

Pb-Acetato Complexes의 이온强度 및 温度 變化에 따른 安定度常數에 關한 考察

慶北大 化學科

黃 正 儀 · 全 水 主*

(1967. 5. 4 受理)

The Stability Constants of Lead Acetato Complexes as Function of Temperature and Ionic Strength

by

JUNG UI HWANG AND YUNG JOO JUN

Department of Chemistry, Kyung Pook University

(Received May 4, 1967)

Abstract

The stability constants of lead acetato complexes were evaluated in various ionic strengths (2.00, 1.00, and 0.75), and at various temperature (15, 20, 25, 30, and 35°C), respectively, by the polarographic and potentiometric method of which Hume and Leden had described. The existence of three complex ions, $PbAc^+$, $PbAc_2$, and $PbAc_3^-$ have been shown in the range of concentration of 0~0.8 mole acetate ion. Referring to values obtained, we have derived the following empirical formula with the stability constant (K_{ijk}), temperature (T_k) and ionic strength (μ_j).

$$\log K_{ijk} = (A_i/\mu_j^3 + B_i)/T_k + C_i/\mu_j^3 + D_i$$

The deduced and observed stability constants are matched in 5% for the K_1 and K_3 , and 20% for the K_2 .

要 約

NaAc와 HAc로 된 緩衝溶液中에서 납의 mono di, tri, Acetato Complexes의 安定度常數를 이온强度 2.00, 1.00, 0.75, 그리고 温度 15°C, 20°C, 25°C, 35°C에서 Leden의 電位測定法으로 測定하고, 15°C에서는 Hume과 DeFord의 Polarographic Method로서도, 아울러 測定比較하였다. 安定度常數(K_{ijk})와 이온强度(μ_j), 그리고 温度(T_k) 사이에 다음과 같은 關係가 있음을 알았다.

$$\log K_{ijk} = (A_i/\mu_j^3 + B_i)/T_k + C_i/\mu_j^3 + D_i$$

緒 論

납의 醋酸錯鹽에 對한 研究는 많이^{(1) (2)} 研究되었다. 그러나 사용된 支持電解質이 錯鹽을 形成하거나, 혹은 OH^- 의 錯鹽이 形成될 우려가 있는 높은 pH에서 研

究되었기 때문에 좋은 結果를 얻지 못했다. 이러한 點을 充分히 고려하여 NaAc와 HAc의 緩衝溶液中에서 支持電解質로 適合한 NaClO₄로 이온强度를 調節하여 납의 醋酸錯鹽의 安定度常數를 E. A. Burns & D. N. Hume⁽³⁾은 25°C, $\mu=1.98$ 에서, 그리고 Sylvia Gobom⁽⁴⁾

은 pH ≤ 3, 25°C, μ=3.0에서 각각測定하였다.

本 研究에서는 이온强度和 溫度變化에 따른 安定度常數의 變化를 알기 爲해서 Burns & Hume의 方法에 따라 NaAc와 HAc의 緩衝溶液을 NaClO₄로 이온强度를 調節하여 이온强度가 2.00, 1.00, 0.75의 水溶液에서 납의 mono, di, tri Complexes의 安定度常數를 Acetate Ion 濃도가 0.8M 以下の 範圍에서 Leden의 電位測定法¹⁰⁾으로써 15°C, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C에서 各各 測定하고, 15°C에서는 Hume & DeFord의 Polarographic Method¹⁰⁾로서도 아울러 測定比較하였다. 測定法의 原理는 Leden-Fronaeus Extrapolation method¹¹⁾에서, K_i를 i-th Complex의 安定度常數라 하고, X를 Free Ligand의 濃度라고 하면,

$$F_0(X) = 1 + K_1X + K_2X^2 + K_3X^3 + \dots + K_nX^n \quad (1)$$

$$F_1(X) = \{F_0(X) - 1\} / X = K_1 + K_2X + K_3X^2 + \dots + K_nX^{n-1} \quad (2)$$

$$F_2(X) = \{F_1(X) - K_1\} / X = K_2 + K_3X + \dots + K_nX^{n-2} \quad (3) \text{ 이 된다.}$$

式 (2)에서 F₁(X)와 X를 Plot 하여 X→0으로 외삽하면 절편은 K₁을, 그리고 기울기는 K₂를 나타낸다.

一般적으로

$$F_i(X) = \{F_{i-1}(X) - K_{i-1}\} / X = K_i + K_{i+1}X + \dots + K_nX^{n-i} \quad (4)$$

에서 K_i와 K_{i+1}를 求할 수 있다. 여기서 The Highest Complex에 對한 F_i(X) vs X Curve의 기울기는 零이 되며, 절편이 K_i를 나타낸다. F₀(X) function을 求하는 方法으로 다음의 두 가지 方法을 利用하였다.

