

# 몇가지 희토류원소와 Ethylenediaminediacetic acid간의 착물의 안정도상수 측정

차기원\* · 현인성 · 최현철  
인하대학교 화학과  
(2001. 5. 24 접수)

## Studies on the stability constants of complexes between rare earth elements and ethylenediaminediacetic acid

Ki-Won Cha\*, In-Seong Hyun and Hyun-Chol Choi  
Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea  
(Received May 24, 2001)

**Abstract** : The stability constants of complexes between rare earth elements(Yb, Dy, Sm, Nd, Pr, Ce, La) and ethylenediaminediacetic acid(EDDA) have been measured for the separation of rare earth elements by potentiometric method. The  $pK_{1S}$  of  $MA^+$  complexes are in the range of 8.80-6.72 and the  $pK_{2S}$  of  $MA_2^-$  complexes are in the range of 7.43-4.37. The magnitude sequences of the stability constants are the reverse of the ionic size of rare earth elements.

**Key words** : stability constants, rare earth elements, ethylenediaminedi aceticacid

### 1. 서 론

Monazite 같은 희토류 원소 광물에서 각 희토류 원소들을 분리 회수 하기 위해서는 희토류원소와 안정한 착물을 이루는 리간드를 사용한 이온교환수지법이나 용매추출법으로 분리한다<sup>1,5</sup>. 이때 각 희토류원소와 리간드간의 안정도상수 차가 클수록 분리가 용이하다. 희토류원소와 ethylenediaminetetracetic acid (EDTA) 간의 착물의 안정도상수값은 대단히 크고 각 희토류 원소간의 안정도상수값의 차도 크기 때문에 희토류원소 분리에 많이 사용되고 있다<sup>3,6</sup>. 희토류원소를 분리하고자 할 때 EDTA와 유사한 구조를 가진 EDDA 리간드를 사용하고저 하였다. 지금까지 전이금속원소와 EDDA 간의 착물의 안정도상수는 발표된 것이 있으

나,<sup>7</sup> 희토류원소에 대한 측정은 보고된 바가 없다. 착물의 안정도상수를 측정하는 방법으로는 플라로크래피법<sup>8</sup>, 이온교환 크로마토그래피법<sup>9</sup>, 흡광도 측정법<sup>10-13</sup> 그리고 전위차 적정법<sup>7,8</sup> 등의 방법이 있다.

본 연구에서는 몇개의 희토류 원소와 EDDA 간의 착물의 안정도상수를 전위차 적정법으로 측정하고자 한다.

### 2. 안정도상수 계산식<sup>8</sup>

희토류 원소의 안정한 산화상태는 +3 이므로 이것을  $M^{3+}$ 로 하고 리간드 EDDA는  $H_2A$  로하면 다음과 같은 평형이 이루어 질 것이다.



★ Corresponding author  
Phone : +82+(0)32-860-7676, Fax : +82+(0)32-872-2520  
E-mail : kwcha@inha.ac.kr

가한 금속이온과 리간드산의 농도를 각각  $C_M$ 과  $C_A$ 라 하고, 가한 리간드산의 농도(mole) 분에 적정 염기의 농도(mole) 수를  $a$ 로 하면,

$$C_M = [M^{3+}] + [MA^+] + [MA_2] \dots\dots\dots(1)$$

$$C_A = [H_2A] + [HA] + [A^{2-}] + [MA^+] + 2[MA_2] \dots\dots\dots(2)$$

염기를 가하면

$$aC_A = [HA] + 2[A^{2-}] + 2[MA^+] + 4[MA_2] \dots\dots\dots(3)$$

(2) 식에 2를 곱하고 (3) 식을 빼면,

$$(2-a)C_A = 2[H_2A] + [HA] \dots\dots\dots(4)$$

리간드산의 제1이온화상수와 제2이온화상수를 각각  $k_1, k_2$ 라 하면

$$(2-a)C_A = [A^{2-}] \cdot \left( \frac{[H^+]^2}{k_1 k_2} + \frac{[H^+]}{k_2} \right) \dots\dots\dots(5)$$

$$[A^{2-}] = \frac{(2-a) \cdot C_A}{\left( \frac{[H^+]^2}{k_1 k_2} + \frac{[H^+]}{k_1} \right)} \dots\dots\dots(6)$$

