

Ni-Monoethanolamine 錯鹽의 폴라로그래피—

成均館大學校 理工大學 化學科

孫炳榮 · 梁在炫

(1965. 7. 6 受理)

A Polarographic Study of Nickel-Monoethanolamine Complex.

by

Byung Yung Son and Jae-Hyun Yang

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University

(Received July 6, 1965)

Abstract

Polarographic studies of Ni(II) ion complexed with monoethanolamine, MEA, in aqueous solution have been carried out using sodium perchlorate as a supporting electrolyte.

With use of D. C. and A. C. polarograms polarographic behaviors of the complex have been discussed. The wave obtained from basic solutions are found to be well defined and reversible, while reduction of the complex at pH smaller than 8.8 seems to be kinetic controlled with different complex species.

Reducing species of the complex on the mercury electrode is determined to be Ni(MEA)₂OH instead of Ni(MEA)₂(OH)₂ which is reported by other workers. Overall stability constant of Ni(MEA)₂OH is obtained to be 10²⁰.

요 약

Ni(II)-Monoethanolamine(MEA) 錯鹽의 水銀電極表面에 있어서의 還元反應의 反應機構를 폴라로그래프법을 써서 解明하였다. 이 錯鹽의 電極還元の 可逆程度를 直流 및 交流 폴라로그래프로 檢討하였더니 pH가 9.0보다 낮은 範圍에서는 錯鹽의 反應電流로 推測되는 非可逆性波를 나타내고 pH 9.5~11.0 사이에서는 Cd(II)波에 相當하는 比較的 可逆的인 well defined wave를 얻었다. MEA의 濃도와 pH를 變換으로서 얻은 波를 檢討한 結果 還元波는 이들 ligands와 빠른 平衡에 있는 Ni 錯鹽에 基因하고 이 錯鹽의 化學式은 Ni(MEA)₂OH 이고 總安定度常數는 約10²⁰ 임을 밝혀내었다.

緒 言

Nickel의 滴下水銀電極에서의 還元反應은 錯鹽을 形成하였을 때 可逆的으로 進行하는 경우가 많으며 그 可逆程度는 錯形成劑의 種類에 따라 다르다. Monoethanolamine(MEA)은 分子內에 -NH₂와 OH基를 가졌기 때문에 Ni-MEA 錯鹽의 還元反應은 複雜할 것이 豫想

되는데 Subrahmanya⁽¹⁾는 NaOH와 Na₂CO₃溶液中에서 pH 6.50~13.50의 全領域에 걸쳐 可逆的인 還元波를 나타내고 NH₄Cl+NH₄OH溶液에서는 準可逆波를 나타낸다고 하였고 이 때 電極反應에 關與하는 錯鹽은 Ni(MEA)₂(OH)₂라고 報告하였다. 著者들은 NaClO₄支持電解質溶液(이온 強度=0.5)에 있어서 Ni-MEA 錯鹽은 pH 6.50~13.50의 全領域에 걸쳐 可逆的인 還元反

應을 하지 않고 可逆反應을 하는 範圍가 대단히 좁으며 이때 反應에 關與한 錯鹽이 $Ni(MEA)_2(OH)_2$ 가 아님을 밝혀졌다. 直流 플라토그램과 交流 플라토그램을 써서 電極反應의 可逆性, 電極反應機構를 밝히고 錯鹽의 安定常數를 求하였다.

實 驗

Nickel(II)의 標準溶液은 2回 再結晶하여 精製한 結晶性을 0.1M로 만들어 Stock solution으로 하고 濃度는 重量 및 Chelatometry로 標定하였다.

MEA은 "E. Merck reinst"試藥을 나트륨을 加해서 脫水蒸溜하여 精製하였다. Gelatin과 其他 藥品은 "E. Merck reinst"試藥을 使用하였다. 直流 플라토그램 測定은 島津 RP-2型 Polarograph를 使用하고 交流 플라토그램은 BF-1型을 써서 自動記錄하였다. Ni-MEA錯鹽의 直流 플라토그램은 gelatin으로 抑制되는 第1種의 極大波를 나타내었으므로 0.002%로 極大를 抑制시켰고 交流 플라토그램 測定時에는 gelatin을 添加하지 않았다. 電解 cell은 H型 cell에 飽和甘汞電極을 對極으로 하여 使用하고 測定溫度는 $25^{\circ} \pm 0.1^{\circ}C$ 에서 行하였다. 滴水水銀電極의 特性은 $-0.90V$ 加電壓에서 $m=1.82$, $t=4.70$, $m^{2/3} t^{1/6}=1,929 \text{ mg}^{2/3} \text{ sec}^{-1/2}$ 이다. 溶存酸素의 除去는 電解水素 氣를 使用하고 pH測定은 Beckman Model-G pH meter로 하였다.

