

타르타르산염支持溶液에서의 Cd(II) 폴라로그래피의
異常波에 관한 研究

梨花女子大學校 藥學大學

高 光 鎭

(1967. 12. 16 受理)

Study on Anomalous Polarographic Behavior of Cd(II)
in Tartrate Solution

by

KWANG HO KOH

College of Pharmacy Ewha Womans University

(Received December 16, 1967)

Abstract

The polarograms of Cd(II) in 0.15M tartrate solution were investigated in the range of pH values from 6.0 to 12.6 at 20° and 25°C. Up to pH value of 7.8, the limiting current and the halfwave potential were found to be constant, and when compared with the nitrate solution of the same Cd⁺⁺ concentration at the same ionic strength, the limiting current decreased by 28% and the halfwave potential shifted by -0.05 volt. The values of limiting current sharply decreased as the pH value exceeded 8.2, and the minimum values appeared at the pH values of 11.2~11.4. The values of halfwave potential gradually decreased as the pH value increased over 8.2 and the value of -0.78 volt was obtained at the pH value of 12.6. Possible mechanisms of electrode reaction were suggested and the anomalous behavior of reduction waves of Cd(II) in tartrate solution up to pH value of 9.4 was discussed.

要 約

pH 6.0~12.6 範圍에서 0.15M 타르타르산염支持溶液 속에서의 Cd(II) 폴라로그래피를 20°C 및 25°C 에서 調査한 結果 pH 7.8 部分까지는 限界電流값 및 半波電位값이 一定하지만 같은 이온強度의 窒酸鹽支持溶液을 사용하였을 때에 비하여 半波電位값이 0.05 volt 負쪽으로 移行하고 있으며 限界電流값은 28% 감소되었다. pH 8.2 部分以上부터는 限界電流값이 急激하게 감소하다가 pH 11.2~11.4 부분 以上부터 다시 急激히 증가하는 現象을 보여 주었다. 한편 pH 8.2 部分以上부터는 半波電位값은 pH 증가에 따라 계속 負 쪽으로 移行하여 pH 12.6 에서는 -0.78volt 로 되었다. 可能한 電極反應機構를 假定하고 pH 9.4에 이르기까지의 還元波變動의 原因을 檢討하였다.

序 論

酸性 및 中性 타르타르산염支持溶液 속에서의 Cd(II)의 폴라로그래피還元波에 대한 限界電流의 값은 擴散律

速에 의하여 支配되며, 알칼리성 타르타르산염支持溶液 속에서의 Cd(II)의 還元波의 限界電流는 카드뮴의 농도에 비례하지 않고 異常적으로 적은 J. J. Lingane⁽¹⁾에 의하여 指摘된 바 있다. 이 問題를 解明할 目的으

로 위의 支持溶液을 사용하여 pH 6.0~11.4 領域에서의 還元波의 폴라로그람을 調査하고, 특히 pH 6.0~9.4 領域에서의 還元波에 대한 폴라로그람을 分析하여 그 性格을 解明하였다.

實 驗

A. 裝置 및 試藥

폴라로그람은 電位差計(Cenco製 No. 83411)를 이용한 手動直流폴라로그라피裝置를 사용하고, 溶液의 pH는 Lead & Northrup pH meter (model-7401) 및 combination electrode (Thomas製 No. 4858-L60)로 測定하였다.

카드뮴(II) 標準溶液은 카드뮴金屬(99.99%, Leytess Metal & Chemical Corp. N. Y. 製))을 E. Merck 製의 特級試藥인 窒酸에 용해시켜 0.01M로 되게 한 것과, 타르타르酸 2 나트륨溶液은 E. Merck 製 特級試藥을 사용하여 1.5M로 만든 것을 각각 貯藏溶液으로 하였다. 極大抑制劑로서는 methyl red 0.01% 溶液을 사용하였다.

電解 Cell은 飽和칼로멜電極을 對極으로 하고, 滴水水銀電極은 水銀柱 70 cm(→1.0V vs. S. C. E.)加電壓에서 $m=1.59\text{mg/sec}$, $t=4.30\text{sec}$ 에서 사용하였다.

