

Metal Cupferrate Complex 에 관한 研究 (第1報) 分光光電法에 의한 Cupferron 定量

金 始 中*

(1963. 1. 17 受理)

Studies on the Metal Cupferrate Complexes-I Spectrophotometric Determination of Cupferron

By Si-Joong Kim

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Korea University

A new method determining the micro amount of cupferron spectrophotometrically was investigated and was considered on the various factors which affect on the method. The method was as follows; ferric alum solution was added in a suitably acidified solution of cupferron. After the precipitates of Fe(III)-cupferrate were formed, they were extracted with chloroform and the absorbancy of the organic phase was measured by spectrophotometer, Beckmann Model B (1 cm quartz cell). The stable maximum wavelength was 325 m μ at 3.0 to 5.6 of the optimum pH and it obeyed on Beer's law in the range of 5.76 γ /ml. to 74.80 γ /ml. of cupferron. The maximum wavelength was independent on pH, concentration of cupferron and of ferric alum. The absorbancy at 325 m μ was not affected by SO₄²⁻ and Ac⁻, but was varied by Cl⁻ and NO₃⁻. Sulfuric acid and acetate buffer are preferred to the acid and buffer solution adjusting the pH. At higher acidity, however, the absorbancy was somewhat lowered because of the decomposition of cupferron, and at too high concentration of ferric alum, it was also decreased because of the difficulty in the extraction. By this method, it was able to determine cupferron quantitatively in the percent error of 1.18.

I. 緒 論

Cupferron(N-nitroso-N-hydroxylamine ammonium salt)이 酸性溶液에서 여러 多價의 金屬이온에 對하여 bidentate group 로 作用하고, 金屬에 따라 獨特한 色을 나타내는 比較的 安定한 chelate 化合物을 이룬다는 事實은 1909年 Baudisch 의 研究¹⁾以來 널리 알려져서 金屬이온의 定性的인 檢出 및 金屬이온들의 混合物에서 어떤 特定한 金屬이온을 分離하고 定量하는데 크게 利用되어 왔으며 近來에는 金屬이온과 作用하여 어떤 chelate 化合物을 形成할 때의 物理化學的 및 無機化學的인 研究^{2,3,4,5)} 또는 chelate 化合物의 結晶構造에 관한 研究^{6,7)} 등이 活潑히 이루어지고 있다.

한편 金屬 cupferrate complex 의 無機化學的인 研

究로 溶媒抽出法을 利用한 complexing study 도 研究^{4,5)}된 바 있으나 그것은 溶液에 存在하는 粒子들의 濃度를 apparent term 으로 表示하여 이루어졌고, 또 研究의 對象인 金屬이온의 種類도 몇 가지 되지 않음으로, 著者는 粒子들의 濃度를 activity term 으로 表示하여 좀 더 正確한 研究을 試圖하고, 또 cupferron 과 作用하는 金屬들에 對하여 더 廣範圍한 研究을 目的으로 우선 水溶液相과 有機溶媒相에서의 cupferron 만의 activity 를 알 必要를 느끼게 되었다. Activity 를 決定하는 一般的인 方法에는 여러가지가 있겠지만 抽出法에 의한 方法은 King 과 Reas⁸⁾가 물-benzene system 의 TTA(2-Thenoyltrifluoroacetone)에 對하여 試圖해서 좋은 結果를 얻은바 있는데 그 때 水溶液相에서의 ligand 의 正確한 濃度를 어떻게 決定하는가가 問題가 된다.

* 高麗大學校 文理科大學 化學科

從來 cupferron 의 定量은 金屬의 定量을 目的으로 一段 金屬 cupferrate complex 를 만든 다음 그것을 分解시켜 유리되는 cupferron 을 定量하여 金屬을 間接的으로 定量하는 必要에 따라 研究되었으나, 이들은 모두 容量法^{9, 10, 11, 12}이였으며, 抽出에 關한 研究에 必要한 微量濃度를 定量하는에는 不適合한것이다.

