

물, Dioxane-물 및 Ethanol-물의 혼합용매에서의 Hydrogen Cupferrate 의 酸解離常數의 決定*

高麗大學校 理工大學 化學科

金始中 · 尹昌柱 · 張仁順

(1966. 7. 12. 受理)

Determination of Dissociation Constant of Hydrogen Cupferrate in Water, Dioxane-Water, and Ethanol-Water Solution.

by

Si-Joong Kim, Chang-Ju Yoon, In-Soon Chang

Dept. of Chemistry, Korea Univ.

(Received, July 12, 1966)

Abstract

The glass electrode was empirically calibrated in dioxane- and ethanol-water mixed solvents, by means of which the pH-meter reading could be converted to stoichiometric hydrogen ion concentration.

By the potentiometric titration method, the thermodynamic dissociation constants of hydrogen cupferrate (HCup) with variations of ionic concentration in aqueous solution were determined, and by the extrapolation of the constants the new thermodynamic pK_a value, 3.980 ± 0.006 , at zero ionic concentration was obtained.

The thermodynamic dissociation constants of HCup in dioxane- and ethanol-water solution were also potentiometrically determined with the changes in composition of organic solvents at 0.01 and 0.05 of the ionic strength (μ) and 25°C. The empirical formula of the constants with mole fraction (n) of the organic solvent are as follow:

Dioxane-water solution,

$$pK_a = 12.96n + 4.10 \quad \text{at } \mu = 0.01, \quad n = 0.0228 \sim 0.171$$

$$pK_a = 12.05n + 4.23 \quad \text{at } \mu = 0.05, \quad n = 0.0228 \sim 0.171$$

Ethanol-water solution,

$$pK_a = 4.01n + 4.26 \quad \text{at } \mu = 0.01, \quad n = 0.0395 \sim 0.262$$

$$pK_a = 3.83n + 4.34 \quad \text{at } \mu = 0.05, \quad n = 0.0395 \sim 0.262$$

1. 緒 論

大部分의 金屬 cupferrate 錯化合物은 물에 녹지 않으므로, 水溶液에서의 이들에 관한 어떤 研究도 試圖

된 바가 별로 없다. 특히 安定度常數로서는 $U(W) \cdot Hf(W) \cdot Zr(W)$ -cupferrate 에 대한 값들만이 溶解度法⁽¹⁾ 또는 分光光度法⁽²⁾에 의하여 決定되었을 뿐, 다른 金屬에 관해서는 전혀 알려진 바 없다.

이와 같이 물에 녹지 않는 錯化合物에 관하여 有機溶媒, 또는 有機溶媒와 물의 混合溶媒를 써서 安定度

*Metal Cupferrate Complex 에 관한 研究의 第五報로 함

常數 또는 그 밖의 研究가 始作되었는데, 그 첫 試圖는 1945年 Calvin과 Wilson에 의한 dioxane-물 溶媒를 쓴 二價金屬의 β-diketone 錯化合物에 관한 研究⁽³⁾이었고, 1953年 같은 溶媒에서 여러 chelating agent의 酸解離常數와 이들과 이루어지는 金屬錯化合物에 관한 Van Uitert와 Haas의 (4,5,6) 研究이었다.

著者들은 이와 같은 有機溶媒와 물과의 混合溶液을 써서 電位差測定法에 의하여 cupferrate 錯化合物의 安定度常數의 決定을 試圖했는데, 이에는 混合溶媒에서의 水分率에 따른 hydrogen cupferrate(HCup)의 酸解離常數가 必要하기에 이들을 測定했으므로 우선 報告하고 자한다.

II. 計 算

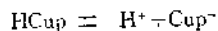
混合溶媒에서의 유리 電極의 補正과 電位差測定法에 의한 HCup의 酸解離常數를 구하는 計算은 다음과 같다.

유리 電極의 補正: 鹽酸 또는 過鹽素酸과 鹽화나트륨 또는 過鹽素酸나트륨을 混合溶媒에 넣었을 때 이들의 行動이 水溶液에서와 같이 強電解質임이 變하지 않는다는 假定下에, 一定한 溶媒組成에서의 化學量論의 水素이온농도를 $[H^+]$ 라 表示하고, 그 용액에서의 pH 미터의 눈금을 B라고 하면 補正因子 U는

$$U = \text{antilog}(-B)/[H^+] \dots \dots \dots (1)$$

이 式을 利用하면 化學量論의 水素이온농도를 구할 수 있다.