B. 實驗 方法

모든 경우 타르타르酸 2 나트륨支持溶液의 농도를 0.15M로 유지하면서, Cd(II)의 농도를 $5 \times 10^{-3}M$, $3 \times 10^{-3}M$ 및 $1 \times 10^{-3}M$ 로 하고 각각 20°C, 25°C에서의 폴라로그람을 調査하였다.

pH 調節에는 窒酸 또는 水酸化나트륨을 사용하였다. 폴라로그람測定途中에도 가끔 pH를 確認하였다. 電解液은 酸素를 除去시킨 窒素(2)를 20分間 통하여 酸素를 除去하였으며 測定途中에는 二酸化炭素의 電解液으로의 溶入을 防止하기 위하여 窒素氣流 밑에서 폴라로그람을 測定하였다.

半波電位는 사용한 Cell의 內部抵抗에 대한 iR drop를 補正하되 一般式(3)

$$E_{d.s.} = E_{1/2} - \frac{0.0591}{n} \log \left[\frac{i}{i_d - i} \right]$$

을 사용하여 작도법으로 구하였다.

實驗 結果 및 考察

A. pH에 따르는 半波電位값의 變化

pH 6.0~7.8인 Fig. 1의 (c)部分에서는 半波電位값이 一定하지만 이 값은 타르타르酸나트륨을 사용하였을 때와 같은 이온強도의 窒酸칼륨支持溶液을 사용하였을 때의 測定한 半波電位값 0.575volt(v. s. S. C. E.)와는

0.05volt 負이다. 이 사실과 함께 Fig. 2의 (b)部分을 고려하면 pH 6.0~7.8 範圍에서는 타르타르酸이온이 폴라로그람에 影響을 끼치고 있음이 명백하다.

한편 Fig. 1의 (d)部分 즉 pH 8.2 以上에서부터는 半波電位값이 pH 증가에 따라 暫定的으로 계속 負 쪽으로 移行하고 있으며 이 範圍의 pH에서는 水酸化이온이 복잡하게 電極反應에 관여하고 있음을 보여 준다.

B. pH와 限界電流와의 關係

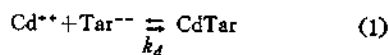
Fig. 2는 pH 6.0~7.8 사이의 限界電流값이 각 濃度 및 溫度條件에서 각각의 一定값을 가지고 있었으므로 각각의 條件에서의 그 값을 1로 取하여 pH 8.2 以上에 있어서의 限界電流값들을 分率로 나타낸 것을 pH에 대하여 點示한 것이다.

타르타르酸나트륨溶液 대신 이와 같은 이온強도의 窒酸칼륨支持溶液에서의 Cd(II) 폴라로그람을 測定하였더니 pH 8.2 以上の 알칼리性溶液에서는 水酸化物로 간주되는 沈澱이 생겨 實驗不可能하였다. 즉 이 그림의 水平線(a)는 같은 이온強도의 窒酸칼륨溶液에서의 Cd(II)의 擴散電流값을 分率로 나타낸 것이다.

한편 pH 8.2 以上에서 부터는 限界電流값이 pH 11.2~11.4 부근에 이르기까지는 急激하게 감소하고, 이보다 pH가 증가함에 따라 限界電流값이 다시 急激하게 증가하고 있음을 나타내고 있다. 이 경우 각각의 Cd²⁺ 濃度條件에서 限界電流값의 감소부분은 그 減少率이 20°C 때에 비하여 25°C에서 더 急激하며, 증가 부분에서는 限界電流값의 增加率이 이와 反對로 되어 있음은 注目할만한 사실이다.

C. Cd(II) 폴라로그람에 미치는 타르타르酸나트륨의 濃度の 影響

타르타르酸의 酸解離常數($pK_{a1}=3.0$, $pK_{a2}=4.37$ (25°C))⁽⁴⁾로부터 계산한 결과에 의하면, pH=6 以上에서는 99% 以上이 타르타르酸이온으로 되어 있으므로, 이보다 큰 pH에서는 CdTar 錯物形成平衡에 대한 타르타르酸의 이온化平衡의 影響은 없을 것이다. 한편 Fig. 2를 보면 pH=7.8까지 限界電流가 一定히 維持되는 것으로 미루어 보아 水酸化이온이 介入하는 錯物의 形成은 없다고 볼 수 있다. 그러므로 이 pH(6.0~7.8) 領域內에서의 錯物形成은



$$K_1 = \frac{[\text{CdTar}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Tar}^{--}]} \quad (2)$$

