Daehan Hwahak Hwoejee
Volume 8, Number 4, 1964.
Printed in Republic of Korea.

Metal Cupferrate Complex에 關한 研究(第 4 報)

Spectrophotometry에 의한 바나듐(Ⅳ) 및 바나듐(Ⅴ)—Cupferrate 의 化學組成의 決定

高麗大學校 理工大學 化學科

金 始 中

(1964. 9. 5 접수)

Study on Metal Cupferrate Complex (Part IV).

Determination of Vanadium(Ⅳ) and Vanadium(Ⅴ) Cupferrate Compositions.

by

Si-Joong Kim

Department of Chemistry, Korea University, Seoul

(Received Sept. 5, 1964)

Abstract

Vanadium (IV) and vanadium (V) cupferrate compositions in benzene phase were determined by molar ratio method and continuous variation method spectrophotometrically at 450mμ or 445mμ of wavelength.

Compositions of vanadium (IV) cupferrates, V(IV)/Cupf, varied from 1/2 to 1/4 with the acidity of solution from which the complexes were precipitated. The complexes precipitated were vanadium(IV) cupferrate($VCupf_4$) in solution with lower pH than 1.0, and vanadyl(IV) cupferrate ($VOCupf_2$) in solution with 1.8-4.3 of pH. It was considered, however, that the complexes in solution with 1.3-1.7 of pH might be hydrogen vanadyl(IV) cupferrate ($HVOCupf_3$) or nearly equimolar mixture of $VCupf_4$ and $VOCupf_2$ complexes.

Vanadium (V) cupferrate composition did not vary with the acidity of solution from which the complexes were precipitated. In solution with lower pH than 1.8, the complex precipitated was hydrogen vanadyl (V) cupferrate, HVO_2Cupf_2.

要 約

有機溶媒(benzene)에 의한 抽出法을 利用하고, 分光光度法에 의한 몰比法과 連續變化法을 써서, V(IV)-cupferrate 와 V(V)-cupferrate 의 化學組成이 水溶液相에서 有機溶媒相으로 分配된 다음에도 變하지 않을 것이라는 假定밑에서, 水溶液의 酸性度에 따르는 cupferrate 錯化合物의 化學組成을 決定하였다.

V(IV)-cupferrate 의 benzene 溶液에서의 最大吸光波長은 pH 에 따라 445mμ 또는 450mμ 이고, V(V)-cupferrate 의 그것은 pH 1.8 以下에서는 pH 에 無關하게 445mμ 이었다. V(V)-cupferrate 의 化學組成은 沈澱이 形成되는 水溶液의 pH 에 따라 다르며, pH 1.0 以下에서는 $VCupf_4$, pH 1.3~1.7 에서는 $HVOCupf_3$ 또는 $VCupf_4$ 와 $VOCupf_2$ 의 거의 같은 몰씩으로된 混合物이고, pH 1.8~4.3 에서는 $VOCupf_2$ 이었다.

V(V)-cupferrate 의 化學組成은 水溶液의 pH 에 따라 變化가 없고, pH 1.8 以下에서는 HVO_2Cupf_2 이었다.

緖 論

바나듐(IV)와 바나듐(V)가 酸性溶液에서 cupferron과 安定한 錯化合物을 만든다는 것은 오래전 부터 알려졌으나, 그들의 化學組成에 관해서, 特히 水溶液의 酸性度의 變化에 따른 化學組成의 變化與否에 관해서는 全혀 알려진 바 없으므로, 著者는 有機溶媒에 의한 抽出法을 利用하고, 光分光度法에 의한 돌比法과 連續變化法을 써서, 錯化合物의 化學組成이 水溶液相에서 有機溶媒相으로 分配된 後에도 變하지 않을것이라는 假定 밑에서 水溶液의 酸性度에 따른 바나듐(IV)와 바나듐(V)의 cupferrate 錯化合物의 化學組成을 決定하고 推論하였다.