그런데 微量濃度를 決定하는 方法 가운데 分光光電計를 쓰는 方法은 1953年 Gastinger¹³에 의하여 研究된바 인으며 그는 酸性 acetone 水溶液에서 第二鐵 아람과 cupferron 을 作用시켜 얻은 溶液이 最大吸光波長 436 m μ 를 갖는다고 報告하였는데 著者が 앞으로 實驗한 條件에 適合하고 또 使用하는 分光光電計에서 吸光度가 10~90%의 값을 얻을만한 濃度에서는 436 m μ 의 波長에서 아무런 極大點이 없었으므로 다시 cupferron 의 새로운 定量法을 마련하고 그에 影響을 주는 여러 要因들에 關하여 考察했다.

II. 實驗

A) 裝置 및 試藥

Spectrophotometer: Beckmann Model B, 1 cm quartz cell

pH meter: Beckmann Model G.

Cupferron: E. Merck extra pure grade

Ferric alum 및 ferric salts: E. Merck 會社製를 再結晶하여 精製

Sulfuric acid: E. Merck 會社製, chemical pure grade

Organic solvents: 再蒸溜法에 의하여 精製

Water: 蒸溜水를 demineralizer 로 再精製.

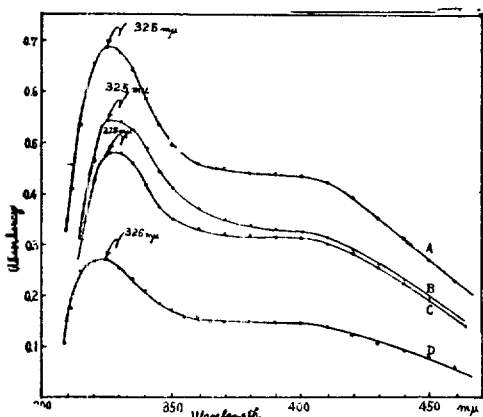


Fig. 1. Absorption curves of Fe(III)-cupferrate in CHCl_3

pH	Cupf. concn.	pH	Cupf. concn.
A: 3.0	46.94 (γ /ml)	B: 5.6	30.39 (γ /ml)
C: 3.6	33.68	D: 3.0	19.25

B) 定量操作法

正確하게 稱量한 cupferron 을 measuring flask 를 써서 一定한 濃度(10^{-3} M/l 程度)의 水溶液으로 만들고 이 溶液 一定量을 mess pipet 로 뽑아 10ml 의 물에 稀釋시키고 이것에 順하는 酸性도가 되도록 黃酸(pH 3 以上은 HAc-NaAc buffer 를 使用)을 加한 다음, 10^{-3} M/l 程度의 濃度를 가진 第二鐵 아람水溶液을 그 以上의 Fe(III)-cupferrate 의 沈澱이 생기지 않을 때까지 容罫를 흔들면서 緩 慢히 加하고 10 ml 의 chloroform 과 함께 2-3 分 동안 심하게 흔들고 두 層이 分離되면 水溶液相만을 取하여 다시 10 ml 의 chloroform 으로 처리하여 앞에 抽出한 chloroform 溶液과 混合해서 50 ml measuring flask 를 써서 chloroform 으로 다시 稀釋시킨 다음, 이 溶液을 quartz cell 에 넣고 分光光電計로 吸光度를 測定했다. 實驗溫度에 對해서는 Fe(III)-cupferrate 가 30°C 以上이면 若干 分解되는 性質을 가졌고 低溫일수록 그의 安定度가 좋으므로 沈澱形成과 抽出操作은 ice-bath 에서 行했음을 附記해둔다. 또 抽出하여야 하는 理由는 結果 및 考察에서 밝히기로 한다.

III. 結果 및 考察

1) 最大吸光波長

Fe(III)-cupferrate 의 吸光曲線은 Fig.1 과 같다.