의 平衡에 局限되어 있다고 가정하고 pH=6.5에서 타르타르酸나트륨의 濃도가 Cd(II)의 폴라로그람에 미치

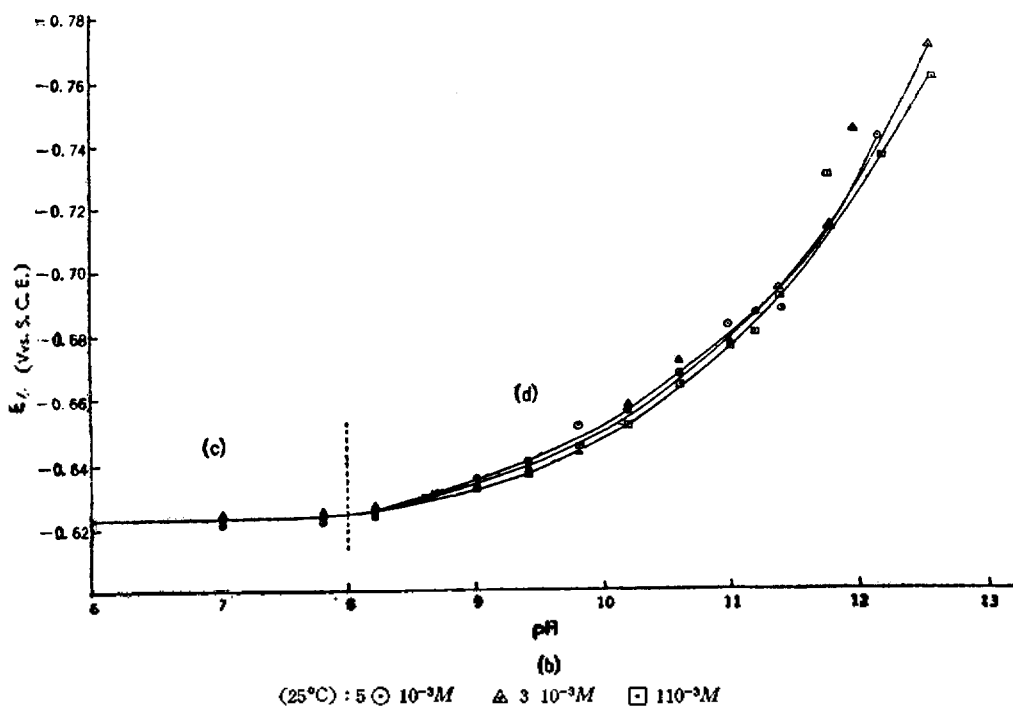
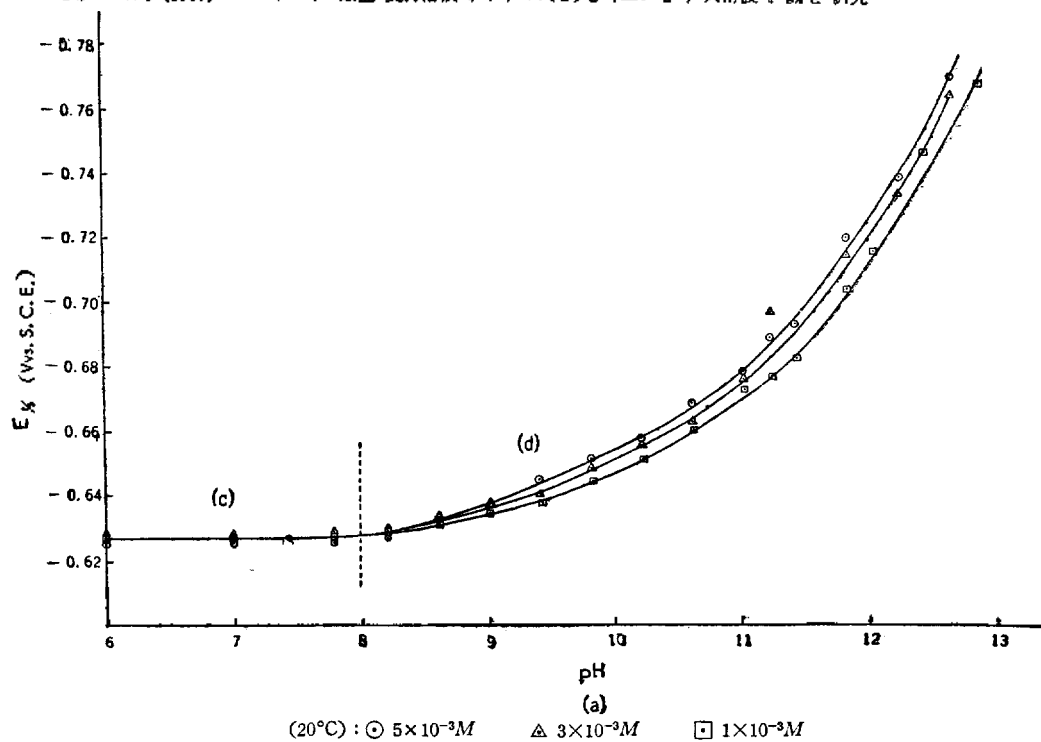


