

코발트(III)-Triethanolamine 錯鹽의 플라로그래프波에 대하여

金 黃 岩*

(1963. 1. 28 受理)

The Polarographic Wave of Co (III)—Triethanolamine Complex

By Hwang Am Kim

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Science, Sung Kyun Kwan University

Cobalt(III) ion gives two step waves with $E_{1/2} -0.1V(?)$ (vs.S.C.E.) and $E_{1/2} -1.37V$ (vs. S.C.E.) from a base electrolyte consisting of 0.1M TEA + sodium borate + 0.0002% gelatin.

The first wave results from the reduction Co(III) to Co(II). The second wave corresponding to the reduction Co(II) to Co(0) and this wave is diffusion controlled. The diffusion current constant of the second wave is 2.7. Under these conditions, diffusion current of the second wave is proportional to the concentration of Co(II) in the range of $10^{-3} \sim 10^{-4}$ M.

1. 緒 言

Co(III)-Triethanolamine(TEA)錯鹽의 水銀電極表面에 있어서의 還元反應의 狀態를 플라로그래프法을 써서 檢討하였다. Co(III)-TEA 錯鹽이 水銀電極表面에 있어서 Co(III)→Co(II)의 反應에 따르는 錯解離를 할 때는 非可逆的인 一種의 反應電流을 나타내며 Co(II)-TEA의 錯解離反應에 있어서는 典型的인 플라로그래프波를 주었다. 또한 이 反應은 可逆的으로 進行함을 알 수 있었고 本實驗을 行할때 주어진 條件下에서 Co 이온 1個에 對하여 TEA 分子 2個가 配位한 錯鹽이 水銀滴下電極에서 還元됨을 알 수 있었는데 이러한 點을 考慮하더라도 電極反應의 一部를 說明할 수 있었다. 非緩衝液中에서 Co^{3+} 의 TEA 錯鹽은 0V(vs. S.C.E.)에서 還元되는 波와 또 $-1.37V(E_{1/2}, \text{vs. S.C.E.})$ 인 2段波의 플라로그래프波를 준다. 0.1M TEA, 0.005M~0.01M 硼砂, 0.0002% Gelatin. 이러한 基礎液의 pH는 9.20~9.50인데 第2波의 還元波는 擴散律速이며 擴散電流의 溫度係數는 1.2%로서 Co를 定量하기 爲한 基礎的인 檢討을 할 수 있는 良好한 波이다.

Co^{3+} 는 酸性이 대단히 強한 溶液中에서 存在하던지, 또는 主로 錯化合物의 모양으로 存在한다. 그중 中에는 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 와 같이 대단히 安定한 것도 있으며

比較的 安定한 碳酸, 亞硫酸錯鹽등이 알려져 있다. 아민錯이온 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 는 Gelatin 存在下에서 良好한 波를 나타 내며 $E_{1/2} = -1.30V$ vs. S.C.E.이다. 아민錯鹽은 空氣中에서 3價 코발트로 酸化되어 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 로 되며 그 半波電位는 $-0.30V$ vs. S.C.E.가 됨이 Willis 등^{1,2)}에 依하여 이미 研究되었다. Watters 등³⁾은 過硼酸을 使用하여 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 錯鹽을 만들어 過剩의 過硼酸은 煮沸하여 還元除去한 後에 코발트를 定量하였다. TEA은 그 分子가 가지는 아미노-窒素와 하이드로옥실-窒素 때문에 特히 強한 錯形成劑로 作用한다. 코발트(III)이온과는 水溶液에서 獨特한 色을 나타 내며 錯이온을 形成한다. Gibault 등⁴⁾과 Subrahmanya 등⁵⁾이 Ethanolamine과 各種 金屬이온의 錯이온이 滴下水銀電極에서 還元될 때의 플라로그래프波에 對한 檢討을 하였다.

支持電解質로서 0.008 M 硼砂 溶液을 使用하였으나 이온強度를 考慮할때 支持電解質로서 還元波에 미치는 影響은 볼 수 없었다. pH 9.30 근방에서 주어지는 還元波에 對하여 코발트의 定量에 應用하기 爲한 基礎的인 條件도 충분히 檢討하였다.

2. 實 驗

2.1 裝置及 試藥

플라로그래프의 記錄은 島津製 RP-2型 電 記錄式直 流플라로그래프裝置를 쓰고 溶液의 pH는 Beckman Model-G型 pH 메터로 測定하였다.

