

Metal Cupferrate Complex에 관한 研究(第3報)

H₂O-Chloroform 系에서의 Hydrogen Cupferrate의 分配係數에 관한 研究

金 始 中·申 斗 淳

(1963. 11. 15 受理)

Study on Metal Cupferrate Complex(Part III)

Study on Distribution Ratio of Hydrogen Cupferrate in H₂O-CHCl₃ System

By Si-Joong Kim* and Doo-Soon Shin**

The distribution ratio of hydrogen cupferrate in H₂O-CHCl₃ system was considered as a function of pH (HClO₄), ionic strength (NaClO₄), and cupferron concentration in perchloric acid media, respectively. The values were independent upon pH (1.50~3.00 range) and ionic strength (0.1~2.00 range), but they increased as increasing the cupferron concentration in the acidic media.

At the infinite dilution, the thermodynamic distribution ratio between chloroform and aqueous phase was 120.0.

The activity coefficients of hydrogen cupferrate in chloroform solution were determined by the data of distribution ratio. This activity coefficient may be calculated by using the empirical equation, $-\log f_{CHCl_3} = 0.1285C_{CHCl_3} + 7.775C_{CHCl_3}^2$ which represents the experimental data quite well for the solution in 0.1 mole/l order of hydrogen cupferrate concentration.

要 約

H₂O-Chloroform 系에서의 hydrogen cupferrate의 分配係數와 水溶液相의 pH, 이온強度 및 cupferron의 濃度와의 關係를 살폈는데, 分配係數는 pH(1.50~3.00 사이)와 이온強度(0.1~2.0 사이)에는 無關하지만 cupferron의 濃도가 커질 수록 分配係數는 增加했으며, 熱力學的인 分配係數의 完全한 값으로 120.0이란 새로운 값을 얻었다. 한편 cupferron의 濃도가 커짐에 따라 分配係數가 增加하는 값은 chloroform 相에서 monomer로서의 HCup.의 活動도의 감소로 간주하고, chloroform 相에서의 HCup.의 濃도와 chloroform 相에서의 HCup.의 活動도係數와의 關係를 表示하는 實驗式 $-\log f_{CHCl_3} = 0.1285C_{CHCl_3} + 7.775C_{CHCl_3}^2$ 를 얻었으며, 이 式은 HCup.의 chloroform 溶液 0.1mole/l order 以下の 濃度에서 大端히 잘 맞는다.

I. 緒 論

金屬-cupferrate 錯化合物에 關하여 有機溶媒에 의한 抽出法으로 complexing study를 試圖하려면 反應의 平衡狀態에서 反應하지 않고 남아 있는 cupferron의 濃도를 알아야 한다. 이 경우 有機溶媒에 의한 抽出法이 研究手段이므로 水溶液相에 남아 있는 cupferron은 大部分 有機溶媒相으로 抽出된다. 따라서 抽出하기 前에 水溶液相에 存在하는 cupferron의 濃도는 cupferron의 特定한 有機溶媒에 對한 分配係數를 알아야만 正確히 決定할 수 있다. 그런데 H₂O-Chloroform에서의 HCup. (hydrogen cupferrate를 略字로 表示한 것이며,

cupferron은 암모늄鹽이지만 酸性溶液에서는 hydrogen cupferrate로 된다)의 H₂O-Chloroform 系에서의 分配係數에 關해서는 두가지 값 即 211¹⁾과 152²⁾라는 서로 相異한 값들이 報告되어 있으므로, 筆者들은 H₂O-Chloroform 系에서의 그의 分配係數의 값을 正確하게 求하고, 이것에 pH, 이온強度 및 酸性溶液에서의 cupferron의 濃도가 어떻게 影響을 주는가를 살피고, 分配係數의 여러가지 값들이 주어지는 原因等을 考察하여 chloroform에서의 HCup.의 monomer로서의 活動도係數를 求하는 實驗式을 만들어 이를 檢討했다.

II. 實 驗

A) 裝置 및 試藥

Spectrophotometer : Beckman model B, 1cm quartz

*Department of Chemistry, Korea University.

