

## Thiocyanato ammine 系 Chromium complex salts에 있어 thiocyanato 基의 數가 Rf值에 미치는 影響

崔 宗 仁

(Received Dec. 1966)

Chong Ihn Choi: The effect on the Rf value by the number of thiocyanate radical in various thiocyanate ammine chromium complex salts

Various thiocyanatoammine chromium complex salts are prepared by the known methods and the Rf. value of these complex salts are determined by four developers. These four developers were used in the paper chromatographical work of cobalt complex salts by Yamamoto in 1954. It was also found that the developer A (CH<sub>3</sub>OH, acetone, NH<sub>4</sub>OH) gave best results of these four developers and the descending development gave better results than ascending development in this experiment.

In the case of descending development using developer A, it is found that the Rf. value is increased with the number of thiocyanate radical.

The reason of this curious results can be explained that the thiocyanate radical in the complex ion is more active for the organic solvent than ammine radical. Shifting of electrons to the central metal and the charge of the complex ion can also effect to the Rf. value but much questions are remained for the explanation of the above curious phenomenon.

Separation of mixed sample is also studied for various mixture of the above complex salts. In the case of the mixture of hexammine and diammine complex salt, the clear separation is possible but in almost all other mixed sample, the results are not clear.

Therefore it can be said that the results of this work can be used in the qualitative analysis of the individual complex salts, except the mixed sample of hexammine and diammine complex salts.

Paper chromatography (p.p.c)에 관한 研究는 近年 極히 많이 報告되어 있고 그 成果도 各分野에 있어 注目할만한 것이 많다. 即 無機陽이온<sup>(1)</sup> 및 陰이온의 分離<sup>(2)</sup>가 分析化學의 立場에서 研究檢討되고 있으며 amino 酸의 光學的分割<sup>(3)</sup>, 有機重合體의 重合度에 依한 分離<sup>(4)</sup> 등의 많은 報告를 볼수 있으나 錯鹽分離에는 山本等<sup>(12)</sup>의 p.p.c에 依한 nitroammine 系 cobalt

Ⅲ 錯鹽研究의 報告文만이 있을 뿐이다.

著者は p.p.c. 가 錯化合物研究에 있어서 一役을 할수 있으리라고 생각하여 thiocyanato ammine 系 chromium Ⅲ 錯鹽 6種을 合成하고 p.p.c.를 利用하여 그들의 變動을 各種의 展開劑를 써서 檢討해 본 結果 錯基의 荷電 및 配位子의 種類 및 數와 chromatogram 間에는 密接한 關係가 있다는 것 또 各種 錯鹽의 R.f. 値를 利用하여 分離實驗을 하여 본 結果 이들 錯鹽中 Hexaminechromium Ⅲ complex salt 와 Tetrathiocyanatodiammine chromium Ⅲ complex salt 와의 混合物의 分離가 本法으로 可能하다는 興味있는 새로운 知見을 얻었으므로 이에 報告한다.

## 實 驗

### A. 試料의 製造

本實驗에 使用된 thiocyanatoammine 系 chromium Ⅲ complex salts 는 Table I 과 같으며 이들 錯鹽을 아래의 方法으로 合成하고 分析確認하여 使用하였다. 各 錯鹽의 確認法은 試料에 NaOH 溶液을 加하고 加熱하여 NH<sub>3</sub>를 蒸溜하여 中和, 滴定하고 蒸溜殘液에 HCl을 適

Table I. Samples

Sample No.	Chemical formular	Chemical name
1	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Hexaminechrom(Ⅲ)nitrate
2	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> SCN](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Thiocyanatopentamminechrom(Ⅲ)nitrate
3	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (SCN) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	Dithiocyanatotetrammine chrom(Ⅲ)nitrate
4	Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (SCN) <sub>3</sub>	Trithiocyanatotriammine Chrom(Ⅲ)nitrate
5	NH <sub>4</sub> [Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SCN) <sub>4</sub> ]H <sub>2</sub> O	Ammoniumtetrathiocyanato diammine Chromate
6	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Cr(SCN) <sub>6</sub> ] · 4H <sub>2</sub> O	Ammonium hexathiocyanato Chromate

當히 加하고 물로 稀釋하여 Cr(OH)<sub>3</sub>을 沈澱시켜 濾過하여 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로서 Cr을 定量하고 그 濾液으로 부터는 Volhard 氏法으로 SCN을 定量하였다.

