

Mo-Thiocyanate (V) 錯物の 電極還元 反應에 關한 研究

慶北大學校 文理科大學 化學科

吳 相 午 · 朴 裕 哲

(1969. 11. 18 접수)

A Polarographic Study of Mo-thiocyanate (V) Complex

by

Sang-O Oh, Yu-Chul Park

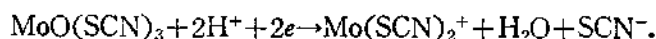
*Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences
Kyungpook National University*

(Received Nov. 18, 1969)

ABSTRACT

The reduction of Mo-thiocyanate (V) complex on dropping mercury electrode has been studied at ionic strength 0.6 with pH less than 2.3. D-C polarogram obtained from acidic solutions are reversible, diffusion controlled current.

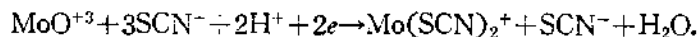
The electrode reaction of Mo-thiocyanate(V) may be represented as follows.



From this reaction, the half wave potential asumed to be

$$E_{1/2} = E_0' - 0.059 \text{ pH} - 0.03 \log \frac{[\text{Mo}(\text{SCN})_2^+] [\text{SCN}^-]}{[\text{MoO}(\text{SCN})_3]}$$

Considering the dissociation of this complex, however, it was estimated that the electrode reaction may be written by.



1. 緒 論

Polarograph에 의한 Molybdate還元波는 滴下水銀電極下에서 中性溶液이나 鹽基性溶液에서는 나타나지 않고 다만 酸性溶液에서還元波가 나타난다. Stackelberg, etal이 究명한 이러한事實에서 Caritt는 酸濃度에 따라서 얻어진 Molybdenum의 Polarogram을 Coulometric analysis에 適用시켜 Molybdenum還元階段에서 나타나는

各酸化狀態를 測定¹⁾했다. 特記할 것은 Mo(V)가 Mo(III)로還元되는過程에서 Mo(IV)狀態를 經유하지 않고 二電子還元反應 Mo(V)→Mo(III)인 一段階還元波만이 形成된다는 것이다. 이것은 一般的으로還元劑를 使用했을 때와 같은 現象²⁾이다. 上記 報文을 引用하여 Mo(V)-錯物에 關한 研究가 多少 있기는 하나 주로 混合物中에서 Molybdenum의 微量分析³⁾과 定量이 困難한 物

質을 間接적으로 定量⁴⁾하는데 利用했을 뿐이고 錯物의 還元過程에서 나타나는 電極反應이나 機構에 關한 것은 攝得하지 않았다.

本 研究에서는 Mo-thiocyanate(V) 錯物의 還元過程과 電極反應을 究明하고 여기에 따르는 平衡式도 調査하여 보았다. 平衡式은 錯物形成劑의 濃도에 따라 定性的으로 比較觀察할 수 있었다.

또, Mo-thiocyanate(V) 錯物은 組成이 不明確하며 文獻⁵⁾에 따라 $Mo(OH)_2(SCN)_3$ 로 表示하였는데 本實驗에서는 $MoO(SCN)_3$ 인 것을 알았다.

2. 實 驗

2-1 器機 및 操作 : Yanagimoto PA 102-type polarograph 에 NaCl로 飽和된 Calomel electrode 를 對極으로 한 H-type cell을 使用하였다. Capillary는 水銀壓 62cm pH=1.0에서 $m=0.895mg/sec$ $t=4.08sec$ 이었고 pH는 KOGYO-5A type pH-meter 를 標準 buffer로 調節하여 測定하였다. CNS-의 濃도가 너무 진하면 침전하므로 이를 防止하기 위하여 CNS-의 濃度は 0.3mole/l 以下로 하고 全 實驗에서 이온 強度를 0.6으로 한 試料溶液을 恒溫槽內에서 $25 \pm 0.1^\circ C$ 로 調節하여 精製된 N_2 gas를 약 20分間 通하여 溶液中에 있는 酸素를 除去하고 난 뒤 DC-polarogram을 얻었다. 또 Mo-thiocyanate(V) 錯化合物이 묽은 狀態에서는 時間에 따라 半波電位와 擴散電流가 變하기 때문에 Polarogram을 얻기 直前에 이 錯物을 cell內에 넣어서 測定하였다.