**Department of Chemistry, Pusan National University

cell.

pH meter : Beckman Model G

Cupferron : E. Merck extra pure grade

Ferric alum : E. Merck 會社製를 再結晶하여 精製

Perchloric acid and Sodium perchlorate : E. Merck extra pure grade

Chloroform : 再蒸溜法에 의하여 精製

Water : 蒸溜水를 demineralizer 로 再精製

B) 實驗操作法

1. pH 變化에 따른 分配係數의 決定

0.2 mole/l의 cupferron 水溶液 5ml 에 0.2mole/l의 過鹽素酸 5ml 를 加하고, 各 實驗마다 pH 를 變化시키기에 알맞는 濃度の 過鹽素酸 5ml 를 加하고, 이온 強度를 0.2 로 맞추기 위하여 適當한 濃度の 過鹽素酸나트륨溶液 5ml 를 加한다음, chloroform 20ml 를 加하여 15~20 分 동안 잘 흔들고 水溶液層과 chloroform 層이 完全히 分離되면 水溶液相에서 5ml 를 mess pipet 로 뽑아 第1 報에 報告한 方法³⁾으로 分光光電法에 의하여 水溶液相에 남아 있는 hydrogen cupferrate 를 定量하고, 처음의 全體量에서 水溶液相에 남은 量을 빼것을 chloroform 層으로 分配된 hydrogen cupferrate 의 量으로 삼았다.

2. 이온強度의 變化에 따른 分配係數의 決定

0.2 mole/l의 cupferron 水溶液 5ml 에 그와 같은 濃度の 過鹽素酸 5ml 를 加하고, 全體 부피 20ml 에 對하여 pH 를 3.0 으로 하기 위한 濃度の 過鹽素酸 5ml 를 加한 다음, 各 實驗마다 實驗條件에 알맞는 이온 強度를 나타낼 適當한 濃度の 過鹽素酸나트륨溶液 5ml 를 加하고, chloroform 20ml 를 加하여 앞에 말한 操作法으로 水溶液相과 chloroform 相의 hydrogen cupferrate 의 濃도를 決定했다. 이때 이온強度가 큰 實驗에서는 約 30 分 以上 잘 흔들어 주어야 分配平衡에 到達됨을 附記한다.

3. Cupferron 濃度の 變化에 따른 分配係數의 決定

實驗條件에 適當한 濃度の cupferron 水溶液 5ml 에 그와 꼭 같은 濃度の 過鹽素酸 5ml 를 加하고, 各 實驗마다 pH 3.0 과 이온強度 0.1 이 되도록 하기 위한 濃度の 過鹽素酸과 過鹽素酸나트륨溶液을 5ml 씩 加하여 全體 부피를 20ml 로 한 다음, chloroform 20ml 를 加하여 잘 흔들고, 앞에 말한 操作法으로 水溶液相과 chloroform 相의 hydrogen cupferrate 의 濃도를 決定했다.

앞의 實驗들에서 처음에 加하는 過鹽素酸은 cupferron 을 hydrogen cupferrate 로 하기 위한 것이며, pH 와 이온強度를 맞추는데 過鹽素酸과 過鹽素酸나트륨을 쓴 까닭은 앞으로의 complexing study 에서 이것들을 쓰

므로, 그때의 實驗條件과 같게 하기 위한 것이며, 또 이들의 量은 hydrogen cupferrate 의 이온化에서 오는 水素이온濃度나 이온強度의 影響을 고려에 넣어 알맞게 取한 것이다.

III. 結 果

1. pH 變化에 따른 分配係數

一定한 濃度の cupferron 과 一定한 이온強度에서 水溶液相의 pH 를 1.50 에서 3.00 까지 變化시키면서 分配係數의 變化與否를 살핀 結果는 Table I 과 같다.

Table I pH dependence of distribution ratio of hydrogen cupferrate in H₂O-CHCl₃ system [HCup.] in aq. phase initially : 0.050 mole/l μ=0.1 NaClO₄

pH	At equilibrium		Distribution ratio
	Aq. phase (×10 ⁴ mole/l)	CHCl ₃ phase (×10 ² mole/l)	
1.50	3.966	4.9604	125.1
1.75	3.936	4.9607	126.1
2.00	3.960	4.9605	125.3
2.25	3.936	4.9607	126.1
2.50	3.990	4.9602	124.4
3.00	3.951	4.9605	125.6

pH 가 變化해도 分配係數에는 큰 變動이 없으며, 거의 一定한 값(平均 125.1)을 나타낸다. 따라서 pH 1.50 에서 3.00 사이에서는 pH 에 無關하게 分配係數는 一定하다고 할 수 있다.

한편 pH 가 1.50 以下에서는 HCup. 의 安定度가 減少하므로 安定한 實驗을 할 수 없으며, pH 가 3.00 以上에서는 HCup. → H⁺ + Cup⁻ 의 이온化가 促進될 것이므로 (이온化定數는 5.3 × 10⁻⁵)⁴⁾ HCup. 의 初期濃度は 이온化에 의하여 현저히 減少되고, 따라서 chloroform 으로 넘어갈 HCup. 의 濃度も 減少하여 H₂O-Chloroform 系의 分配係數는 틀림없이 125.1 보다 작아질 것이 期待된다. 따라서 pH 3.00 以上에서의 分配係數는 HCup. 의 이온化도와 關係있을 것으로 이는 別途로 研究될 課題인 듯 하다.