實 驗

A) 裝置 및 試藥

Spectrophotometer; Beckman Model B: 1cm quartz cell pH meter; Beckman Model G: Cupferron, Vanadyl (IV) sulfate, Ammonium metavanadate, Perchloric acid; E. Merck extra pure grade: Benzene; chemical grade를 再蒸溜法에 의하여 精製: Water; 蒸溜水를 demineralizer로 再精製.

B) 實驗操作法

바나듐(IV)-cupferrate: 過鹽素酸으로 원하는 pH가 되도록 酸性度를 맞춘 黃酸바나딜(IV) 0.01Mole/l의 水溶液과 역시 過鹽素酸으로 酸性度를 맞춘 cupferron 0.01Mole/l의 水溶液을, 實驗條件에 적합한 부피를 택하여 作用시켜서 赤褐色의 침전이 더 생기지 않을 때, 10ml의 benzene을 加하여 2,3分동안 심하게 흔들고, 두 층이 分離되면 水溶液相만을 取하여 다시 10 ml의 benzene으로 處理하고, 앞에 抽出한 benzene溶液과 合쳐서, 이 溶液을 quartz cell에 넣고, 分光光度計에 의하여 吸光度를 測定하였다.

바나듐(V)-cupferrate: 메타바나듐산암모늄(NH_4VO_3) 0.01Mole/l 溶液에 過鹽素酸을 加하여 바나딜(V) 이온으로 만들고[1], 바나듐(IV)-cupferate의 경우와 같은 操作法을 썼다. 그리고 V(V)에서 V(IV)으로의 환원성은 酸性度가 클 수록 큼으로[2], 實驗마다 過酸化水素에 의한 spot test[3]로서 V(IV)로 환원되지 않았음을 確認하였다.

結 果

A). 바나듐(IV)-cupferrate

(1) 最大吸光波長과 pH와의 關係 — pH를 0.3에서 4.3까지 變化시키면서 吸光度를 測定하여 얻은 吸光曲線은 Fig. 1과 Fig. 2와 같다.

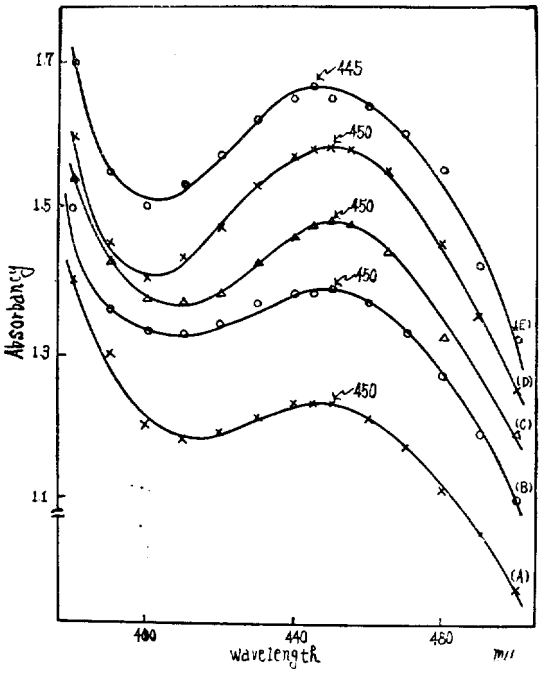

Fig. 1. Absorption curves of V(IV)-cupferrate in benzene*. (A) pH=0.3, (B) pH=0.8, (C) pH=1.0, (D) pH=1.3, (E) pH=1.7.

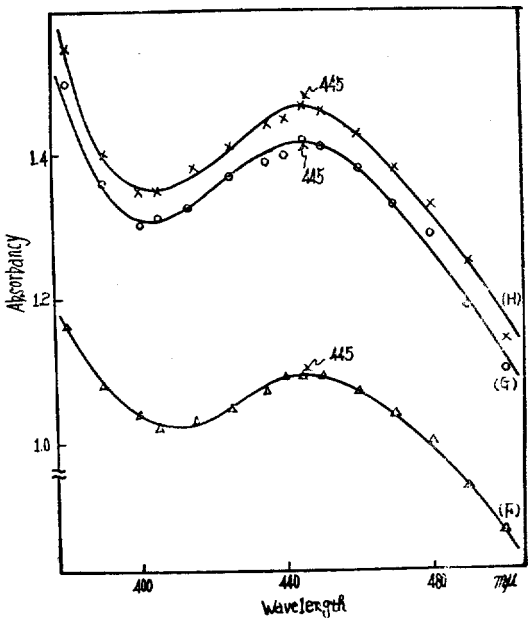

Fig. 2. Absoption curves of V(IV)-cupferrate in benzene. (F) pH=1.8, (G) pH=2.6, (H) pH=4.3