#### 1. Hexamine Chromium Ⅲ Nitrate 의 製造

Jørgensen, S.N. 氏의 方法<sup>(5)(6)</sup>에 依하여 製造하였다. 即 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>에 alcohol를 加하고 C-HCl를 注加하여 加溫後 液層을 Ligroin으로 덮고 Zn을 加하여 1時間 加熱하고 冷後 NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>OH의 混合液을 注加하고 FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 24 H<sub>2</sub>O을 加한다음 放冷시키고 alcohol, ether로 잘 洗滌하여 얻은 沈澱을 물에 溶解시키고 NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 加하여 鐵分을 沈澱시켜 濾去하고 C-HNO<sub>3</sub>을 注加하여 沈澱시켜서 만들었다. 本製品의 分析結果는 다음과 같다. Cr 15.6%(15.29%), NH<sub>3</sub> 29.7%(30.04%) 但 括弧內는 理論含量임.

#### 2. Thiocyanatopentammine Chromium Ⅲ nitrate 의 製造方法

A. Werner U.J. Halban 氏의 方法<sup>(7)</sup>에 依하여 만들었다. 即 Chloropentammine Chromium Ⅲ Chloride [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>에 KSCN 용액을 加하여 加熱하고 溫時 濾過하여 放冷시켜서 얻은 沈澱[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>SCN](SCN)<sub>2</sub>을 濾取하고 이 沈澱의 水溶液에 KNO<sub>3</sub> 溶液을 注加하여 沈澱시켜서 만들었다. 여기서 使用한 Chloropentammine Chromium Ⅲ Chloride 는 Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>으로부터 만들었는데 그 製法은 다음과 같다. 即 Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>을 熱水에 溶解시켜 同量의 C-HCl을 注加하고 加熱放冷結晶시켰다.

以上과 같이하여 얻은 Thiocyanatopentammine Chromium Ⅲ nitrate 의 分析結果는 다음과

같다. Cr 15.98%(16.3%) NH<sub>3</sub> 27.2%(26.6%), SCN 17.8%(18.2%) 但 括弧內는 理論含量임.

### 3. Thiocyanatotetrammine Chromium ■ Nitrate 의 製造方法

Tilgner, M.u. Pfeiffer, P 氏의 方法<sup>(6)</sup>으로 만들었다. 即 [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>에 KSCN 溶液을 作用시켜서 얻은 [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>SCN](SCN)<sub>2</sub>을 NH<sub>3</sub> 臭가 없어질때 까지 130-140°C 로 加熱하고 少量의 물로 抽出하고 殘渣를 熱盪에 溶解시켜 얻은 溶液에 KNO<sub>3</sub> 을 加하여 沈澱시켜서 만들었다. 分析結果; Cr 17.13%(17.4%) NH<sub>3</sub> 22.4(22.8%) SCN 38.2%(38.9%), 但 括弧內는 理論含量임.

### 4. Trithiocyanatotriammine Chromium ■ 의 製造方法

Werner 氏法<sup>(7)</sup>에 依하여 만들었다. 即 Chloropentammine Chromium ■ Chloride 을 KSCN 作用시켜서 얻은 [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SCN]<sub>3</sub>을 130-140°C 로 加熱하여 NH<sub>3</sub> 臭가 없어짐에 이르러 熱湯으로 洗滌하여 不純物을 除去하여 만들었다. 分析結果; Cr 18.3%(18.77%), NH<sub>3</sub> 18.1%(18.4%), SCN 61.9%(62.8%) 但 括弧內는 理論含量임.