2-2 試藥 : $NaClO_4$, $NaCNS$, HCl 은 特級 및 一級試藥을 使用하였고 $MoO(SCN)_3$ 은 合成하여 使用했다. 濃度測定은 錯物形成劑로 使用된 $NaCNS$ 는 Volhard 法으로, 支持電解質과 이온 強度를 調節하는 $NaClO_4$ 는 重量法으로 各各 定量하였다. 증류수는 ionic exchanger로 處理한 뒤 數回 증류하여 比電導도가 $1 \times 10^{-6} mho/cm$ 以下の 電導度水를 使用했다. Mo-thiocyanate(V) 錯物의 Mo(V)濃度は 有機溶媒에서 물층으로 옮긴 뒤 Jones reductor⁶⁾를 使用해서 測定했다.

3. 結果 및 考察

酸性溶液內에서 Mo-thiocyanate(V)錯物의 可

逆性を 여러가지로 細分하여 調査할 수 있는데 여기에서는 polarogram에서 測定된 限界電流가 純全히 擴散에 依한 電流로서 電壓에 따라 그 變化가 Nernst 式에 따르느냐에서 波의 可逆性を 調査하였다.

水銀柱 높이에 따른 電流變化에서 i_d 와 \sqrt{H} 의 比가 一定하므로(Table 1) 檢討된 pH 범위에서는 擴散에 依해서만 電流가 나타난다고 볼 수 있다.

TABLE 1. The current as a function of the head of mercury.

pH	H (cm)	i (μa)	i/√H	pH	H (cm)	i (μa)	i/√H
	44	7.3	1.10	44	6.0	0.91	
	54	7.5	1.11	54	6.7	0.92	
0.4	62	7.9	1.05	2.4	62	7.1	0.90
	70	8.5	1.07	70	7.7	0.92	
	80	9.9	1.14	80	8.2	0.94	

또 Fig. 1에 나타난 바와 같이 i_d vs \sqrt{H} 曲線에서 모든 直線은 原點을 經유했다.

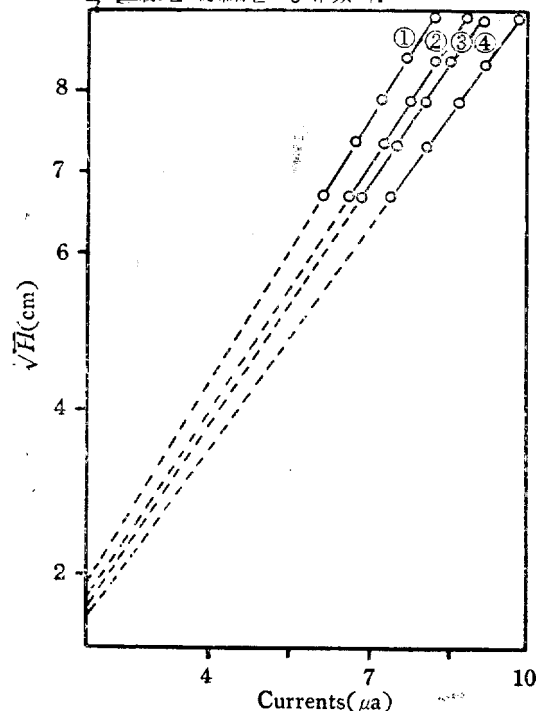


Fig. 1. Test of the diffusion current of Mo-thiocyanate(V) in pH ①2.4 ②2.0 ③0.8 ④0.4

또 一定한 CNS^- 濃度下에 E vs $\log(i/i_{d-i})$ (Fig. 2)의 曲線은 直線을 나타냈고 그 기울기는 理論值에 아주 가까운 29mv 를 나타냈다. 이것으로 이 錯物의 還元이 二電子反應임을 알 수 있다.

以上과 같은 結果로써 Mo-thiocyanate(V)錯物의 電極還元은 擴散에 依한 可逆反應이라고 볼 수 있다.