HCup의 酸解離常數: HCup는 다음과 같이 解離할 것이다.



그러면 熱力學的인 酸解離常數 K_a 는

$$K_a = \frac{[H^+][Cup^-]}{[HCup]} \times \frac{\gamma_{H^+} \times \gamma_{Cup^-}}{\gamma_{HCup}} = K_a' \times \gamma_{H^+} \times \gamma_{Cup^-} \dots \dots \dots (2)$$

여기서 中性分子인 HCup의 活動度係數는 $\gamma_{HCup} = 1$ 로 假定한 것이며, γ_{H^+} 와 γ_{Cup^-} 는 각각 水素이온과 Cup^- 이온의 活動度係數를 表示한다. 그런데 NaCup 용액에는 4-인의 過鹽素酸이 있으므로 水酸化나트륨에 의한 電位差測定曲線에서 第一當量點과 第二當量點을 찾으면 HCup의 濃도 C_{HCup} 를 알 수 있고, 따라서 Bjerrum 方法⁽⁹⁾을 應用하여 K_a' 를 決定할 수 있다. 그러던 滴定曲線의 어느 한 點에서의 存在하는 C_{HCup} 는

$$C_{HCup} = C_{Cup} - C_{H^+} - [H^+]$$

여기서 C_{Cup} 는 加해준 總리간드의 濃도이며, C_{H^+} 는 第一當量點에서 그 點까지 加한 NaOH에 의하여 中和된 HCup의 濃도이고 $[H^+]$ 는 pH 미터의 눈금을 補正

하여 얻을 수 있다. 따라서 解離函數 \bar{n}_H 는

$$\bar{n}_H = \frac{\text{해리하지 않은 HCup의 濃도}}{\text{총리간드濃도}} = \frac{C_{Cup} - C_{H^+} - [H^+]}{C_{Cup}} \\ = \frac{C_{HCup}}{C_{HCup} + C_{Cup}} = \frac{[H^+]}{K_a' + [H^+]} \dots \dots \dots (3)$$

그러면

$$K_a' = [H^+](1 - \bar{n}_H) / \bar{n}_H \dots \dots \dots (4)$$

그러므로 滴定하면서 얻는 \bar{n}_H 와 $[H^+]$ 와의 關係를 圖示해서 $\bar{n}_H = 0.5$ 인 경우의 $[H^+]$ 를 찾으면 그 값이 바로 K_a' 값이 되며, 熱力學的인 酸解離常數 K_a 를 구하기 위한 活動度係數의 값은 $\gamma_{H^+} \times \gamma_{Cup^-} = \gamma^2$ 로 간주하고 같은 溶媒組成과 이온強度에 해당하는 鹽酸에 대한 Harned와 Owen⁽¹⁰⁾의 값들을 interpolation 해서 얻는다.

III. 實 驗

A) 裝置 및 試藥: pH 미터는 Beckman Zero-natic-II를 썼으며, 유리 電極은 Beckman Cat. No. 41263을 썼고 pH 값이 정확히 알려진 標準緩衝溶液으로 補正曲線을 얻어 pH 미터의 눈금을 이 曲線에 의하여 補正한다.

Cupferron은 E. Merck製 G.R. grade이지만 分光光度法⁽⁷⁾에 의하여 98.8% 이상임을 알았고, cupferron은 암모늄鹽이므로 NH_4^+ 이온이 滴定에서 當量點決定에 큰 방해를 주기 때문에 나트륨型으로 活性化된 Amberlite I.R. -120(column 길이 10cm)에 cupferron 용액을 通하였으나 溶出液은 Nessler 試藥에 完全히 NH_4^+ 이온 negative 이어서 쉽게 나트륨 鹽을 얻었다. dioxane, ethanol은 再蒸溜法⁽⁸⁾에 의하여 精製했고 鹽酸은 constant boiling HCl을 썼고, 炭酸鹽 없는 水酸化나트륨용액을 얻기 위하여 pyrex 플라스크에 水酸化나트륨의 포화용액을 만들어 glass-filter로 걸른 다음, 저장병에 넣어 두고 희석하여 표준 鹽酸溶液으로 標定해서 썼다. 초산, 프로피온酸 그리고 過鹽素酸나트륨은 E. Merck社의 extra pure grade를 썼고 鹽화나트륨은 粗製品를 再結晶法에 의하여 精製했고, 물은 蒸溜水를 demineralizer에 통과시킨 것을 썼다.