첫째로, Hume & DeFord의 Polarographic Method¹⁰⁾ 즉 $\ln F_0(X) = nF/RT \{E'/2\}_s - (E'/2)_c + \ln(I_s/I_c)$ (5)

(E'/2)_s는 Simple Ion에 對한 半波電位

(E'/2)_c는 Complexing Media에서 Ion의 半波電位

(I_s)는 Simple Ion에 對한 擴散電流係數

(I_c)는 Complexing Media에서 Ion의 擴散電流係數이다.

둘째로, Leden의 電位測定法¹²⁾

즉, $\ln F_0(X) = nF/RT \cdot \Delta E$

ΔE는 Ligand을 含有하지 않는 Half Cell과, Ligand을 含有한 다른 Half Cell 사이의 電位差이다. 위의 두 가지 方法에 依해서 求해진 K_i 값은 溫度 및 이온强度에 依해서 다른 값을 갖으며, 그들 사이에 規則성이 있었고, 이들을 모아 實驗의인 關係式을 유도하였다.

實 驗

(1) Polarographic Method

測定에는 Yanagi-moto Polarograph를 使用하였으며,

使用한 Capillary特性은 수은壓 68cm, 그리고 이온强度 2.00의 溶液에서 m^{2/3} s^{-1/6}는 1.136mg^{2/3}sec^{-1/6}이었다. E. A. Burns & D. N. Hume¹³⁾가 行한 方法과 같이 飽和 NaCl 溶液을 넣은 Calomel Electrode을 對極으로 한 H-type Cell을 使用하여, ±0.1°C까지 調節한 恒溫조 內에서 測定하였다. 測定時의 Sample量은 全實驗에 걸쳐 10ml를 取하여 20分間 精製水素 氣體를 通한 後에 DC Polarogram을 얻었다. 測定時의 條件은 恒常 다음과 같이 하였다.

i) Initial Voltage : -0.2volt

ii) Span Voltage : 1mv/mm

iii) Sensibility : 0.04μA/mm

iv) Capacitance : 200μF

id測定과 半波電位測定은 Hume, DeFord & Cave¹²⁾가 쓴 方法을 使用하였다.

E'_{1/2}Vs log(i/id₁) Curve의 기울기는 약 35mv로서 n=2였고, 各 Cell에 對해서 4회 反復 測定하여 0.1mv까지 取했으며, 이 값은 AC Polarogram에서의 半波電位와도 잘 一致하였다.

(2) 電位測定法

Potentiometer는 Shimadzu K2-Type를 使用하였으며 electrode는 Hershenson, Smith & Hume¹³⁾과 같은 方法으로 다음과 같은 Concentration Cell을 만들어, Ligand인 Acetate Ion 濃度를 變化시키면서, EMF를 測定하였다.

Pb	Pb(ClO ₄) ₂	1mM	Pb	Pb(ClO ₄) ₂	1mM
	HAc	2.4M		HAc	2.4M
	HClO ₄	0.01M		NaAc	XM
	NaClO ₄ (μ-0.01)M			NaClO ₄ (μ-x)M	

로 하여 Liquid Junction은 測定液의 이온强度와 같은 이온强度의 NaClO₄ 溶液으로 7% Agar Agar Salt Bridge로써 連結하였다. Pb表面은 硬質유리로 문질러 全表面을 반짝이게 한 後, dil HClO₄ 溶液으로 處理하였다. 一定量의 試料를 取하여, 電位差를 測定하기 前에, 精製水素 Gas를 20分間 通한 後에, 15分마다 한 時間 동안 測定하였으며, 測定 도중에도 계속 Gas를 通했다. 測定한 EMF는 ±0.3mv 以內에서 一致하였다.

試 藥

NaClO₄, HAc, PbO는 特級 및 一級試藥을 그대로 使用하였으며, Pb(ClO₄)₂는 既知量의 HClO₄에 過量의 PbO를 加하여 放置한 後, 여과하여 E. D. T. A. 및 重量法으로 標定하였다. H₂O는 Ionic Exchanger로 處理하고, 數回 蒸溜하여 比傳導도가 1×10⁻⁶Mho(cm⁻¹) 以下の 電導水를 使用하였다. NaAc의 Stock Solution은 HClO₄로써 電位測定法으로 標定하였다.

