

## 수용액에서의 Eu(III)착물의 형광스펙트럼에 영향을 미치는 온도 및 리간드 효과에 관한 연구

李仁淑·金 健†

고려대학교 이과대학 화학과  
(1990. 7. 20 접수)

### Temperature and Ligand Effects on the Eu(III) Emission Spectra in the Aqueous Solution

In Sook Lee and Keon Kim†

Department of Chemistry, Korea University, 1, Anam-Dong, Seoul 136-701, Korea  
(Received July 20, 1990)

**요 약.** Eu(III)이온과 간단한 리간드 사이의 착물형성에 대한 온도와 리간드의 영향을 형광방출 스펙트럼을 이용하여 연구하였다. 온도와 리간드에 따라 hypersensitive 전이( ${}^6D_0 \rightarrow {}^7F_2$ )와 nonhypersensitive 전이( ${}^6D_0 \rightarrow {}^7F_1$ )의 상대적 세기는 온도와 리간드의 영향을 크게 받는다. 이러한 상대적 세기변화를 내부권 착물 형성에 의한 평형상수의 변화로 해석하여  $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ 에서  $\text{EuL}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}^{2+}$ 로의 내부권 착물 형성시의 열역학적 함수들을 계산하는데 사용하였다.  $\text{EuCl}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}^{2+}$ 의 내부권 착물 형성시의  $\Delta H$ 는 대략 15 kJ/mol이고 온도에 따라 거의 영향을 받지않는다. 그러나,  $\text{EuNO}_3(\text{H}_2\text{O})_{x-1}^{2+}$ 의 내부권 착물 형성시의  $\Delta H$ 는 온도에 따라 25°C에서는 -11 kJ/mol 그리고 250°C에서 47 kJ/mol로 증가하였다.

**ABSTRACT.** Temperature effects on the fluorescence emission spectra of 0.01 M Eu(III) ion with  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  were studied. Relative intensity change of hypersensitive band ( ${}^6D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) and nonhypersensitive band ( ${}^6D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) was quite remarkable with temperature and ligand. The relative intensity change was interpreted as the change of formation constant and used to calculation the enthalpy change of  $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$  to  $\text{EuL}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}^{2+}$  complex.  $\Delta H$  of  $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$  to  $\text{EuCl}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}^{2+}$  was roughly 15 kJ/mol and temperature independent, but  $\Delta H$  of  $\text{EuNO}_3(\text{H}_2\text{O})_{x-1}^{2+}$  was changed with temperature; -11 kJ/mol at 25 °C and 47 kJ/mol at 250 °C.

### 서 론

Ln(III)착물 응용의 기본적 자료로서 수용액에서 Ln(III)이온과 염화이온(chloride), 질산이온(nitrate), 과염소산이온(perchlorate)과 같은 간단한 음이온 리간드 사이의 상호작용에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다<sup>1,2</sup>. 이러한 연구에서는 비분광학적 방법인 추출법<sup>3,4</sup>, 전도도법<sup>5,6</sup>, 전기화학적 방법 등에 의해 평형상수와 열역학적 함수를 구하여 수용액에서 Ln(III)이온과 리간드 사이의 착물형성에 대해

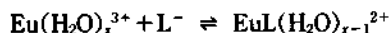
논하고 있다. 그러나 이러한 비분광학적 방법에 의해서는 Ln(III)착물이 외부권 착물(outer-sphere complex)인지 내부권 착물(inner-sphere complex)인지 명확한 구분을 할 수 없으며, 열역학적 함수에 관한 정량적 고찰이 힘들다. 또한 이러한 연구의 대부분은 25°C 수용액에서 행해졌으며 100°C 이상의 고온 수용액에서 Ln(III)착물에 대한 연구는 거의 발표된 것이 없다. 그러므로 좀 더 직접적이고 정량적 고찰을 위해서 분광학적 스펙트럼을 이용한 Ln

(III) 착물에 대한 연구가 필요하다.

Ln(III) 착이온의 전이들 중에서 리간드장의 영향을 많이 받는 전이가 존재하는데 이를 "hypersensitive transition"이라하며 Ln(III) 착물에 대한 연구에 사용되고 있다. Hypersensitive 흡수띠를 흡수스펙트럼으로 조사하거나 발광띠를 형광스펙트럼으로 조사하여 Ln(III) 착물에 대한 평형상수, 열역학적 함수, 용액에서 Ln(III) 이온과 리간드 사이의 상호작용 등에 대해서 연구하고 있다<sup>7,8</sup>.

