

중성 및 알카리성 수용액에서 Cupferron의 전극환원메카니즘

黃金小* · 黃正儀**

Mechanism of the Electrode Reduction of
Cupferron in Neutral and Alkaline Media

Kum Sho, HWANG* · Jung-Ui HWANG**

Abstract

The ammonium salt of N-Nitrosophenylhydroxiamine, namely Cupferron, is a well-known analytical reagent which precipitates a great number of metal ions in acid medium.

Various structures of electrode reduction for N-Nitrosophenylhydroxiamine have been suggested in acid and alkaline media by many researchers, but not in neutral medium. So the mechanism of electrode reaction of Cupferron was investigated by both chronopotentiometric and polarographic methods. It was estimated that the reduction of Cupferron occurs in a three-step mechanism through which a chemical step is interposed between two charge transfer, the ECE (charge transfer-chemical reaction-charge transfer) mechanism, over a range of neutral and alkaline media.

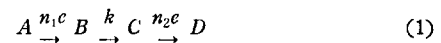
The chemical reaction of the process was assumed to be acid-base catalyzed from the fact that k_{app} (over all rate constant) of chemical reaction is pH dependent.

서 론

Cupferron은 공기중에서 아주 불안정한 물질이며 수용액중에서도 불안정하여 쉽게 변화한다. Angeli (1931), Hantsch(1931), Diehl(1931), G. Fieser and M. Fieser(1944) 등에 의해서 수용액중에서 Cupferron의 구조가 각각 다르게 보고된 뒤에 1948년 Kolthoff가 처음으로 Cupferron의 환원반응성을 폴라로그래프 방법으로 연구한바 있다. 1969년 저자들도 폴라로그래프 방법으로 그의 반응성과 구조에 대해서 연구한바 있으며, 1972년 Yoshimura 등은 분광학적방법을 이용한 결과 이때까지 보고된 구조와 아주 틀리는 구조임을 보고한 바 있다. 본실험에서는 크로노포텐시오방법과 폴라로그래프방법을 이용하여 중성수용액과 알카리성수용액에서 Cupferron의 구조를 Hantsch의 구조라고 가정하고 전극환원반응기구를 제안해 보았다.

1) ECE 반응기구에 대한 폴라로그래피 이론

물질 A가 전극에서 환원되는 반응단계를 다음과 같이 가정할 때 (Nicholson(1965a, 1966))



일반적인 폴라로그래프 조건중에서 셋째 단계의 출발물질 C가 첫째 단계의 출발물질 A보다 쉽게 환원되어진다고 가정하면 Fick의 제2법칙은 물질 A, B 및 C에 적용할 수 있게 된다. 이 Fick의 관계식은 초기조건과 경계조건들을 적당히 변형 (Churchill(1958))시켜 김으로써 풀 수 있다. 폴라로그래프로부터 $\frac{i_k}{i_d}$ 의 값을 알므로써 Nicholson(1966)의 working curve에서

*부산수산대학, National Fisheries University of Busan.

**경북대학교 문리과대학, College of Liberal Arts and Sciences, Kyungpook National University.

kt 를 구한다. 여기서 t 는 적하시간이고 그의 해는 전류(i_k 또는 i_d)와 화학반응속도정수(k)간의 복잡한 관계식이 된다. 이 관계는 Nicholson의 working curve로 나타내어지며 이 working curve로부터 반응속도정수 k 는 구해진다. working curve의 데이터는 Table 1과 같다.