안정도상수  $K_1$ 은  $[MA_2]$ 항을 무시하면 (1)식과 (2)식으로부터

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[MA^+]}{[M^{3+}] \cdot [A^{2-}]} \\ &= \frac{C_A - [H_2A] - [HA] - [A^{2-}]}{(C_M - [MA^+]) \cdot [A^{2-}]} \\ &= \frac{C_A - \left( \frac{[H^+]^2}{k_1 \cdot k_2} + \frac{[H^+]}{k_2} + 1 \right) [A^{2-}]}{\left( C_M - C_A - \left( \frac{[H^+]^2}{k_1 \cdot k_2} + \frac{[H^+]}{k_1} + 1 \right) \cdot [A^{2-}] \right) [A^{2-}]} \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

$K_2$ 는 (1) 식에서  $[M^{3+}]$ 항을 무시하면 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{[MA_2]}{[MA^+] \cdot [A^{2-}]} \\ &= \frac{C_M - [MA^+]}{[MA^+] \cdot [A^{2-}]} \end{aligned}$$

(3)식에서

$$[MA^+] = \frac{1}{2} (aC_A - [HA^-] - 2[A^{2-}] - 4(C_M - [MA^-])) \dots\dots\dots(8)$$

정리하면

$$[MA^+] = -\frac{1}{2} (aC_A - [HA^-] - 2[A^{2-}] - 4C_M)$$

$$K_2 = \frac{C_M + \frac{1}{2} (aC_A - \frac{[H^+][A^{2-}]}{k_2} - 2[A^{2-}] - 4C_M)}{-\frac{1}{2} (aC_A - \frac{[H^+][A^{2-}]}{k_2} - 2[A^{2-}] - 4C_M) \cdot [A^{2-}]} \dots\dots\dots(9)$$

Bjerrum<sup>14</sup> 방법에 의하면 안정도상수  $pK_1, pK_2$ 은 금속이온 $[M^{3+}]$ 에 결합된 리간드  $[A^{2-}]$ 의 수  $n$ 이 0.5와 1.5일 때 각각  $P[A^{2-}]$ 에 해당한다.

$$\begin{aligned} n &= \frac{[MA^+] + 2[MA_2]}{C_M} \\ &= \frac{(C_A \frac{[H^+]^2}{k_1 k_2} + \frac{[H^+]}{k_2} + 1)[A^{2-}]}{C_M} \dots\dots\dots(10) \end{aligned}$$

### 3. 실험

#### 3.1 시약 및 기구

희토류 산화물과 EDDA는 특급시약으로 Sigma제를 사용하였고 그 외 시약은 분석용 시약을 사용하였다. Fisher Model 525 Digital pH/Ion 메터를 사용하고 계산은 Apple II -plus를 사용하였다.

3.200 x 10<sup>-3</sup> M 희토류 원소 용액 : 희토류 원소 산화물 일정량을 달아 250 mL 비커에 넣고 묽은 염산으로 녹이고 과량의 염산을 휘발시킨다. 증류수로 금속염을 녹이고 3.200 x 10<sup>-3</sup> M 되게 묽혔다. EDDA는 재결정 없이 일정량 달아 증류수에 녹여 3.200 x 10<sup>-3</sup> M 되게 묽혔다. KOH 표준용액은 KOH 결정용 증류수에 녹여 50% 포화용액으로 만들고 상등액 일정량을 취해 0.1M 용액을 준비한 후 potassium hydrogen phthalate로 표정하여 0.0430 M KOH를 준비하여 폴리 에틸렌 병에 보관하였다.

#### 3.2 실험방법

1 : 1의 희토류원소 이온과 EDDA 용액은 각각

3.200 x 10<sup>-3</sup> M 의 두 용액을 30 mL씩 뽑아 100 mL 용량플라스크에 넣고 1.0 M NaCl 용액 10mL을 가한 후 전체 부피가 100mL되게 물렸으며, 1: 2인 용액은 희토류원소 이온의 부피를 반으로 줄이고 같은 방법으로 전체 부피를 100mL로 한 후 질소 가스를 통과시키면서 자석젓개로 20분간 저어주고, 최초의 pH를 25 °C에서 기록한다. 질소를 계속 통하면서 5 mL 마이크로 뷰렛에 KOH 표준용액을 넣고 30 초에 한방울씩 자석젓개로 저으면서 적정한다. 가한 희토류원소 이온과 EDDA 산의 몰비가 1:1 인 경우에는 EDDA 산의 몰수의 2배가 될 때까지 적정하고 1: 2인 용액에서는 희토류원소의 몰비의 4배까지 적정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 희토류원소 이온과 EDDA 간의 착물의 안정도상수 측정

4.1.1 제1안정도상수(pK<sub>1</sub>) 계산

Fig. 1은 희토류원소이온과 EDDA간의 몰비가 1:1인 용액의 적정곡선이다. 이 적정곡선을 보면 EDDA의 적정곡선과 혼합용액의 적정곡선이 다르고 혼합용액에서는 변곡점이 a = 2.0에서 나타났다.

