

## 질산과 옥살산 용액에서 네오디뮴옥살레이트의 용해도

정동용<sup>†</sup> · 김응호 · 신영준 · 유재형 · 김종득\*

한국원자력연구소

\*한국과학기술원 화학공학과

(1995년 8월 14일 접수, 1995년 11월 25일 채택)

## Solubility of Neodymium Oxalate in Nitric Acid and Oxalic Acid Media

Dong-Yong Chung<sup>†</sup>, Eung-Ho Kim, Young-Joon Shin, Jae-Hyung Yoo and Jong-Duk Kim\*

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon 305-701, Korea

(Received 14 August 1995; accepted 25 November 1995)

### 요 약

질산과 옥살산 용액 중에서 네오디뮴옥살레이트의 용해도를 구하였다. 용해도는 질산용액 중의 네오디뮴니트레이트에 옥살산을 첨가하여 네오디뮴옥살레이트를 침전시킨 후, 여과액의 네오디뮴농도를 ICP를 이용하여 분석함으로써 구하였다. 용해도는 옥살산농도가 증가하고 질산농도가 감소함에 따라서 감소하는 경향을 나타냈다. 수용액상에서 네오디뮴이 자유 옥살레이트 이온과  $Nd(C_2O_4)_n^{3-2n}$  ( $n=1, 2, 3$ ) 형태의 착물을 형성한다고 하여 이에 기초한 용해도모델을 제시하였으며, 용해도 계산을 위한 용액에서의 옥살산농도, 산농도 및 이온강도를 침전반응의 화학양론적 물질수지를 이용하여 계산하였다. 필요한 각 이온들의 활동도계수는 수정된 Debye-Hückel식을 사용하여 구하였다. 옥살레이트 이온활동도가  $1 \times 10^{-4}$  M보다 작은 본 연구의 실험범위에서 실험치를 가장 잘 나타내는 용해도적과 안정도상수를 구한 결과  $K_p=1.6 \times 10^{-11}$ ,  $\beta_1=3 \times 10^{-7}$ 의 값이 얻어졌다.

**Abstract**— The solubility of neodymium oxalate in nitric acid and oxalic acid media was investigated. The neodymium oxalate was precipitated by addition of oxalic acid to neodymium nitrate in nitric acid solution. The concentration of neodymium in filtrate was determined by ICP(Induced Coupled Plasma Spectroscopy). The experiment revealed that the solubility decreased as the oxalic acid concentration increased and the nitric acid concentration decreased. Based on the assumption, neodymium ion can react with free oxalate ion to form  $Nd(C_2O_4)_n^{3-2n}$  ( $n=1, 2, 3$ ) complex, we have proposed a solubility model of neodymium oxalate. In order to estimate the solubility of neodymium oxalate, oxalic acid, hydrogen ion concentration and ionic strength were calculated by stoichiometric material balances of chemicals in precipitation reaction. Also the activity coefficients of ions were calculated by the modified Debye-Hückel equation. Within the experimental range of oxalate ion activity under  $1 \times 10^{-4}$  M, it was obtained  $K_p=1.6 \times 10^{-11}$ ,  $\beta_1=3 \times 10^{-7}$  which replicates the experimental data well.

**Key words**: Solubility, Neodymium Oxalate, Lanthanide, Oxalic Acid

### 1. 서 론

란탄(lanthanum), 네오디뮴(neodymium)과 같은 란탄족원소들은 3가의 원가가를 갖는 원소들로서 이들의 옥살레이트 침전화합물은 수용액상에서 매우 낮은 용해도 값을 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서 옥살레이트 침전법은 란탄족 원소를 기타 원소들과 분리하기 위해 사용되어온 전통적 방법 중 하나이다[1]. 본 연구팀에서도 질산매질의 방사성 폐기물에서 란탄족 원소들을 옥살레이트 침전법에 의해 다른 원소들과 분리하고자 하는 연구를 진행하고 있다[2,3]. 이를 위해서는 란탄족옥살레이트의 용해도를 아는 것이 매우 중요하다.