結果

(A) Polarographic Results

Ligand 인 Acetate Ion 濃度는 Pb⁺⁺ Ion 濃度가 1mM 程度에 比하여 매우 過量이므로 Pb⁺⁺ Ion 이 Complex 를 만 들므로써, Free Ligand 의 濃度가 減少하는 것은 無視할 수 있다. 따라서, Free Ligand 의 濃度는 처음 加해 준 NaAc 의 濃度로 하였다. pH 3.2~8.0 範圍에서는 Pb⁺⁺ 에 對한 Ac⁻ 와 OH⁻ 의 경쟁으로 因하여 Irreversible Wave 를 나타내는데, NaAc 와 HAc 의 緩衝溶液으로 하면 OH⁻ 의 영향을 줄이어 Reversible Wave 를 얻을 수 있다. OH⁻ 의 영향을 最大限으로 줄이기 爲해서 必要한 醋酸의 濃度를 調査한 結果는 Fig. 1 과 같으며, 醋酸의 濃度の 增加에 따라 液의 id 와 半波電位の 變化가 적고, 極限値를 나타내므로, 本實驗에서는 醋酸의 濃度는 2.4 M 로 取했다. 이 때 Maximum Suppressor 는 必要 없었다. 그런데 Ligand 을 含有하지 않는 Sample 에는 Pb⁺⁺ 에 對한 OH⁻ 의 영향을 줄이기 爲해서 HAc 과 NaAc 의 緩衝溶液으로 할 수 없으므로, HAc 2.4M 과 HClO₄ 0.1 M 를 緩衝溶液으로 使用하였다.

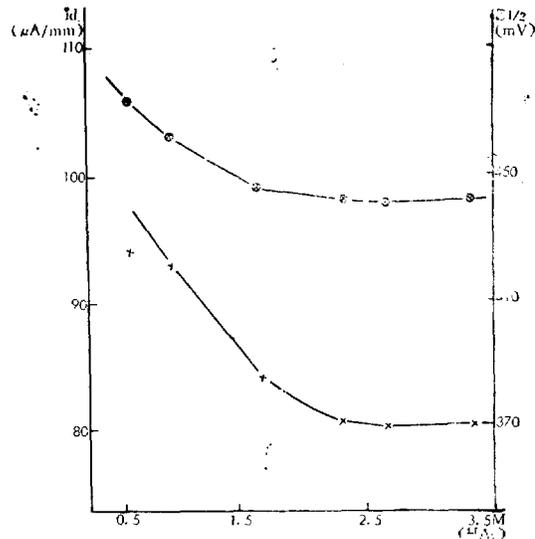


Figure 1. Effect of acetic acid on the diffusion current and half wave potential

—○— : Half wave potential curve
 —×— : Diffusion current curve
 at Sodium acetate : 0.5136M
 Sensibility : 0.04μA/mm
 Capacitance : 200μF
 μ=2.00 15°C

Table 1. Analysis of E_{1/2} of lead in acetate medium with μ=2.00, 1.00, 0.75 at 15°C

Ionic (M) St. length	NaAc (M)	I _c	E _{1/2}	F ₀ (X)	F ₁ (X)	F ₂ (X) × 10 ⁻²	F ₃ (X) × 10 ⁻³	K	Ionic (M) St. length	NaAc (M)	I _c	E _{1/2} (V)	F ₀ (X)	F ₁ (X)	F ₂ (X) × 10 ⁻²	F ₃ (X) × 10 ⁻³	K
0.0000	3.38 ^a	0.3570 ^a							0.0000	7.18 ^a	0.3592 ^a						
0.0031	3.33	0.3588							0.0031	7.11	0.3608 ^b						K ₁
0.0205	3.12	0.3783	6.03	245	23.9			K ₁	0.0205	6.89	0.3732	3.59	131	8.78			113
0.0411	3.02	0.3875	13.07	293	23.6			113	0.0411	6.76	0.3810	7.09	148	8.52			
0.0616	2.94	0.3938	22.35	347	24.5				0.0616	0.59	0.3863	11.23	166	8.60			
0.1027	2.89	0.4038	50.91	486	28.2				0.1027	6.55	0.3946	21.89	203	7.76			K ₂
0.1644	2.85	0.4132	104.8	631	26.5			K ₂	0.1644	6.41	0.4058	55.14	329	1.31	2.76		860
0.2054	2.81	0.4185	171.1	828	30.8	3.54	2350	2350	0.2054	6.34	0.4118	90.47	439	15.7	3.47		
0.3062	2.74	0.4318	512.0	1670	48.0	8.01			0.3062	6.18	0.4228	225.2	732	20.2	3.80		
0.4109	2.70	0.4383	913.3	2220	49.3	6.27			0.4109	0.08	0.4310	442.9	1075	23.4	3.60		K ₃
0.5136	2.63	0.4455	1613	3140	57.3	6.58			0.5136	6.02	0.4368	714.7	1390	24.9	3.17		2280
0.7190	2.53	0.4575	4396	6110	82.3	8.18		K ₃	0.7190	5.85	0.4416	1082	1754	26.6	2.93		
0.8218	2.40	0.4625	5733	6970	82.5	7.18		7240	0.8218	5.66	0.4500	2202	2678	31.2	2.75		
0.0000	6.75 ^a	0.3600 ^a							0.2184	5.75	0.4078	62.2	285	10.1			
0.0031	6.25	0.3616							0.3277	5.41	0.4200	152.4	462	11.3	0.96		K ₄
0.0218	6.25	0.3702	2.81	83	8.26			K ₄	0.4369	5.33	0.4260	294.5	672	13.9	1.30		820
0.0437	6.20	0.3784	5.41	101	8.24				0.5461	5.15	0.4312	459.7	840	14.2	1.10		K ₅
0.0655	6.07	0.3840	8.75	118	0.09				0.6553	5.11	0.4360	686.9	1047	15.0	1.04		1100
0.1092	5.92	0.3937	18.54	161	8.76												