Figure 1. Effect of pH on halfwave potential

The figures are the plot of halfwave potential against pH. Each point was obtained from the polarogram measured at three different concentrations, $5 \times 10^{-3}M$, $3 \times 10^{-3}M$ and $1 \times 10^{-3}M$ of Cd(II) in 0.15M disodium tartrate solution at the temperatures of 20°C (Fig. 1a) and 25°C (Fig. 1b)

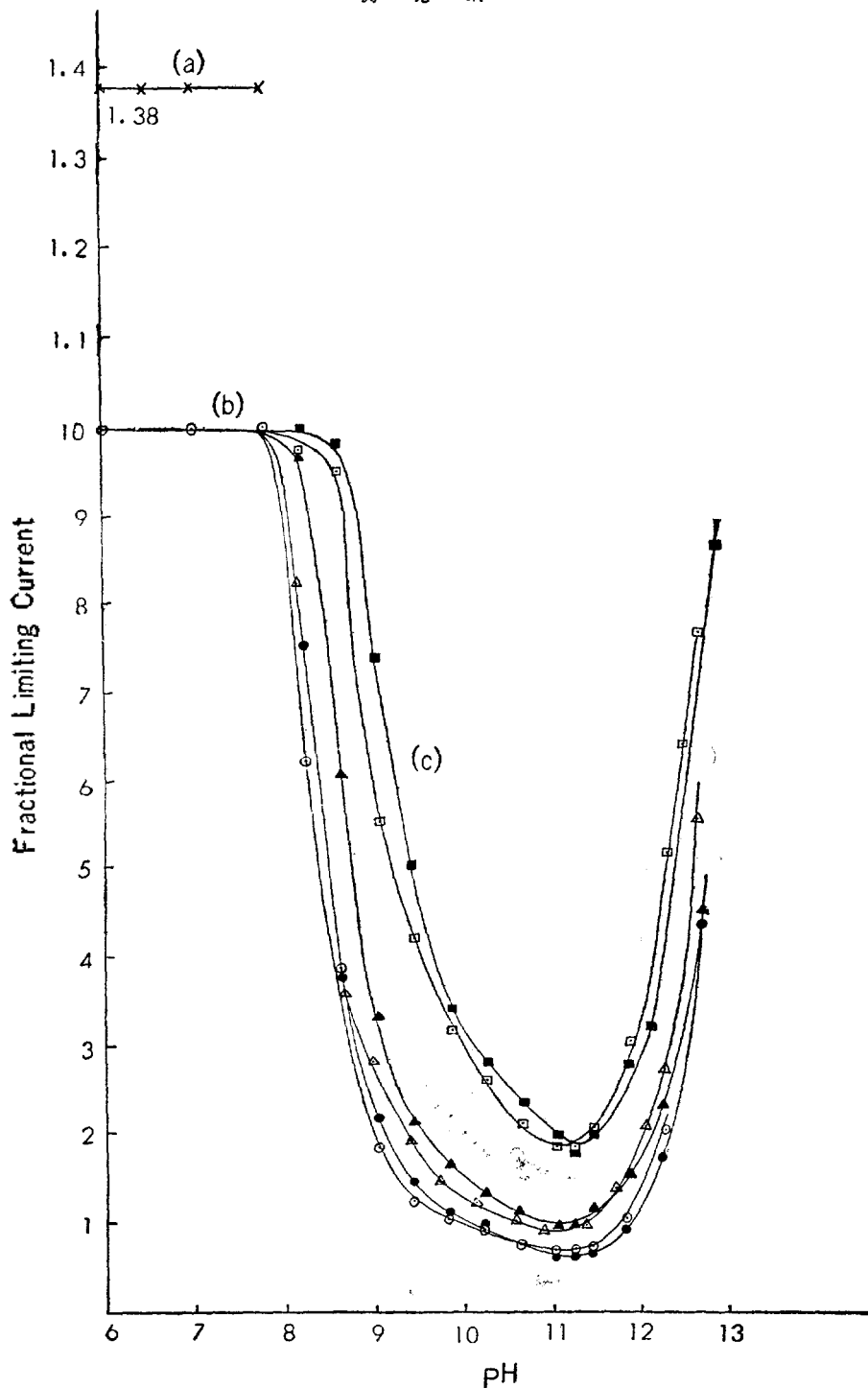


Figure 2, Effect of pH on Limiting Current.

(20°C) : ● $5 \times 10^{-3}M$ ▲ $3 \times 10^{-3}M$ ■ $1 \times 10^{-3}M$
 (25°C) : ⊙ $5 \times 10^{-3}M$ △ $3 \times 10^{-3}M$ □ $1 \times 10^{-3}M$

The ratio of the limiting current measured at the pH value of above 8.2 to that measured at the pH value ranging 6.0 to 7.8 is plotted against the pH value,

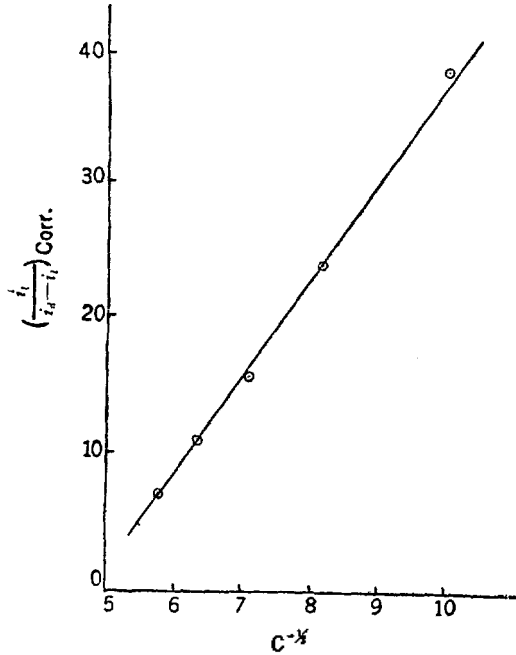