란탄족 원소들은 옥살레이트이온과  $RE_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$  (lanthanide oxalate hydrate, RE=lanthanide)의 수화물 형태의 화합물로 침전되

며, 이들의 용해도는 용액 중의 옥살산농도가 증가하면 감소하고, 용액의 산도가 증가하게 되면, 용해도는 증가하는 것으로 알려져 있다. 또한 수용액상에 옥살레이트 자유이온들이 존재하게 되면 이들이 란탄족 원소들과 반응하여 수용액상에서 용해될 수 있는 란탄족 옥살레이트 착물이온(lanthanide oxalate complex ion)을 생성하게 되어 용해도가 증가될 수 있다 Crouthamel[4,5] 등은  $RE(C_2O_4)_n^{3-2n}$  형태의 옥살레이트 착물들의 존재로 인해 용해도가 증가될 수 있다고 하였다. 이 착물들의 생성 정도는 용액의 상태 등에 따라 크게 영향을 받게 된다.

수용액 중에서 란탄족 옥살레이트의 용해도에 대해서는 산종류와 농도가 제한된 범위에서 많은 연구가 수행되었다[6]. Crouthamel[4,5] 등은 방사성동위원소를 사용하여 수용액상에서 이테르븀, 세륨, 네

오디뮴옥살레이트의 용해도에 대한 연구를 pH 0.61-7.76과 옥살레이트 농도  $2 \times 10^{-3}$ -0.186 M 범위에서 수행하기도 하였다. 또한 Sarver와 Brinton[6]은 염산, 질산, 황산용액 등에서 낮은 원자번호의 란탄족 옥살레이트들에 대한 용해도를 전도도 측정법(Conductivity Measurement)을 사용하여 구한 바 있다. Rimbach와 Schubert[7]는 물에서 몇 개 원소들(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y, Yb)의 옥살레이트에 대한 용해도를 같은 방법을 사용하여 구하였다. 본 연구자들은 질산과 옥살산 용액에서 세륨옥살레이트의 용해도를 구하였고, 계산하기 위한 방법 또한 제시한 바 있다[8]. 이번 연구에서는 세륨에 대해 수행된 방법과 비슷하게 네오디뮴옥살레이트의 용해도를 구하여 보았다.

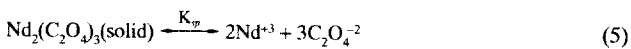
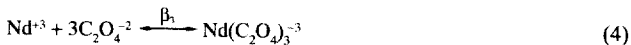
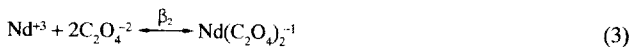
## 2. 네오디뮴옥살레이트의 용해도 모델

수용액 중에서 옥살산이 해리할 때 자유옥살레이트의 이온활동도는 활동도계수,  $\gamma$ 를 고려하면 아래 식을 사용하여 계산될 수 있다 [9].

$$a_{C_2O_4^{2-}} = \frac{K_1 K_2 M}{a_{H^+}^2 + \frac{K_1}{\gamma_1} a_{H^+} + \frac{K_1 K_2}{\gamma_2}} \quad (1)$$

여기서  $K_1$ ,  $K_2$ 는 옥살산의 해리상수이고,  $M$ 은 총 옥살레이트 농도이다.

Crouthamel 등이 거론한 바와 같이 용액 중에서 네오디뮴이온이 옥살레이트이온과  $Nd(C_2O_4)_n^{3-2n}$  ( $n=1, 2, 3$ ) 형태의 착물들만을 형성한다고 할 때, 이들이 수용액상에서 존재하는 경우 용해도가 증가하게 되므로 이들 착물들의 존재를 고려해야만 한다. 네오디뮴옥살레이트가 용액 중에서 용해도적,  $K_{sp}$ 를 갖는다고 할 때 평형에서 계는 아래와 같이 4가지 평형관계로 표현될 수 있다.



물론 위에서 침전물은 수화물 형태이다. 위 식에서  $\beta_n$ 는 안정도상수(stability constant)들로서 용해도적과 함께 활동도계수를 고려하여 나타내면 아래와 같은 식들에 의해 표현될 수 있다. 여기서 각 원자가에서 음이온과 양이온들에 대한 활동도계수는 평균활동도로서 같은 값을 갖는 것으로 하였다.