*absorbancy data는 sensitivity scale 2를 기준으로 한 값이며, absorbancy가 0.8 以上인 data는 sensitivity를 變化시켜 0.8 以下에서 읽고, sensitivity scale 2에서의 값으로 환산한 값이다. 다음의 figure들도 마찬가지임.

Fig. 1에서와 같이 pH 0.3, 0.8 및 1.0에서는 最大吸光波長이 450mμ이지만, Fig. 2에서와 같이 pH가 1.8에서 4.3까지는 最大吸光波長이 若干 移動하여 445mμ이었다. 한편 pH 1.3에서는 445~455mμ에서, 그리고 pH 1.7에서는 440~450mμ에서 最大吸光度가 나타났다. 따라서 pH 1.3에 1.7까지의 간격을 中心으로 pH 1.3 보다 적은 溶液과 pH 1.7보다 큰 溶液에는 相異한 化學組成을 갖는 錯化合物이 形成되었으리라고 豫想된다.

benzene 溶液에서의 cupferron의 absorbancy는 360 mμ 以上의 波長에서는 거의 영에 가까움으로 最大吸光波長의 測定에 干涉하지 않음을 附記한다.

(2) 化學組成의 決定

(a) 몰比法——實驗操作法에서 말한 cupferron 溶液 2ml에 黃酸바나딜(IV)溶液을 加하여 [V(IV)]:[Cupf⁻] (Cupf는 cupferron의 略字임)의 몰比를 變化시키면서 앞의 實驗操作法에 따라 pH 0.3, 0.8, 및 1.0의 경우는 450mμ에서, pH 1.3과 1.7의 경우는 450mμ 또는 445mμ에서, 그리고 pH 1.8에서 4.3까지는 445mμ에서 吸光度를 測定한 結果는 각각 Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5와 같다.

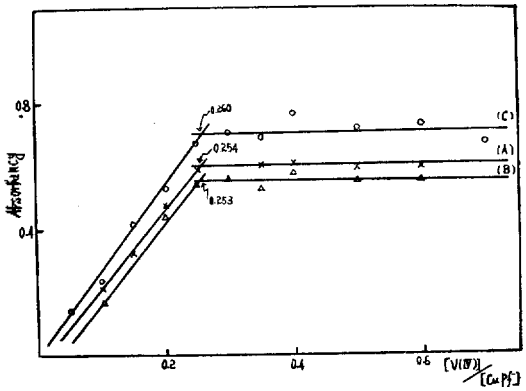

Fig. 3. Molar ratio test at const. [Cupf⁻] and at 450mμ. (A): at pH=0.3, (B): at pH=0.8, (C): at pH=1.0

反對로 V(IV)이온의 농도를 一定하게 維持하고 cupferron의 농도를 變化시켜서 얻은 몰比에 관한 結果도 Fig. 3, 4 및 5의 結果에 一致하였다.

(b) 連續變化法— 몰比法의 結果를 確認하기 위하여 實驗操作法에서 말한 黃酸바나딜(IV) 溶液과 cupferron 溶液을 全體부피가 2ml가 되도록 여러 부피比例로 混合하고, 앞에 말한 實驗操作法을 따라 pH 1.0以下인 경우는 450mμ에서, pH 1.3과 1.7인 경우에는 450mμ 또는 445mμ에서, 그리고 pH 1.8에서 4.3까지는 445 mμ에서 吸光度를 測定한 結果, Fig. 6, Fig. 7 및, Fig. 8