Figure 3. Effect of the tartrate ion concentration on the value of $[i_l/i_l]_{corr}$. Cd(II): $1 \times 10^{-3} M$

는 影響을 調査하였다. 이 경우 支持溶液으로서는 鹽酸칼륨溶液을 사용하였으며, 타르타르산나트륨의 添加量에 따라 鹽酸칼륨의 농도를 減少시킴으로써 支持溶液의 이온強度가 0.15M의 타르타르산나트륨만을 사용

하였을 때와 同一하게 維持되도록 하였다. Fig. 3은 이 結果를 $C^{-1/2}$ 값에 대하여

$$\left(\frac{i_l}{i_d - i_l}\right)_{corr} = \left(\frac{i_l}{i_d - i_l}\right) \exp\left(\frac{F}{RT} \Delta E_{1/2}\right)$$

값을 點示한 것이다. 여기서 C는 타르타르산이온의 농도이다.

이 그림으로부터

$$\left(\frac{i_l}{i_d - i_l}\right)_{corr} \propto C^{-1/2}$$

의 관계가 成立함을 알 수 있다. 따라서 反應(1)의 逆反應速度常數 k_d 가 매우 작은 경우에 대한 J. Koutecky의 이론식⁽⁵⁾

$$\left(\frac{i_l}{i_d - i_l}\right) \exp\left(\frac{F}{RT} \Delta E_{1/2}\right) = \left\{0.886 t^{1/2} \sqrt{\frac{k_d}{K_1}}\right\} C^{-1/2}$$

에 의하여 Fig. 3의 기울기로부터 k_d/K_1 값을 구하여

$$\frac{k_d}{K_1} = 16 \quad (4)$$

를 얻었다.