흡수스펙트럼의 경우에 그 세기가 약하고 여러 띠가 서로 겹쳐있기 때문에 해석에 많은 어려움이 있다. 형광법에 의한 hypersensitive 발광띠로부터 리간드장 효과를 연구하는 방법은 소련학자들에 의해 많이 수행되고 있으며, 이는 란탄족 착물의 hypersensitive 흡수띠의 진동자 세기(oscillator strength) 및 hypersensitive 전이와 nonhypersensitive 전이의 상대적 세기가 서로 직선관계를 가지므로 리간드장 효과에 있어서는 흡수스펙트럼에 의한 것과 형광스펙트럼에 의한 것은 거의 같은 결과를 얻을 수 있기 때문이다<sup>9,10</sup>.

수용액에서 Eu(III) 금속이온과 리간드 사이에는 다음과 같은 착물을 형성한다고 가정한다.



여기서 리간드가 하나 치환된 착물의 생성은 hypersensitive 전이 세기에 영향을 주게되고 이는 hypersensitive 전이와 nonhypersensitive 전이의 상대적 세기에 변화를 가져온다. 그러므로 그 상대적 세기로부터 리간드가 하나 치환된 착물의 양을 비례적으로 얻을 수 있다. 따라서 농도에 따른 그 상대적 세기의 변화를 살펴보면 형성상수(formation constant)를 구할 수 있으며 열역학적 함수  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ 를 구할 수 있다. 본 논문에서는 Eu(III) 금속이온과 질산이온, 염화이온, 과염소산이온과 같은 간단한 리간드 사이의 상호작용에 관한 정보를 형광스펙트럼을 이용하여 hypersensitive 전이와 nonhypersensitive 전이의 상대적 세기로부터 얻고자 한다. 본 실험에서는 고온 형광셀(cell)을 사용하여 온도 25°C에서 250°C까지 25°C 간격으로 실험하여 온도의 영향을 관찰하였다.

## 실 험

**시약 및 기기.** 실험에 사용한  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_x^{3+}$ 는  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 와 진한 perchloric acid( $\text{HClO}_4$ )를 사용하여 만들었다. 만든 Eu(III) 용액의 농도는 Eu(III)의 몰 흡광계수를 비교하여 결정하였다. 기준용액으로써  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_x^{3+}$ 는 0.01 M NaOH로 pH를 6~7 정도로 조절하여 사용하였다. 리간드는  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ 를 사용하였고 이온세기에는  $\text{NaClO}_4$ 를 사용하여 각각 0.5와 5로 맞추어 실험하였다.

자외선 및 가시광선 형광분광 광도계는 Hitachi 제품의 모델 #650~40을 사용하였으며 고온에서의 측정을 위해서 셀부분은 고온 수용액 형광셀<sup>11</sup>로 실험하였다. 온도 조절기는 Model Athena-2000 T (최고온도 500°C)와 Alumel-Chroml (Type K) 열전기쌍을 사용하여  $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 정확성을 나타낼 수 있었다. 자외선 및 가시광선 흡수분광 광도계는 Varian의 Carry 17 DX를 사용하였다. pH를 측정하기 위해서는 Hitachi-Horiba Model F-II를 사용하였다.

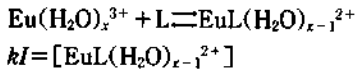
본 연구에서 사용한 광학셀은 200°C 이상의 고온 수용액상에서 형광스펙트럼을 찍을 수 있도록 셀의 창(window)을 세 부분으로 만들고 한쪽은 완전히 차단시켜 빛이 직각으로 통과하도록 하였다. 창 재료로는 여러 가지를 사용할 수 있으나 비교적 넓은 파장범위(230~2100 nm)에서 사용가능하고 온도와 압력에 잘 견디는 sapphire를 사용하였다. 본 실험에 사용된 형광셀은 전체 8 ml 정도의 시료용액을 넣을 수 있는데 6 ml씩 넣고 실험하여 증기압이 생길 수 있는 공간을 마련하였다. 온도는 25°C에서 250°C까지 25°C 간격으로 측정하였으며 각 온도에서 5~10분 정도 평형상태를 유지한 후에 스펙트럼을 측정하였다.