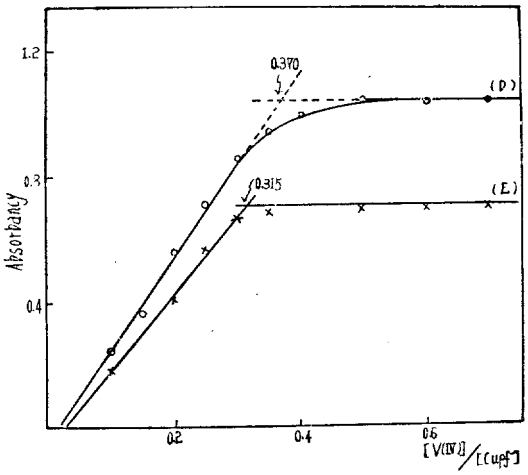

Fig. 4. Molar ratio test at const. [Cupf⁻] and at 445mμ or 450mμ. (D): at pH=1.3, (E): at pH=1.7.

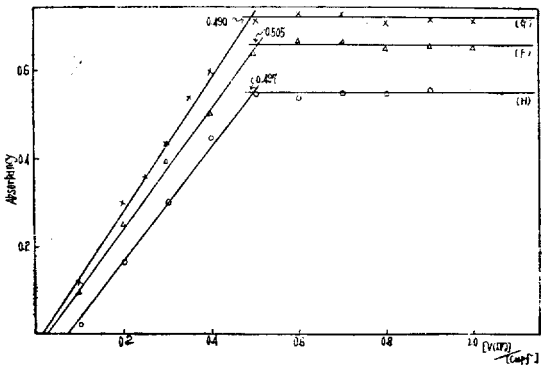

Fig. 5. Molar ratio test at const. [Cupf] and at 445mμ. (F): at pH=1.8, (G): at pH=2.6, (H): at pH=4.3.

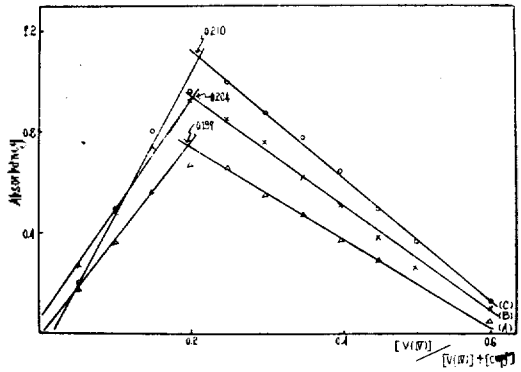

Fig. 6. Contineous variation tests at 450mμ. (A): at pH=0.3, (B): at pH=0.8, (C): at pH=1.0.

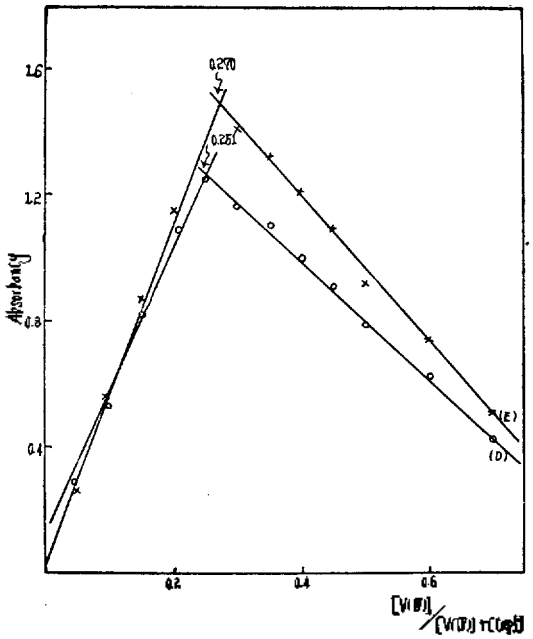

Fig. 7. Contineous varation tests at 445mμ or 450mμ (D): at pH=1.3, (E): at pH=1.7.

