도는 매우 느림을 알았다.

이와 같이 음이온교환크로마토그래피법에 의한 결과의 정성적 해석은, UV 스펙트럼 변화의 결과로부터 보다더 정량적으로 해석할 수 있었다.

끝으로 이 연구는 산학협동재단의 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

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. (a) C. F. Baes, Jr. *J. Phys. Chem.*, **60**, 878 (1956); (b) A. A. Lvakin *et al.*, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **19**, 387, (1974); (c) C. Heitner-Wirguin and M. Gantz, *J. Inorg Nucl. Chem.*, **35**, 3341 (1973).
5. F. Preuss, J. Woitschich *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. Wickin, *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**, 3878 (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. Rosso tti 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. Banerjea and K. K. Tripathi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 199 (1961).
24. K. W. Cha and J. S. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 54 (1984).
25. Nobutoshi Kiba and Tsugio Takeuchi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 847 (1974).
26. (a) J. Sutton, *J. Chem. Soc.*, S275(1949); (b) Mavrodin T. Maria, *Rev. Roum. Chem.* **18**, 73 (1973).
27. M. G. Kuzina and A. A. Lipovskii, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **20**, 1201 (1975).
28. K. W. Cha and J. H. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 309 (1984).
29. C. Li. Norman *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79** 5864 (1957).
30. (a) Kotra V, Krishnamurthy *et al.*, *Chem. Revs.* **61**, 213 (1961); (b) *ibid.* **61**, 222 (1961); (c) *C. A.* **52**, 9838 (1958).
31. (a) S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 199 (1951); (b) J. Korkish, "Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions", 1st Ed. p. 101, Pergman Press, London, 1969.
32. D. N. Sathyanarayana and C. C. Patel, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **37**, 1736 (1964).
33. R. C. Paul and A. Kumar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2537 (1965).
34. Robert I. Walter, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **6**, 58 (1958).
35. D. P. Graddon, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 308 (1956).
36. K. W. Cha and J. H. Kim, *Bull. Inst. Basic Sci. Inha Univ.*, **6**, 143-149.