**Formation constant  $K_1$ 의 결정.**  $10^{-2}$  M Eu(III)와 리간드 사이의 1:1 착물형성에 대한 형성상수 값을 구하기 위해서는 변화시킬 수 있는 리간드의 농도 범위를 결정하여야 한다. 다른 학자들에 의해 실험적으로 얻어진(들뜸스펙트럼 측정) Eu(III)와 리간드 사이의 1:1 착물형성의 형성상수는 염화이온의 경우 0.13, 질산이온의 경우 1.47을 얻었는데 이는 리간드의 농도범위가 염화이온인 경우는 5 M, 질산이온의 경우는 0.2 M까지였다. 이는 Eu(III)이

온과 질산이온, 염화이온사이의 1:1 착물형성에 대해 연구한 다른 논문의 리간드 농도 범위와도 일치한다. 그러므로 본 논문에서는 이 농도 범위에서 실험하였다.

Eu(III)이온의 Fluorescence emission spectrum은 Xenon pressure lamp를 사용하여 394 nm( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ )에서 발광(excitation)시켜 세 방출 봉우리(emission peak)를 얻었다. 실험에서 얻은 세 방출 봉우리  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ( $J=1, 2, 4$ ) 중에서  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (618 nm)의 봉우리는 리간드장의 영향을 많이 받는 hypersensitive 전이다<sup>7</sup>.

수용액에서의 Eu(III)이온과 간단한 리간드가 하나 치환된 착물형성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기에서  $k$ 는 용액에서 형성된 착물의 양에 비례하는 비례상수이고,  $I$ 는 리간드가 하나 치환된 착물에 의해 영향을 받는 방출세기로서 hypersensitive 전이와 nonhypersensitive 전이의 상대적 세기이다.

위의 내부권 착물형성 반응식으로부터 형성상수  $K_1$ 를 구하면 다음과 같다.

$$K_1 = \frac{kI}{([\text{Eu}]^{3+} - kI)([\text{L}] - kI)}$$

이를  $I$ 에 대해 정리하면

$$I = \frac{K_1[\text{Eu}^{3+}]_t + K_1[\text{L}^-]_t + 1 - Q^{1/2}}{2kK_1} \quad [1]$$

$$Q = K_1(K_1[\text{Eu}^{3+}]_t^2 + 2[\text{Eu}^{3+}]_t + K_1[\text{L}^-]^2 + [\text{L}^-]_t^2 - 2K_1[\text{L}^-]_t[\text{Eu}^{3+}]_t) + 1$$

(여기서  $[\text{Eu}]_t = \text{total } [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_x^{3+}]$ 이다.)

비선형 회귀법을 이용하여 식[1]에서  $k$ 와  $K_1$ 을 구할 수 있다(본 논문은 statgraphics라는 package를 사용하였다).

## 결 과

과염소산이온 용액의 스펙트럼에 대한 영향. Fig. 1

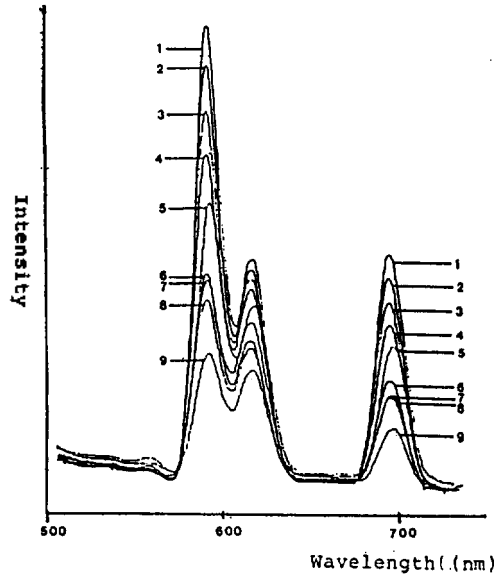


Fig. 1. The fluorescence emission spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  ion complex from 50° to 250°C (excited by 334 nm). 1) 50°C, 2) 75°C, 3) 100°C, 4) 125°C, 5) 150°C, 6) 175°C, 7) 200°C, 8) 225°C, 9) 250°C.

은 기준용액  $10^{-2} M \text{Eu}(\text{ClO}_4)_3^{3+}$ 을 250°C까지 온도를 증가시켜 얻은 형광방출스펙트럼(emission spectrum)이다. 이 스펙트럼을 보면 175°C 이상의 방출세기가 전체적으로 급격히 감소함을 볼 수 있다.