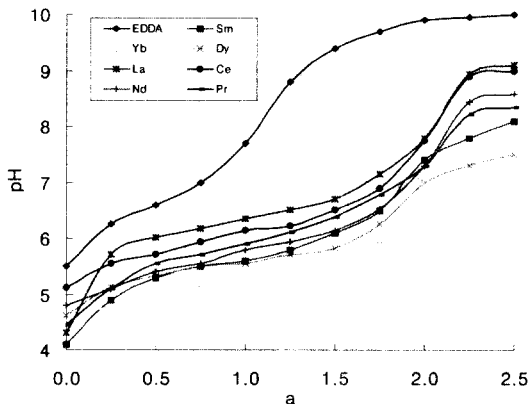
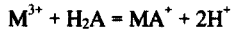


Fig. 1 Titration curve of EDDA and metallic ions(1:1 complex)  
a : mole of base added per mole of EDDA

따라서 희토류원소 이온이 EDDA 와 MA<sup>+</sup> 의 착물

을 생성하는 것으로 생각된다. Fig. 1의 적정곡선으로부터 (7)식과 (10)식을 이용하여 계산한 pK<sub>1</sub> 값을 Table 1에 나타냈다.

Table 1. Stability constants of MA<sup>+</sup> complexes  
(temp.= 25°C, u = 0.1M, pK<sub>1</sub> = 6.42, pK<sub>2</sub> = 9.46)

Yb				
a	pH	n	p[A <sup>2-</sup> ]	pK <sub>1</sub>
0.48	5.05	0.24	9.28	8.77
1.01	5.38	0.50	<b>8.83</b>	8.82
1.52	5.78	0.74	8.36	8.82
mean				8.80
Dy				
0.48	5.33	0.23	8.74	8.21
1.06	5.70	0.51	<b>8.22</b>	8.23
1.49	6.06	0.72	7.80	8.21
mean				8.21
Sm				
0.48	5.29	0.23	8.82	8.29
1.06	5.77	0.50	<b>8.08</b>	8.09
1.49	6.25	0.71	7.44	7.80
mean				8.06
Nd				
0.48	5.39	0.22	8.62	8.08
1.06	5.82	0.50	<b>7.99</b>	7.99
1.49	6.26	0.71	7.42	7.80
mean				7.98
Pr				
0.48	5.49	0.22	8.42	7.87
1.06	5.95	0.49	<b>7.74</b>	7.72
1.25	6.11	0.58	7.53	7.68
mean				7.79
Ce				
0.48	5.74	0.20	7.93	7.33
1.01	6.11	0.45	7.41	7.31
1.25	6.30	0.56	7.18	7.29
mean				7.31
La				
0.48	5.98	0.17	7.47	6.79
1.01	6.36	0.41	6.95	6.79
1.49	6.81	0.64	6.47	6.61
mean				6.74

Table 1의 결과를 보면 Yb의 pK<sub>1</sub> 이 8.80로 제일 크고 La의 pK<sub>1</sub> 은 6.74로 제일 작으며, 그 크기 순서는 희토류원소의 이온반경의 역순이었다.

4.1.2 제2안정도상수(pK<sub>2</sub>) 계산

희토류원소 이온과 EDDA 간의 물비가 1: 2 인 혼합 용액을 KOH로 적정한 적정곡선은 Fig. 2과 같다. 이 적정곡선들을 보면  $m = 4$  위치에서 변곡점이 생긴다.

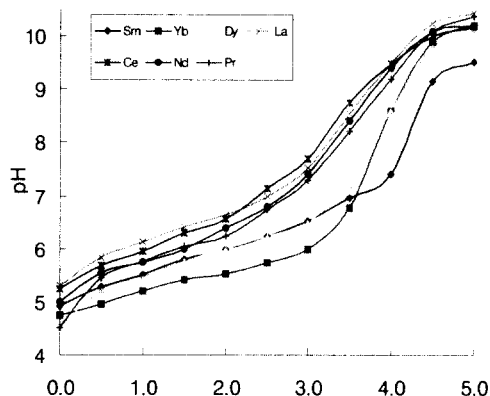
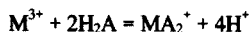


Fig. 2 Titration curves of EDDA and metallic ions(1:2 complex)

$m$  : mole of base added per mole of metallic ion

Fig. 2의 결과로부터 (9)식과 (10) 식을 이용하여 pK<sub>2</sub>를 계산한 결과는 Table 2와 같다

Table 2의 결과를 보면 Yb의 pK<sub>2</sub>가 7.43로 제일 크고 La의 pK<sub>2</sub>가 4.37으로 제일 작다. 그러나 Dy의 pK<sub>2</sub> 값이 Sm의 값보다 작고 Nd의 값이 Pr의 값보다 작게 측정되었다. 한편 Bjerrum 법에 의하면 Table 1과 Table 2에서  $n$  값이 0.5와 1.5에서 p[A<sup>2-</sup>] 값이 각각 pK<sub>1</sub>과 pK<sub>2</sub>에 해당한다. 이들 값과(table에서 밑줄 친 값) 이론 계산식에 의해 계산한 값이 실험오차 내에서 일치하고 있다.