Table 1. Data for construction of working curve

kt	i_k/i_d
0.000	1.000
0.025	1.012
0.050	1.024
0.100	1.048
0.150	1.071
0.200	1.093
0.250	1.114
0.300	1.135
0.400	1.173
0.500	1.209
0.650	1.253
0.800	1.298
1.000	1.351
1.250	1.408
1.600	1.474
2.000	1.534
2.500	1.591
3.200	1.648
4.000	1.694
5.000	1.732

2) Chronopotentiometry

(Testa (1961a, 1961b) Alberts (1963), Herman(1964), Herman(1966) Nicholson (1965b))

(1)식과 같은 반응에 있어서 크로노포텐시오파는 한 개가 나타날 수 있는 경우와 두개의 파가 나타날 수 있는 경우가 있다. 두파가 생기는 경우는 (1)식의 물질 A와 물질 C가 충분히 다른 포텐셜에서 각각 환원되어서 상이한 두개의 transition time을 가질 때이다. 한개의 파가 생기는 경우는 A와 C의 환원포텐셜이 같을 때 한개의 transition time만 나타나게 된다. 두개의 transition time이 관측될 경우에는 Fick의 제2법칙은 각각의 물질에 적용될 수 있고

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial t}\right) = D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}\right) \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial C_B}{\partial t}\right) = D_B \left(\frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2}\right) - kC_B \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial C_C}{\partial t}\right) = D_C \left(\frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2}\right) + kC_B \quad (4)$$

(2), (3), (4)식등으로 나타내어진다. 위의 (3)식과 (4)식에서, k 는 화학반응의 반응속도정수가 되며 그밖에 다른 기호들은 일반적인 의미를 갖는다. 초기조건은 다음과 같다.

용액중에 물질 A만 있을때는,

$$t=0; C_A=C^*, C_B=C_C=C_D=0 \quad (5)$$

시간이 지나면,

$$0 < t < \tau_1, i_o = n_1 F D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right) \quad (6a)$$

$$t > \tau_1, i_o = n_1 F D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right) + n_2 F D_C \left(\frac{\partial C_C}{\partial x}\right) \quad (6b)$$

전극표면에서 환원된 물질이 다시 환원되어 진다고 가정하면,

$$D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right) + D_B \left(\frac{\partial C_B}{\partial x}\right) = 0 \quad (7)$$

$$t \geq 0; x \rightarrow \infty; C_A \rightarrow C^*, C_B, C_C, C_D \rightarrow 0 \quad (8)$$

(1)식에서 가장 관심이 있는 것은 물질 C가 환원되므로서 나타나는 2nd transition time이 된다. 왜냐하면 물질 A와 물질 C사이에서 화학반응속도정수의 값을 알아야하기 때문이다. 전극표면에서 물질 C의 농도에 대한 관계식을 유도하기 위해서 Laplace변환이 이용된다. 전극표면에서 물질 C가 완전히 환원된 경우에는 다음과 같이 (Testa(1961a))된다.

$$0 = \rho^{-1} \tau_1^{1/2} - (n_1/n_2) (\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - 0.5(\pi/k)^{1/2} \operatorname{erf}\{k(\tau_1 + \tau_2)\}^{1/2} + 0.5 \int_{\tau_1}^{\tau_1 + \tau_2} \frac{\exp(-k\theta/2) I_0(k\theta/2)}{(\tau_1 + \tau_2 - \theta)^{1/2}} d\theta \quad (9)$$

(9)식에서 erf 는 error function, $\rho = n_2/(n_1 + n_2)$ 이고, I_0 는 Zero order의 hyperbolic Bessel function이다.

(9)식에서 알 수 있는 것은 반응속도 정수가 0의 값이 아니고 큰 값일 때는 다단계환원이어서 반응속도론적 어려움이 없게 된다. (9)식을 계산할려면 적분항 때문에 어려움이 있지만, $(k\tau_1)^{1/2}$ 의 값이 8보다 큰 값일 경우에는 다음과 같이 된다.

$$\exp(-k\theta/2) I_0(k\theta/2) \approx 1/\sqrt{\pi k\theta} \quad (10)$$

(10)식을 (9)식에 대입하고, 변수가 2보다 더 큰 error function은 1이 된다는 사실로부터 (9)식은 더욱 간단히 된다.