앞의 기준용액의 스펙트럼과 기준용액에 0.5 M, 5 M의 과염소산 나트륨 첨가시 얻은 스펙트럼으로부터 hypersensitive band인  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (618 nm)와 nonhypersensitive band인  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (594 nm)의 온도에 따른 상대적 세기변화를 구하여 그 결과를 Table 1에 실었다. 온도가 증가함에 따라서 그 상대적 세기는 증가하지만 과염소산이온( $\text{ClO}_4^-$ )의 농도증가에 따라서는 별다른 변화가 없다. 이와 같이 온도가 증가함에 따라 상대적 세기 또한 증가하는 것이 과염소산이온의 첨가에 의한 내부권 착물형성 때문이라면 농도에 따라서 당연히 상대적 세기가 변해야 할 것이다. 그러나 Table 1에서 볼 수 있듯이 농도에 따라서는 거의 변화가 없다. 그러므로 온도증가에 따른 상대적 세기의 증가는 Eu(III)이온과 리간드 사이의 내부권 착물형성에 의한 것이라고 생각하기는 어렵다. 따라서 온도에 따른 상대적 세기의 증가는 Eu(III)이온의 형광스펙트럼이 온도의 영향을

Table 1. Relative emission intensity,  $I$ , of 0.01 M Eu(III) as a function of  $\text{ClO}_4^-$  concentration and temperature

L- T(°K)	0.01 M Eu(III)	0.5 M $\text{NaClO}_4^{-1}$	5 M $\text{NaClO}_4^{-1}$	fitted
298.15	0.45	0.44	0.45	0.461
323.15	0.49	0.47	0.49	0.487
348.15	0.50	0.50	0.51	0.517
373.15	0.54	0.54	0.54	0.552
398.15	0.58	0.56	0.58	0.592
423.15	0.62	0.60	0.61	0.637
448.15	0.68	0.67	0.69	0.687
473.15	0.71	0.72	0.75	0.741
498.15	0.76	0.80	0.82	0.800
523.15	0.86	0.88	0.91	0.864

Table 2. Formation constant of  $\text{EuNO}_3(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}$ 

L-	T(°C)	$K_1$	Technique <sup>a</sup>	Ref	
Eu	$\text{NO}_3^-$	25	2.21	Em-I	this work
		22	1.52	Ex-I	12
		25	2.73	Sol-exc	2
		26	1.40	Ion-exc	8
		25	0.30	Ion-exc	6
		30	1.85	Ion-exc	13
		22	2.00	Ion-exc	14

<sup>a</sup>Ex-I = excitation intensity; Em-I = emission intensity; Sol-exc = solvent exchange; Ion-exc = ion change.

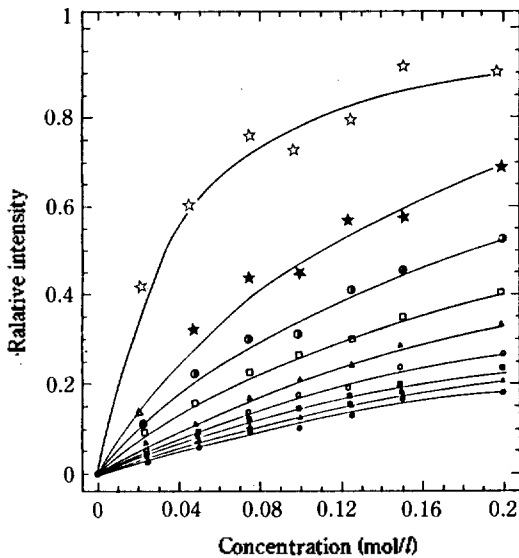


Fig. 2. Relative emission intensity of 0.01 M Eu(III) as a function of nitrate concentration and temperature.

● 25°C, ▲ 25°C, ■ 75°C, ○ 100°C, △ 125°C, □ 150°C, ● 175°C, ★ 200°C, ☆ 225°C.