어느 條件에서나 325 m μ 에서 吸光度가 最大이며 370~400 m μ 에서 若干 本平한 部分이 있는데 이것은 아마도 325 m μ 의 吸光波長을 나타내는 物質과는 다른 種類의 物質이 存在하기 때문일것으로 생각되는 바이며, 이에 關하여는 앞으로 밝혀져야 할 課題로 남기로 한다. 한편 Gastinger¹³가 報告한 酸性 acetone 水溶液에서의 最大吸光波長 436 m μ 에서는 아무런 極大가 없었고, 著者が 使用한 條件으로 acetone 을 溶媒로 써서 實驗한 結果도 436 m μ 에서는 極大가 없었으며 吸光曲線도 Fig.1 과 거의 비슷했음을 附記한다.

2) 最大吸光波長에 影響을 주는 要因

(a) pH

水溶液相의 酸性도가 너무 클때는 cupferron 이 第二鐵 아람과 作用하기 前에 若干 分解되는 性質이 있으므로 (吸光度에 影響을 주는 要因을 參照) pH 3.0~5.6 사이에서 調査했으나 Fig.1 에서와 같이 여러 pH 에서 最大吸光波長 325 m μ 에는 變함이 없었다.

(b) Cupferron 의 濃度

Fig.1 의 A 와 D 曲線에서와 같이 같은 pH 3.0 에서 cupferron 의 濃度만을 變化시켜 最大吸光波長의 變化 如否를 살폈으나 亦是 325 m μ 에는 變化가 없었다.

3) 吸光度에 影響을 주는 要因

(a) pH

一定한 cupferron 의 濃度에서 pH 를 變化시켜 325 mμ 에서 吸光度를 測定한 結果는 Fig.2 와 같다.

水溶液相의 黃酸의 酸性度가 0.01 M 以上이던 cupferron 이 第二鐵아람과 作用하여 沈澱을 形成하기 前에 若干 分解되어 보다 낮은 값을 나타내는것으로 생각되며 또 吸光度에 影響을 주지 않는 緩衝溶液으로서 acetate buffer 밖에 없으므로(以下 (c)를 參照) 5.6 以上の pH 에 關하여 살피는것은 不可能했으며, 한편 보다 큰 pH 에서는 水酸化第二鐵의 沈澱이 먼저 形成될 餘려가 있음으로 意味가 없다고 본다. 따라서 吸光度에 變化를 招來하지 않는 optimum pH 로서는 3.0~5.6 사이가 좋다고 생각된다.

(b) 第二鐵아람의 濃度

一定한 pH 와 一定한 cupferron 의 濃度에서 沈澱劑로 加하는 第二鐵아람의 濃度의 影響은 Fig.3 에 表示

한 바와같이 吸光度에는 큰 影響이 없으나, 第二鐵아람의 濃度가 너무 커지면 水溶液相의 이온強度가 커져서 抽出하기 힘들어 若干 낮은 값을 주는것이 아닌가 생각되며 따라서 抽出하기에 알맞고 吸光度에 變化를 주지 않는 第二鐵아람의 濃度條件은 第二鐵아람을 加하는 初期에는 溶液이 혼탁하게 되지만 점점 加해중에 따라 혼탁한것이 없어지고 Fe(III)-cupferrate 의 沈澱이 가라앉아 上澄液이 맑아질때까지만 加해주는것이다.

(c) 共存 陰이온

沈澱劑로 加하는 第二鐵鹽의 種類와 緩衝溶液으로 쓰이는 物質이 어떻게 吸光度에 影響을 주며, 또 반드시 有機溶媒로 抽出해서 吸光度를 測定해야하는 理由를 밝히고자 實驗해서 다음과 같은 結果를 얻었다.

(i) 鹽素이온 : 沈澱劑로 鹽化第二鐵을 使用하고 酸性度의 調節에는 鹽酸을 使用하여 一定한 pH 에서 cupferron 의 濃度에 따른 最大吸光波長의 變化를 調査하여 Table 1 을 얻었다.