$$\begin{aligned} (\tau_1 + \tau_2)^{1/2} &= (\tau_1 + \tau_2)_{\infty}^{1/2} \\ &- (n_2/n_1)(\pi k)^{-1/2} \arctan(\tau_1/\tau_2)^{1/2} \end{aligned} \quad (11)$$

$(\tau_1 + \tau_2)_{\infty}^{1/2}$ 은 무한히 큰 속도정수를 갖게될 때 두 transition time의 합이 된다. (11)식의 양변에 $\tau_1^{1/2}$ 을 나누어 주므로서 (τ_1/τ_2) vs. $(k\tau_1)^{1/2}$ 형의 관계식이 얻어진다. 따라서 속도정수는 실험적으로 transit-

ion time의 비를 알므로써 구해진다. 다음에는 한개의 ransition time이 관측될 때 속도정수를 구하려고 하면 다음과 같은 식이 성립한다.

$$i_{\tau}^{1/2} = i_{\tau}^{1/2} - \rho i (\tau \pi / 4k)^{1/2} \quad (12)$$

실 험

1) Chronopotentiometry

$8 \times 10^{-4}M$ Cupferron용액 80ml을 측정용 용기에 넣고 전극들을 고정했다. 보조전극(Beckman 39017)은 가능한 한 백금판전극(Beckman 39273, $0.1cm^2$)으로부터 멀리했고 비분극전극인 S. C. E. (Beckman 39005)를 씻은 용기를 실험온도가 $25 \pm 0.1^\circ C$ 인 항온조에 넣었다. 다음에 정제된 질소가스를 10분간 용액에 통했다. 액이 안정되었을 때 Beckman Electroscan #30으로 일정전류를 공급하던 용액과 전극사이에서 시간에 따라 전위변화가 있게 된다. 시간에 따른 전위변화를 오실로스코프로 관측했다.

2) Polarographic method

먼저 Britton-Robinson 완충용액(pH7.0~10.0)인 지지전해질액 14ml을 밀폐된 H-Cell에 넣고 시료용액 0.5ml를 첨가한 다음 항온조내에서 약 20분간 정제된 질소가스를 통한 후 Yanagimoto polarograph type PA 102로서 S. C. E.를 대극으로 하여 D. C. Polarograph을 얻었다.

결과 및 고찰

1) 화학반응단계의 존재확인

수용액에서 (1)식과 같이 Cupferron이 환원될 때 첫째 단계(물질 A→물질 B)와 두번째 단계(물질C→물질D) 사이에 화학반응이 관여하고 있다는 사실은 다음과 같은 이유에서 규명되었다. 같은 pH에서 수은주 높이에 따라 1단파의 전류(i_1)와 2단파의 전류(i_2)값을 비교하면 i_1 은 수은주 높이에 관계없이 일정한 값을 나타내나 i_2 값은 수은주 높이가 감소됨에 따라 전류치도 감소했다. (Table 2.3 참조)

이 값은 수은주 높이의 제곱근으로 나누어주면 일정한 값으로 되는 것으로 보아서 1단파의 i_1 값은 반응물질의 화학반응에 의해서 결정되는 반응전류인데 반해서 i_2 값은 확산전류임을 알 수 있다. 또한 Table 3은 Delahay(1951) 방법을 이용해서 pH 변화에 따른

Table 2. Values of the First (i_1) and the Second (i_2) Limiting Currents at pH 7.4 as Function of the Height of Mercury in the Reservoir

Height of mercury in reservoir (cm)	Drop time (sec)	i_1	i_2	$i_2/h^{1/2}$
85	2.6	1.2	9.7	1.03
77	3.0	1.2	9.3	1.06
50	3.7	1.2	7.6	1.07
40	4.2	1.2	6.8	1.07