結果 및 考察

電極反應의 可逆性: 金屬 ion의 플라토그램法에 依한 研究에 있어서 電極反應이 可逆일 때 그 解析이

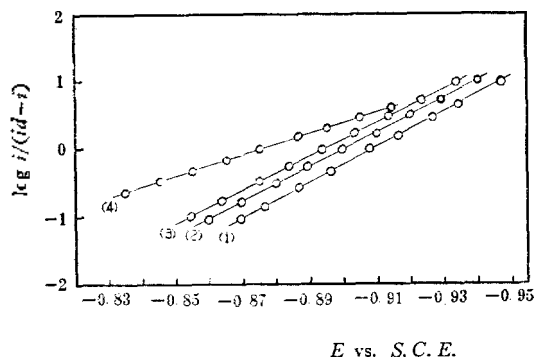


Fig. 1 Plots of E versus $\log i/(id-i)$ for the reduction of nickel monoethanolamine complex.

- (1) pH=11.0 (2) pH=10.0
(3) pH=9.5 (4) pH=8.8

容易하므로 Ni-MEA 錯鹽에서 그 可逆性을 먼저 檢討하였다. 0.1M MEA 溶液에 있어서 pH 11.5 以上에서는 Nickel가 水酸化物을 만들어 沈澱이 生成되기 때문에 이 範圍에서는 檢討하지 않았다. pH 9.0~11.0 範圍에 있어서는 直流 플라토그램의 曲型的인 電流電壓曲線이 얻어지고 id vs. \sqrt{h} 曲線은 原點을 通過하는 直線이었다. E vs. $\log i/(id-i)$ 曲線(Fig. 1)의 (1), (2), (3)은 그 slope가 37mV로서 2 電子還元인 값에 거의 一致하였다. 以上과 같은 結果에 依해서 Ni-MEA 錯鹽의 電極還元은 擴散律速인 還元反應임을 짐작할 수 있다. 交流 플라토그램에 對한 電極反應의 可逆程度는 館 등⁽²⁾의 式

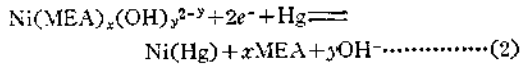
$$K = \frac{ip}{id} \frac{1}{n\sqrt{\tau}} = \frac{K_{A.C.}}{K_{D.C.}} (10^9 \Omega / A \cdot \text{sec}^{1/2}) \dots (1)$$

으로 얻은 K 값, $0.196(10^9 \Omega / A \cdot \text{sec}^{1/2})$ 이 可逆度가 理想的인 때의 값 0.361 보다 적으나 Ni-MEA 錯鹽의 還元은 Cd^{2+} ($K=0.299 \sim 0.143$, KCl 支持電解質溶液中에서⁽³⁾)가 나타내는 可逆度와 類似하거나 還元の 反應速度가 比較的인 0.6 cm/sec ⁽²⁾ 程度임을 짐작할 수 있다. 式(1)에서 $ip(\mu A)$ 는 交流 플라토그램의 peak 電流, $id(\mu A)$ 는 直流의 擴散電流, $\tau(\text{sec})$ 는 滴水時間, n 는 電極反應에 關與한 電子數다. 勿論 館 등도 指摘했듯이 K 값은 裝置에 따라서도 變하는 값이니 이것으로 Ni-MEA 錯鹽의 可逆度를 單정할 수는 없다. 그러나 以上 直流와 交流를 並用해서 그 還元波를 考察할 때 Ni-MEA 錯鹽은 상당히 可逆성이 좋다고 볼 수 있다.

pH 5.0~9.0의 範圍에서는 id vs. \sqrt{h} 曲線은 原點을 通過하지 않으며 Fig. 1의 曲線 (4)에서 E vs. $\log i/(id-i)$ 의 slope가 58mV로서 이것은 오히려 1 電子還元反應에 가까운 값을 보여 주지만은 限界電流는 鹽基性溶液에서의 그것과 實驗誤差以內에서 同一한 波高를 나타내는 것으로 보아 電極反應을 이끄는 Ni-錯鹽이 鹽基性溶液에서의 것과 다름을 짐작할 수 있다. 이 現象의 可能한 한가지 說明은 Ni-錯鹽이 Ni(I)을 거치는 2段階還元을 이끄는 中 한 段階는 대단히 빠른 速度로 일어난다고 볼 수 있다. 이에 關한 單정은 앞으로 實驗을 더 해 보아야 할 수 있을 것이다. 흥미 있는 事實은 Ni-MEA系에서 pH 7 近傍에서 限界電流는 減少하기 始作하여 6.2에서는 鹽基性溶液 때의 波高의 26%가 減少되었고 pH가 8.8에서 減少함에 따라 $E_{1/2}$ 가 負側으로 移動하였다. 交流 플라토그램은 式(1)의 K 값이 $n=2$ 로 하였을 때 0.01인 작은 값이 얻어지니 直流와 交流 플라토그램을 綜合하여 考察하던 非可逆的인 反應電流임을 알 수 있다. 酸性溶液에서의 이런 性質이 或時 MEA 自體에서 온 것이 아닐까 하고 Ni만 加하지 않은 溶液의 플라토그램

을 얻었더니 水素波以外는 얻어지지 않았다.