Table 1 Cupferron concn. dependence on max. wavelength of Fe(III)-cupferrate in CHCl₃ at pH 3.0(with HCl and FeCl₃)

cupf. concn. absorbancy wavelength	10.05 (γ/ml)	20.10	30.40	60.39
315 mμ	0.150	0.291		
320	0.172	0.335	0.339	0.636
325	0.166	0.338	0.422	0.825
330	0.140	0.318	0.442	0.950
335		0.302	0.428	0.980
340				0.960

한편 一定한 pH 와 一定量의 cupferron 에 對하여 鹽化第二鐵의 濃度의 變化에 따르는 吸光度를 測定하여 Fig.4 를 얻었다.

Cupferron 의 濃度에 따라 最大吸光波長이 一定하지 않으며 또 鹽化第二鐵의 濃度에 따라 一定量의 cupferron 이 나타내야 할 一定한 吸光度가 나타나지 않았다. 이와 꼭 같은 量의 cupferron 에 對하여 第二鐵아람을 作用시킬경우에는 그 量에 無關하게 0.440 의 吸光度를 維持하지만 이 경우에는 鹽化第二鐵의 量이 커짐에 따라 增加하는 吸光曲線을 나타낸다. 이런 理由는 Fe(III)이온과 Cl⁻이온이 FeCl₂⁺ 或은 FeCl⁺⁺와 같은 이온種을 形成하고 이들이 chloroform 에 의하여 相當히 많은 量 抽出¹⁴⁾될뿐아니라 이들이 나타내는 最大吸光波長이 370 mμ¹⁵⁾이어서 加해주는 鹽化第二鐵의 量에 따라 그와 같은 變化를 가져온다고 생각된다. 어쨌든 鹽化第二鐵은 沈澱劑로 不適合할 것임은

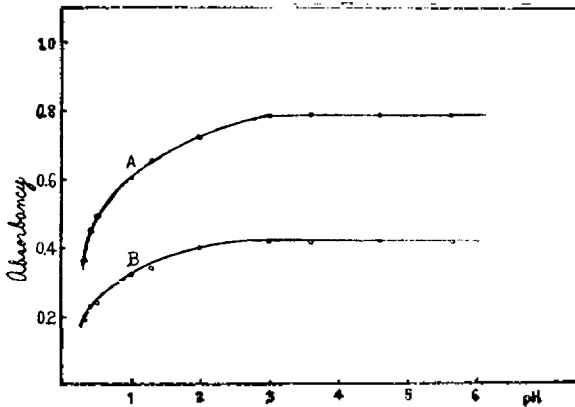


Fig.2 pH dependence on absorbancy of Fe(III)-cupferrate in CHCl₃ at 325 mμ
A: 53.937/ml of cupferron
B: 28.717/ml of cupferron

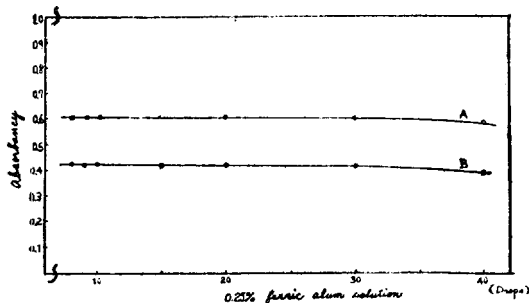


Fig. 3 Fe(III) alum concn. dependence on absorbancy of Fe(III)-cupferrate in CHCl₃ at 325 mμ and 3.0 of pH
A: 42.487/ml of cupferron
B: 29.107/ml of cupferron

