

## Ni(II)-Cyanide Complex의還元에 관한 연구

成均館大學校 文理科大學 化學科

金 黃 岩 · 朴 一 鉉

(1964. 5. 25 受理)

### Polarographic Studies of Ni(II)-CN Complex Reduction.

by

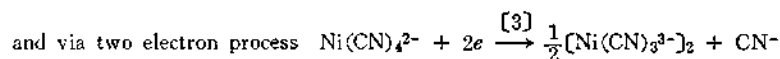
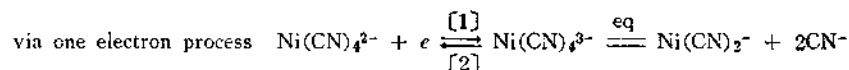
Hwang Am Kim and Il Hyun Park

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

(Received May 25, 1964)

#### Abstract

Polarographic studies of reduction of Ni(II)-CN complex on Hg-electrode have indicated that Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> is reduced by two paths,



of which reduction [1] must be faster than reduction [3]. At very dilute cyanide concentration (0.004 to 0.01 M) cathodic wave is practically responsible for reaction [1] and two cyanide ions appear to contribute to the reaction.

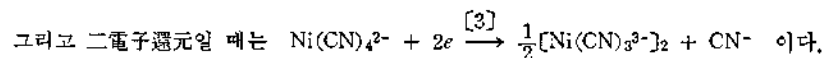
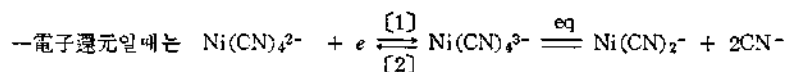
As increasing cyanide ion concentration the rate of oxidation reaction [2] catalysed by Hg increases and reaction [1] and [2] approach to equilibrium.

Therefore, reaction [3] represents the cathodic wave at high concentration of cyanide (above 0.2 M).

This mechanism can also explain the fact that limiting current at [CN<sup>-</sup>]=8 M is approximately twice of that at 0.004 M CN.

#### 要 約

水銀滴下電極에 있어서 Ni(II)-CN complex의還元反應은 두가지 經路를 밟고 있는데,



反應 [1]이 反應[3]에 比하여 빠르게 일어나고 있다. CN<sup>-</sup>濃度가 묽을 때(0.004~0.01 M)의還元波는

反應[1]에 의해 나타나며 이때  $\text{CN}^-$  두個가 關與하게 된다.  $\text{CN}^-$  濃度가 增加하면 反應[2]는 빨라져서 反應[1]과 [2]는 平衡狀態에 到達하게 된다.  $\text{CN}^-$  濃度 0.2 M 以上에서는 反應 [3]에 의한 二電子還元으로 電極反應을 하게 되는데 이 反應機構는  $\text{CN}^-$  濃度 0.004 M 일 때보다 8 M 的의 限界電流值가 約 2 倍가 되는 現象도 說明할 수 있게 된다.

### 結 語

$\text{Ni-CN}$  complex의 水銀滴下電極에 있어서의 電極反應에 關한 研究는 많이 報告되어 있다. Emelianova<sup>1)</sup>는  $\text{Ni(II)-CN} \rightarrow \text{Ni(I)-CN}$ 의 一電子還元이라고 報告하였고 Kolthoff<sup>2)</sup> 등은 二電子還元을 한다고 發表하였다. Hume<sup>3)</sup> 등은 0.1 M KCl 溶液支持電解質에서  $\text{CN}^-$  濃度 0.01~1.0 M 範圍內에서 研究한 結果로서  $\text{Ni(II)-CN}$  complex의 電極反應은 非可逆이고 二電子還元으로  $\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni}$  反應이며  $\text{Ni(I)-CN}$  complex는 水銀滴下電極에서 還元되지 않는다고 했다. Vlcek<sup>4)</sup>는  $\text{Ni(CN)}_4^{2-}$ 가 電子 두個를 받아  $[\text{Ni(CN)}_4]^{4-}$ 로 還元되는데 이것은 대단히 不安定하여 곧 化學的으로 酸化되어  $2[\text{Ni(CN)}_4]^{4-} \rightarrow [\text{Ni}_2(\text{CN})_8]^{4-} + 2\text{CN}^-$ 와 같은 反應에 依해서 安定한 二重體로 된다고 하였다.

이와 같이  $\text{Ni-CN}$  complex의 電極過程에 對하여 各各 다른 解明이 나오게 된 것은 檢討한  $\text{CN}^-$  濃度와 그 範圍가 各各 다르고 支持電解質의 種類가 다른데서 是 結果가 아닌가 生覺된다.