2. 이온強度의 變化에 따른 分配係數

一定한 濃度の cupferron 溶液과 一定 pH 에서 過鹽素酸나트륨에 의하여 이온強度를 0.1 에서 2.0 까지 變化시켜 分配係數의 變化與否를 살핀 結果는 Table II 와 같다.

一般的으로 無機錯化合物의 分配係數는 水溶液相의

이온強度에 따라 그 化合物의 活動도에 變化가 있게 되어 그 값에도 變動이 있으므로, 筆者들은 HCup.의 分配係數도 이온強度에 따라 變化할 것을 豫想하여 調査했으나, 그 結果는 거의 變動이 없고(平均 125.9), 또

Table II Ionic strength dependence of distribution ratio of hydrogen cupferrate in H₂O-CHCl₃ system

[HCup.] in aq. phase initially: 0.050 mole/l
pH=3.00 HClO₄

μ	At equilibrium		Distribution ratio
	Aq. phase (×10 ⁴ mole/l)	CHCl ₃ phase (×10 ² mole/l)	
0.1	3.951	4.9605	125.6
0.4	3.972	4.9603	124.9
0.8	3.905	4.9610	126.8
1.2	3.984	4.9602	124.5
1.6	3.920	4.9608	126.6
2.0	3.905	4.9610	126.8

若干의 變動이 있다 해도 이온強度와는 何等의 parallel한 關係가 없으므로, HCup.의 H₂O-Chloroform 系의 分配係數는 이온強度에 無關하게 거의 一定하며, 따라서 HCup.의 水溶液相에서의 活動도도 거의 一定히 維持된다고 結論지을 수 있다.

3. Cupferron의 濃度 變化에 따른 分配係數

一定 pH와 一定한 이온強度에서 水溶液相의 cupferron의 濃度 變化에 따른 分配係數는 Table III과 같다.

Table III Hydrogen cupferrate concentration dependence of distribution ratio in H₂O-CHCl₃ system

pH=3.00 HClO₄, μ=0.1 NaClO₄

HCup. concn. initially (mole/l)	At equilibrium		Distribution ratio
	Aq. phase (×10 ⁴ mole/l)	CHCl ₃ phase (×10 ² mole/l)	
0.2000	7.909	19.92	251.8
0.1000	6.474	9.935	153.5
0.0750	5.482	7.445	135.7
0.0500	3.951	4.961	125.6
0.0250	2.033	2.480	121.1
0.0100	0.8218	0.9918	120.7
0.0050	0.4138	0.4957	120.0

水溶液相의 cupferron의 濃度가 增加함에 따라 chloroform 相으로의 分配는 점점 커지는 一般性을 보

이고 있다. 이것은 아마도 chloroform 相에서 HCup.의 monomer로서의 活動도가 變化하기 때문일 것으로 간주된다.

IV. 考 察

위의 結果들로부터 볼 때 H₂O-Chloroform系에서의 HCup.의 分配係數는 pH 1.50~3.00 사이에서 또 이온強度 0.1~2.0 사이에서는 거의 變動이 없고 一定한 값이지만 濃度에 따라서는 현저한 變化를 가져온다. 따라서 過去에 報告된 값¹⁾²⁾들은 어떤 주어진 濃度에서의 값들로 생각되는데, 實際로 Furman等¹⁾의 값 211은 水溶液相에서의 初期濃度가 0.1mole/l과 0.2mole/l사이의 것이라는 事實을 参照한다면 이런 考察은 妥當한 것이며 따라서 分配係數를 쓸 때는 濃度에 特別히 留意할 必要가 있다.