D. Cd(II)濃도와 限界電流 및 pH와의 關係

Fig. 4는 25°C 때의 pH 6.0~9.4에서의 限界電流 값의 變化를 Cd(II)농도에 대하여 點示한 것이다. Fig. 4(a), (b)의 直線 c)는 이것을 pH 8.2 以上の 曲線들과 비교함으로써 pH 6.0~7.8 領域에서는 水酸化이온이

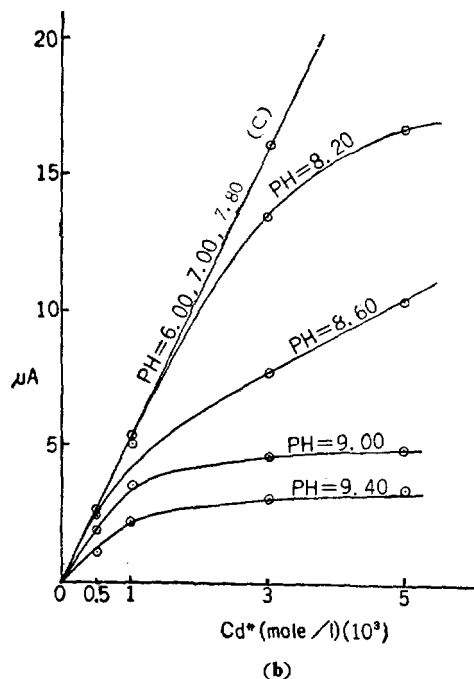
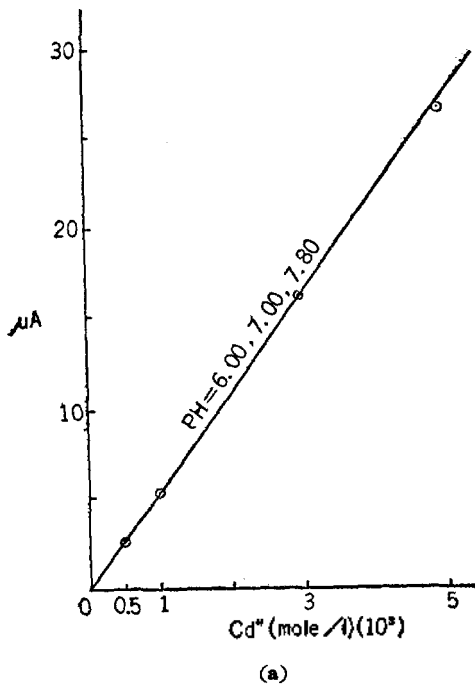
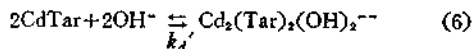
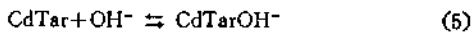


Figure 4. Effect of Cd(II) concentration on limiting current of various pH at 25°C.

限界電流에 介入되지 않음을 나타낸 것으로 간주할 수 있다.

이들 結果로부터 Cd(II)농도에 비하여 水酸化이온 농도가 클수록, 그리고 타르타르酸이온농도가 적을수록 Cd(II)는 解離가 느린 錯物을 많이 生成한다고 생각할 수 있다. 이러한 原因의 可能性으로서 다음의 두 錯物形成平衡



을 가정하고, 反應(6)의 錯物形成常數를 K_2 라고 하면

(2)式에 의하여

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Cd}^{++}]}{[\text{Cd}]} = \frac{1}{1 + K_1[\text{Tar}^-] + 2K_1^2K_2[\text{Cd}^{++}][\text{Tar}^-]^2[\text{OH}^-]^2}$$

$$= \frac{1}{1 + K_1[\text{Tar}^-] + 2K_1^2K_2[\text{Tar}^-]^2[\text{OH}^-]^2 C_{\text{Cd}^{++}} \alpha_0}$$

과 같이 적으면,

$[\text{Tar}^-] = 0.15M$ 일 때에는

$$4.5 \times 10^{-2} C_{\text{Cd}^{++}} \alpha_0^2 [\text{OH}^-]^2 K_1^2 K_2 + 0.15 \alpha_0 K_1 + \alpha_0 - 1 = 0 \quad (7)$$