### 5. Ammoniumtetrathiocyanatodiammine Chromate 의 製造方法

Reinecke 氏의 方法<sup>(9)</sup>으로 製造하였다.

即 NH<sub>4</sub>SCN 을 140-150°C 로 加熱하고 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 을 少量씩 加하고 desicator 中에서 冷却시킨다음 粉碎하고 어름中에 넣고 잘 攪拌한 後 吸引濾取하고 溫水로 再結晶시킨다. 分析結果는 Cr 14.5%(14.6%) NH<sub>3</sub> 14.3%(14.6%) SCN 65.7%(65.6%)

但 括弧內는 理論含量임.

### 6. Ammonium hexathiocyanato chromate 의 製造方法

Roesler 氏法<sup>(10)</sup>에 依하여 만들었다. 即 NH<sub>4</sub>SCN 와 Chromium Alum 의 濃混合水溶液을 2 時間 加熱하고 alcohol 로 再結晶시켜서 만들었다. 分析結果는 Cr 9.79% (9.87) NH<sub>3</sub> 9.58% (9.69%) SCN 65.3%(66.1%)

但 括弧內는 理論含量임

Table II. Developers

Developer	Constituent
A	methanol, acetone, 28% NH <sub>4</sub> OH 7 : 2, 5 : 1 (Volume ratio)
B	methanol, acetone, HAc, 7 : 2 : 1 ( " )
C	Benzene, methanol, acetone, HAc 8 : 3.5 : 1.5 : 1 ( " )
D	ethanol, glycerin 8 : 1 ( " )

## B. 展 開 法

展開劑로는 Table II 와 같은 山本等<sup>(12)</sup>이 使用한 4 種이 使用되었으며 여기서 使用된 有機溶媒는 市販品을 蒸溜精製하여 使用하였고 glycerin 은 藥典品을 그대로 使用하였다.

filter paper 는 Whatman No 3, 幅 2 cm 기리 35 cm 의 것이 使用되었다.

濾紙片의 一端으로 부터 6 cm 의 곳에 Sample 溶液(飽和水溶液)으로 長邊과 直角의 方向으로 線을 긋고 各種 展開劑에 對하여 比較할 目的으로 上昇 下降의 兩法으로 展開시켰다. Table III 에서 보는 바와 같이 展開劑 A 의 下降法에 依한 것에서 가장 滿足할만한 結果를 얻었으므로 本法을 使用하여 混合試料의 分離實驗을 하였다. 이때는 各 sample 의 飽和水溶液

Table III. Value of Rate of flow (X 100)

Sample No.	A		B		C		D	
	ascending	decending	ascending	decending	ascending	decending	ascending	decending
I	0-3 (0)	0-6.3 (3.3)	0-2.2 (0)	0-3.5 (1.5)	0-2.5 (0)	0-3.1 (1.9)	0-3.6 (0)	0-3.7 (2.9)
II	6.1-16.5 (13.5)	5.9-17.2 (15.8)	6.0-15.2 (13.4)	6.1-19.7 (17.1)	7.8-19.2 (10.5)	8.0-20.0 (11.4)	6-38.2 (35.8)	7-40.5 (38.8)
III	11.2-25.6 (20.5)	15.5-29.7 (25.3)	36.7-45.2 (40.6)	39.1-50.3 (45.4)	5.1-6-6 (6.05)	5.2-6.8 (6.45)	27.5-36.7 (35.9)	32.5-41.2 (40.4)
IV	39.3-49.2 (46.9)	59.5-65.2 (61.8)	66.7-75.6 (72.6)	69.5-80.1 (78.2)	37.8-47.1 (45.2)	43.3-56.2 (51.7)	72.6-86.3 (80.3)	75.6-91.6 (87.2)
V	66.2-77.2 (73.5)	78.3-89.2 (82.3)	69.2-78.1 (75.4)	69.2-81.6 (79.5)	66.1-79.3 (75.3)	71.6-83.6 (80.4)	73.2-89.6 (88.4)	85.6-99.2 (93.3)
VI	72.7-81.2 (79.6)	78.6-90.9 (89.1)	62.7-83.8 (80.9)	66.8-87.2 (84.7)	62.6-85.1 (80.6)	63.9-99.7 (92.6)	77.5-99.2 (96.2)	76.7-99.7 (97.0)