### 實 驗

$\text{Ni}^{2+}$  溶液은  $\text{Ni(NO}_3)_2$ 의 E. Merck 製 特級試藥을 使用하여 Chelatometry 및 重量法으로 濃度를 確認하고  $1.026 \times 10^{-2} \text{ M}$ 로 하여 貯藏에서 必要한 量을 稀釋하여 使用하였다. KCN은 分析用 特級試藥을 精製하여 使用하였다. 이온強度를 調節하기 爲한 鹽과 支持電解質로서  $\text{KNO}_3$ 를 使用하였다. pH는 KOH로서 調節하였고 그 範圍는 pH 10.0~13.0까지를 檢討하였다. Table I은  $\text{CN}^-$  濃度에 對한  $E^{1/2}$  및  $id$ 를 나타낸 것이며 Fig. 1은  $\text{CN}^-$  濃度에 對한  $E^{1/2}$ 를 나타낸 그림이다. 電解液의 酸素除去는 電解水素 gas를 20 min. 間 通過시켰으며  $id$  및  $E^{1/2}$ 의 測定은  $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ 의 恒溫槽에서 行하였다.

裝置는 島津 RP-2 Polarograph를 使用하였고 pH-meter는 Beckman model G를 使用하였다. 記錄은 H-cell에 對하여 飽和甘汞電極을 對極으로 使用하고 電解液의 內部抵抗은 約1000Ω로서 이 때 生기는  $iR$  drop는 無視하였다.  $E \sim \log[i/(id-i)]$  曲線을 얻기 爲하여 polarogram에서 作圖하여 본 結果 上下部가 完만한 S字形이 되었기 때문에  $E$ 에 對하여 手動式으로  $i$ 를 測定하였다. 滴下電極의 特性은 0.5 M KCN ( $E = -1.40$

V) 溶液에서 2.28 mg/sec,  $t = 3.4$  sec 이다.

### 實驗結果 및 考察

電極反應의 可能性 및 反應機構를 알기 爲하여 아래와 같은 項別로 實驗 考察하였다.

**Gelatin의 영향:** 本實驗에서 볼 수 있는 極大現象은 gelatin으로 抑制되는 極大인데 gelatin 濃度 0.002%에서  $E^{1/2}$ 이 負側으로 移動하지만 이것은  $E^{1/2}$  測定의 誤差範圍內에 들었다. 0.005% 때는 0.01V 負側으로 移動하고 0.0062%, 0.008% 때는 0.005% 때 보다 各各 0.01V, 0.02V 負側으로 移動하였다. 0.01% 때는  $E^{1/2}$ 의 負側移動이 甚하여  $id$ 가 水素波와 接近하여 水素波와 連續되는 波가 나타났다.  $id$ 에 對한 影響은 0.005% gelatin 濃度에 比較하여 0.0062% 일 때는 1.2% 減少하고 0.005~0.01% 範圍內에 있어서 0.001% 增加함에 따라  $id$ 는 約 1.2% 식 減少하였다. 極大抑制 現象은 0.005% gelatin 濃度로서  $\text{CN}^-$  濃度 0.004~1 M

Table I Effect of Cyanide on the Half-wave Potential and Wave Height of  $\text{Ni(CN)}_4^{2-}$ .

$1.026 \times 10^{-2} \text{ M Ni}^{2+}$ , pH=12.0,

0.005% gelatin present

$[\text{CN}^-]$ M	$E^{1/2}$ ( $\mu=1$ )	$id$ ( $\mu=1$ )	$E^{1/2}$ ( $\mu=2$ )	$id$ ( $\mu=2$ )	$E^{1/2}$	$id$
0.004	-1.46	6.9				
0.005	-1.45	7.2				
0.006	-1.44	7.2				
0.008	-1.42	7.4				
0.01	-1.42	7.4				
0.014	-1.415	7.6				
0.03	-1.41	7.6				
0.044	-1.41	7.8				
0.08	-1.41	7.8				
0.1	-1.41	7.9	-1.40	8.5		
0.2	-1.41	8.1	-1.395	8.6		
0.4	-1.40	8.5	—	—		
0.5	-1.40	8.5	-1.385	8.4		
1	-1.39	8.9	-1.38	8.95		
2					-1.385	9.9
4					-1.38	10.05
6					-1.365	11.35
8					-1.36	14.2

까지는 完全하였으나 2M 以上이 되면 極大現象이 나타나기 始作하였다. 그러나  $id$  測定은 誤差範圍內였으므로 무방하였다.