받아 변화한 것으로 생각할 수 있다. 온도증가에 따른 상대적 세기의 변화로부터 Eu(III)이온의 형광스펙트럼이 각 온도에서 온도의 영향을 받는 정도를 얻기 위해서 상대적 세기, 즉  $I(2/1) = A + BT + CT^2$ 의 함수로 맞추었다. 이와 같이 각 온도에서 온도 영향의 변화 기준값을 위의 함수 꼴로 얻은 것은 실험값이 흩어져 있으므로 각 온도에서 평균값을 구하는 것보다 합리적이기 때문이다. 이렇게 하여 구한 각 온도에서의 변화 기준값을 Table 1에

실었다. 이 값은 Eu(III)이온과 다른 리간드 사이의 내부권 착물형성시 온도 보정치로 사용되었다.

**질산이온의 내부권 착물형성.** Fig. 2에서는  $\text{NO}_3^-$  이온의 농도가 증가할수록 상대적 세기는 증가하고 온도가 증가할수록 증가폭도 커진다. 이는 질산 이온이 Eu(III)이온과 내부권 착물을 형성하기 때문이다. 이러한 변화에는 착물의 형성상수의 변화에 의한 것과 스펙트럼의 온도 영향에 의한 것이 있음으로 온도 영향을 고려해 주어야 한다. 이미 언급한 바와 같이 과염소산이온의 값으로 보정하여 주었다.

Fig. 2는 상대적 세기를 질산이온의 농도 변화에 따라 그린 것으로 비선형으로 나타난다. 이로부터 식 (1)에서 두 변수  $k$ 와  $K_1$ 을 비선형 회귀법(nonlinear regression method)을 사용하여 비례상수  $k$ 와 형성상수  $K_1$ 을 구하였다. Fig. 2에서 실선은 fitting한 결과이다. 본 실험에서 얻은 형성상수의 값과 다른 사람들이 구한 실온에서의 형성상수 값을 비교하기 위해서 Table 2에 같이 정리하였다. 실온에서 형성상수의 값을 비교할 때 거의 일치하고 있다. 고온에서의 자료는 없기 때문에 비교할 수 없었다.

$\ln K_1$ 의 온도에 따른 변화를 Fig. 3에 그렸다. 100°C까지의 형성상수 값은 거의 변화 없지만 100°C 이상에서는 급격히 증가하고 있다. 엔탈피를  $T$ 의 1차 식으로 표시하면,  $\ln K_1 = A + B \ln T + C/T$  함수로 나타낼 수 있으므로 비선형 회귀법을 이용하여 상수  $A$ ,  $B$ ,  $C$ 를 구하고 이로부터 Gibbs 자유에너지, 엔탈피, 엔트로피 변화를 각 온도에 따라 구하여 Table 4에 실었다.

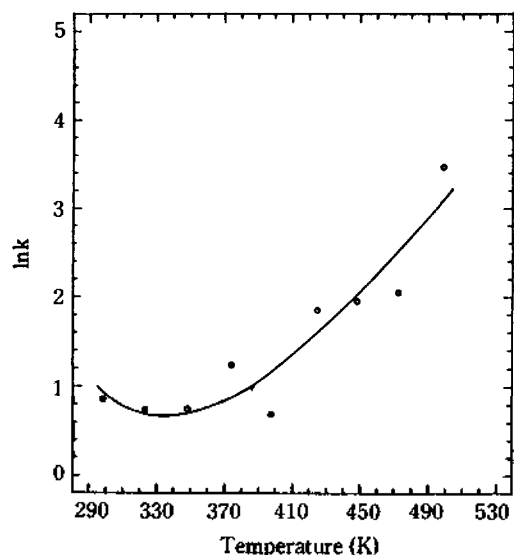


Fig. 3.  $\ln K$  value of  $0.01 M \text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$  from  $25^\circ\text{C}$  to  $250^\circ\text{C}$ .

Table 3. Formation constant of  $\text{EuCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$

L-	T(°C)	$K_1$	Technique <sup>a</sup>	Ref.	
Eu	Cl <sup>-</sup>	25	0.08	Em-1	this work
		22	0.13	Ex-1	12
		25	0.80	Ion-exc	1
		26	0.80	Ion-exc	4
		20	0.95	Ion-exc	15
		25	0.71	Ion-exc	16
		30	1.02	Ion-exc	13

<sup>a</sup>Ex-12 = excitation intensity; Em-1 = emission intensity; Sol-exc = solvent exchange; Ion-exc = ion exchange.

**염화이온의 내부권 착물형성.** Fig. 4는 리간드가 염화이온일 때 상대적 세기와 농도에 대해 그린 것으로 증가함에 따라 상대적 세기는 증가하고 온도가 증가할수록 그 상대적 세기의 증가폭도 커지고 있다. 그러나 리간드가 질산이온일 때와 비교할 때 염화이온의 상대적 세기의 증가폭은 작다.