$$\beta_1 = \frac{\gamma_1[NdC_2O_4^+]}{\gamma_3[Nd^{3+}]\gamma_2[C_2O_4^{2-}]} \quad (6)$$

$$\beta_2 = \frac{\gamma_1[Nd(C_2O_4)_2^{-1}]}{\gamma_3[Nd^{3+}]\gamma_2^2[C_2O_4^{2-}]} \quad (7)$$

$$\beta_3 = \frac{\gamma_1[Nd(C_2O_4)_3^{-3}]}{\gamma_3[Nd^{3+}]\gamma_2^3[C_2O_4^{2-}]} \quad (8)$$

$$K_{sp} = \gamma_3^2[Nd^{3+}]^2\gamma_2^3[C_2O_4^{2-}]^3 \quad (9)$$

평형에서 용액 중 네오디뮴의 총 농도는 존재하게 되는 총 착물 이온농도들의 총합으로 아래와 같이 표현될 수 있다.

$$[Nd]_{total} = [Nd^{3+}] + [NdC_2O_4^+] + [Nd(C_2O_4)_2^{-1}] + [Nd(C_2O_4)_3^{-3}] \quad (10)$$

여기서 각 착물이온의 농도는 식 (6)-(9)를 정리하여 식 (10)에 대입하면 최종적으로 식 (11)과 같은 용해도 표현식이 얻어질 수

있다.

$$[Nd]_{total} = \frac{\sqrt{K_{sp}}}{\gamma_3} a_{C_2O_4^{2-}}^{-3/2} + \frac{\beta_1 \sqrt{K_{sp}}}{\gamma_1} a_{C_2O_4^{2-}}^{-1/2} + \frac{\beta_2 \sqrt{K_{sp}}}{\gamma_1} a_{C_2O_4^{2-}}^{1/2} + \frac{\beta_3 \sqrt{K_{sp}}}{\gamma_3} a_{C_2O_4^{2-}}^{3/2} \quad (11)$$

용액 중에서 네오디뮴이온이 옥살레이트 이온들과 착물들을 형성한다고 할 때, 이들의 생성은 용액 중 옥살레이트 이온들의 활동도에 영향을 받게 된다. 즉 옥살레이트 이온들의 활동도가 증가하는 경우에는  $Nd(C_2O_4)_3^{-3}$  착물이온이 더 많이 생길 수 있고, 작아지는 경우에는  $Nd(C_2O_4)_2^{-1}$  착물이온이 되거나 자유이온 형태로 존재하게 되는 것이다. 따라서 용해도도 옥살레이트 이온활동도가 작은 경우에는 용해도적,  $K_{sp}$ 를 포함한 항만이 중요하게 되고 이 때는 옥살레이트 이온활동도에 대해  $-3/2$ 의 기울기를 나타내게 된다. 그러나 옥살레이트 이온활동도가 다소 증가하게 되는 경우에는  $Nd(C_2O_4)_2^{-1}$ ,  $Nd(C_2O_4)_3^{-3}$  등의 착물이온들도 생성되므로 용해도는 이들에 의해서도 옥살레이트 이온활동도에  $-1/2$ 과  $1/2$ 승의 영향을 받을 것이다. 즉  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ 를 포함한 항도 중요하게 되는 것이다. 옥살레이트 이온활동도가 더욱 증가하는 경우 착물이온  $Nd(C_2O_4)_3^{-3}$ 을 생각할 수 있는데, 이런 경우 옥살레이트 이온활동도에 대해  $3/2$ 승이 되며,  $\beta_3$ 를 포함한 항이 중요하게 된다.

산과 옥살레이트 용액상에서 네오디뮴옥살레이트의 용해도는 앞서의 식 (1)을 사용하여 자유옥살레이트의 이온활동도가 계산되고 그 값을 식 (11)에 대입하여 계산될 수 있다. 그러나 용액조건에 따른 각 이온들의 활동도계수를 알아야만 한다.

전해질용액에서 이온들의 활동도계수는 Debye-Hückel 이론에 기초한 각 원자가 상태에 따라 아래 식에 의해 계산될 수 있다[8, 10-14].

$$\log \gamma_3 = \frac{-0.5115z_3^2\sqrt{I}}{1 + 2.9619\sqrt{I}} \quad (12)$$

$$\log \gamma_2 = \frac{-0.5115z_2^2\sqrt{I}}{1 + 1.1481\sqrt{I}} \quad (13)$$

$$\log \gamma_1 = -0.5115z_1^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (14)$$

여기서,  $I$ 는 이온강도이고  $z$ 는 각 이온의 전하(charge)이다.