Table 3. Values of the $kD^{1/2}$ at various pH

pH	$kD^{1/2}$	$\beta kD^{1/2}$	$m^2/3t^{2/3}$	t
1.3	5.00	0.24	5.20	3.35
2.0	1.50	0.23	5.30	3.30
6.3	0.80	0.20	4.80	3.00
	0.06	0.04	4.68	3.15
7.0	0.70	0.19	3.07	2.71
	0.08	0.05	2.78	2.52
8.8	5.00	0.30	5.20	2.51
10.0	∞	0.32	5.69	2.71

$kD^{1/2}$ 의 값을 얻은 결과이다. Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 pH가 1.3 보다 작거나, pH 8.8보다 큰 범위에서는 $kD^{1/2}$ 값이 5보다 큰 값을 가지는 것으로 보아서 이 범위에서는 전극 환원반응이 확산에 의해서 지배된다는 것을 알 수 있다. 그렇지만 pH가 1.3~8.8 사이에서는 $kD^{1/2}$ 값이 5미만이므로 이때는 확산과 반응속도에 의해서 전극반응이 지배된다는 것을 알 수 있다. 더욱이 전류-전압방법으로 데이터를 얻어서 Vetter-Enyo의 반응차수법(Hwang(1976))으로 환원반응단계를 조사해보니 화학반응단계가 존재하며 이 단계는 율속단계가 됨을 알았다. 따라서 Table 2와 Table 3을 함께 생각해 보면 pH 7.20에서 pH 8.80까지는 2단파가 나타나는데 1단파는 반응전류이다. 즉 전극에서 물질 A가 물질 B로 환원되면 물질 B는 화학반응에 의해서 물질 C로 간다.

2) pH에 의한 속도정수의 의존

본 실험에서 Cupferron은 Fig. 1에서와 같이 pH 7.10~8.80 범위의 알카리성용액에서 pH가 증가함에 따라 반응속도 정수가 달라지기 때문에 이들의 관계(Nicholson(1966))는 $k_{app} = k_H + K_H + [H^+] + k_{OH} - K_{OH} - [OH^-] + k_o$ 이고, k_o 는 산-염기축매반응이 없는 상태에서 Self-dehydration rate constant이다. Fig. 1처럼 알카리성용액에서는 pH가 증가함에 따라 k_{app} 값이

감소하다가 pH 7.60에서 최소치의 k_{app} 를 나타내는 것이 중요하다.

pH 7.60에서 k_o 는 0.52 sec^{-1} , $k_H+K_H^+$ 는 1.77×10^4 ($\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$), $k_{OH^-}K_{OH^-}$ 는 1.13×10^4 ($\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$)이었다. Table 4에서 보던 폴라로그래프 방법으로 구해진 k_{app} 값이 pH 7.20에선 0.53sec^{-1} 이던 것이 pH가 증가함에 따라 차차 감소하다가 다시 증가하여 pH 8.80에서 0.57sec^{-1} 로 증가한 경향을 나타내었다. 크로노포텐시오메트리에 의해 얻어진 k_{app} 의 값은 폴라로그래프방법에 의해서 얻어진 경향과 같지만 각 pH에서 0.3sec^{-1} 정도의 차이 (Nicholson(1960))가 있다. 이런 현상은 반응때 사용된 전극이 한쪽 방법은 금속이고 평면전극인데 반하여 다른 방법에서 사용된 전극은 액체이며 구형이었다. 이런 특성때문에 0.30sec^{-1} 정도의 차가 생긴 것이라고 본다.

Alberts와 Shain(1963)은 포텐시오스타트 방법으로 P-Nitrosophenol을 pH 1.0~6.0범위 까지 변해 주므로서 속도 정수는 증가한다고 보고한바 있다.

Nicholson(1965a, 1966)의 공동연구자들도 폴라로그래프 방법으로 P-Nitrosophenol의 전극 환원반응기구를 조사한 바 있다.

P-Nitrosophenol이 산성수용액 (pH 1.0~6.0)에서 전극 환원반응이 일어날때 pH 변화에 따라 속도정수가 변함(Fig. 1과 같은 모양으로 변함)을 보고했다.