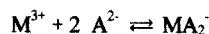
Table 2. Stability constants of MA<sub>2</sub><sup>-</sup> complexes (temp. = 25°C,  $\mu = 0.1M$ , pK<sub>1</sub> = 6.42, pK<sub>2</sub> = 9.46)

Yb				
a	pH	n	p[A <sup>2-</sup> ]	pK <sub>2</sub>
1.25	5.50	1.20	8.12	7.54
1.56	6.21	1.50	<u>7.58</u>	7.58
1.73	6.71	1.63	6.91	7.16
mean				7.43

Dy				
a	pH	n	p[A <sup>2-</sup> ]	pK <sub>2</sub>
1.25	6.27	1.12	7.23	6.41
1.63	6.84	1.48	<u>6.57</u>	6.54
1.68	6.95	1.53	6.46	6.52
mean				6.48
Sm				
1.25	6.26	1.13	7.25	6.60
1.63	6.78	1.49	<u>6.66</u>	6.66
1.73	6.93	1.60	6.67	6.74
mean				6.70
Nd				
1.49	7.42	1.11	5.60	4.71
1.73	8.30	1.45	<u>4.89</u>	4.81
1.87	9.12	1.64	4.35	4.65
mean				4.72
Pr				
1.50	7.30	1.14	5.76	4.99
1.73	8.14	1.46	<u>5.06</u>	5.00
1.92	9.14	1.76	4.52	5.10
mean				5.00
Ce				
1.49	7.61	1.07	5.37	4.27
1.78	8.76	1.49	<u>4.49</u>	4.50
mean				4.39
La				
1.49	7.73	1.04	5.23	3.95
1.78	8.83	1.47	<u>4.43</u>	4.40
1.92	9.34	1.70	4.28	4.75
mean				4.37

## 4.2. 전체안정도상수(pK) 계산

희토류원소와 EDDA 간의 전체안정도상수,



$$K = \frac{[MA_2^{-}]}{[M^{3+}][A^{2-}]^2} = K_1 \cdot K_2$$

각 희토류원소의 pK 값은 Table 3와 같다.

Table 3. Over all stability constants of MA<sub>2</sub><sup>-</sup> complexes

Yb	Dy	Sm	Nd	Pr	Ce	La
16.23	14.69	14.86	12.70	12.82	11.70	11.11

이 값들은 희토류원소와 EDTA간의 안정도상수값보다 10<sup>2</sup> 정도 작다<sup>15</sup>. 또한 희토류원소와 EDDA 리간드

의 몰비를 1 : 3의 비로한 용액을 염기로 적정할 때 1 : 3의 몰비에서 변곡점이 생기지 않은 것으로 보아  $MA_3^3$ 의 착물은 생기지 않는 것 같다.

본 연구는 인하대학교 2000년도 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

### 5. 참고문헌

1. Z. Hagiwara, I. Terashima and Y. Koyama, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3091 (1970).
2. Z. Hagiwara and H. Dki, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 291 (1970).
3. K. W. Cha, S. W. Hong and K. W. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 63 (1986).
4. K. W. Cha and S. W. Hong, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, 553 (1991).
5. K.W. Cha, O.J. Jung, I.D. Kim and G.S. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 47 (1984).
6. K.W. Cha, C.I. Park, B.D. Chang and S.W. Hong, *Analytical Science & Technology*, **10**, 53 (1997).
7. S. Chaber, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5052 (1952).
8. E.J. Wheelwright, F.H. Spedding and G. Schwarzenbach, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2257 (1954).
9. F.H. Spedding, J.E. Powell and E.J. Wheelwright, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2557 (1954).
10. L. Eplattener, J. Murase and A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 837 (1967).
11. A. E. Martell, A.E. Frost and H.H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 530 (1958).
12. J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 42 (1956).
13. T. Moller and J. Calvin Brantley, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5447 (1950).
14. W.B. Guenther, "Quantitative Chemistry", Addison Wesley Publishy Company, 222 (1968)
15. I.M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan, and S. Bruckanstein, "Quantitative Chemical Analysis", 4th Ed., Macmillan Company, London, p.1150 (1969).