농도 증가에 따른 상대적 세기 증가는 질산이온의 경우와 마찬가지로 내부권 착물을 형성하기 때문이며 그러므로 비선형회기법을 이용하여 형성상수 값을 구할 수 있다. 구한 형성상수 값을 다른 사람들이 구한 형성상수 값과 비교하기 위해 Table 3에 같이 실었다. 염화이온의 경우 본 실험에서 얻은 형성상수

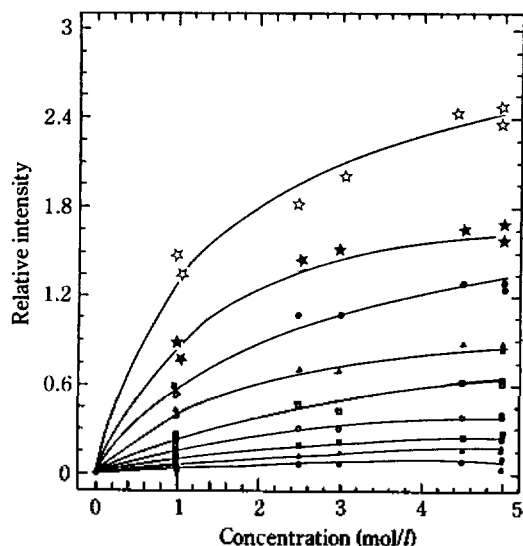


Fig. 4. Relative emission intensity of  $0.01 M \text{Eu}(\text{III})$  as a function of chloride concentration and temperature.  $25^\circ\text{C}$ ,  $\blacktriangle$   $50^\circ\text{C}$ ,  $\blacksquare$   $75^\circ\text{C}$ ,  $\circ$   $100^\circ\text{C}$ ,  $\square$   $125^\circ\text{C}$ ,  $\triangle$   $150^\circ\text{C}$ ,  $\ominus$   $175^\circ\text{C}$ ,  $\star$   $200^\circ\text{C}$ ,  $\star$   $225^\circ\text{C}$ .

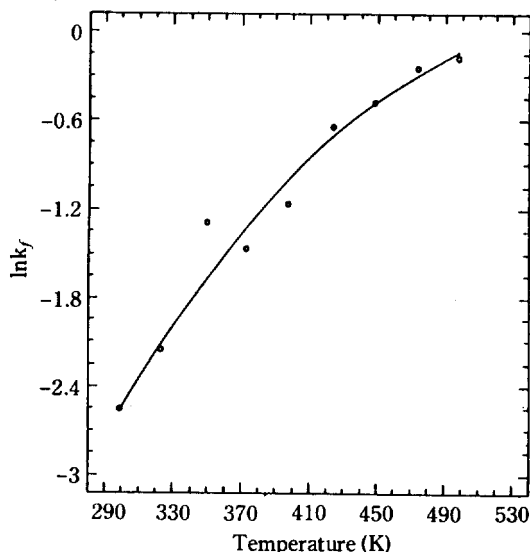


Fig. 5.  $\ln K_1$  value of  $0.02 M \text{EuCl}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$  from  $25^\circ\text{C}$  to  $250^\circ\text{C}$ .

값과 비분광학적 방법에 의해 얻은 형성상수의 값과는 차이를 보이거나 들뜸 스펙트럼을 이용해서 얻은 형성상수의 값과는 차이가 크지 않다. 이처럼 리간드가 염화이온일 경우에는 형성상수의 값이 실험방법에 따라 다르게 나타나는 것은 분광학적인

Table 4. The thermodynamic parameters for  $\text{EuL}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}^{2+}$  complexes as a function of temperature

T (°K)	$\Delta S$ (J/mol·K)		$\Delta G$ (kJ/mol)		$\Delta H$ (kJ/mol)	
	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$
298.15	-35.42	32.56	-1.97	6.36	16.06	-10.70
323.15	-2.74	30.47	-2.11	5.86	15.70	-3.51
348.15	25.11	33.87	-2.20	3.55	15.34	3.68
373.15	53.61	27.57	-3.93	4.70	14.99	10.87
398.15	69.57	26.21	-2.09	4.19	14.63	18.06
423.15	98.51	28.81	-6.54	2.08	14.27	25.26
448.15	115.32	27.06	-7.00	1.78	13.91	32.45
473.15	130.93	27.35	-7.74	0.61	13.55	39.64
498.15	157.16	24.26	-14.54	1.11	13.19	46.83

방법과 비분광학적인 방법의 차이 때문으로 판단된다.