을 1 : 1의 比率로 混合한 것을 試料로 使用하여 展開시켰다.

### C. 檢 出 法

展開後 空氣中에서 24時間 放置하고  $\text{Na}_2\text{O}_2$  水溶液(1 : 10)을 噴霧하여 錯鹽을 酸化시키고 Benzidine, HAc, 물 (0.05 : 10 : 90)의 溶液<sup>(11)</sup>을 噴霧하여 靑色으로 顯色시켜서 定着帶를 얻었다.

### 結 果 및 考 察

Table III에서 보는 바와 같이 thiocyanato ammine系 chromium III 錯鹽에 있어 各種 展開劑를 使用하여 展開시켰을 때 一般的으로 上昇法보다 下降法에서 큰 R.f. 値를 얻었으며 어느 때에 있어나 Thiocyanate 基의 增加와 더불어 R.f. 値가 커진다. 또 山本等이 Nitroammne系 Cobalt 錯鹽研究에서<sup>(12)</sup> 使用한 展開劑中 methanol, acetone, ammonia 水를 成分으로 하는

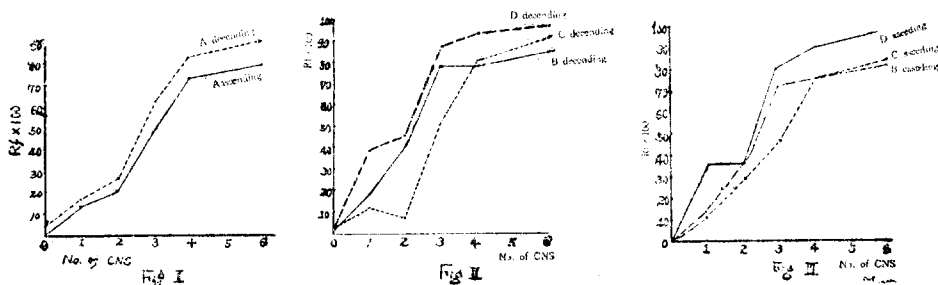


Fig. I,II,III. Rfx100 variation of various complex salt.  
A.B.C.D. indicate developer used.

展開劑 A를 使用한 下降法에서 가장 明確한 定着帶를 얻었다. 이들 定着帶의 代表的인點 (定着帶의 形態 및 顯色의 濃度等으로 보아 가장 妥當하다고 생각되는 中心點)을 取하여 graph로 表示하면 第 I, 第 II, 第 III圖와 같다.

$(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 境遇에는 展開劑 A를 쓴 下降法 以外에서는 濾紙全域에 溶어

Fig. III Separation of limited sample

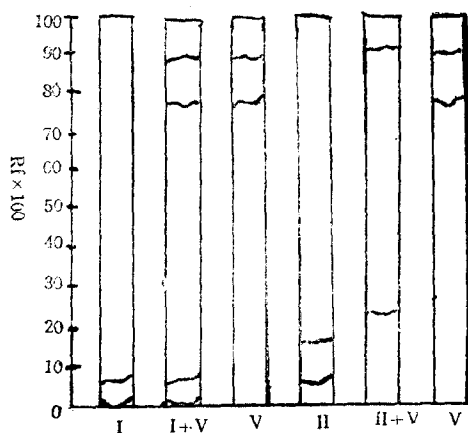


Fig. III. separation of mixed sample. The mixture of the sample No.I and No.V shows clear separation, but the mixture of the sample No.II and No.V does not show the separation. 이 關한 研究의 結果와 一致한다고 보겠다.