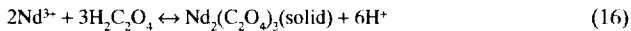
한편으로, 식 (12)-(14)로부터 각 원자가 이온들의 활동도계수를 구할 때, 이온강도가 커짐에 따라 오차가 다소 커질 수 있다. 그러나 본 연구계에서와 같은 경우에 이에 대한 자료부족과 계산의 단순화를 위해, 그리고 용해도 계산시에 미치는 영향이 실제적으로 크게 나타나지 않으므로써 본 연구에 사용하였다.

수용액상에서 옥살산을 사용하여 네오디뮴을 침전시킬 때 첨가되는 옥살산은 해리함으로써 용액의 산도를 높이게 되는데 기여하게 된다. 또한 옥살산은 강산이 아니므로 수용액상에서 완전히 해리한다고 볼 수 없다. 따라서 옥살산이 수용액상에서 해리할 때 산도에 미치는 영향은 아래 식을 사용하여 구할 수 있다[9].

$$a_{H^+}^3 + \frac{K_1}{\gamma_1} a_{H^+}^2 + \left( \frac{K_1 K_2}{\gamma_2} - \frac{K_1}{\gamma_1} C_a \right) a_{H^+} - 2 \frac{K_1 K_2}{\gamma_2} C_a = 0 \quad (15)$$

여기서  $C_a$ 는 옥살산 농도이다.

수용액상에서 옥살산에 의해 네오디뮴은 아래의 반응식(16)에 의해 침전이 생성되게 된다. 여기서 네오디뮴 침전을 위해 필요한 옥살레이트 몰당량비는 1.5임을 볼 수 있다.



윗 식을 살펴보면, 용액 중의 옥살산농도를 증가시키면, 네오디뮴옥살레이트 침전이 더 많이 생성되게 된다. 따라서 용해도는 감소하고, 반대로 수소이온농도 즉 용액의 산도가 증가하면, 용해도는 증가하게 된다.

네오디뮴옥살레이트의 용해도 계산을 위해서는 용액 중의 산도와 이온강도, 옥살산농도 등을 알아야 한다. 이들은 침전반응식(16)의 화학양론적 물질수지를 고려하여 아래와 같은 간단한 식들로 표현할 수 있다. 여기서 네오디뮴옥살레이트의 착물이온 생성 등으로 인한 옥살산농도, 산도 및 이온강도값들의 변화는 그 값들을 계산하기 어렵고, 또 한편으로 그들의 영향이 매우 적다고 볼 수 있기 때문에 계산의 단순화를 위해 고려하지 않았다.

#### Oxalic acid concentration in the solution

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 - [\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_0 \times 1.5 \quad (17)$$

#### Acid concentration in the solution

$$[\text{H}^+]_{\text{total}} = [\text{HNO}_3]_0 + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \quad (18)$$

#### Ionic strength of solution

$$I = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \times 3 + [\text{HNO}_3]_0 \quad (19)$$

윗 식들에서 아래첨자 0는 초기 용액에서의 값을 나타낸 것이다.

### 3. 실험

네오디뮴옥살레이트의 용해도를 구하기 위한 실험은 25°C에서 질산 중의 네오디뮴니트레이트용액에 옥살산을 첨가하여 네오디뮴옥살레이트를 침전시켜 수행하였다. 실험을 위해 네오디뮴질산염 [Aldrich Co.  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  99.9%]을 증류수에 녹여 0.1 M의 모액(stock solution)을 그리고 옥살산의 경우에는 옥살산-물(1/2)( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 시약급)을 증류수에 녹여 1 M의 모액을 제조하였다. 실험은 15 ml centrifuge tube에 일정량의 모액을 시료채취하여 네오디뮴농도는 0.01 M이 되도록 하고 질산농도와 증류수 그리고 옥살산을 일정량씩 첨가하여 각각의 농도를 원하는 값으로 맞추었다. 옥살산을 첨가한 후 옥살레이트의 침전속도를 증가시키기 위해 항온진탕기에서 50°C까지 온도를 올린 후 2시간 정도 교반하였다. 그 후 다시 온도를 내려 25°C로 유지하면서 항온진탕기에서 24시간 이상 교반하였다. 교반 후 원심분리기나 0.2  $\mu\text{m}$  막필터(Supor-200, Gelman Co.)를 이용하여 고액 분리한 후 용액 중의 네오디뮴농도를 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, Model; Jobinyvon JY38plus)를 사용하여 분석하였다. 침전 후 용액 중의 옥살레이트농도는 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  적정법(permanganate titration)을 사용하여 구하였다. 적정법으로 구한 값은 식 (17)과 비교하여  $\pm 3\%$  이내에서 일치하였다. 옥살레이트 침전물은 XRD와 열분석을 통하여  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  형태의 화합물로 확인되었다[2].