B) 實驗操作: 유리 電極의 補正에는 50-ml 메스플라스크에 鹽酸 또는 過鹽素酸을 써서 水素이온농도를 맞추고, 원하는 이온 強度가 되도록 鹽화나트륨 또는 過鹽素酸나트륨을 가하고 實驗條件에 알맞는 水分率이 되도록 물과 dioxane 또는 ethanol을 加하여 混合溶媒를 만들고, 그 一部를 뽑아 pH 미터에 걸어 눈금을 읽었다.

HCup의 酸解離常數를 水溶液에서 測定할 때는 50 ml 메스플라스크를 써서 NaCup 용액에 약간 4-인의 過

鹽素酸을 加하고 過鹽素酸나트륨을 實驗條件에 알맞는 이온 強度가 되도록 加하여 50-ml로 맞춘 다음 一定量을 피펫으로 뽑아 마이크로뷰렛에서 표준 水酸化나트륨용액을 조금씩 떨어뜨리며 pH 미터의 눈금을 읽었다.

그리고 混合溶媒를 쓸 때는 역시 50ml의 메스플라스크를 써서 NaCup 용액에 약간 과잉의 過鹽素酸을 加하고 過鹽素酸나트륨을 全體溶液의 이온強度가 0.01 또는 0.05가 되도록 加한 다음, 實驗條件에 알맞는 濃度가 되도록 dioxane-물 또는 ethanol-물의 混合溶液을 만든다. 이 溶液 一定量을 피펫으로 뽑아 미리 같은 濃度이며 같은 이온強度로 맞춘 標準水酸化나트륨 용액으로 마이크로뷰렛을 써서 滴定하면서 pH 미터의 눈금을 읽었다.

水溶液의 경우나 混合溶液의 경우나 不活性분위기를 유지하기 위하여 pyrogallol, 水酸化나트륨용액, 黃酸溶液, dioxane-물 또는 ethanol-물 混合溶媒(같은 濃度인 것) 순서로 미리 通過시킨 窒素가스를 滴定그릇에 계속 注入했으며 充分히 평형이 成立된 뒤에 pH 미터의 눈금을 읽었고 모든 용액과 그릇을 항온조에서 25°C로 유지시킨 다음 滴定에 썼다.

IV. 結果 및 考察

1. 유리電極의 補正

(a) Dioxane-물 混合溶媒: 補正값은 總 이온농도와 溶媒組成에만 의존한다는 事實이 이미 알려져 있으므로⁽⁴⁾, 여기서는 著者들이 實際로 使用할 값만을 구했다. (1)式을 써서 이온強度 0.01 과 0.05에서 얻은 補正값은 Table 1과 같다.

Table 1. Calibration factors of glass electrode in dioxane-water solutions at 25°C.

mole fraction	log U	
	$\mu=0.01$	$\mu=0.05$
0.0228	0.0597	0.0937
0.0488	0.0587	0.0887
0.0786	0.0687	0.0787
0.121	0.0797	0.927
0.144	0.0897	0.129
0.177	0.199	0.164

(b) Ethanol-물 混合溶媒: 鹽酸 또는 過鹽素酸(두 酸의 경우 同一한 結果임)의 여러가지 酸性溶液과 이온強度 0.1, 0.05 및 0.01에서 ethanol 組成에 따라 補正 값을 구한 結果 Fig. 1의 A, B, C, 와 같다.

즉 酸性도가 다르더라도 ethanol 組成과 總 이온농도만 같으면 같은 補正값을 나타내므로, ethanol-물 混合

溶媒의 경우도 補正값은 다만 溶媒組成과 總 이온농도

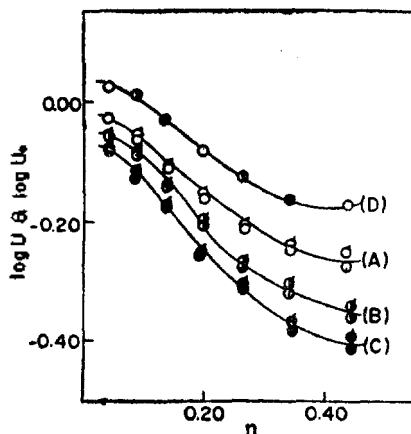


Fig. 1. Calibration factors of glass electrode in ethanol-water solution at 25°C (A) $\mu=0.01$, (B) $\mu=0.05$, (C) $\mu=0.1$, but different acid concn.