Fig. 5은  $\ln K$ 를 온도에 대해서 그린 것으로 이로부터 질산이온과 같은 방법으로  $\Delta H(T)$ ,  $\Delta H(T)$ ,  $\Delta S(T)$ 를 구해서 Table 4에 실었다. 질산이온의 경우와는 달리 전 온도 영역에서 상당히 고루 변함을 볼 수 있다( $\ln K$  vs  $1/T$ 로 선형으로 도시하였더니 직선을 얻을 수 있었고 이 직선의 기울기로부터 얻은 엔탈피의 값도 비선형인 방법으로 구한 값과 거의 같은 14.8 kJ/mol 이었다).

## 고 찰

Fig. 1과 같이 Eu(III)이온의 형광방출스펙트럼이 일정온도 이상에서 형광세기가 급격히 낮아지는 것은 복사 경로(radiation pathway)에 비해 다른 경로의 온도가 증가함에 따라 보다 더 효율적으로 변해서  $^5D_0$ 준위의 population이 감소하였기 때문이나 들뜸시  $\lambda_{\max}$ 의 흡광도(absorption)가 온도에 따라 변화했다고 볼 수 있다. 이에 후자의 가능성을 알아보기 위해 흡수스펙트럼을 온도를 증가 시키면서 측정하여 394 nm( $\lambda_{\max}$ )의 흡광도를 온도 증가에 따라 흡광도 세기를 살펴 보았더니 거의 변화가 없었다. 그러므로 일정 온도 이상에서의 형광세기 감소는 흡광도에 의한 변화 보다는 다른 경로가 더 효율적으로 변했기 때문으로 볼 수 있다.

본 논문의 실험은 리간드가 과염소산이온인 경우 내부권 착물을 형성하지 않음을 기준으로 하여 다른 리간드의 내부권 착물형성에 대해 연구하였다. 그런데 내부권 착물을 형성하지 않는 과염소산이온인

경우에도 온도 증가에 따라 hypersensitive band와 nonhypersensitive band의 상대적 비가 증가하는 실험값을 얻었다.

이러한 현상은 온도가 증가함에 따라 Eu(III)이온과 과염소산이온이 내부권 착물을 형성하기 때문이거나 Eu(III)이온의 형광스펙트럼이 온도의 영향을 받아 변화한 것으로 볼 수 있다. 만약 Eu(III)이온과 과염소산이온이 내부권 착물을 형성한다면 과염소산이온의 농도가 증가함에 따라 상대적 세기도 증가해야 한다. 그러나 Table 1을 보면 각 온도에서 농도 증가에 따른 상대적 세기는 거의 변화 없다. 그러므로 온도에 따른 상대적 세기의 증가는 내부권 착물형성에 의한 것이 아니라, Eu(III)이온의 형광스펙트럼이 온도의 영향을 받아 변화한 것으로 생각할 수 있다. 그러나,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=1, 2)$ 의 상대적 세기가 낮은 온도일 때와 비교하여 고온에서 상대적으로 더 크게 나타나는 이유는 아직 제대로 설명하지 못하고 있다. 이러한 현상과 결부시켜 볼 때 Eu(III)이온과 과염소산이온이 고온에서 내부권 착물로 존재할 가능성을 완전히 배제할 수는 없다. 이에 대한 연구는 계속하고 있다. 또한, 큰 농도의 과염소산이온 용액의 경우 온도를 250°C까지 증가시킨 후 그 용액을 살펴보면 노란색의 침전이 생성되는 현상을 관찰할 수 있었다. 이러한 노란색의 침전 형성은 낮은 농도의 과염소산이온의 경우에는 관찰되지 않았다. 이러한 현상은 아마도 큰 농도의 과염소산이온 용액의 경우 Eu(III)  $\rightarrow$  Eu(II)로의 변화가 일어 났기 때문일 것이다<sup>17</sup> (Eu(II)는 노란색의 결정이다). 그러나 큰 농도의 과염소산이온의 경우

에만 이러한 현상이 나타나는데 이에 대해서는 좀 더 자세한 연구가 필요하다.