a: Extrapolate value

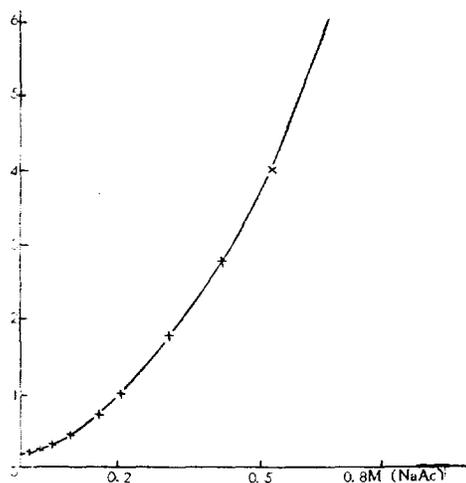
b: Calculated from dissociation of acetic acid

한 種類의 이온 強度에서 Pb(ClO₄)₂ 의 濃度는 全實驗에 걸쳐서 一定하게 1mM 程度로 하고, 各 Ion 의 活動係數는 一定한 이온 強度에서는 一定하다고 가정하였다. 本實驗에서 Acetate Ion 을 隱密하게 含有하지 않는 溶液은 없으므로, 擴散電流係數와 半波電位, 그리

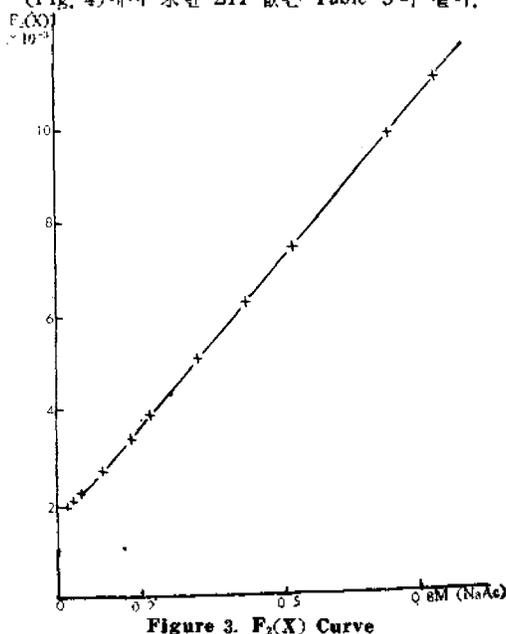
고 電位測定法에서 測定된 ΔE 들을 모두 Acetate Ion 의 濃度の 函數로 Plot 하여, Acetate Ion 의 濃度가 零인 값으로 外삽하여 實測한 값들을 補正하였다. DC Polarogram 을 얻어 式(5)에 依해서 얻은 結果는 Table 1 과 같다.

(2) 電位測定法の 結果

이온強度 2.00 에서 各 溫度에 따라 測定한 結果는 Table 2 와 같다. Fig. 2와 Fig. 3에서는, $F_1(X)$ Curve 와 $F_2(X)$ Curve 를 나타내었으며 이들 曲線의 절편에서 各 Complex 의 安定度常數를 求하였다.

Figure 2. $F_1(X)$ Curve

이온強度 1.00, 그리고 0.75 에서도 위와 같은 方法에 依해서 求한 모든 結果와 $\log K_i$, V_i , $1/T$ Curve (Fig. 4)에서 求한 ΔH 값은 Table 3 과 같다.

Figure 3. $F_2(X)$ CurveTable 2. Potentiometric analysis of lead in acetate media with $\mu=2$