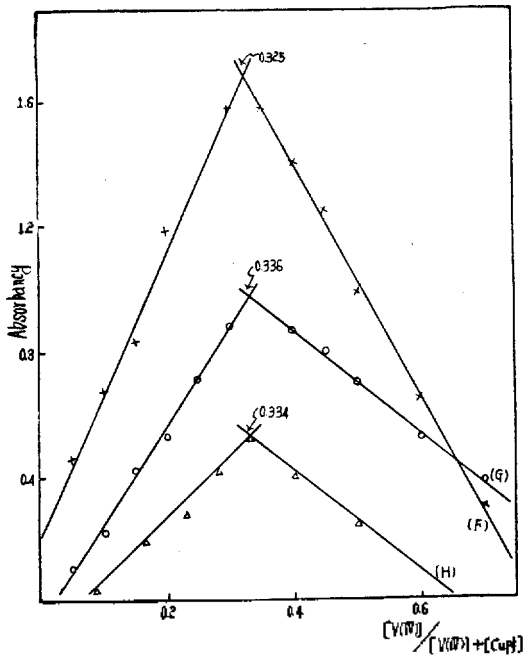

Fig. 8. Contineous variation tests at 445mμ. (F): at pH=1.8, (G): at pH=2.6, (H): at pH=4.3.

B). V(V)-cupferrate

(1) 最大吸光波長과 pH와의 關係

pH를 0.0에서 2.0까지 變化시키면서 吸光度를 測定한 結果, Fig. 9와 같은 吸光曲線을 얻었다. V(V)-cupferrate는 V(IV)-cupferrate와는 달리 pH에 따라 變化없이 最大吸光波長은 445mμ이었다.

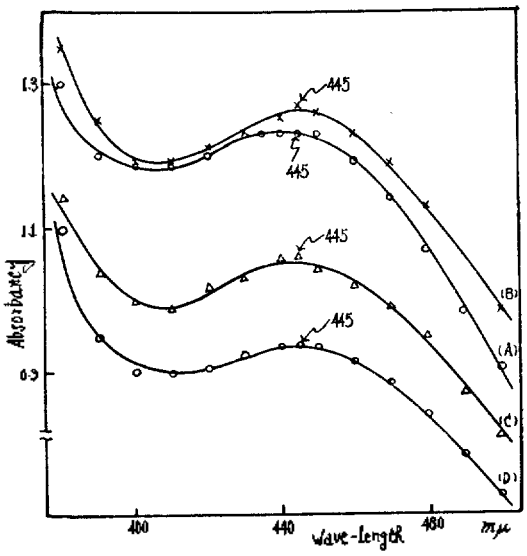

Fig. 9. Absorption curves of V(V)-cupferrate in benzene. (A): pH=0.0, (B): pH=1.0, (C): pH=1.8, (D): pH=2.0.

(2) 化學組成의 決定

(a) 몰比法 — 實驗操作法에서 말한 바나딜(V)이온 溶液 2ml에 cupferron 溶液을 加하여, pH = 0.0, 1.0, 1.8, 및 2.0에서 [$Cupf^-$]/[V(IV)]의 몰比를 變化시켜서, benzene으로 抽出하여 445mμ에서 吸光度를 測定한 結果는 Fig. 10과 같다. pH가 2.0인 경우를 제외하고 어느 pH에서나 吸光曲線의 折點은 cupferron과 바나딜(V)이온의 몰比가 2:1인 點이다. 그러나 pH

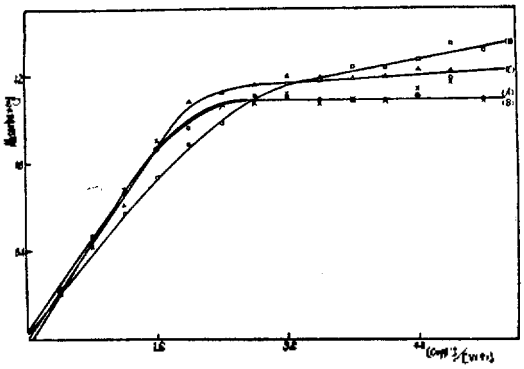

Fig. 10. Molar ratio test at const. [V(V)] and at 445mμ. (A) at pH=0.0, (B) at pH=1.0, (C) at pH=1.8, (D) at pH=2.0.