### 4. 결과 및 고찰

Fig. 1은 침전을 위해 첨가되는 옥살산농도 변화에 따른 용해도 변화를 나타낸 것이다. 옥살산농도가 증가함에 따라 용해도는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 앞서 식 (16)의 반응에 의해 침전이 이루어지게 되므로 옥살산농도 증가가 용액에서 네오디뮴옥살레이트의 침전생성을 증가시켜 용해도가 감소하는 결과이다. 여기서 질산농도가 낮은 경우에는 옥살산농도가 증가하면 네오디뮴의 용해도가 계속적으로 감소하지 않고 최소값을 보이다가 옥살산농도가 더

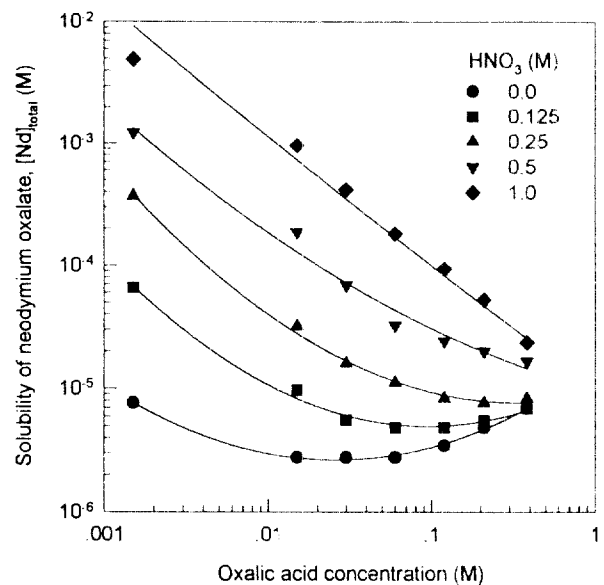


Fig. 1. Effects of oxalic acid concentration on the solubility of neodymium oxalate.

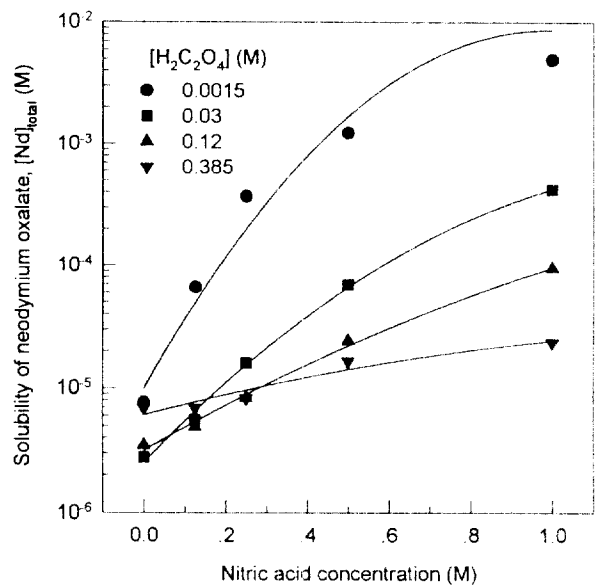


Fig. 2. Effects of nitric acid concentration on the solubility of neodymium oxalate.

증가하게 되면 용해도가 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이는 옥살산의 해리로 인한 산도의 증가가 있게 되어 옥살레이트 증가보다는 산도의 증가가 더 커져 침전반응이 식 (16)의 역으로 진행되기 때문이다.

Fig. 2에는 각 옥살산농도에서 질산농도 변화에 따른 용해도를 나타낸 것이다. 질산농도가 증가하면 용해도는 증가하는 것으로 나타나고 있다. 질산농도가 증가하는 경우 침전반응은 식 (16)의 역방향으로 진행되어 용해도가 증가하게 된다. 여기서 옥살산농도가 큰 경우일수록 용해도 증가율은 감소하는 것으로 나타나고 있다.