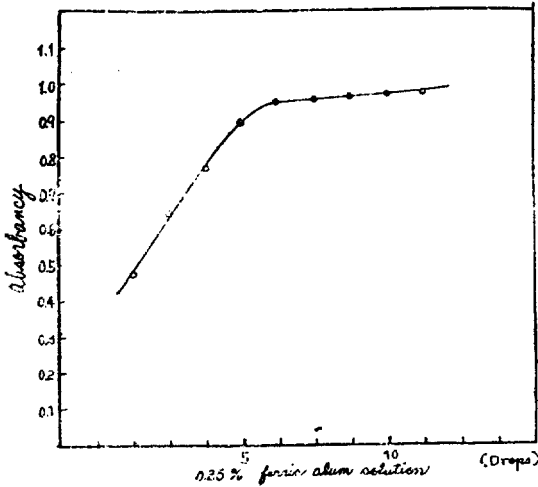


Fig. 4 Fe(III)-chloride concn. dependence on absorbancy of Fe(III)-cupferrate at 325 $m\mu$, 3.0 of pH and 30.33 γ /ml of cupferron.

勿論 水溶液相에 鹽素이온이 存在해서는 아니됨으로 酸性化를 위한 鹽酸도 좋지 않다고 結論지을 수 있다.

(ii) 醋酸根: cupferron 없이 第二鐵아랍의 水溶液에 chloroform을 加하여 혼든 다음, chloroform層만을 取하여 吸光度를 測定한 結果 315 $m\mu$ 에서 600 $m\mu$ 의 넓은 波長範圍에 걸쳐 0.004 정도의 값을 나타냈다. 이런 結果로 본래 Fe(III)이온과 SO_4^{--} 이온사이에 形成되는 어떤 可能的 錯이온이 chloroform에 의하여 지어 抽出되지 않거나, 또는 고려 하고 있는 波長範圍에 干渉해 들어오지 않는다고 말할 수 있으며, 한편 물과 完全히 混舍되고 Fe(III)-cupferrate를 녹이는 有機溶媒를 使用하면 抽出할 必要가 없을것 같으나 報告된^{16,17)}바에 의하면 醋酸第二鐵溶液이나 또는 Fe(III)이온과 SO_4^{--} 이온사이에 形成되는 어떤 錯이온들은 320 $m\mu$ 의 最大吸光波長을 가지고 있음으로 Fe(III)-cupferrate의 325 $m\mu$ 과 아주 接近되어서 이들이 한 溶液內에 共存할 경우에는 서로 干渉할것이 分明함으로 Fe(III)-cupferrate만을 抽出해서 測定해야 한다는 것이다. 따라서 定量에 適合한 沈澱劑로는 醋酸第二鐵이나 第二鐵아랍이고 한편 水溶液相에 SO_4^{--} 이온이 存在해도 無妨함으로 酸性으로 하기 위한 酸으로는 醋酸이 可하여 반드시 抽出해서 吸光度를 測定해야 한다.

(iii) 硝酸根: 沈澱劑로 硝酸第二鐵을 使用하면 Fe(III)이온과 NO_3^- 이온 사이에 $Fe(NO_3)_2^+$ 혹은 $FeNO_3^{++}$ 와 같은 錯이온이 形成되고 이들의 많은 量이 chloroform에 의하여 抽出되어¹⁸⁾ 純粹한 有機溶液相을 얻을 수 있고, 한편 이온의 共通性을 維持하기 위하여 醋酸을 使用하면 그의 酸化力때문에 cupferron이 바로 分解

됨으로 不適當하다.

(iv) 醋酸根: 水溶液相의 酸性度를 一定히 維持하기 위하여 使用하는 acetate buffer의 acetate 이온의 存在가 吸光度에 어떠한 影響을 주는가를 살피기 위하여 第二鐵아랍과 acetate buffer의 混合液에 chloroform을 加하고 혼든다음 chloroform層의 吸光度를 測定한 結果 315 $m\mu$ 에서 600 $m\mu$ 의 넓은 波長範圍에 걸쳐 0.002~0.004의 값을 얻었는데, 이것은 Fe(III)이온과 醋酸이온이 作用해서 形成되는 어떤 物質이나 또는 醋酸이온 白體가 水溶液相에, 또는 有機溶媒相에 存在해도 吸光度에 影響을 주지 않음을 意味한다. 따라서 定量에 適合한 pH範圍를 가진 buffer로서는 acetate buffer를 擇함이 좋다는 結論을 얻을 수 있다.