가 2.0인 경우에는 吸光度가 계속 증가하는 傾向이 있어서 몰比法을 적용하기가 곤란하다.

한편 反對로 cupferron의 농도를 一定하게 維持하고 바나딜(V)이온의 농도를 變化시킨 結果도 바나딜(V)이온과 cupferron의 몰比가 1:2인 點에서 折點이 있었다.

(b) 連續變化法 — 몰比法을 확인하기 위하여, 實驗操作法에서 말한 바나딜(V)이온溶液과 cupferron 溶液을 全體부피가 2ml가 되도록 여러 부피比例로 混合하고 實驗操作法을 따라 445mμ에서 吸光度를 測定한 結果는 Fig. 11과 같다.

pH 0.0, 1.0, 및 1.8인 경우에는 [V(V)]/([V(V)]+[Cupf⁻])의 값이 0.33일 때 最大吸光度를 나타냄으로, V(V)이온과 cupferron의 몰比는 1:2라고 確言할

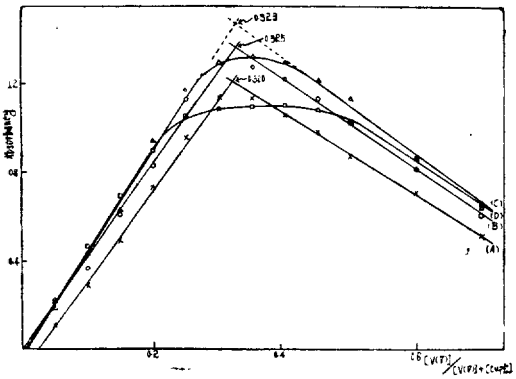

Fig 11. Continuous variation tests at 445mμ.
(A): at pH=0.0, (B): at pH=1.0,
(C): at pH=1.8, (D): at pH=2.0

수 있으나, 一般的으로 pH가 커질 수록 吸光度의 極大部分이 예민하지 않고, 特히 pH 2.0인 경우에는 相當한 몰比의 範圍에 걸쳐서 一定한 吸光度를 나타냄으로 連續變化法을 적용하기 어려운 結果를 얻었다.

考 察

A). V(IV)-cupferrate

以上의 實驗結果로 볼 때, V(IV)-cupferrate의 化學組成은 一定하지 않고, 水溶液相에서와 benzene 相에서의 化學組成이 같다고 가정하면, 溶液의 pH에 따라 [V(IV)]/[Cupf⁻]의 값이 1/2에서 1/4까지 變化한다.

水溶液에서 있을 수 있는 V(IV)의 이온種은 0.002~3.0 mole/l의 酸性溶液에서는 VO^{++} 또는 $V(OH)_2^{++}$이고, 加水分解가 촉진되면 $VO(OH)^+$ 또는 $(VO)_2(OH)_2^{++}$를 거쳐서[4] pH 4.3 以上에서는 $VO(OH)_2$의 침전이 形成[5]된다고 報告된 바 있으며, 著者의 實驗에 의하면 pH 4.4에서 바나듐(IV)의 一部分이 침전을 形成함을 確認하였다. 따라서 本硏究에서의 pH 1.8에서 4.3사이에 形成되는 cupferrate에 관해서는 다음 式으로 表示할 수 있다.

$$VO^{++}+2Cupf^{-}=VOCupf_2$$

또는

$$VO(OH)^{+}+2Cupf^{-}=VOCupf_2+OH^{-}$$

나중의 反應은 pH가 3~4 사이에 可能한 것으로 생각된다.

그러나 酸性度가 큰 溶液에서는 V^{4+}이온은 單獨으로 存在할 수는 없지만, $VO^{++}+2H^{+}\rightleftharpoons V^{4+}+H_2O$인 反應의 平衡이 正方向으로 밀릴 可能性은 커지며, 더욱 V^{4+}이온과 結合할 chelating agent의 存在는 이 平衡의 移動을 크게 촉진시킬 것으로 생각되므로, pH 1.0以下인 溶液에서는 다음과 같은 反應에 의하여 1:4 몰比의 錯化合物이 形成된다고 할 수 있다.

$$VO^{++}+2H^{+}+4Cupf^{-}=VCupf_4+H_2O$$

그런데 pH 1.3과 1.7사이에서 몰比가 거의 1:3으로 나타나는 現象은 $HVOCupf_3$인 錯化合物이 形成되거나, 또는 $VOCupf_2$와 $VCupf_4$와의 거의 같은 몰씩으로 된 混合物이 形成되는 것으로 생각된다.