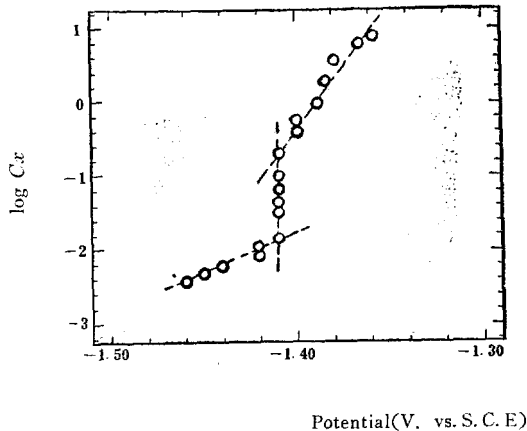


Fig. 1 Effect of cyanide concentration on the half-wave potentials.

**pH의 영향:** Fig. 2에서 表示된 바와같이 pH 10.0 ~ 13.0 까지에서  $E_{1/2}$ 은 아무런 영향을 받지 않았으므로 本實驗에서 檢討한 pH에서는 電極反應에  $H^+$  또는  $OH^-$ 가 關與하고 있지 않음을 推定할 수 있다. pH 11.0 ~ 13.0 範圍內에서  $id$ 는 一定하였으나 11.10, 10.70 그리고 10.10 일 때 各各  $8.5\mu A$ ,  $8.8\mu A$ ,  $9.3\mu A$  그리고  $9.8\mu A$ 이다.

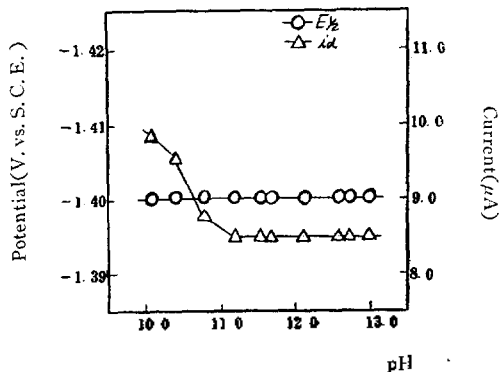


Fig. 2 Effect of pH on the half-wave potential and wave height of  $Ni(CN)_4^{2-}$ .  $1.026 \times 10^{-3} M Ni^{2+}$ ,  $0.5 M CN^-$ ,  $\mu=1$ ,  $0.005\%$  gelatin present

**$Ni^{2+}$  濃度の影響:**  $Ni(CN)_4^{2-}$ 還元波에 對하여 catalytic wave의 與否를 알아 보기 爲해서 各  $CN^-$ 濃度에 對하여  $Ni^{2+}$ 濃度を 變化시켜서  $id \sim C$  曲線을 그려본 結果, 曲線은 原點을 通過하는 直線을 나타내었다. 그러므로  $Ni(CN)_4^{2-}$ 還元波는 catalytic wave는 아닐 것으

로 推定할 수 있다.

**溫度 및 水銀柱 높이의 영향:**  $CN^-$ 濃度  $0.005M, 0.2M, 4M$ 일 때 限界電流의 溫度係數는 各各 約 1%(15.2 ~ 46.0°C), 約 1.6%(16 ~ 40°C), 約 2.55%(10 ~ 41.8°C)이며  $E_{1/2}$ 은 各各 2.36mV/deg, 0.5mV/deg, 그리고 2.18mV/deg 負電位로 移動하였다. 이상의 結果를 볼 때 電極反應이 可逆的으로 進行되는 때에 나타나는 現象<sup>5,6</sup>과 가장 近似한 境遇가  $CN^-$ 濃度  $0.2M$  때로서 Fig. 3에 表示된 바와 같이  $CN^-$ 濃度  $0.01 \sim 0.2M$  範圍內에서의 電極反應이 可逆反應에 가까운 反應을 하는 것으로 推定할 수 있다.

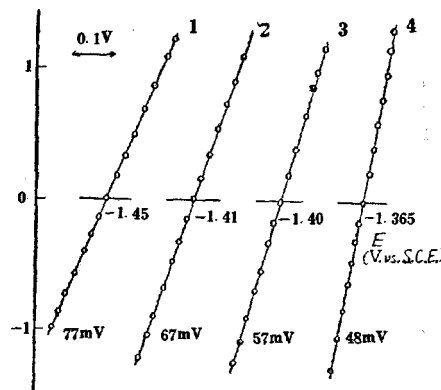


Fig. 3 Plots of  $E$  versus  $\log i/(id-i)$  for the reduction of  $Ni(CN)_4^{2-}$  from (1)  $0.005M CN^-$ , (2)  $0.05M CN^-$ , (3)  $0.5M CN^-$  and (4)  $6M CN^-$ .