수용액에서 착물 형성에 있어 온도가 미치는 효과는 온도에 따른 유전상수(dielectric constant)의 변화이다. 유전상수는 온도 25°C에서 78.47이나 온도 350°C에서는 12.87로 온도 증가에 따라 감소함을 알 수 있다<sup>18</sup>. 그러므로 고온에서는 이온회합(ion association)이 증가하여 내부권 착물을 더 잘 형성한다. 따라서, 염화이온과 질산이온 모두가 온도가 증가함에 따라 형성상수가 증가함은 당연하다. 알칼리토금속과 유사한 Eu(III)이온은 굳은 산(hard acid)으로 무른 염기(soft base)인 염화이온보다 굳은 염기(hard base)인 질산이온과 더 잘 내부권 착물을 형성한다.

형성상수의 온도에 따른 경향성을 살펴보면 질산이온은 100°C 정도의 온도까지는 거의 변화가 없고 그 이상의 고온에서는 급격하게 증가한다. 이는 온도에 따라 거의 선형으로 증가하는 염화이온과는 다른 현상을 보인다. 이러한 차이가 무른 염기와 굳은 산의 차이에 기인한지는 확실치 않다.

본 논문에서는 1:1 착물만이 생긴다고 가정하여 자료를 처리하였는데 200°C 이상에서 질산이온은 0.2 M, 염화이온은 5 M까지 농도일 때 1:1 착물만이 형성된다고 할 수 없다. 다른 논문<sup>12</sup>들에 의하면 25°C에서  $K_1$ 과  $K_2$ 의 상대적 비가 약 4:1 정도이다. 200°C 이상에서도 비슷한 정도로 형성되며 제일 심한 경우에 이로 인한 오차가 최대 20% 정도이다. 따라서 형성상수로부터 구한 열역학적 함수값도 그 정도의 오차가 있다고 본다.

본 연구는 1989~1990년도 한국과학재단연구비 지원에 의하여 이루어진 것이며 이에 감사를 드립니다.

#### 인 용 문 헌

1. G. R. Choppin and J. Ketels, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1335 (1965).
2. G. R. Choppin and W. F. Strazik, *Inorg. Chem.*, **6**, 1250 (1966).
3. G. R. Choppin and A. J. Grafeo, *Inorg. Chem.*, **4**, 1254 (1965).
4. B. M. L. Bansal, S. K. Patil, and H. D. Sharma, *J. Inorg. Chem.*, **26**, 963 (1964).
5. G. R. Choppin, D. E. Henrie, and K. Buijs, *Inorg. Chem.*, **5**, 1743 (1966).
6. J. C. Bunzli and J. R. Yersin, *Inorg. Chem.*, **18**, 605 (1979).
7. W. D. Horrocks and M. Albin, "Progress in Inorganic Chemistry" Vol.31, p.1, J. Lippards, Ed., John Wiley & Sons, N. Y., (1984).
8. P. M. Grant, P. A. Haiden, W. F. Kinard, and F. A. Torres, *Inorg. Chem.*, **27**, 1156 (1988).
9. R. A. Vikin, G. I. Gersimenko, T. M. Uyanora, M. A. Tischenko, and N. S. Poluektov, *Dokl. Akad. Naukssr*, **260**, 1367 (1981).
10. N. S. Poluektov, L. I. Kononenko, S. V. Bel'tyukora, S. A. Gava, and V. N. Drobyazko, *Dokl. Akad. Naukssr*, **220**, 1133 (1975).
11. K. Kim, H. J. Kweon, and J. T. Jeong, "New spectroscopic titanium cell for the hydrothermal solution", *새물리에* 투고 중임.
12. D. J. Breen and W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.*, **22**, 536 (1983).
13. P. K. Khopkar and P. J. Narayanankutty, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 495 (1971).
14. D. F. Peppard, G. W. Mason, and I. Hucher, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 881 (1962).
15. H. M. Irving and P. K. Khopkar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1561 (1964).
16. T. Sekine, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1464 (1964).
17. P. Peter, "Fluorescence and Phosphorescence" chap6, Interscience Publishers. Ins, New York (1949).
18. D. Crerar, S. Wood, and s. Brantley, *Canadian Mineralogist*, **23**, 333 (1985).

1. G. R. Choppin and J. Ketels, *J. Inorg. Nucl. Chem.*,