B). V(V)-Cupferrate

V(V)-cupferrate는 V(IV)-cupferrate와는 달리, 水溶液相과 benzene 相에서의 化學組成이 같다고 가정하면, 水溶液의 pH 1.8以下에서는 成分比에 變化없고 몰比가 1:2이다. 그런데 pH가 1.8보다 크면 實驗結果에서 말한 바와 같이 sharp한 몰比를 나타내지 않으므로 組成을 決定할 수 없다. 이것은 溶液의 pH가 커질수록 V(V)의 陽이온種이 점점 $H_3V_2O_7^{-}$ 및 $H_2VO_4^{-}$와 같은 陰이온種으로 변하여[6] 著者의 實驗條件인 pH가 1.8보다 큰 溶液에서는 이들과 V(V)-cupferrate와의 混合物을 이루기 때문이 아닌가 생각된다. 따라서 V(V)-cupferrate의 1:2錯化合物은 pH 1.8以下에서만 完全히 存在할 수 있고, 그 組成化學式은 HVO_2Cupf_2가 妥當하리라고 생각된다. 바나딜(V)이온은 VO_2^{+}이온 以外에 VO^{+++}이온도 있을 수 있는데, VO^{+++}이온이 cupferron과 作用하여 有機溶媒相으로 分配될 中性錯化合物을 만들려면, 몰比가 1:2가 아닌 1:3이나 또는 다른 몰比로 되어야 할 것이므로, 著者가 使用한 實驗條件에서는 바나딜(V)이온種은 VO^{+++}이라기 보다 오히려 VO_2^{+}이며, 따라서 앞의 組成化學式이 可能하리라고 생각된다. 한편 V^{5+}이온의 이온포텐샬은 대단히 클 것이므로 V^{4+}와는 달리 chelating agent가 存在해도 酸素를 치환할 수 없어서 1:4 몰比의 錯化合物은 形成되지 않는다고 생각된다.

結 論

1. V(IV)-cupferrate의 benzene 溶液의 最大吸光波長

은 pH에 따라 445mμ 또는 450mμ이고, V(V)-cupferrate의 그것은 pH 1.8 以下에서는 pH 變化에 無關하게 445mμ이다.

2. V(V)-cupferrate의 化學組成은 沈澱이 形成되는 水溶液의 pH에 따라 다른데, 1.0 以下의 pH에서는 $VCupf_4$이고, pH 1.8에서 4.3까지는 VO_2Cupf_2이며 pH 1.3과 1.7 사이에서 $HVOCupf_3$이거나, VO_2Cupf_2와 $VCupf_4$의 같은 몰씩의 混合物로 간주된다.

3. V(V)-cupferrate의 化學組成은 沈澱이 形成되는 水溶液의 酸性度에 따라 變化가 없는데, 1.8 以下의 pH에서는 HVO_2Cupf_2인 錯化合物이 形成된다.

本研究에 手苦가 많았든 高麗大學校 理工大學 化學敎室 韓光東氏에게 深深한 謝意를 表하는 바이다.

參 考 文 獻

(1). I. M. Kolthoff and P. J. Elving, "Treatise on Analytical Chemistry" Part II, Vol. 8, 195(1963).

(2). J. E. Carpentar, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1847 (1934).

(3). Feigl, "Spot Tests in Inorganic Analysis" 5th Ed, 124(1958).

(4) F. J. C. Rossotti and H. S. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1177 (1955); *C. A.* **50**, 10488*i* (1956).

(5). I. M. Kolthoff and P. J. Elving, "Treatise on Analytical Chemistry" Part II, Vol. 8, 190(1963).

(6). I. M. Kolthoff and P. J. Elving, *ibid.*, 190(1963).