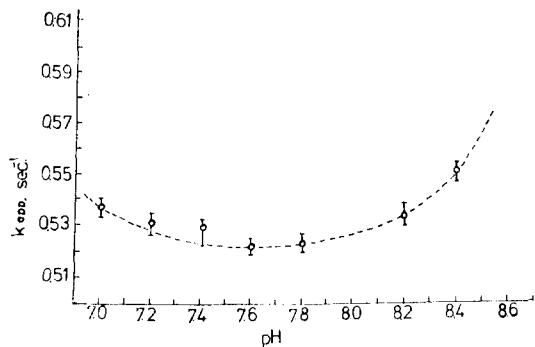


Fig. 1 Variation with pH of rate constant for dehydration

이때 폴라로그래프의 첫째파는 반응속도론적파를 나타내고 둘째파는 확산에 의해서 지배된 파이었다. 첫째파는 pH 4.8(acetate buffer)에서 최소의 파고름을 나타내었으며 폴라로그래프방법에 의해서 측정된 overall rate constant, k_{app} 의 값은 0.6sec^{-1} 이었고, k_o 는 0.36 sec^{-1} 이었다. 본 실험에서 폴라로그래프방법으로 얻어진 k_o 의 값이 0.52sec^{-1} 인것은 P-Nitrosophenol의 k_p (Nicholson(1966))값에 아주 잘 일치하는 값이다. 이

Table 4. Chronopotentiometric and Polarographic determinations of Rate Constant for Homogeneous chemical Reaction Coupled to Reduction of $8 \times 10^{-4}\text{MCu-cupferron}$ at 25°C

PH	i (μA)	$-\pi^{1/2}$ (V.)	$\tau/4$ (sec.)	$E/4$ (V.)	$\frac{n_1}{n_2}$	k_{app} (sec^{-1})
7.10			0.55	1.48	0.78	0.31
7.20	9.0	1.46				0.53
	6.0	1.79				
7.40	1.2	1.27				0.53
	9.3	1.81				
7.57			0.95	1.64	0.81	0.30
7.90	3.8	1.53				0.52
	11.2	1.81				
8.10			0.21	1.88	0.74	0.21
			0.18	2.42		
8.30	2.8	1.56				0.55
	12.2	1.81				
8.65			0.16	1.84	0.71	0.28
			0.16	2.12		
8.80	1.0	1.57				0.57
	12.2	1.82				
9.00			0.17	1.90	0.79	0.16
			0.28	2.20		

렇게 일치하는 것은 Cupferron의 환원기인 nitroso기 (알칼리성 수용액에서)가 변하는 특성은 P-Nitrosophenol 산성수용액에서)의 nitroso기가 변화하는 것과 같은 성질을 갖게됨을 말해 준다.

3) 반응기구

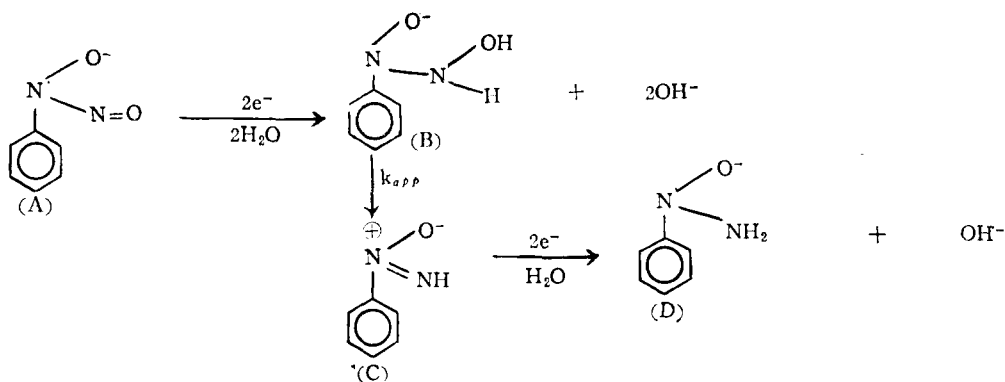
Table. 4에서 보던 pH 7.20~8.80 범위에서 첫째파는 전극반응이 진행됨에 따라 전극표면에서 반응물질의 생성속도에 의해서 얻어진 파이고, 둘째파는 확산전류인 것이다. 크로노포텐시오 방법에 의한 Cupferron의 환원은 pH 7.10과 pH 7.57 두완충용액에서 물질 A와 C가 같은 전위에서 환원되기 때문에 한개 transition time만 나타났다. 그러나 pH 7.90~9.00 범위에서는 상이한 전위에서 환원되었다.