저서 明確한 定着帶를 얻을 수 없었다.

이것은 展開過程에 있어서 累進電離, 誘導體의 生成 加水分解等の 反應이 일어나는 即 錯鹽의 不安定性때문 이라고 思料된다.

展開劑 A를 써서 下降法에 依하여 混合 Sample의 分離實驗을 하였는데 Fig. III에서 보는 바와 같이 Sample I + Sample V의 경우에는 相互干涉함이 없이 各己 固有의 R.f. 値에 依하여 分離되었으나 다른 混合 Sample에 있어서는 Sample II + Sample V의 混合 Sample의 實驗結果에서 보는 바와 같이 相互干涉하여 分離가 不可能하였다.

以上과 같은 實驗結果로 보아 明白히 錯體內의 SCN 基의 數가 增加됨에 따라 R.f. 値가 커지던 또 錯體의 荷電이 正(+側)에서 負(-側)으로 變함에 따라 Rf 値가 커진다는 것을 알수가 있다.

이點은 山本等<sup>(12)</sup>이 發表한 Nitroammine系 Cobalt 錯鹽에서  $\text{NO}_2^-$  基의 數와 R.f. 値와의 關係

#### IV. 總 括

1. Thiocyanato ammine 種 Chromium III Complex Salt 6種을 合成하여 이들 錯鹽에 對하여 R.f. 値를 測定하여 본바 展開劑로는 nitroammine系 cobalt 錯鹽에서 좋은 結果를 보여 준 methanol, acetone, 28%  $\text{NH}_4\text{OH}$ (7:2.5:1)를 成分으로 하는 展開劑를 使用하였을 때 또 上昇法보다 下降法의 경우에 더 좋은 結果를 얻었다.

2. Thiocyanatoammine系 chromium 錯鹽에 있어 methanol, acetone,  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 展開劑로 하여 下降法에 依하여 展開시킬 때 SCN 基의 數가 많을수록 規則적으로 R.f. 値가 커진다는 事實 및 錯體의 荷電이 正(+側)에서 負(-側)으로 變함에 따라 即 陰이온性이 增加됨에 따라 R.f. 値가 커진다는 것을 알았다.

3. 混合物의 分離를 試圖하였든바  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ 와  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{H}_2\text{O}$ 의 混合 Sample의 경우에는 兩者가 서로 干涉하지 않고 明確한 分離를 보였으나 기타의 경우에는 分離가 不明確하였다. 따라서 本實驗結果를 利用하여 混合 Sample을 分離할 때는 Hexammine Chromium III complex salt와 Tetrathiocyanato complex salt에 있어서만 可能하다는 것을 알았으며 또 個個의 單一物質의 定性에는 本實驗結果를 利用할 수 있다고 思料된다.

#### References

1. 原澤; 日化 71, 636(1950)
2. 仲野; 日化 74, 56(1953)
3. 目, 中村, 妹尾; 日化 72 745(1951) 中村; 日化 72, 789(1951)

4. 久米, 山木, 福島; Bull, Chem, Soc. Japan **29**, 93(1953)
5. Jørgensen; J.Pr. Chem. **30**, 1(1884)
6. Balthis and Bailar; *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1474(1936)
7. A. Werner, J. Halban; Ber. **39**, 2668(1906)
8. Pfeiffer, P.; Tilgner, M, *Z. anorg, Chem.* **55**, 331(1907)
9. Reinecke; *Ann.* **126**, 113(1863)
10. Roesler; *Ann.* **141**, 185(1867)
11. Spot Test; p.175
12. 山本, 中原子, 槌田; 日化 232(1954)