Temp °C	NaAc (M)	ΔE (mv)	$F_2(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$ $\times 10^{-3}$	$F_3(X)$ $\times 10^{-3}$	K	Temp °C	NaAc (M)	ΔE (mv)	$F_2(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$ $\times 10^{-3}$	$F_3(X)$ $\times 10^{-3}$	K	
15	0.0031 ^a	2.4 ^b					K_1 : 202	20	0.0031 ^a	2.4 ^b				K_1 : 185		
	0.0205	22.3	6.03	246	2.15				0.0205	21.9	5.67	228	2.10			
	0.0411	31.8	12.98	291	2.16				0.0411	31.5	12.13	271	2.09			
	0.0616	38.4	22.09	342	2.27				0.0616	38.0	20.30	313	2.08			
		0.1027	48.6	50.26	480	2.71	K_2 : 2120			0.1027	48.8	47.75	465	2.73	K_2 : 2090	
		0.1644	60.0	126.0	760	3.39				0.1644	60.4	119.6	721	3.26		
		0.2051	96.1	250.9	998	3.88				0.2054	66.4	192.6	933	3.64		
		0.3062	78.0	537.4	1750	5.06				0.3062	78.2	490.4	1600	4.62		
		0.4109	87.3	137	2770	6.24	K_3 : 10480			0.4109	87.9	1083	2630	5.96	9.41	K_3 : 9290
		0.5136	94.8	2082	4050	7050			10.5	0.5136	95.0	1856	3610	6.67	8.92	
		0.7180	106.4	5302	7370	9.97			10.9	0.7190	109.9	4764	6624	8.96	9.55	
		0.8218	111.0	7682	9350	11.10			10.9	0.8218	112.3	7308	8890	10.6	10.4	
25	0.0031 ^a	2.4 ^b					K_1 : 173	30	0.0031 ^a	2.4 ^b				K_1 : 164		
	0.0205	21.6	5.38	214	2.00				0.0205	21.4	5.15	203	1.90			
	0.0411	31.3	11.50	256	2.01				0.0411	31.3	11.09	243	1.92			
	0.0616	38.0	19.30	297	2.01				0.0616	38.0	18.38	283	1.92			
		0.1027	47.0	45.46	433	2.53	K_2 : 1990			0.1027	49.2	43.34	412	2.42	K_2 : 1910	
		0.144	60.8	116.6	703	3.22				0.1644	60.9	108.7	655	2.99		
		0.2054	66.9	183.3	898	3.48				0.2054	67.2	1721	833	3.26		
		0.3062	78.3	445.5	1450	4.18				0.3062	78.4	405.9	1320	3.78		
		0.4109	88.1	995.7	2320	5.23	K_3 : 8030			0.4109	88.6	886.8	2160	4.85	7.15	K_3 : 7060
		0.5136	95.4	1688	3290	6.06			7.92	0.5136	95.7	1528	2970	5.47	6.93	
		0.7190	107.2	4231	5880	7.94			8.28	0.7190	107.4	374.4	5210	7.01	7.10	
		0.8218	113.6	6966	8480	10.1			9.87	0.8218	114.6	6499	7910	9.42	9.14	
35	0.0031 ^a	2.4 ^b					K_1 : 153	35	0.2054	67.5	161.9	787	3.09	K_2 : 1850		
	0.0205	21.1	4.92	191	1.85				0.3062	78.7	376.6	1230	3.51			
	0.0411	31.1	10.42	229	1.85				0.4109	89.1	8284	2010	4.51		6.48	
	0.0616	38.0	17.53	268	10.7				0.5136	95.7	1356	2640	4.84		5.82	
	0.1027	49.4	41.39	393	2.34				0.7190	107.9	3402	4730	6.37		6.28	
	0.1644	61.0	99.22	597	2.70				0.8218	115.7	6123	7450	8.88		8.55	

a: Calculated from dissociation of acetic acid

b: Potential referred to extrapolated zero acetate

Table 3. Potentiometric results of Lead in acetate media with 2.00, 1.00, 0.75 of ionic strength.

μ	Temp °C	K_1	$K_2 \times 10^{-2}$	$K_3 \times 10^{-3}$
2	15	202	21.2	10.48
	20	185	20.9	9.29
	25	173	19.9	9.03
	30	164	29.1	7.06
	35	153	18.5	6.19
	- ΔH Kcal/mol	1.1	0.7	2.1
1	15	121	9.1	4.69
	20	116	8.6	4.34
	25	109	8.2	3.81
	30	106	7.8	3.42
	35	100	7.8	3.21
	- ΔH Kcal/mol	0.8	0.8	2.0
0.75	15	72	5.9	2.07
	20	70	5.7	1.85
	25	68	5.5	1.75
	30	67	5.5	1.56
	35	65	5.0	1.34
	- ΔH Kcal/mol	0.4	1.0	1.4

考 察

本 實驗 中 15°C 에서는 電位測定法과 Polarographic Method에서 얻은 값을 比較하여 보면, 大體로 電位測定法에서 얻은 값이 若干 큰 값을 나타낸다.

Table 4. Comparison of formation constants of the lead-acetate system in NaAc-HAc buffer solution by potentiometric results and polarographic results

Investigator	Ionic strength	Temperature (°C)	K_1	Potentiometric results	Polarographic results
Author	$\mu = 2.00$	15	K_1	202	196
			K_2	2120	2350
			K_3	10480	7240
$\mu = 1.00$	15	K_1	121	113	
		K_2	910	860	
		K_3	4690	3280	
$\mu = 0.75$	15	K_1	72	65	
		K_2	590	820	
		K_3	2070	1100	
Burns & Hume	$\mu = 1.98$	25	K_1	155	150
			K_2	820	840
			K_3	3350	3000

Data의 再現性을 고려하면, 電位測定法이 더욱 正確한 것 같다. 따라서 20°C, 25°C, 30°C, 35°C 에서는 電位測定法으로만 測定하였다. Table 3 에서 Data를 檢討하면, Pb^{++} Ion 濃도가 1mM 程度에서 Ligand인 Acetate Ion 濃도가 0.2M以下에서는 납의 mono, di 醋酸錯鹽이 存在하며, 그 以上の 濃度(0.2~0.8M)에서는 mono, di, tri 醋酸錯鹽이 共存하는 것 같다.