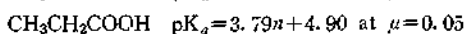
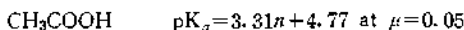
에만 의존한다고 할 수 있으며 더욱 총 이온농도가 영인 경우의 補正값 U_0 은 다음과 같이 놓을 수 있다.

$$U_0 = U \times \frac{1}{\gamma}$$

여기서 γ 는 溶媒組成과 이온強度에 따르는 次素이온의 活動度係數이다. 그런데 Fig. 1의 D 곡선과 같이 어떤 이온強度의 경우나 U 의 값이 같은 $\log U_0$ 의 函數로 表示된다는 事實은 또한 앞의 結論을 굳게 해준다고 말할 수 있다.

그러나 ethanol의 組成이 커지고, 또 이온強度가 커지던 $\log U_0$ 의 값은 D 곡선에서 벗어났는데, 이것은 ethanol의 組成이 커지던 混合溶媒에 관한 다른 요인이 들어 오기 때문이거나 유리電極의 機能이 나빠지기 때문이라고 생각되므로, 이 方法에 의한 補正은 큰 溶媒組成과 이온強度에서는 적용키 어렵다고 본다.

이와 같은 補正값에 관한 理論的 結果의 正當性을 立證하기 위하여 0.05의 이온強度에서 濃度에 따라 著者들이 求한 補正값을 써서 초산과 프로피온산의 酸 解離常數를 구한 結果는 Fig. 2와 같고 이미 報告된 값과 比較하면 Table 2와 같은데, 대단히 좋은 一致를 보이고 있으나, 濃度가 클수록 誤差가 크므로 앞에 말한 補正값의 適用性의 制限을 뒷받침한다고 할 수 있다. 또 Fig. 2와 같이 data들이 直線上에 있고, 最少自 乘法에 의하여 구한 實驗式은 다음과 같다. (n 은 濃度)



따라서 $n=0$ 즉 水溶液에서의 pK_a 값은 각각 4.77 과

Table 2. Comparison with dissociation constants in ethanol-water solutions at $\mu=0.05$ and 25°C.

Mole fraction	Dissociation constant(pK_a)			
	Acetic Acid		Propionic Acid	
	Observed	Literature	Observed	Literature
0.0395	4.95	5.04	5.03
0.0841	5.05	5.07	5.16	5.18
0.135	5.22	5.25	5.36	5.35
0.194	5.41	5.40	5.59	5.52
0.262	5.65	5.56	5.86	5.86
0.342	5.90	5.75

※ Interpolated values from the data in Ref. (11)

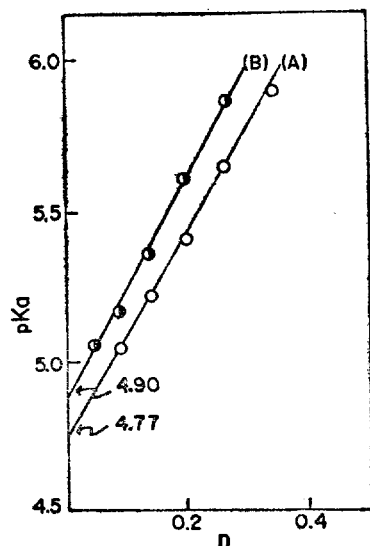


Fig. 2. pK_a versus mole fraction of ethanol in ethanol-water solution at $\mu=0.05$ and 25°C (A) CH_3COOH , (B) CH_3CH_2COOH

4.90인데, 이미 報告된⁽¹¹⁾ 값 4.78과 4.86에 잘 맞는다.

以上の結果를 볼때 유리 電極의 補正은 正當性이 있다고 생각한다.