옥살레이트 이온활동도는 식 (1)에 의해 계산된다. 용액 중의 산도가 증가하게 되면 옥살레이트 이온활동도는 감소하게 되고, 옥살레이트농도 증가는 이온활동도를 증가시키게 된다. 네오디뮴옥살레이트의 용해도는 앞서 식 (11)에서 보는 바와 같이 옥살레이트 이온활동도에 따라 영향을 받게 되는데 옥살레이트 이온활동도가 큰 경

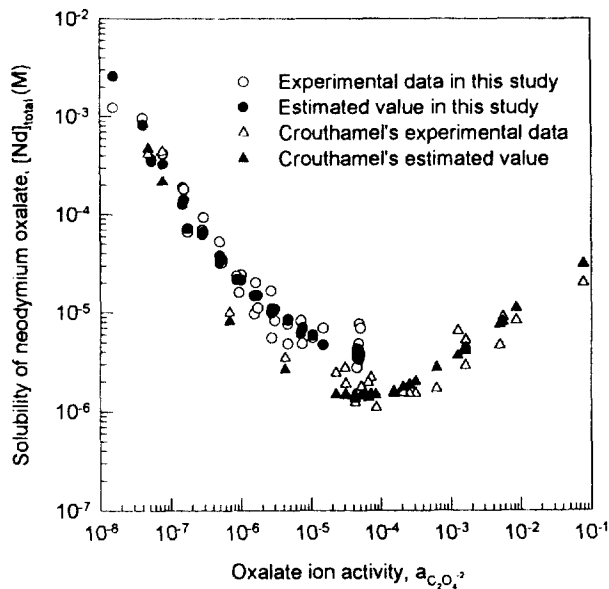


Fig. 3. Solubility of neodymium oxalate vs. oxalate ion activity.

Table 1. Solubility product and stability constant of neodymium oxalate from Crouthamel and this study

	Crouthamel	This study
Solubility product, $K_{sp}$	$1.6 \times 10^{-31}$	$1.6 \times 10^{-31}$
Stability constant, $\beta_1$	$1.61 \times 10^7$	$3.0 \times 10^7$
$\beta_2$	$3.23 \times 10^{11}$	—
$\beta_3$	$3.58 \times 10^9$	—

우 옥살레이트 착물이온 생성이 더 잘 되리라 생각할 수 있다. 그러나 작은 경우에는 옥살레이트 착물이온이 잘 생성되지 않을 것이다. 즉  $\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-1}$ ,  $\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{-1}$ ,  $\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)^{-1}$  순으로 착물생성이 어려워진다. 따라서 옥살레이트 이온활동도 값이 작아질수록 용해도 표현식 (11)의 오른쪽 변에서 우측 항들이 용해도 계산에 미치는 영향은 줄어들게 된다. 용해도 계산시  $K_{sp}$ 와  $\beta_1$ 을 포함한 항의 값이 크고, 기타  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ 를 포함한 항이 미치는 영향이 무시될 수 있다면, 용해도는 간단히 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$[\text{Nd}]_{\text{total}} = \frac{\sqrt{K_{sp}}}{\gamma_3} a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}^{-3/2} + \frac{\beta_1 \sqrt{K_{sp}}}{\gamma_1} a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}^{-1/2} \quad (20)$$

Fig. 3은 용해도값을 옥살레이트 이온활동도에 대해 나타낸 것이다. 본 연구에서 수행된 실험들에 대해 계산된 옥살레이트 이온활동도는  $1 \times 10^{-8}$ – $1 \times 10^{-1}$  (M) 범위에 있음을 볼 수 있다. 또한 여기서 Crouthamel[5]이 수행한 실험결과를 같이 나타내었는데 그들은 용액 중 pH가 0.61–7.76인 다소 낮은 산농도와 옥살레이트농도  $2 \times 10^{-3}$ – $0.186$  M 범위에서 실험을 수행하였다. 그들의 실험은 용액의 산농도가 작기 때문에 대체적으로 옥살레이트 이온활동도가 본 연구에서 보다 다소 큰 범위가 된다. 본 연구의 실험결과와 그들의 결과를 비교하면 옥살레이트 이온활동도가 작은  $1 \times 10^{-7}$  (M) 정도에서는 잘 일치하고 있으나 옥살레이트 이온활동도가 증가함에 따라 두 결과가 다소 차이를 보여주고 있어 용해도적과 안정도상수값으로 그들의 결과를 사용한다면 본 연구의 실험치 예측에 다소의 오차를 보일 수 있다.