이다. 反應(1)의 逆反應의 速度常數 k_d 가 작다고 가정하면, pH 8.2~9.4 까지의 限界電流比曲線(Fig. 2의 (c))은 Cd^{++} 유리이온의 總濃度에 대한 α_0 값을 나타내는 曲線이라고 볼 수 있다. 이 가정아래 實驗結果로부터 α_0 를 Cd(II)의 각 농도 및 각 水酸化이온 농도에 대하여 계산하여 (7)式을 K_1, K_2 에 관하여 풀면 각각의 一定한 값을 나타낸다. 그 平均値는 약

$$K_1 = 3.0, \quad K_2 = 2.4 \times 10^{12} \quad (8)$$

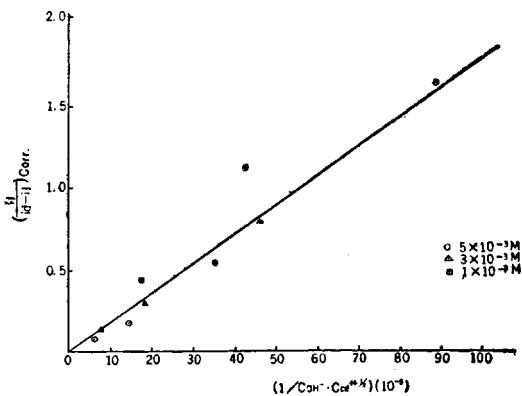


Figure 5. $1/C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{Cd}^{++}}^{\frac{1}{2}}$ vs $(i/(i_d - i))_{\text{corr.}}$ value

한편 反應(5)의 錯物形成平衡常數를 K_3 라고 하고, 위와 같은 방법으로 K_1, K_2 를 계산한 結果 그들 값이 매우 甚하게 變動하였다. 즉, 反應(6)은 事實에 가까운 것으로 볼 수 있다. 그리고 그 가정하의 $K_1 = 3.0$ 는 (4)式과 합쳐

$$k_d = 48 \text{ sec}^{-1}$$

로서 위 k_d 가 작다는 가정과 부합되며, 또한 反應(1)만을 考慮할 때의 α_0 는 $1/(1 + 2.95 \times 0.15) \approx 0.694$ 로서 Fig. 2의 pH 6~8 範圍의 $1/1.38 = 0.724$ 와 매우 가깝다. 그리고 또한 K_2 의 값은 C. Furani⁽⁶⁾의 약 1억 라는 報告와도 부합된다. 따라서 Fig. 2의 (c)部分에서는 反應(6)의 逆反應이 律速段階임을 짐작할 수 있다. 이 가정을 다른 角度에서 檢討하기 위하여 J. Koutecky의 公式⁽⁵⁾을 적용하되, 近似的으로 反應(1)의 介入을 무시하고 pH 8.2~9.4에서 $(i/i_d - i)$ 값을 $1/C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{Cd}^{++}}^{\frac{1}{2}}$ 에 대하여 點示하면 Fig. 5와 같으며 水酸化이온농도 C_{OH^-} 가 클수록 거의 같은 直線위에 點이 오른다. 이러한 條件範圍에서의 直線의 기울기로부터

$$\frac{k_d'}{K_2 K_1} = 7.7 \times 10^{-15}$$

을 얻는다. 여기에 위 (8)式의 K_1 및 K_2 를 대입하면

$$k_d' = 5.5 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

으로써 果然 이 값은 k_d 보다 매우 작다.

따라서 Fig. 2의 (c)部分은 反應(6)이 支配하는 部分이라고 一段 結論지을 수 있다.

附 記

끝으로 本研究을 시종 指導하여 주신 崔圭源博士와 後援하여 주신 李聲柱博士에게 深甚한 謝意를 표하는 바입니다.

參 考 文 獻

- (1) Jame, J. Lingane; *Ind. Eng. Chem. Ed.*, 15 584 (1943)
- (2) L. Meites and J. Meites; *Anal. Chem.*, 20 2984 (1948)
- (3) Kolthoff and Lingane, *Polarography* (Interscience, N. Y., 1952) vol. 1, p. 216.
- (4) James Newton Butler; *Ionic Equilibrium* (Addison-Wesley, 1964) p. 208.
- (5) Cizek, J., J. Koryta and J. Koutecky; *Chem. listy* 52 201 (1958).
- (6) Claudio Furlani and Elena Cervone (Univ. Rome); *Ann Chim. (Rome)*, 52 564-72 (1962)