2. HCup의 酸解離常數

(a) 水溶液에서 이온強度에 따르는 變化: 여러 이온強度에서의 K_a 와 pK_a 의 값은 Table 3과 같고, $\sqrt{\mu}$ 와 pK_a 와의 관계는 Fig. 3과 같다.

종전에 酸解離常數로서는 Dyrssen⁽¹²⁾에 의한 25°C와 0.1의 이온強度에서 $pK_a=4.163$, 그리고 Pyatnitskii⁽¹³⁾에 의한 25°C에서 $pK_a=4.28$ 이

Table 3. Ionic strength dependence of dissociation constants of hydrogen cupferrate in aqueous solution at 25°C.

$\sqrt{\mu}$	$K_a(\times 10^{-5})$	pK_a
0.3382	7.083	4.150
0.2996	6.640	4.178
0.2680	6.590	4.181
0.2526	6.598	4.180
0.2116	7.269	4.139
0.1529	7.925	4.101
0.1379	8.165	4.088

報告된 바 있는데, 本 研究에서는 25°C와 $\mu=0$ 에서는 $pK_a=4.165$ 로서 대단히 좋은 一致를 보이고 있다.

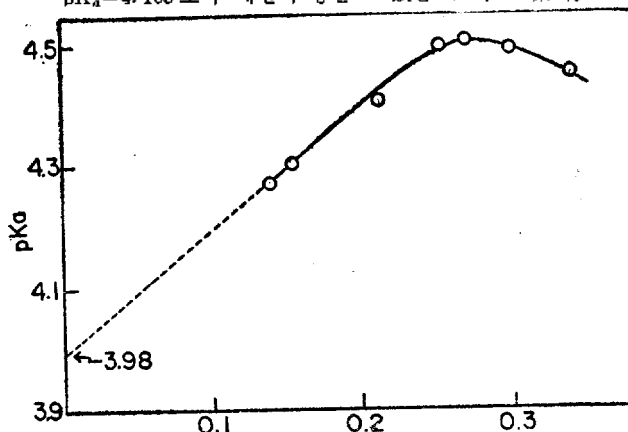


Fig. 3. Ionic strength dependence of dissociation constant of hydrogen cupferrate in aqueous solution at 25°C.

특히 Fig. 3의 曲線을 extrapolation 하면 $\mu=0$ 즉 이온強度 영인 水溶液에서의 熱力學的인 K_a 값을 세로히 얻을 수 있음이 分明하다.

$$pK_a = 3.980 \pm 0.006 \text{ at } \mu=0$$

그런데 曲線에 완곡점이 있는 것은 다른 有機弱酸에서도 종종 나타나는 現象으로서 이는 아마도 이온強度가 커지면 이온들의 field strength에 큰 영향⁽¹⁴⁾이 미치기 때문이라고 생각되지만 分明치는 않다.

(b) Dioxane-물 혼합용매: 0.01와 0.05의 이온強度에서 濃分率에 따라 pK_a 의 값을 구하여 圖示하던 Fig. 4와 같고 역시 最少自乘法에 의한 實驗式은 다음과 같다.

$$pK_a = 12.96n + 4.10 \text{ at } \mu=0.01$$

$$pK_a = 12.05n + 4.23 \text{ at } \mu=0.05$$

그러면 앞에 測定한 水溶液에서 같은 이온強度에서는 각각 4.10과 4.18이었으므로 대단히 좋은 一致를 보이므로 앞에 말한 基本假定이 옳음을 또한 알 수 있다.

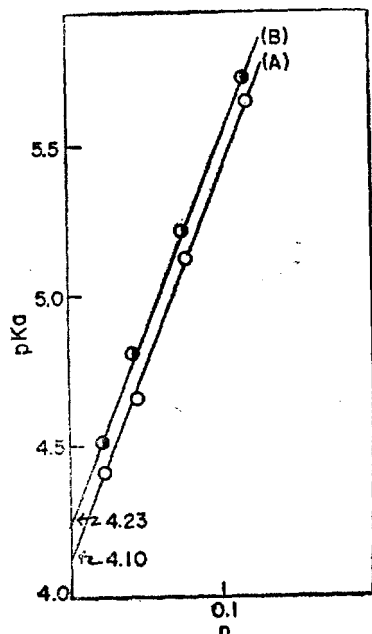


Fig. 4. pK_a versus mole fraction of dioxane in dioxane-water solution at 25°C.