濃度の 變化에 따른 分配係數의 變化에서 無限稀釋 濃度에서의 即 活動度係數가 거의 1인 濃度에서의 分配係數 換言하면 熱力學的인 分配係數의 絕對的인 값은 다음과 같이 求할 수 있을 것이다. 即

$$D_1 = f_{CHCl_3} \times C_{CHCl_3} / f_{aq} \times C_{aq} \dots\dots(1)$$

여기에서

D₁는 熱力學的인 分配係數의 絕對的인 값

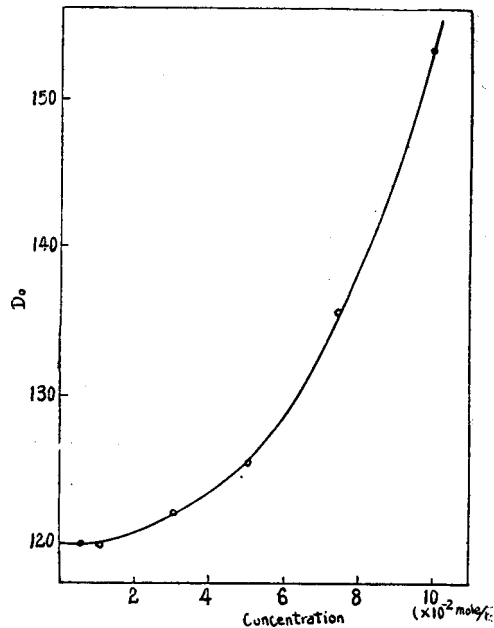


Fig. 1 Hydrogen cupferrate concentration dependence of distribution ratio in H₂O-CHCl₃ system, at pH 3.0 HClO₄ and μ 0.1 NaClO₄.

f_{CHCl_3} 와 f_{aq} 는 chloroform 相 및 水溶液相에서의 HCup, 의 活動度係數

C_{CHCl_3} 와 C_{aq} 는 chloroform 相 및 水溶液相에서의 HCup, 의 formal concentration

한편 $C_{CHCl_3}/C_{aq}=D_0$ 로 놓고, 分配平衡에서 水溶液相에 남아있는 Hcup의 濃度는 아주 작으므로 $f_{aq}=1$ 로 놓으면 (1)式은 다음과 같이 된다.

$$D_1 = f_{CHCl_3} \times D_0 \dots\dots\dots (2)$$

따라서 D_1 의 값은 $f_{CHCl_3}=1$ 일 때의 D_0 의 값이 된다. $f_{CHCl_3}=1$ 인 경우는 chloroform 相에서의 HCup, 의 濃度가 無限稀釋일 때 얻을 수 있으므로 實驗에서 얻은 D_0 의 값과 chloroform 相에서의 HCup, 의 濃度를 plot 하고 extrapolate 하여 (Fig. 1) HCup, 의 濃도가 거의 零인 點을 擇해서 D_1 의 값으로 삼을 수 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 無限稀釋濃度에서의 D_0 . 卽 D_1 의 값은 120.0이다. 따라서 120.0을 H₂O-Chloroform 系에서의 HCup, (또는 酸性溶液에서의 cupferron)의 熱力學的인 分配係數의 絕對的인 값으로 삼을 수 있다.

한편 (2)式을 變形하면

$$f_{CHCl_3} = D_1/D_0 \dots\dots\dots (3)$$

여기에서 $D_1=120.0$ 으로 삼고 Table III에서 얻은 分配係數 D_0 의 값들을 代入하면 chloroform 相에서의 HCup, 의 活動度係數를 얻을 수 있는데 그 값들은 Table IV와 같다.

이와 같이 chloroform 相의 HCup, 의 濃도가 커질 수록 그의 活動度係數가 작아지는 것은 確實한 實際的

Table IV Activity coefficients of hydrogen cupferrate in CHCl₃
pH=3.00 HClO₄ μ=0.1 NaClO₄

HCup. concn. in CHCl ₃ (×10 ² mole/l)	Activity coeff. of HCup. in CHCl ₃
19.92	0.4765
9.935	0.7819
7.445	0.8843
4.961	0.9555
2.480	0.9847
0.9912	0.9945
0.4959	1.000

근거는 없지만, 아마도 chloroform 相에서 HCup, 分子들이 서로 會合하는 理由로도 생각할 수 있으며, 따라서 HCup, 가 monomer 로 存在한다고 가정하여 活動度係數를 求해 본다는 것은 HCup, 에 관하여 chloroform 相에서의 會合에 關한 知識을 얻을 수 있는 실마리가 된다고 생각된다. 勿論 여기에서 얻은 活動度係數는 어

디까지나 monomer 로서의 HCup, 에 關한 것에 不適하며 會合分子(아마도)에 關한 것은 아님을 말해 둔다.