*成均館大學校 文理科大學 化學科

코발트 標準溶液은 E. Merck 製의 特級試藥인 黃酸鹽을 少量 取하여 中性溶液으로 만들어 EDTA 로 滴定하여 濃度를 定하고 最後 $1.02 \times 10^{-2} M$ 되게 하여 貯藏溶液으로 하였다. Triethanolamine 溶液은 E. Merck 製 特級試藥으로 0.2M 及 0.5M 溶液을 만들고 酸滴定을 하여 그 濃度를 再確認하였다. 支持電解質로서의 硼砂溶液 그리고 질산, 염산, Gelatin 등과 그외에 妨害이온의 영향을 檢討하기 爲하여 使用한 各種 金屬이온의 水溶液은 모두 特級試藥으로서 폴라로그래프의 適當한 濃度로 調製하여 使用하였다.

電解 Cell로서는 H型 Cell 를 使用하고 對極으로 飽和甘汞電極을 使用하였다. 寒天橋로는 鹽素이온의 영향이 없었기 때문에 飽和鹽化칼륨溶液製의 寒天을 使用했다. 滴下水銀電極인 毛細管의 特性은 0.1M TEA 溶液中 $-1.40V$ (vs. S.C.E.)에서 $m=2.320 \text{ mg/sec}$, $t=3.60 \text{ sec}$ (開回路)이며, $m^{2/3} t^{1/6}=2.163$ 이다.

2.2 實驗方法

電解液의 調製는 다음과 같이 하였다. Co^{2+} 標準溶液 5ml, 0.5M TEA 溶液 10ml, 0.08M 硼砂溶液을 適當量 加하여 50ml 메스플라스크에서 50ml 로 한 다음 pH 測定을 하고 必要에 따라서 pH 調節을 할 때는 질산이나 鹽酸 또는 水酸化나트륨 溶液을 使用하였다. PbO_2 2g 를 加하여 約 15分間 충분히 攪拌하여서 코발트를 酸化시킨後 濾過한다. 그리고 다시 pH 를 測定하였다. 電解液에 있어서 全코발트濃度는 1 mol/l, 錯化劑濃度는 0.1 mol/l 이다.

폴라로그래프의 記錄은 15分間 精製된 電解水素가스를 通하여 $25 \pm 0.2^\circ C$ 恒溫槽에서 行했다. 使用한 H型 Cell 의 内部抵抗은 約 30Ω , 電位에 對하여 回路抵抗에서 오는 iR drop 의 補正은 省略하였다.

3. 實驗結果 及 考察

3.1 $Co(III)$ 의 폴라로그래프

Fig. 1은 0.1M TEA, 0.0002% Gelatin, 硼砂溶液 適當量으로 pH 9.3으로 調節된 溶液에서 얻어진 Co^{3+} 의 폴라로그래프이다. a) 部分은 $Co(III)-TEA$ 의 $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ 에 該當하는 還元波이며 非可逆의인 波를 나타내고 있다. b) 部分은 酸化劑로 加한 PbO_2 에서 溶解된 Pb^{2+} 의 TEA 錯鹽이 還元되는 波이며 c) 部分이 $Co(III)-TEA$ 의 $Co^{2+} \rightarrow Co^0$ 에 該當하는 還元波로서 良好한 可逆波를 나타내고 있다. pH가 낮아지면 이 波는 消失하며 또 pH가 높아지면 不良한 波를 나타내다가 亦是 還元波는 없어진다.

3.2 TEA 濃度の 影響

Co^{2+} 標準溶液 5ml, 加하는 TEA의 濃度를 여러 가지로 한 後 硼砂溶液으로 pH를 9.30으로 하고 全量

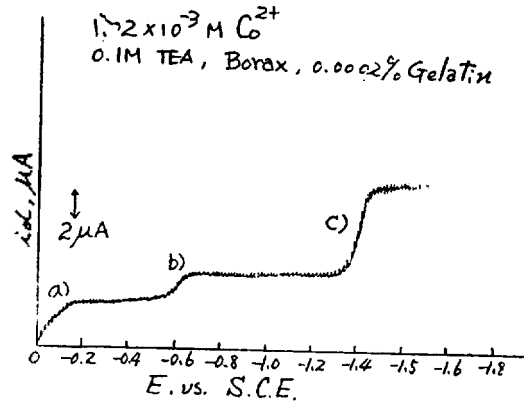


Fig. 1 Polarogram of $Co(III)$ complex

을 50ml로 한다. PbO_2 約 2g 를 加하여 15分間 攪拌하여 酸化시킨 後 폴라로그래프를 記錄한다. 그 結果를 Table I에 表示하였다. 그런데 前述한 第1波, 即 $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ 에 該當하는 還元波인 Fig. 1의 a)部分은 反應電流을 包含한 非可逆의인 波로 實際로 定性的인