(A) $\mu=0.01$ (B) $\mu=0.05$

또 $n=0.171$ 이상에서는 dioxane 이 50% 이상 포함된 용액인데, 이런 용액에서는 強電解質의 行動이 弱해지고, (4) 더욱 60% 이상에서는 phase splitting⁽¹⁵⁾ 이 있어 強電解質에 관한 活動度係數를 적용할 수 없으며, 實際로 Fig. 4 와 같은 直線上에서 벗어나는 結果가 얻어졌으므로 그 이상 測定하지 않았다.

(c) Ethanol-물 混合溶媒: dioxane 의 경우와 같이 一定한 ionic strength 에서 物分率에 따라 pK_a 값을 구하여 圖示하면 Fig. 5 와 같고, 最少自乘法에 의한 實驗式은 다음과 같다.

$$pK_a = 4.01n + 4.26 \quad \text{at } \mu = 0.01$$

$$pK_a = 3.83n + 4.34 \quad \text{at } \mu = 0.05$$

즉 이로 미루어보면 水溶液에서의 pK_a 는 4.26 과 4.34 라고 생각되는데, 앞의 實驗結果들과는 約 4% 쯤 큰 結果이지만 比較的 잘 一致한다고 할 수 있으며, $n=0.262$ 이상에서는 Fig. 5 의 直線關係에서 벗어나며 이것은 dioxane 의 경우와 같이 ionic strength 變化하기 때문이거나 또는 유리電極의 機能이 ethanol 의 농도가 커질수록 복잡해지기 때문이라고 생각한다.

V. 結 論

Dioxane-물 및 ethanol-물 混合溶媒에서 유리電極을 補正하여 化學量論적인 水素이온濃度를 測定할 수 있으며, 水溶液에서 hydrogen cupferrate 의 酸解離常數를 ionic strength 에 따라 測定하여 ionic strength 영인 水溶液에서의 熱力學的 酸解離常數를 새로이 얻었고, cupfer-

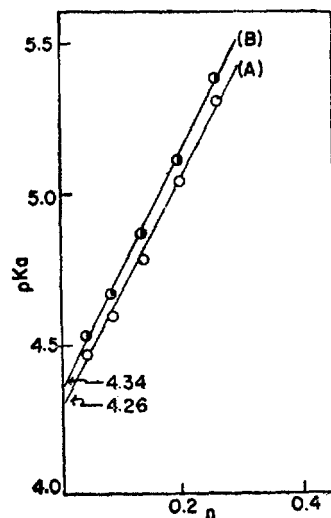


Fig. 5. pK_a versus mole fraction of ethanol in ethanol-water solution at 25°C.
(A) $\mu=0.01$
(B) $\mu=0.05$

rate 錯化合物의 安定度常數를 求하는데 必要한 混合溶媒에서의 hydrogen cupferrate 의 酸解離常數를 物分率에 따라 測定해서 實驗式을 얻었다.

VI. 參考文獻

- (1) S. V. Elinson and J. I. Nezhnova, *Zhur. Anal. Khim.*, **15** 73 (1960).
- (2) A. E. Klygin and N. S. Kolyada, *Zher. Neorg. Khim.*, **6** 216 (1961).
- (3) M. Calvin and K. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **67** 2003 (1945).
- (4) L. G. Van Uitert and C. G. Haas, *ibid.*, **75** 451 (1953).
- (5) L. G. Van Uitert and C. G. Haas, *ibid.*, **75** 455 (1953).
- (6) L. G. Van Uitert and C. G. Haas, *ibid.*, **75** 457 (1953).
- (7) S. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **7** 29 (1963).
- (8) L. F. Fieser, "Experiments in Organic Chemistry" 3rd. ed pp284~286, D. C. Heath and Company, Boston
- (9) J. Bjerrum, "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution" Copenhagen(1941).
- (10) H. S. Harned and B. B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", 3rd ed p717 (1958).
- (11) E. Grunwald and B. J. Berkowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** 4939(1951).
- (12) D. Dyrssen, *Svensk. Kem. Tid.*, **64** 213 (1952).
- (13) I. V. Pyatnitskii, *Zhur. Anal. Khim.*, **1** 135 (1946).
- (14) Ref. (10), p676
- (15) R. D. Lanier, *J. Phys. Chem.*, **69** 2697 (1965).