水銀壓과 限界電流와의 關係, 卽  $id/\sqrt{H_{corr}}$  값은  $CN^-$ 濃度  $8M, 2M, 0.02M, 0.01M, 0.005M$ 에 있어서 各各  $2.19 \pm 0.1, 1.48 \pm 0.04, 1.19 \pm 0.01, 1.19 \pm 0.01, 1.08 \pm 0.02$  로서  $CN^-$ 濃度  $0.01 \sim 0.2M$  範圍內의 限界電流가 擴散律速하는 擴散電流로 볼 수 있고 이 範圍보다  $CN^-$ 濃도가 높을 때와 진할 때는 有效水銀壓과 限界電流의 直線의인 比例 關係에서 약간 벗어나는 것을 보아 擴散電流에서 벗어나는 것을 알 수 있다.

電極反應 機構

以上の 考察에서  $CN^-$ 濃度  $0.01 \sim 0.2M$  範圍內의 電極反應이 可逆反應에 가장 가까운 反應을 하고 있음을 알 수 있다. Fig. 3에서 表示된 바와 같이  $\log i/(id-i)$  曲線의 勾配를 檢討할 때  $0.01 \sim 0.2M CN^-$ 濃度範圍에 있어서 一電子還元의 境遇에 電極反應이 可逆反應에 가장 가까운 反應을 하고 있음을 알 수 있다.  $CN^-$ 濃도가 높어질 수록 可逆反應에서 벗어나음을 알 수 있으며 反對로 進해질 수록 二電子還元에 따르게 되지만 亦

是 可逆反應에서 벗어난 反應임을 推定할 수 있게 된다.

Fig. 1에서 보면  $\text{CN}^-$  濃度  $0.004 \sim 8M$  範圍에 있어서  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 의 還元反應은 3種의 電極過程으로 反應하고 있음을 알 수 있다. 卽  $0.004 \sim 0.01M$ ,  $0.01 \sim 0.2M$  그리고  $0.2 \sim 8M$ 의 3部分이다.

Lingane<sup>7)</sup>은 플라르그라프電流-電壓曲線에 關한 理論式에서  $E_{1/2}$ 의 變化에 대한 配位數를 決定하는 式은 다음과 같이 주었다.

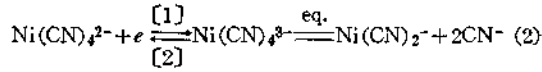
$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \log Cx} = \frac{(p-q)}{a} \cdot 0.059 \dots \dots \dots (1)$$

여기서  $Cx$ 는 錯形成劑의 濃度,  $p$ 는 電極反應을 하기 前에 錯形成劑가 金屬이온에 配位한 數,  $q$ 는 電極反應後 配位數가 變하여 金屬이온에 錯形成劑가 配位된 數, 그리고  $a$ 는 電極反應에 關與한 電子數이다. (1)式에 依해서 還元電子數 및 配位數를 計算하면  $\text{CN}^-$  濃度  $0.004 \sim 0.01M$  範圍에 있어서  $(\Delta E_{1/2})/(\Delta \log Cx) = 0.11V$ 로서 一電子 還元이면  $p-q=2$ , 二電子 還元이면  $p-q=4$ 이다.  $0.01 \sim 0.2M$   $\text{CN}^-$  濃度範圍에 있어서는  $\text{CN}^-$  濃度의 變化에 따르는  $E_{1/2}$ 의 變化가 없으므로 電極反應 前後에 있어서  $\text{CN}^-$  配位의 變化는 없다.  $0.2 \sim 8M$   $\text{CN}^-$  濃度範圍에 있어서는  $2M$  以上은 이온強度가 一定하지 않기 때문에 同時に 檢討할 수 없지만  $0.2 \sim 1M (\mu=1)$ 에 있어서는  $(\Delta E_{1/2})/(\Delta \log Cx) = 0.03V$ 로서 二電子 還元 때  $p-q=1$ 이 된다.

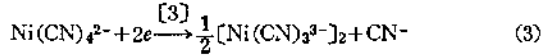
$2 \sim 8M$   $\text{CN}^-$  濃度에 對하여도  $(\Delta E_{1/2})/(\Delta \log Cx)$ 의 勾配가  $0.2 \sim 1M$  때와 같기 때문에  $0.2 \sim 8M$  範圍까지 同-하게 取扱할 수 있을 것이다.