Ni-MEA 鎳鹽의 安定度常數: Ni-MEA 鎳鹽의 可逆的인 波를 나타내는 pH 範圍에서 pH 變化에 따라 半波電位가 變하고 또한 一定한 pH 값에서 MEA의 濃度變化에 對하여서도 半波電位가 變하는 것으로 보아 Ni-MEA 鎳鹽의 電極反應은 鹽基性溶液에서



라 생각 할 수 있다. Ni-MEA 鎳鹽은 그 成分 ion과 平衡狀態로 있다고 가정하면 Kolthoff와 Lingane⁽⁴⁾에 따라 다음 關係式을 얻는다.

$$(E^{1/2})_c - (E^{1/2})_s = \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_c k_c}{k_c f_s} - \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} x \ln [\text{MEA}] - \frac{RT}{nF} y \ln [\text{OH}^-] \dots \dots \dots (3)$$

여기서 $(E^{1/2})_c$ 는 金屬鎳鹽의 半波電位, $(E^{1/2})_s$ 는 金屬單ion의 半波電位, f_c 및 f_s 는 各各 電極表面에 있어서의 金屬鎳 ion 및 單 ion의 活量係數, k_c 및 k_s 는 各各 金屬鎳 ion 및 單 ion의 擴散係數의 平方根에 比例하는 常數, K 는 鎳 ion의 解離常數이다. $k_c \approx k_s$, $f_c \approx f_s$ 라 하면 25°C에서의 解離常數는

$$\log K = (14 - \text{pH})y - x \log [\text{MEA}] - \frac{n}{0.0591} (\Delta E^{1/2}) \dots \dots \dots (4)$$

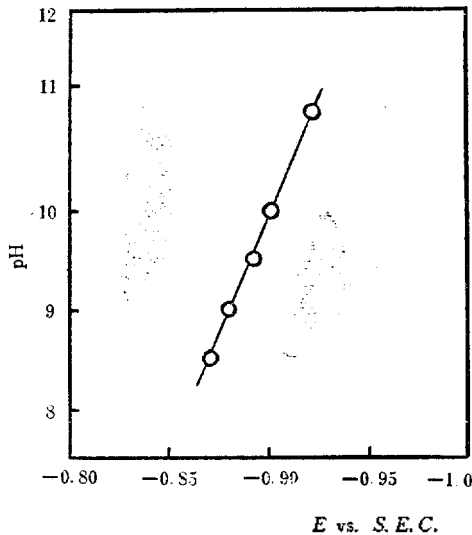


Fig. 2 Half-wave potential of nickel monoethanolamine as a function of pH.

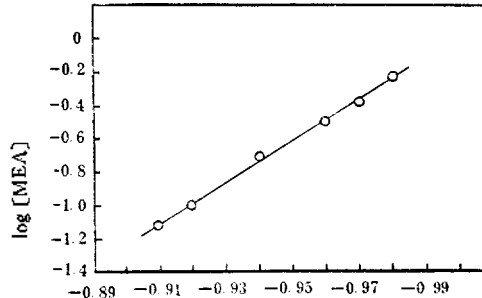


Fig. 3 Half-wave potential of nickel monoethanolamine as a function of log [MEA].

가 얻어진다. 可逆的인 電極反應을 하는 pH 範圍內에서 pH 變化에 따르는 半波電位의 變化는 Fig. 2에서 $\Delta E^{1/2}/\Delta \text{pH} = 0.023 \text{ V}$ 로서 $y=1$ ($n=2$)에 該當하는 값이 얻어진다. MEA 濃度變化에 따르는 半波電位의 變化를 나타낸 Fig. 3에서 $\Delta E^{1/2}/\Delta \log [\text{MEA}] = 0.09 \text{ V}$ 로서 $x=3$ 에 該當하는 값과 잘 一致됨을 알 수 있다. 따라서 鹽基性溶液에서 電極反應을 이끄는 Nickel의 MEA 鎳鹽은 $\text{Ni}(\text{MEA})_3\text{OH}$ 임을 알 수 있다. 式(4)의 $(E^{1/2})_s$ 로 $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}$ 標準電位 $-0.50 \text{ V vs. S. C. E.}$ [$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}$ 의 $E^{1/2}$ 는 $-1.1 \text{ V vs. S. C. E.}$ 임⁽⁵⁾]를 使用하면 $\text{Ni}(\text{MEA})_3\text{OH}$ 의 總安定度常數로 10^{20} 이 얻어진다.

附記: 本研究을 함에 있어 財政的인 後援을 하여 준 文敎部當局에 感謝드린다.

引用文獻

- (1) R. S. Subrahmanya, *Proc. Indian Acad. Sci.* **45 A**, 184~94 (1957).
- (2) 千田, 千田, 鎳, *Denkikagaku*, **27**, 83 (1959).
- (3) 千田, 千田, 鎳, *Denkikagaku*, **27**, 86 (1959).
- (4) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, *Polarography*, 2nd ed., (Interscience, New York, 1952) p. 214
- (5) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, *ibid.*, p. 486