Kolthoff는 알칼리성 수용액에서 Cupferron의 환원은 Hantsch 음이온(1931), $\phi\overset{\ominus}{N}=O$ 이나 G. Fieser and M. Fieser 음이온(1944), $\phi\overset{\oplus}{N}=NO^-$ 이 4개(Kolthoff(1948))의 전자를 받으면 최종의 생물인 $\phi\overset{\ominus}{N}-O^-NH_2$ 가 된다고 했다. 전극 반응이 일어날 때 첫번째 환원단계와 두번째 환원단계에 있어서 관여한 전자수의 비(Hwang(1974))는 Table. 4에서 1 : 1이었다.

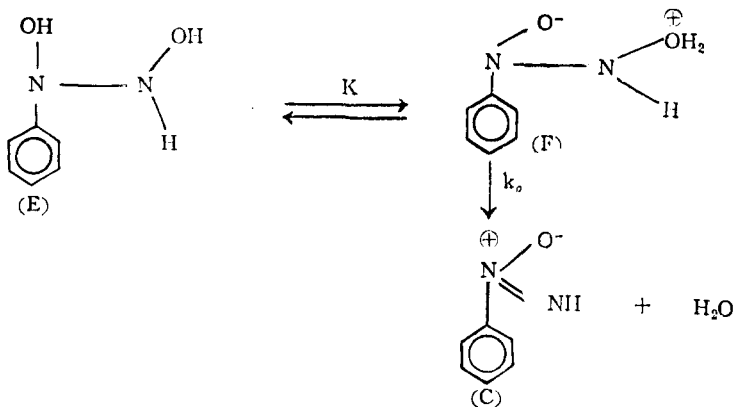
P-Nitrosophenol이 전극표면에서 환원되어 P-Hydroxylaminophenol (Blount(1968))이 되지만 산성수용

액에서 불안정한 것처럼, Cupferron에 있어서도 중간 생성물 B는 확인은 곤란하지만 가정은 충분히 할 수 있으며, 화학반응에 의한 중간생성물 C는 안정한 물질이고 확인이 용이하다. 일반적으로 Nitroso 화합물이 전극환원반응때 반드시 물질 C를 거친다 (Zuman (1969))는 것은 잘 규명된 사실이다. 환원이 더 계속

되던 물질 C는 Kolthoff가 지적한 것처럼 가장 안정한 Hydrazine (Kolthoff(1948))형으로 된다. 따라서 알칼리성 수용액에서 Cupferron의 환원은 ECE(Nic-holson(1965a, 1965b, 1966), Testa(1961a), Alber-ts(1963), Herman(1966)) 반응기구를 말할 수 있으며 환원반응과정을 다음과 같이 제안했다.



촉매반응이 아닌 중성수용액에서는



결 론

- 1) pH7.20~9.00 범위에서 Cupferron의 전극환원 반응은 ECE 반응기구이었다.
- 2) Cupferron의 환원중 화학반응의 속도상수들은 Self-dehydration rate constant, $k_0=0.52$ 이고,
 $k_{H^+}=K_{H^+}=1.77 \times 10^4 (M^{-1} \text{ sec}^{-1})$,
 $k_{OH^-}K_{OH^-}=1.13 \times 10^4 (M^{-1} \text{ sec}^{-1})$ 이었다.
- 3) 수용액에서 환원반응에 관련한 Cupferron의 구조는 Hantsch 음이온임을 가정하고 중성과 알칼리성 수용액에서 Cupferron이 환원될 때의 반응기구를 제안하였다.