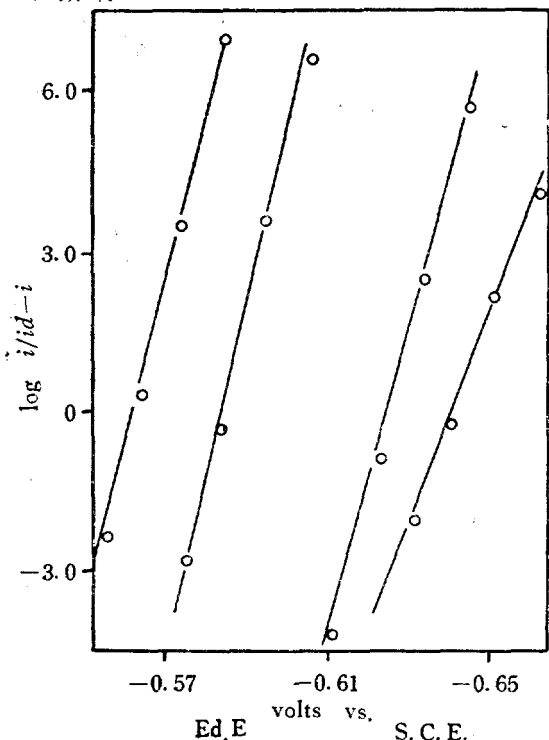


Fig. 2. Test of the reversibility of Mo-thiocyanate(V) in pH ① 0.2 ② 0.6 ③ 1.1 ④ 1.4

3-1 pH의 영향: Mo-thiocyanate(V) 錯物의 電極還元에서 pH에 따라 錯物의 半波電位를 測定한 結果 反應에 關與한 Hydrogen의 數와 이 錯物의 組成이 $MoO(SCN)_3$ 이라는 것을 確認할 수 있었다. 檢討된 pH 範圍에서 pH가 감소할수록 半波電位는 positive 쪽으로 移動했다. 이 曲線의 기울기는 水素이온 두 個가 反應에 關與했을 때 理論值 0.059 volt에 가까운 0.065 volt로써 反應에 關與한 水素이온의 數는 두 個라는 것을 알 수 있다. 단약에 Mo-thiocyanate(V) 錯物의 組成이 $Mo(OH)_2(SCN)_3$ 이라면 反應에 關與한 水素이온이 다를 것이므로 半波電位와 曲

線에서 나타난 기울기는 0.059 volt에 훨씬 벗어나야 할 것이다.

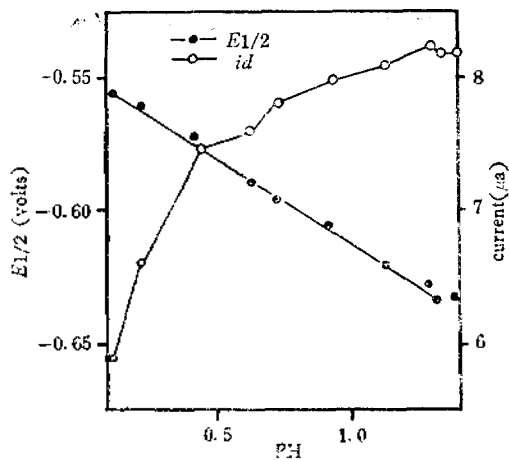


Fig. 3. Half wave potential and wave height of Mo-thiocyanate(V) as a function of pH.