(d) 經過時間

pH 3.0에서 一定濃度의 cupferron에 一定量의 第二鐵아랍을 加하고 抽出하여 chloroform相의 時間經過에 따르는 吸光度의 變化如何를 살핀 結果는 Fig.5와 같다.

時間經過에 따라 吸光度는 大體로 一定하여, 특히 모든 抽出 및 測定操作이 30分內外에 이루어질 수 있음으로 時間에 구애됨이 없이 定量할 수 있다.

4) 檢査線

以上の 여러 條件을 고려하여 pH 3.0에서의 檢査線은 Fig.6과 같다.

cupferron의 濃度 5.76 γ /ml에서 74.80 γ /ml사이 는 Beer의 法則에 잘 맞음으로 이 直線部分을 利用하여 cupferron을 正確히 定量할 수 있다. 그러나 濃度가 저질수록 若干 벗어나는 傾向이 있는데 이것은 分光分析法에서 나타나는 一般의인 傾向이라 하겠다.

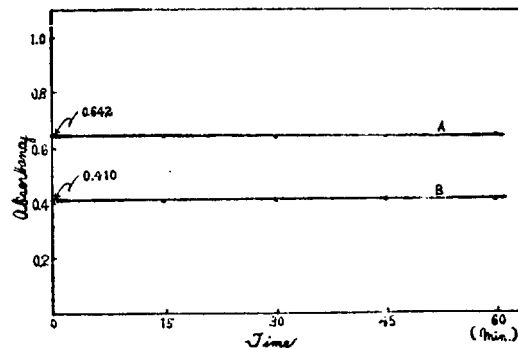


Fig. 5. Time dependence on absorbancy of Fe(III)-cupferrate in $CHCl_3$ at 325 $m\mu$

A: 44.23 γ /ml of cupferron

B: 28.33 γ /ml of cupferron

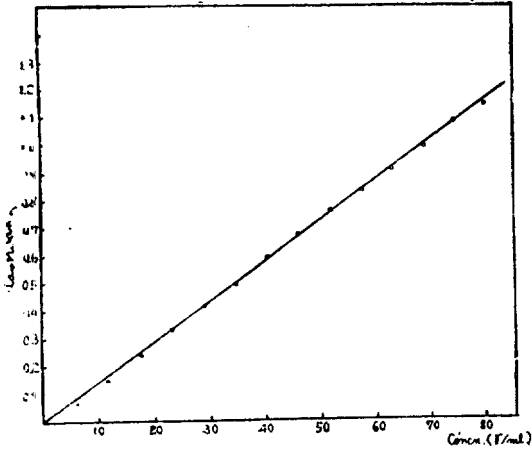


Fig. 6. Standard absorption curve of Fe(III)-cupferrate in CHCl₃ and at 325 m μ .

5) 正確性

cupferron 을 化學天秤으로 正確하게 秤量하여 pH 3.0에서 앞에 말한 方法에 의하여 cupferron 을 定量한 結果는 Table 2 와 같다.

Table 2 Recovery of cupferron at 3.0 of pH

Initial concn. (g/ml)	Absorbancy	Concn. found (g/ml)	Percent error
21.01	0.300 0.306	21.03	+0.73
27.51	0.397 0.400	27.47	-1.03
32.15	0.467 0.475	32.20	+1.22
42.53	0.617 0.617	42.44	-1.58
47.25	0.740 0.744	47.08	-1.32

濃도가 큰 경우에는 誤差가 크게 나타나는데 이것은 檢量線에서 말한 바와같이 濃도가 커질수록 Beer의 法則에서 점점 벗어나는 傾向때문이라고 생각된다. 따라서 吸光度가 0.1에서 1.10以下가 되도록 溶液을 만들어 定量하면 平均퍼센트 誤差 1.18內外로 正確히 cupferron 을 定量할 수 있음이 分明하다.