本 研究에서 이온強度 2.00, 그리고 25°C에서 求한 값은 Burns & Hume가 이온強度 1.98, 25°C에서 求한 값보다 K_1 에서는 若干 크며, K_2, K_3 에서는 3倍程度로 크나 그들의 次數는 同一하고, 相互比는 거의 같다. 그리고 Silvia Gobom이 이온強度 3.0, 25°C에서

Table 5. Comparison of formation constants of the leadacetate in sodium acetate buffer solution by potentiometric method.

Investigator	Ionic strength	temperature (°C)	K_1	K_2	K_3	K_4
A	1.98	25	155	820	3350	..
B	3.00	25	241 ± 1	3985 ± 24	3848 ± 112	736 ± 117
C	2.00	15	202	212	10480	..
	2.00	20	185	2090	9290	..
	2.00	25	173	1990	9330	..
	2.00	30	164	1910	7061	..
	2.00	35	153	1850	6190	..
	1.00	15	121	910	4690	..
	1.00	20	116	860	4340	..
	1.00	25	109	820	3810	..
	1.00	30	106	780	3420	..
	1.00	35	100	780	3210	..
	0.75	15	75	590	2070	..
	0.75	20	70	570	1850	..
0.75	30	67	550	1560	..	
0.75	35	65	500	1350	..	

A. Burns Hume B. Sylvia Gobom C. Author

求한 값보다 K_1, K_2 에서는 작은 값이나, K_3 에서는 오히려 큰 값이다. 이것은 Burns & Hume의 값에서 K_2, K_3 의 相互比를 고려하고, 研究者마다 溶液系의 差異, 測定機器에 따른 相互誤差, 實驗誤差, 그리고 計算方法(Plot Method)을 고려한다면 本 研究에서 얻어진 값들은 이미 報告된 값과 거의 비슷한 값으로 생각된다. 그런데 Silvia Gobom은 이온強度 3.0, 25°C에서 K_4 값까지 求했으나, 本 研究에서는 測定한 계열 낮은 이온強度를 0.75로 하였기 때문에, 다른 이온強度에서도 ligand의 濃도를 一定한 範圍, 즉 0.8M以下에서만 調査하였으므로, K_4 값은 얻어지지 않았다.

電位測定法과 Polarographic Method에서 얻은 結果를 綜合하면 安定度常數는 이온強度 및 溫度에 依해서 달랐으며 規則性이 있었다. 그런데 이온強度에 대해서 좀더 광범위하게 많은 點을 잡아서 安定度常數들 사이의 規則性을 더욱 一般化해야 할 것이나, 本 實驗의 本來의 目的은 電位測定法과 Polarographic Method를 써서 測定 比較할 目的이었던 바, 이온強度 0.5以下에서는 Polarographic Wave가 可逆이 되지 못하므로 擇할 수 없었고, 이온強度 2以上에서는 낮은 이온強度에서 나타나지 않은 Higher Complex가 나타나므로, 實驗된 이온強度 範圍內에서 어느 이온強度에서나 나타나는 Complex들에 對해서 安定度常數(K_{ijk})를 이온強度(μ_i)와 溫度(T_k)의 函數라고 보고, 그들 사이의 關係를 電位測定法으로 求한 Data에서 調査하였다. K_{ijk} 에서 i 는 i -th Complex의 安定度常數, j 는 이온強度, k 는 溫度를 나타낸다.

(1) 安定度常數(K_{ijk})와 溫度(T_k) 間의 關係

各 이온強度에서 求한 安定度常數와 溫度(1/T) 사이에는 直線關係가 얻어졌고(Fig. 4), 그 기울기에서 反應熱을 求하였다.