Fig. 3에서 pH가 1.3 이상일 때는 半波電位가 H^+ 이나 OH^- 의 영향을 받지 않고, 電流-電位 曲線(Fig. 2)에서 기울기는 一電子反應에 가까운 50mv 이었지만 非可逆이라 할 수 없는 것은 이미

TABLE 2. Effect of pH on the wave height and diffusion current starts.

pH	i_d (μA)	$i_d / cm^{2/3} \tau^{1/6}$	$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \log \frac{i}{i_{d-i}}} (mv)$
0.1	5.9	0.89	3.5
0.2	6.6	0.92	33
0.4	7.5	1.00	34
0.6	7.6	1.01	28
0.7	7.8	1.06	29
0.9	8.0	1.04	29
1.1	8.1	1.10	33
1.3	8.2	1.10	38
1.6	8.2	0.98	46
1.8	8.1	1.05	45
2.2	8.3	1.08	51

記述한 바와 같이 이 pH 範圍에서도 限界電流은 擴散에 의한 電流라는 것과 測定된 擴散電流恒數가 一定하였다. 이것은 Mo-thiocyanate (V) 錯物이 pH>1.3에서 配位狀態가 다른 錯物을 形成하고 있음이 예측된다.

3-2. CNS⁻ 濃度の 영향 : Fig. 4에서 表示된 E_{1/2} vs log [SCN⁻]의 圖示에서 CNS⁻ 濃도가 增加할수록 反應性은 크고 [CNS⁻] > 0.3 mole/l 일 때는 침전이 생겼다. 觀察된 CNS⁻ 濃度範圍에서는 CNS⁻ 濃도가 增加할수록 이 錯物의 半波電位가 더욱더 positive로 移動했다.

그러나 解離現象을 고려하지 않은 電極反應(I)에서 CNS⁻ 濃도가 還元過程에 미치는 영향은 Fig. 4에 나타난 것과는 相異한 現象을 나타내고 있다. 이것은 後述하는 바와 같이 酸化된 物質과 還元된 物質의 解離平衡에서 오는 現象이 아닌가 한다.

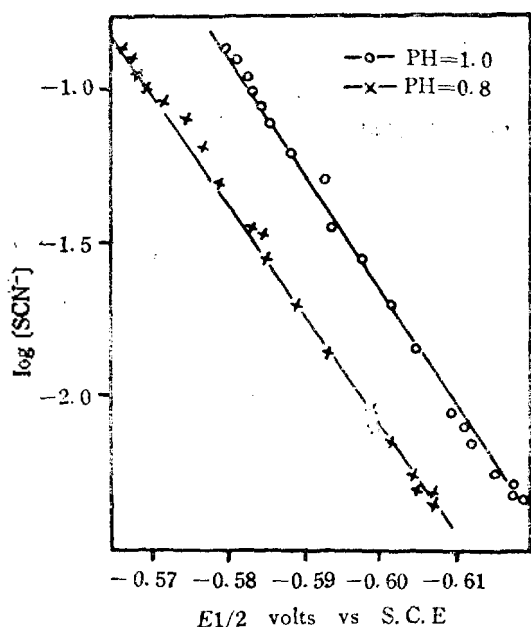


Fig. 4. Half wave potential of Mo-thiocyanate(V) as a function of the thiocyanate concentration in mole/l

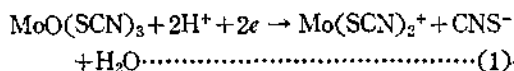
또 Table 4에 나타난 data를 利用하여 電流 電壓曲線의 理論式을 適用시켜서 還元된 錯物의 配位子數(a)를 計算하면 a=2가 된다. 그리고

Fig 4에서 같은 CNS⁻ 濃度下에 pH에 따른 半波電位 變化는 理論值 0.059V에 對하여 4% 內에서 一致하고 있다.

TABLE 3. Half wave potential and wave height in various concn. of the thiocyanate

[SCN ⁻] (mole/l)	i _d (μa)	E _{1/2} (volt)	ΔE _{1/2} / Δlog i / i _d -i (mv)
0.007	9.0	0.619	35
0.009	9.0	0.618	33
0.010	9.2	0.616	34
0.013	9.3	0.613	30
0.014	9.2	0.612	33
0.016	9.4	0.610	34
0.026	9.0	0.605	36
0.037	8.6	0.602	30
0.048	8.4	0.598	30
0.066	7.8	0.595	33
0.089	7.6	0.593	31
0.107	7.4	0.593	28
0.136	7.5	0.585	26
0.153	7.4	0.586	32
0.165	7.0	0.583	28
0.183	7.0	0.583	28
0.200	7.1	0.581	27
0.213	6.9	0.580	29
0.224	6.8	0.580	25