Hume과 Kolthoff<sup>8)</sup>는  $\text{Ni}(\text{I})-\text{CN}$ 와  $\text{Ni}(\text{II})-\text{CN}$  complex를 水銀滴下電極에서 cathodic wave를 얻었을 때  $\text{Ni}(\text{I})$ 의 還元波가 얻어지지 않거나  $E_{1/2} = -1.40V$  近傍에서  $\text{Ni}(\text{II})-\text{CN}$  complex의 還元波만이 얻어지고 또 anodic wave를 얻었을 때는  $-0.85 \sim -0.9V$ 에서 始作되는 波를 얻었는데 이것은  $\text{Ni}(\text{I}) \rightarrow \text{Ni}(\text{II})$ 로 酸化되는 波라고 했다. 그리고  $\text{Ni}(\text{I})-\text{CN}$  complex는 水銀滴下電極에서 더 以上 還元되지 않는다고 했다. 그런데 Sanborn<sup>9)</sup> 등은  $\text{Ni}(\text{II})$ 의 電極過程은 支持電解質의 種類와 濃도에 따라 다르다고 하고,  $\text{NaCl}$ 와  $\text{NaClO}_4$  등의 支持電解質  $0.1M, 1M, 2M, 3M$ 에 對하여 檢討했는데 이들 濃도가  $1M$  以上일 때는  $\text{Ni}(\text{II}) \rightarrow \text{Ni}$ 로 還元되지 않고  $\text{Ni}(\text{II}) \rightarrow \text{Ni}(\text{I}), \text{Ni}(\text{I}) \rightarrow \text{Ni}$ 로 階段的인 還元을 한다고 했다. 濃도가 더욱 커질 때는  $\text{Ni}(\text{I}) \rightarrow \text{Ni}$ 로 되는 反應은 더욱 抑制되어  $\text{Ni}(\text{II}) \rightarrow \text{Ni}(\text{I})$  反應만 일어난다고 했다. 이들 發表者의 解明과 本實驗에서 얻어진 結果를 綜合하면  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 의 電極反應은  $\text{CN}^-$  濃度  $0.004 \sim 8M$  範圍內

에서 一電子 還元일 때는



그리고 二電子 還元일 때는



의 電極反應을 하고 있다. 이 때 式(2)의 反應 [1]이 式(3)의 反應 [3]에 比하여 빠르게 일어나고 있다.  $\text{CN}^-$  濃도가 묽을 때 ( $0.004 \sim 0.01M$ )의 還元波는 式(2)의 反應 [1]에 依해 나타나며 이때  $\text{CN}^-$  두個가 關與하게 된다.

$0.01 \sim 0.2M$   $\text{CN}^-$  濃度範圍에서는 式(2)의  $\text{CN}^-$  配位 變化는 일어나지 않고 亦是 反應 [1]에 依하게 된다.  $\text{CN}^-$  濃도가 增加하면 式(2)의 反應 [2]는 빨라져서 反應 [1]과 [2]는 平衡狀態에 到達하게 된다.  $\text{CN}^-$  濃도  $0.2M$  以上에서는 式(3)의 反應 [3]에 依한 二電子 還元으로 電極反應을 하게 되는데 式(2)의 反應은 나타나지 않게 된다. 이 反應機構는  $\text{CN}^-$  濃도  $0.004M$  일 때 보다  $8M$  때의 限界電流值가 約 2倍가 되는 現象도 說明할 수 있게 된다. 그리고 式(3)의 二重體表示는 이미 알려진 構造<sup>10)</sup>이다.

本研究을 行함에 있어서 財政的 후원을 해 준 文教部當局에 謝意를 表하며 여러가지 助言을 주신 本大學校 梁在炫 博士에 深深的 感謝를 드리며 協助가 많았던 孫炳榮 講師에 感謝하는 바이다.

#### 引 用 文 獻

- 1) N. V. Emelianova, *Rec. trav. chim.* **44**, 529 (1925)
- 2) I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *Polarography* (Interscience Publishers Inc., New York, N. Y., 1941)
- 3) David N. Hume and I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4423 (1950)
- 4) Antonin A. Vlcek, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **22**, 948, 1736 (1957)
- 5) Reference (2), Vol. I, p. 93
- 6) Reference (2), Vol. I, p. 202
- 7) J. J. Lingane, *Chem. Revs.* **29**, 1 (1941)
- 8) R. H. Sanborn and E. F. Orlemann, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4852 (1956)
- 9) R. B. Heslop and P. L. Robinson, *Inorganic Chemistry* (Elsevier Publishing Company, 1960), p. 468