Table I Effect of concentration of TEA

TEA (M)	pH	Half wave potential ($E_{1/2}$, vs. S.C.E.)	Limiting current (μA)
0.001	9.30	-1.12	3.1
0.005	9.30	-1.29	5.7
0.01	9.2 ₉	-1.32	5.9
0.02	9.30	-1.34	5.9
0.05	9.2 ₉	-1.35	6.1
0.1	9.30	-1.37	6.1

$Co^{2+} 1.02 \times 10^{-2} M$, 0.0002% Gelatin(HNO_3)

考察을 할 수 없었기 때문에 $Co^{2+} \rightarrow Co^0$ 에 該當하는 還元波를 檢討하게 되는것이다. 加하는 TEA의 濃度에 따라 還元波에 상당한 影響을 주는데 TEA의 濃度가 減少하면 半波電位는 正側으로 移動하고 限界電流도 影響을 크게 받아 減少한다. 그 濃度가 0.001M 以下가 되면 限界電流는 波形解釋이 困難할 程度로 減少하며 不良한 形을 나타 내고 있다.

3.3 pH의 영향

0.1M TEA 溶液에서 硼砂溶液으로 pH를 各各 調節하면서 充分히 酸化시킨 後 폴라로그래프를 記錄하였다. $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ 에 該當하는 第1波는 不定波로 pH의 變化에 對한 規則性은 全然 없었다. pH 9.70 以上은 NaOH 용액으로 pH 調節을 하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 還元波는 pH의 影響을 상당히 받고 있다. Fig. 2와 TABLE I에서 pH 9.20~9.50 近傍에서는 半波電位가 一定하다가 9.50 以上이 되면 負側으로 移行하고 pH 10.00이 되면 그 變化는 상당히 甚하다. pH

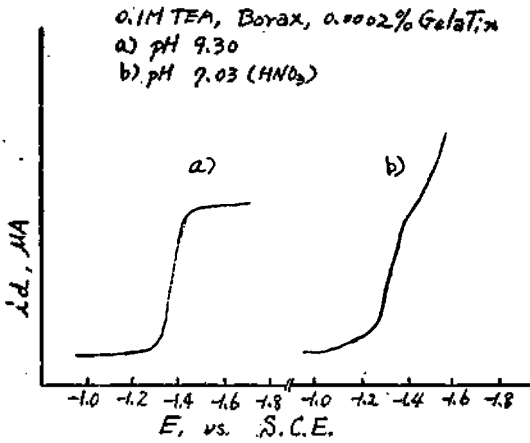


Fig. 2 Polarograms of Co (II) complex

Table I Diffusion current constant and others of Co²⁺

pH	$E_{1/2}$ (V, vs. S.C.E.)	I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2/3t^{1/6}$)	$\Delta E/\Delta \log \frac{i}{i-d}$ (mV)
3.60	—	—	—
4.70	—	—	—
5.00	—	—	—
6.30	—	—	—
6.60	—	—	—
7.03	-1.31	2.67	150
7.40	-1.31	2.77	146
7.70	-1.31	2.67	137
8.00	-1.31	2.76	129
8.30	-1.32	2.67	121
8.40	-1.34	2.67	114
8.70	-1.34	2.77	97
9.25	-1.37	2.54	79
9.30	-1.37	2.54	79
9.55	-1.39	2.75	78
9.70	-1.41	2.86	78
10.50	-1.51	2.86	76

1.02×10⁻³M Co²⁺, 0.1M TEA, Borax, 0.0002% Gelatin, 25±0.2°C pH controlled: HNO₃
 $m^{2/3}t^{1/6}=2.163\text{mg}^{2/3}\text{Sec}^{-1/2}$

8.70~8.00에서 직선의인 변화를 하다가 pH 8.00~7.00에서는 일정값에 도달하여 아무런 변화가 없다. 이때는 이미 코발트의 TEA 간에 어떤 모양의錯이온도形成하지 않고 코발트의 수화이온이 滴下水銀電極에서還元되는 것이다. 限界電流는 pH 6.60보다 낮게 되면 거의 消滅하여 半波電位를 決定할 수 없게 된다. pH 7.00~9.50까지는 큰 변화가 없고 pH 9.50 이상이 되면 점점 減少하여 pH10.5 이상에서는 대단히 완만하