참 고 문 헌

- Angeli, A. (1931); Gazz. Chim. ital., (60), 352.
- Hantsch, A. (1931); Ber., (64), 1695,
- Diehl, H. (1931); Chim. Rev., (27), 751.
- Fieser, G. and M. Fieser, (1944); "Organic Chemistry." D. C. Heath Co., Boston.
- Kolthoff, I. M. and A. Liberti, (1948); Polarographic Behavior of Nitrosophenylhydroxylamine, J. Am. Chem. Soc., (70), 1884-1890.

- Hwang, J. E., C. J. Chung, and M. Y. Son, (1969); Polarographic Study of Nitrosophenylhydroxylamine, *J. Korean, Chem. Soc.*, (13), 303—307.
- Yoshimura, T., C. Miyake, and S. Imoto, (1972); Ultraviolet and Infrared Spectra of Cupferron and Neocupferron, *Bull. of Chem. Soc. of Japan*, (45), 1424—1430.
- Nicholson, R. S. and I. Shain, (1965a); Theory of Stationary Electrode Polarography for a Chemical Reaction Coupled between Two Charge Transfers, *Anal. Chem.*, (37), 173—188.
- Nicholson, R. S., J. M. Wilson, and M. L. Olmstead, (1966); Polarographic theory for an ECE Mechanism: Application to Reduction of P-Nitrosophenol, *Anal. Chem.*, (38), 542—545.
- Churchill, R. V. (1958); "Operational Mathematics," 2nd Ed., McGraw, New York.
- Testa, A. C. and W. H. Reinmuth, (1961a); Stepwise Reaction in Chronopotentiometry, *Anal. Chem.*, (33), 1320—1324.
- Testa, A. C. and W. H. Reinmuth, (1961b); Mechanism of O-Nitrophenol Reduction by Chronopotentiometry, *J. Am. Chem. Soc.*, (83), 784—790.
- Alberts, G. S. and I. Shain, (1963); Electrochemical Study of Kinetics of a Chemical Reaction Coupled between Two Charge Transfer Reactions: Potentiostatic Reduction of P-Nitrosophenol, *Anal. Chem.*, (35), 1859—1866.
- Herman, H. B. and A. J. Bard, (1964); Cyclic Chronopotentiometry, *Anal. chem.*, (36), 971—980.
- Herman, H. B. and A. J. Bard, (1966); Chronopotentiometric Measurements of Chemical Reaction Rates I.: Programmed Current Studies of the ECE Mechanism, *J. Phy. Chem.*, (70), 396—404.
- Nicholson, R. S. and I. Shain, (1965b); Experimental Verification of an ECE Mechanism for the Reduction of P-Nitrosophenol, Using Stationary Electrode polarography, *Anal. Chem.*, (37), 190—194.
- Delahay, P. (1951); Theory of Polarographic Currents Controlled by Rate of Reaction and Diffusion, *J. Am. Chem. Soc.*, (73), 4944—4952.
- Hwang, K. S. (1974); A Study of Electrode Reaction of Concentrated NaClO₃ Solution, *J. Korean, Chem. Soc.*, (18), 244—250.
- Hwang, K. S., C. J. Chung, and J. U. Hwang, (1976); Adsorption and Electrochemical Mechanism of Cupferron, to be Published.
- Blount, H. N. and H. B. Herman, (1968); Chronopotentiometric Measurement of Chemical Reaction Rate II.: Kinetics and Mechanism of the Dehydration of P-Hydroxyphenolhydroxylamine, *J. Phy. Chem.*, (72), 3006—3021.
- Zuman, P. and C. L. Perrin, (1969); "Organic Polarography," An Interscience-Reprint, 207—253.