3-3. 電極反應 : 實測된 data에서 電極反應을 表示하면



Nernst 式에 따라 反應(I)의 半波電位(E_{1/2})는

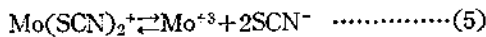
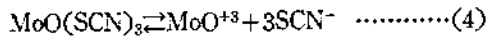
$$E_{1/2} = E_0' - 0.059\text{pH} - 0.03 \log \frac{[\text{Mo}(\text{SCN})_2^+][\text{CNS}^-]}{[\text{MoO}(\text{SCN})_3]} \dots \dots \dots (2)$$

로 表示되고 E₀'는 反應(I)의 標準電位를 나타낸다. 그러나 實測된 半波電位는

$$E_{1/2} = E_0' - 0.065\text{pH} + 0.025 \log [\text{SCN}^-] \dots \dots \dots (3)$$

가 되어서 (2)式과 比較하면 서로 相異한 CNS⁻

濃度 영향을 나타내고 있다. 그런데 電極反應에서 일어나는 平衡을



로 表示하면

$$K_4 = \frac{[\text{MoO}^{+3}][\text{SCN}^-]^3}{[\text{MoO}(\text{SCN})_3]} \dots\dots\dots(6)$$

$$K_5 = \frac{[\text{Mo}^{+3}][\text{SCN}^-]^2}{[\text{Mo}(\text{SCN})_2^+]} \dots\dots\dots(7)$$

가 된다. 여기서 K_4 와 K_5 는 反應(4)와 (5)의 平衡常數를 나타낸다.

$$\begin{aligned} & \text{또 } \frac{[\text{MoO}(\text{SCN})_3] + [\text{MoO}^{+3}]}{[\text{MoO}^{+3}]} \\ &= \frac{\sum[\text{MoO}^{+3}]}{[\text{MoO}^{+3}]} \propto \frac{\sum[\text{Mo}^{+5}]}{[\text{Mo}^{+5}]} \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{[\text{Mo}(\text{SCN})_2^+] + [\text{Mo}^{+3}]}{[\text{Mo}^{+3}]} \\ &= \frac{\sum[\text{Mo}^{+3}]}{[\text{Mo}^{+3}]} \dots\dots\dots(9) \end{aligned}$$

가 成立하므로 (6)과 (8)式에서

$$\frac{\sum[\text{Mo}^{+5}]}{[\text{Mo}^{+5}]} = \frac{K_4 + [\text{SCN}^-]^3}{K_4} \dots\dots\dots(10)$$

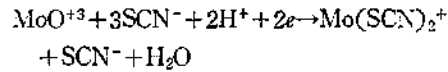
(7)과 (9)式에서

$$\frac{\sum[\text{Mo}^{+3}]}{[\text{Mo}^{+3}]} = \frac{K_5 + [\text{SCN}^-]^2}{K_5} \dots\dots\dots(11)$$

가 되어 錯物の 還元된 狀態와 酸化된 狀態의

濃度比에서 CNS^- 濃度에 따른 半波電位變化가 實測한 바와 같은 現象을 나타내자면 K_4 가 K_5 에 比해서 상당히 커야 한다.

即 $\text{Mo}(\text{SCN})_2^+$ 의 解離는 $\text{MoO}(\text{SCN})_3$ 解離에 比해서 아주 적으므로 電極反應(1)은 다음과 같이 된다.



參 考 文 獻

- 1) I. M. Kolthoff and J. J. Lingane; *Polarography*, Interscience pub., N. Y., (1955) p. 457
- 2) G. A. Rechnitz and H. A. Laitinen; *Anal. Chem.* **33**, 1473(1961)
- 3) M. L. Nichols; *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 137(1944)
- 4) F. A. Uhl; *Z. Anal. Chem.*, **110**, 202 (1937)
- 5) B. I. Nabivanets; *Zhur. Neorg. Khim.*, **4**, 1797 (1959)
- 6) A. I. Vogel; *Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans, Green and Co., London, (1951) p. 319