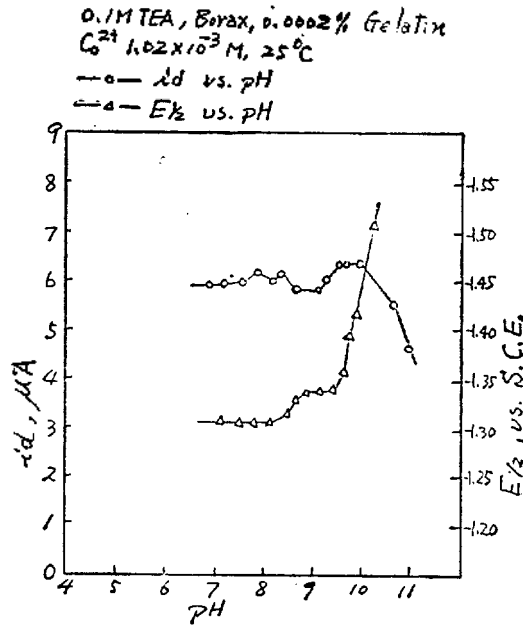


Fig. 3 Effect of pH

여 저서 限界電流는 消滅하여 버린다. Fig. 2, 3과 TABLE I에서 볼 수 있는 바와 같이 觀測된 pH 範圍內에서 實際로 定量에 應用할 수 있는 條件은 pH 9.20~9.50 近傍이 適當하다고 볼 수 있다.

3.4 極大抑制劑의 영향

第2波에 있어서 極大抑制劑를 加하지 않더라도 良好한 波形으로 極大現象은 볼 수 없었으나 波의 安定을 爲하여 0.0002% Gelatin을 添加하였다. 이 濃度는 波에 對하여 아무런 영향은 없지만 따로 볼 수 있는 不規則인 振動을 除去할 수 있었다.

3.5 水銀柱 높이의 영향

前述한 바와 같이 同一한 條件에서 水銀柱 높이 (h 또는 H로 表示)를 45~75 cm의 範圍에서 各各 變化시켰을 때 限界電流의 變化를 TABLE II에 表示하였다. $i_d/h^{1/2}_{corr}$ 의 값은 거의 一定值를 나타내었다. 限界電流의 溫度係數(約 1.2%)와 같이 考察하여 볼 때 이 還元波의 電極反應은 擴散律速이라 볼 수 있다.

3.6 濃度와 擴散電流의 關係

Co²⁺ 標準溶液 0.5~5ml, 0.5M TEA 10ml, 0.08M 硼사용액 5ml, 0.1% gelatin 용액 0.1ml를 加하여 全容 50ml로 한 後 充分히 酸化시키고 溶存酸素를 除去하여 폴라로그람을 記錄하였다. 그 結果를 Table III에 表示하였는데 Co²⁺의 濃度가 10⁻³~10⁻⁴M 範圍內에서는 i_d/c 의 값이 거의 一定한 값을 나타내었다. 半波電位는 큰 變化는 없었으나 Co²⁺의 濃度가 增加함에 따라 약간 正側으로 移行함을 볼 수 있었다. 이러한 支

持電解質에서 擴散電流定數 $I=id/m^{2/3}t^{1/6}C$ 는 2.70 ± 0.1이다.

Table III Effect of the height of mercury reservoir

No. 1 (pH 10.5)			No. 2 (pH 9.7)		
Hcorr. i(μA)	i/√Hcorr.	Hcorr. i(μA)	i/√Hcorr.	Hcorr. i(μA)	i/√Hcorr.
43.47	6.3	0.946	43.47	6.3	0.946
53.47	6.4	0.867	53.47	7.0	0.949
63.48	6.9	0.859	63.48	7.6	0.946
73.47	7.5	0.869	73.47	8.2	0.951
No. 3 (pH 9.25)			No. 4 (pH 8.7)		
Hcorr. i(μA)	i/√Hcorr.	Hcorr. i(μA)	i/√Hcorr.	Hcorr. i(μA)	i/√Hcorr.
43.47	5.6	0.841	43.47	5.6	0.841
53.47	6.3	0.854	53.47	6.6	0.894
63.48	6.9	0.859	63.48	7.0	0.872
73.47	7.6	0.881	73.47	7.4	0.857
No. 5 (pH 8.4)			No. 6 (pH 8.3)		
Hcorr. i(μA)	i/√Hcorr.	Hcorr. i(μA)	i/√Hcorr.	Hcorr. i(μA)	i/√Hcorr.
43.47	6.1	0.916	43.47	5.9	0.858
53.47	6.8	0.921	53.47	6.7	0.908
63.48	7.6	0.946	63.48	7.5	0.934
73.47	8.2	0.950	73.47	8.0	0.927
No. 7 (pH 8.0)			No. 8 (pH 7.7)		
Hcorr. i(μA)	i/√Hcorr.	Hcorr. i(μA)	i/√Hcorr.	Hcorr. i(μA)	i/√Hcorr.
43.47	6.1	0.916	43.47	5.9	0.886
53.47	6.7	0.908	53.47	6.6	0.894
63.48	7.2	0.897	63.48	7.1	0.884
73.47	7.8	0.904	73.47	7.7	0.892
NO. 9 (pH 7.4)			NO. 10 (pH 7.03)		
Hcorr. i(μA)	i/√Hcorr.	Hcorr. i(μA)	i/√Hcorr.	Hcorr. i(μA)	i/√Hcorr.
43.47	6.1	0.916	43.47	5.8 _s	0.886
53.47	6.7	0.908	53.47	6.3	0.854
63.48	7.2	0.897	63.48	6.5	0.809
73.47	7.7	0.892	73.47	7.1	0.823