이에 따라 본 연구에서는 용해도가 식 (20)에 의해 표현된다고 하여 실험데이터를 가장 잘 나타낼 수 있는  $K_{sp}$ 와  $\beta_1$ 의 값을 구하였다.

여기서 용해도적과 안정도상수는 아래 식 (21)의 값이 최소가 되는 경우에 구한 것으로 오차값은 0.163이었다.

$$\text{Error} = \sqrt{\sum (1/N) \delta^2} \quad (21)$$

여기서,  $\delta = \log[\text{Nd}]_{\text{total, exp}} - \log[\text{Nd}]_{\text{total, est}}$ 로 정의되었으며, N은 데이터 갯수를 나타낸다. Table 1에는 Crouthamel에 의해 구해진 용해도적과 안정도상수 그리고 본 연구에서 구한 값을 나타내었다. 용해도적의 경우 두 결과는 같은 값을 갖는 것으로 계산되었다. 그러나 안정도상수  $\beta_1$ 은 본 연구결과가 다소 크게 나타났다.

## 5. 결 론

(1) 질산과 옥살산 용액에서 네오디뮴옥살레이트의 용해도는 옥살산농도가 증가함에 따라서는 감소하고 질산농도가 증가함에 따라서는 증가하는 경향을 보였다.

(2) 네오디뮴옥살레이트의 용해도는 용해도적과 안정도상수 그리고 활동도계수를 포함한 옥살레이트 이온활동도에 대한 식 (11)로 표현될 수 있으나, 본 연구와 같이 옥살레이트 이온활동도가  $1 \times 10^{-4}$  M보다 작은 경우는 식 (20)과 같이 나타낼 수 있었다.

(3) 용해도계산을 위하여 각 이온들의 활동도계수는 Debye-Hückel식을 이용하여 계산하였으며, 옥살산농도와 산도 그리고 이온강도 등은 해리상수 및 침전반응의 화학양론적 물질수지 등에 의해 구하였다. 본 연구의 질산농도와 옥살산농도 조건에서는 옥살레이트 이온활동도가  $1 \times 10^{-4}$  M보다 작아 용해도는 용해도적,  $K_{sp}$ 와 안정도상수  $\beta_1$ 을 포함한 항만이 중요하게 되었으며, 실험결과로부터  $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-31}$ ,  $\beta_1 = 3 \times 10^7$ 의 값이 얻어졌다.

## 참고문헌

1. Yost, D. M., Russell, H. and Garner, C. S.: "The Rare Earth Elements and Their Compounds", John Wiley and Sons, Inc., New York(1947).
2. Yoo, J. H., et al.: "장수명핵종 소멸처리 기술개발:군분리공정 기술개발", Rep. No. KAERI/RR-1322/94, 한국원자력연구소 (1993).
3. Yoo, J. H., et al.: "장수명핵종 소멸처리 기술개발:군분리공정 기술개발", Rep. No. KAERI/RR-1467/95, 한국원자력연구소 (1994).
4. Crouthamel, C. E. and Martin, D. S. Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1382(1950).
5. Crouthamel, C. E. and Martin, D. S. Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 569(1951).
6. Sarver, L. A. and Brinton, P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 943(1927).
7. Rimbach and Schubert: *Z. Physik. Chem.*, **67**, 183(1909).
8. 정동용, 김응호, 신영준, 유재형, 김종득: *공업화학*, **6**(4), 589 (1995).
9. Freiser, H. and Fernando, Q.: "Ionic Equilibria in Analytical Chemistry", John Wiley & Sons, New York(1963).
10. Debye, P. and Hückel, E.: *Physik. Z.*, **24**, 185(1923).
11. Stanislav, K. and Ladislav, S.: "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry", John Wiley and Sons, Inc., New York(1985).
12. Kielland, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675(1937).
13. Davies, C. W.: "Ion Association", Butterworths, London(1962).
14. Davies, C. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2093(1938).