(1936) 26. 889 (19 直接的인 關係가 의
 4.778 | 4.43 | 2.95 | 3.74 | 8.35 | 37

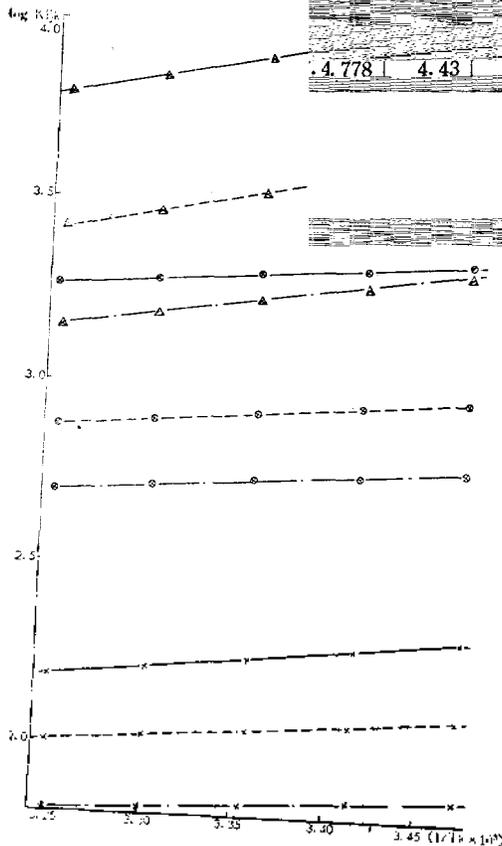


Figure 4. log Kijk Vs 1/Tk Curve

- × : 1st Complex..... $\mu=0.75$
- : 2nd Complex..... $\mu=1$
- △ : 3rd Complex..... $\mu=2$

이들 直線의 式은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \log K_{1,2}, k &= 529 \times 1/Tk + 0.467 \\ \log K_{2,2}, k &= 325 \times 1/Tk + 2.210 \\ \log K_{3,2}, k &= 1060 \times 1/Tk + 0.350 \\ \log K_{1,1}, k &= 385 \times 1/Tk + 0.763 \\ \log K_{2,1}, k &= 390 \times 1/Tk + 1.610 \\ \log K_{3,1}, k &= 928 \times 1/Tk + 0.529 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log K_{1,0.75}, k &= 197 \times 1/Tk + 1.180 \\ \log K_{2,0.75}, k &= 525 \times 1/Tk + 0.947 \\ \log K_{3,0.75}, k &= 716 \times 1/Tk + 0.828 \end{aligned}$$

위 식들을 一般化하여 쓰면

$$\log K_{i,j}, k = a_i/Tk + b_i \quad (7)$$

이 된다. a_i 와 b_i 는 i -th Complex 의 安定度常數에 關係하는 常數이다.

(2) a_i b_i 와 이온強度와의 關係

安定度常數와 이온強度와의 關係를 얻기 爲해서 式

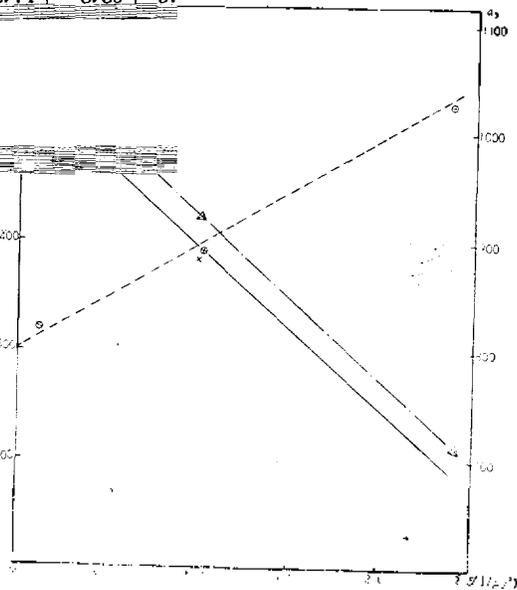


Figure 5. a_i vs $1/\mu_i^2$ Curve

- × mono-Acetato complex
- di-Acetato complex
- △ tri-Acetato complex

(7)의 a_i 와 b_i 를 이온強度(μ_i)의 函數로 보고, 그들 間의 關係를 調査하였다. Fig 5에서 a_i Vs $1/\mu_i^2$ 을 Plot 하여 얻은 直線들이다.

이들 直線들의 式은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} a_1 &= -150 \times 1/\mu_i^2 + 541 \\ a_2 &= 87 \times 1/\mu_i^2 + 309 \\ a_3 &= -154 \times 1/\mu_i^2 + 1080 \end{aligned}$$

앞 式을 一般化하여 表示하면,

$$a_i = A_i/\mu_i^2 + B_i \quad (8)$$

이 된다. A_i 와 B_i 역시 i -th Complex 의 安定度常數에 關係하는 常數이다.