IV. 結 論

1. Cupferron의 水溶液에 第二鐵아람을 加하여 Fe(III)-cupferrate를 만들고 chloroform으로 抽出하여 1 cm quartz cell를 써서 Beckmann spectrophotometer model B에 의하여 cupferron을 定量할 때, 水溶液의 optimum pH는 3.0~5.6이며 有機溶媒相의

안정한 最大吸光波長은 325 m μ 이고, 이 波長에서 cupferron 5.767/ml에서 74.807/ml까지 Beer의 法則에 잘 맞는다.

2. 最大吸光波長은 水溶液의 pH, cupferron의 濃度, 및 沈澱劑인 第二鐵아람의 濃度에 의하여 變하지 않는다.

3. 吸光度는 沈澱劑인 第二鐵아람의 濃度에는 無關하지만 너무 크면 抽出하기 힘들고, 水溶液의 酸性도가 黃酸 0.01 M 以上이면 cupferron이 一部分 分解되어 보다 적은 吸光度를 나타내며, 共存陰이온으로는 抽出法을 쓰면 醋酸이온이나 黃酸根은 影響이 없으나 鹽素이온 및 窒酸이온 등은 影響을 줌으로, 沈澱劑로는 黃酸第二鐵이나 第二鐵아람이 좋고, pH를 맞추기 위한 酸으로서는 黃酸 또 緩衝溶液으로는 acetate buffer가 좋고, 測定時間에는 無關하게 一定한 吸光度를 얻을 수 있다.

4. 앞에 말한 定量法을 쓰면 平均 퍼센트 誤差 1.18로 cupferron을 正確히 定量할 수 있다.

끝으로 이 研究에 始終 많은 協助을 해준 釜山大學校 文理科大學 化學科 申斗淳氏에게 深深한 謝意를 表하는 바이다.

V. 參考文獻

- 1) Baudisch, O.; *Chem.-Ztg.*, **33**, 1298(1909); *C. A.*, **4**, 557(1910)
- 2) Sone, K.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 467(1953)
- 3) Elving, P.J. and Krivis, A.F.; *Anal. Chem.*, **29**, 1292(1957)
- 4) Dyrssen, D.; *Svensk Kem. Tid.*, **65**, 43(1953)
- 5) Dyrssen, D.; *ibid.*, **68**, 212(1953)
- 6) Neuman, G., Lundgren, G., and Aurivillius, B.; *Acta Chem. Scand.*, **10**, 1670(1956)
- 7) Ishibashi, M., Suito, E. and Sekido, E.; *Nippon Kagaku Zasshi*, **77**, 1863(1956)
- 8) King, E.L. and Reas, W.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1804(1951)
- 9) Gapchenko, M.V.; *Zavodskaya Lab.*, **10**, 254(1941)
- 10) Fujita, Y.; *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **74**, 423(1953)
- 11) Furman, N. H. and Bottei, R.S.; *Anal. Chem.*, **29**, 121(1957)
- 12) Sheka, I.A. and Karlysheva, K.F.; *Ukrain. Khim. Zhur.*, **25**, 656(1959)
- 13) Gastinger, E.; *Z. anal. Chem.*, **137**, 345(1953)
- 14) Sandell, E.B. and Cummings, P.F.; *Anal. Chem.*, **21**, 11(1949)
- 15) Desessa, M.H. and Rogers, L.B.; *Anal. Chim. Acta*, **6**, 534(1952)
- 16) Bastian, R., Weberling, R. and Pallilla, F.; *Anal. Chem.*, **25**, 284(1953)
- 17) Ishibashi, A. et al.; *J. Chem. Soc. Japan*, **76**, 758(1955)
- 18) Freiser, H. and Morrison, G.H.; *Annual Review of Nuclear Science*, **9**, 232(1959)