또 Table IV의 data 들을 分析 考察하면 chloroform 相에서 monomer 로서의 HCup, 의 活動度係數를 求하는 一般 實驗式을 얻을 수 있을 것이다. 卽 chloroform 相에서의 Hcup의 濃도가 增加함에 따라 活動度係數는 점점 減少하므로 活動度係數와 濃도와의 關係는 다음과 같은 一般式으로 表示할 수 있을 것이다.

$$-\log f_{CHCl_3} = AC_{CHCl_3} + BC^2_{CHCl_3} + DC^3_{CHCl_3} + \dots\dots\dots (4)$$

이 式에서 第3項은 無視할 程度로 작으므로 2次項까지만을 取하고 Table IV의 $f_{CHCl_3}=1.000$ 인 境遇를 除外한 data 를 써서 最小自乘法에 의하여 常數 A와 B 를 求하였는데, 그 값들은 다음과 같다.

$$A = (0.1285 \pm 0.0001)$$

$$B = (7.775 \pm 0.001)$$

그러면 實驗式은

$$-\log f_{CHCl_3} = 0.1285 \times C_{CHCl_3} + 7.775 \times C^2_{CHCl_3}$$

한편 이 實驗式의 精密性을 살피기 위하여 實驗値와 計算値를 比較 檢討한 結果 Table V 를 얻었다. Table V 에서 보는 바와 같이 chloroform 相에서의 HCup, 의

Table V Comparison of activity coefficients with observed and calculated values.
pH=3.0 HClO₄
μ=0.1 NaClO₄

HCup. concn. in CHCl ₃ (×10 ⁻² mole/l)	D ₀	(f_{CHCl_3}) _{obs}	(f_{CHCl_3}) _{calc}	Percent error
15.92	205.9	0.5828	0.6060	3.98
7.943	139.5	0.8602	0.8725	1.22
5.954	129.2	0.9076	0.9223	1.62
3.968	124.0	0.9621	0.9606	0.13
1.984	121.7	0.9856	0.9872	0.16
0.9912	120.7	0.9945	0.9955	0.11

濃度の 크기가 0.1 mole/l order 以下인 境遇에는 이 實驗式이 平均 0.65% 內외의 誤差로 大端히 잘 一致하며 보다 큰 濃度에서 誤差가 아주 커진다는 事實은 濃도가 클 수록 monomer 로서 存在하는 可能性이 작을 것이라는 추측과 좋은 一致性을 나타내고 있다. 따라서 이 實驗式은 chloroform 相에서의 HCup, 의 濃도가 0.1 mole/l order 以下인 묽은 溶液에 對하여 HCup, 의 活動度係數를 求하는에 利用될 수 있으며, 한편 HCup, 의 濃도가 0.01 mole/l 以下에서는 그의 活動度係數는 거의 1.000 이라고 해도 無理가 아님이 分明하다.

V. 總 論

1. H₂O-Chloroform系에서의 HCup.의 分配係數는 pH 1.50 과 3.00 사이 및 이온強度 0.1 과 2.0 사이에서는 pH 와 이온強度에는 無關하게 一定하지만, cupferron의 濃度가 增加함에 따라 分配係數의 값도 점점 커진다.

2. H₂O-Chloroform系에서의 HCup.의 熱力學的인 完全한 分配係數의 값은 120.0이다.

3. Chloroform相의 HCup.의 濃度가 커지면 HCup.의 monomer로서의 活動度(또는 活動度係數)는 작아지는데, 이 事實로 볼 때 HCup.는 chloroform相에서 會合하는 性質이 있음이 分明하다.

4. Chloroform相에서 monomer로서의 HCup.의 濃度와 그의 活動度係數사이의 關係를 表示하는 實驗式은 $-\log f_{CHCl_3} = 0.1285 \times C_{CHCl_3} + 7.775 \times C_{CHCl_3}^2$ 으로, 이 式은 HCup.의 濃度 0.1 mole/l order 以下인 chlo-

roform 溶液에 對하여 平均誤差 0.65% 內外로 大端히 잘 맞는다.

5. HCup.의 chloroform 溶液의 濃度가 0.01 mole/l 以下인 境遇의 HCup.의 活動度係數는 1로 보아도 無妨하다.

이 研究에 始終 많은 手筈가 있었던 高麗大學校 文理科大學 化學敎室 吳世鎭氏에게 謝意를 表하는 바이다.

VI. 參考文獻

- 1) Furman, N. H., Mason, W. B., and Pekola, J. S. : *Anal. Chem.*, **21**, 1328 (1949)
- 2) Dyrssen, D. : *Svensk. Kem. Tid.*, **64**, 213 (1952); *C. A.*, **47**, 384 (1953)
- 3) Kim, S. : *J. Korean. Chem. Soc.*, **7**, 29 (1963)
- 4) Pyatnitskii, I. V. : *Zhur. Anal. Khim.*, **1**, 135 (1946) ; *C. A.*, **41**, 725 (1947)