또 b_i Vs $1/\mu_i^2$ 을 Plot 하여 얻은 直線은 Fig. 6와 같다. 이 直線들의 式을 求하면,

$$\begin{aligned} b_1 &= 0.320 \times 1/\mu_i^2 + 0.430 \\ b_2 &= 0.563 \times 1/\mu_i^2 + 2.236 \\ b_3 &= 0.212 \times 1/\mu_i^2 + 0.321 \end{aligned}$$

이들을 一般化하여 表示하면,

$$b_i = C_i/\mu_i^2 + D_i \quad (9)$$

이다. C_i 와 D_i 는 i -th complex 의 安定度常數에 關係하는 常數이다. 따라서, 式(8)과 式(9)를 式(7)에 代入하여 表示하면, K_{ijk} 와 μ_i , 그리고 Tk 間의 一般式을 얻을 수 있다.

$$\log K_{ijk} = (A_i/\mu_i^2 + B_i)/Tk + C_i/\mu_i^2 + D_i \quad (10)$$

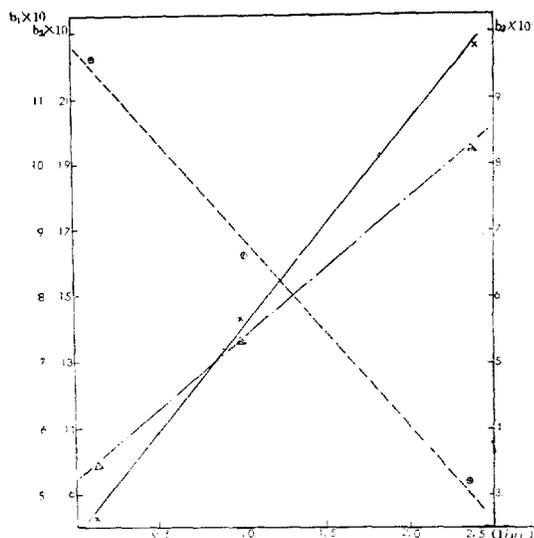


Figure 6. b_i vs. $1/\mu_j^3$ Curve

- × Mono-Acetato complex
- ⊙ di Acetato complex
- △ tri Acetato complex

으로 된다. 各 Complex 의 A_i, B_i, C_i, D_i 을 Table 6에 나타내었다.

式(10)에 依해서 얻은 計算値와 實測値의 比較는

Table 8. Calculated and observed formation constant of lead in acetate media with $\mu=2.00$ at various temperatures.

K _i	Temp °C														
	15			20			24			30			35		
	obs val	calc val	error %	obs val	calc val	error %	obs val	calc val	error %	obs val	calc val	error %	obs val	calc val	error %
K ₁	202	192	5	185		3	173	197	3	164	156	5	153	147	4
K ₂ × 10 ⁻³	2.12	1.89	11	2.99	1.81	13	1.99	1.74	13	1.91	1.67	13	1.85	1.60	13
K ₃ × 10 ⁻³	10.48	10.89	3	9.26	9.35	1	8.03	8.14	1	7.06	7.10	1	6.19	6.22	0

Table 7 과 Table 8 과 같다. 1st-Complex 와 3rd-Complex 에 대해서는 式(10)에 依해서 5% 內의 誤差로 잘 맞으나, 2nd-Complex 는 20% 以內의 誤差를 갖는다.

Table 6. The Values of A_i, B_i, C_i and D_i

i-th Complex	X _i			
	A _i	B _i	C _i	D _i
1	-150	541	0.32	0.430
2	87	399	0.563	2.236
3	-154	1080	0.212	0.321

Table 7. Calculated and observed formation constant of lead in acetated media with various ionic strengths at 15°C

μ	K ₁ 15			K ₂ 15 × 10 ⁻²			K ₃ 15 × 10 ⁻³		
	obs val	calc val	error %	obs val	calc val	error %	obs val	calc val	error %
2	272	192	5	21.2	18.9	11	10.48		3
1	121	128	6	9.1	11.2	23	4.24	5.60	19
0.75	72	68	6	5.9	4.9	16	2.07	2.02	2

References

- (1) A. Jacques; *Trans. Faraday Soc.* **5** 225(1909)
- (2) S.M. Edmonds & N. Birnbaum; *J. A. C. S* **62** 2367 (1940)
- (3) Purkayasta & Sen-Sarna; *J. Ind. Chem. Soc* **23**, 31 (1946)
- (4) N.K. Das. S. Aditya & B. Prasad; *J. Ind. Chem. Soc.* **29**, 169(1952)
- (5) V.F. Torpova & F.M. Batyrshina; *Zhur. Anal. Khim.* **4**, 337 (1949)
- (6) S.Suzuki; *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Section* **74**, 531 (1953)
- (7) E. A. Burns & D. N. Hume **78**, 3958 (1956)
- (8) Sylvia Gobom; *C. A.* **60**, 7663b (1964)
- (9) Francis J. C. Rossotti and Hazel Rossiti; *The. Deter. of Stability Const.* Mc-Graw-Hill Book Co. (1961) p. 151
- (10) D. D. DeFord & D. N. Hume; *J. A. C. S.* **73** 5331 (1951)
- (11) Reference 9 p. 108
- (12) D. N. Hume, D. D. DeFord & G. C. S. Cave; *J. A. C. S* **73**, 5323 (1951)
- (13) H. M. Hershenson, M. E. Smith & D. N. Hume *ibid* **75**, 507 (1953)