Table IV Relation between current and concentration of Co²⁺

Volume of Co ²⁺ Solution	E _{1/2} (V, vs. S.C.E.)	id (μA)	id/C (μA/ml)
0.5	-1.38	0.7	1.40
1	-1.38	1.3	1.30
2	-1.37	2.8	1.40
3	-1.37	3.9	1.30
4	-1.37	5.3	1.3 _s
5	-1.37	6.3	1.26

0.1 M TEA, Borax, 0.0002% Gelatin, Co²⁺ 1.02 × 10⁻² M, 25°C, m^{2/3}t^{1/6} = 2.163 (h = 45cm)

3.7 共存鹽의 영향

大部分의 金屬이온에 對한 檢討는 하지 못하였으나 Fe(II), Zn, Ni, Cu(I), Cd, Sn(II), Pb 에 對하여 上述한 바와 같은 支持電解質溶液中에서 폴라로그래프를 얻어 TABLE V 에 表示하였다. 코발트의 定量에는 Ni가 妨害를 하게 될것이므로 除去되어야 할것이다. 陰이온으로 鹽素이온, 황산이온, 식초산이온 등은 還元波에 아무런 영향이 없었다.

Table V Half wave potential of diverse ions

Diverse ion(10 ⁻³ M)	E _{1/2} (V, vs. S.C.E.)
Fe(II)	-0.58 _s
Zn	-1.30
Cd	-0.80
Ni	-1.23, -1.50
Cu(I)	-0.28
Sn(II)	-0.53
Pb	-0.57

0.1 M TEA, Borax(0.5M KNO₃), 0.0002% Gelatin

4. 結 論

以上の 實驗結果와 考察에서 明白한 바와 같이 Co²⁺의 TEA 錯이온의 電極反應에 있어서 第1波인 Co²⁺—TEA 錯이온의 還元電極反應은 非可逆의이었으며 Co(II)→Co⁰의 還元波의 E~log i/id~i의 關係는 pH 9.25 近傍인 還元波는 直線이며 傾斜는 約 80mV로 可逆系이다. 그런데 pH 8.0~7.0 近傍의 還元波는 log plot의 結果 全部 彎曲하고 傾斜는 150mV以上 이었다. 이때는 적어도 準可逆系가 아니면 非可逆系에 屬하는 電極反應으로 볼수 있는 것이다. 觀測된 pH 범위內에서 水銀壓을 變化시켰을 때 限界電流의 變化는 水銀壓의 平方根에 比例하고 있어서 擴散律速함을 나타내고 있는 것이다. 實際로 第2波는 前述한 바와 같이 定量에 應用할 수 있는 還元波이다. Co²⁺는 log Cx 對 E_{1/2} 曲線을 그리고 式에서

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \log Cx} = -\frac{0.0591}{n}$$

Co²⁺에 TEA 2分子가 配位한 [Co(TEA)₂]²⁺이온이 形成되어 滴下水銀電極에서 還元됨을 結論 짓게 된다.

文 獻

- (1) Willis, J.B. et al; *J.A.C.S.*, **67**, 1680(1945)
- (2) Laitinen, H.A. et al.; *J.A.C. S.*, **70**, 2999(1948)
- (3) Watters, I. and Kolthoff, I.M.; *Anal. Chem.*, **21**, 1466(1949)
- (4) Gibault, M. and Faucherre, J. C. R., *Acad. Sci. Paris*; **240**, 1778(1955)
- (5) Subrahmanya, R.S. "Advances in Polarography" p. 674(1960)