DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 22, No. 5, 1978
Printed in Republic of Korea

Fe(III)와 Xylenol Orange의 착물형성에 대한 분광광도법적 연구

吳岱燮 · 李善行 · 朴正學
경북대학교 사범대학 화학과

(1977. 10. 12 접수)

Spectrophotometric Study of the Complex Formation of Ferric Ion with Xylenol Orange

Tae Sub O, Sun Haing Lee and **Jung Hag Park**

Department of Chemistry, College of Education, Kyung Pook National University, Daegu, Korea

(Received Oct. 12, 1977)

요 약. Fe(III)과 Xylenol Orange (XO 또는 H_6A)의 반응을 분광광도법으로 연구하였다. Fe(III)과 XO는 조성이 Fe(III) : XO=2 : 1 및 1 : 1인 두가지 착물을 형성함을 확인하였다. 2 : 1 착물은 XO보다 Fe(III)를 많이 포함한 산성에서 안정하고, 1 : 1 착물은 XO가 많이 포함된 약산성용액에서 안정하다. 흡수극대는 590 nm(2 : 1)와 500 nm(1 : 1)이고 몰흡광계수는 각각 $3.18\pm0.04\times10^4$, $1.32\pm0.03\times10^4$이다. pH값을 변화시키면서 측정한 두 착물의 안정도상수는 $\log\beta_{21}=18.69\pm0.08$, $\log\beta_{212}=42.08\pm0.09$, $\log\beta_{11}=4.27\pm0.04$, $\log\beta_{113}=34.47\pm0.07$이었다.

ABSTRACT. The reaction between iron(III) and Xylenol Orange(XO or H_6A) has been investigated spectrophotometrically. It has been established that iron(III) and XO form two complexes with compositions iron(III) : XO=2 : 1 and 1 : 1. The 2 : 1 complex is stable in acidic medium containing excess of iron, and 1 : 1 complex is stable in slightly acidic medium containing excess of XO. The absorption maxima are at 590 nm(2 : 1) and 500 nm(1 : 1), the molar absorptivities being $3.18\pm0.04\times10^4$ and $1.32\pm0.03\times10^4$ respectively. The stability constants of two complexes studied by varying pH are $\log\beta_{21}=18.69\pm0.03$, $\log\beta_{212}=42.08\pm0.09$, $\log\beta_{11}=4.17\pm0.04$, and $\log\beta_{113}=34.47\pm0.07$.

1. 서 론

3,3′-*bis*[N,N′-Di(carboxymethyl)aminomethyl]-*o*-cresolsulfonphthalein (Xylenol Orange, XO 또는 H_6A)은 Körbl과 Přibil[1]에 의해 합성되어, 여러가지 금속이온의 정량에 착물적정지시약으로서 사용되었다[2~8]. XO는 또한 Nb[9], Zr[9~13], Th(IV)[14,15], In[16,17], Y[18], Zn[19], Cu, Co, Ni, Mn, Fe(II)[20], 희토류원소[21,22]의 분광광도법적 정량 시약으로서도 사용된다. Fe(III)도 XO와 유색 착물을 형성한다. Fe(III)와 XO의 착물에 대한 연구는 많았지만[23~25], 조성이 Fe(III) : XO=1 : 1인 착물의 안정도상수에 대한 것[23]과 Fe(III)와 XO의 착물인 [Fe_2XO]의 생성속도식 결정에 대한 보고[25]가 있었을 뿐, Fe(III)와 XO로 형성되는 착물들의 조성, 양성자첨가도 및 안

정도상수에 대한 상세한 보고는 없었다.

우리는 Fe(III)와 XO로 형성되는 착물들의 조성, 양성자첨가도 및 안정도상수를 결정하고 분석적 응용의 조건을 조사하였다.

2. 실 험

시 약. XO 용액은 Merck 제 4나트륨염을 물에 녹여 만들어 pH 7.0, 480 nm에서 분광광도법적 적정방법으로 표정하여 사용하였다. 질산철(III)용액은 고체 염을 물에 녹여 만들었으며 요오드법(Iodometry)으로 표정하였다. 실험에 사용한 $0.99\times10^{-3}M$ 용액은 원액($10^{-1}M$)을 정확히 묽혀 만들고 가수분해 방지를 위해 250 ml마다 진한 질산 1 ml를 가하였다. 모든 실험은 1 M 과염소산나트륨을 필요량 가하여 일정한 이온강도(=0.1)에서 행하였으며, pH는 1 M 및 2 M 과염소산용액(0.2~2.0), 시트르산-시트르산나트륨완충용액(2.3~3.0), 초산-초산나트륨완충용액 (4.0~5.0), Menzel 씨 탄산염완충용액(10.0~) 및 McIlvaine 씨 완충용액(2.2~6.4)을 사용하여 조절하였다. 사용한 모든 시약은 Merck 제 특급시약과 일제 일급시약이었다.

장 치. 흡광도는 Shimadzu 회사제 Bausch & Lomb Spectronic 20 A 분광광도계로 측정하였고, pH는 Uchida Yoko 회사제 Kent pH 미터로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

흡수곡선. pH 4.7와 pH 10.9에서 질산철(III)의 농도를 고정시키고 XO의 양을 변화시켰을 때의 흡수곡선을 *Fig.* 1와 *Fig.* 2에 나타내었다.

Fig. 1의 곡선 6에서 보다시피 산성용액에서 XO는 440 nm에서 흡수극대가 나타나고 산성의 Fe(III)용액에 XO를 가하면 흡수극대가 590 nm에서 나타나는데 XO가 과량이 되면, 이 흡수대가 줄어들면서 단파장쪽으로 이동된다. 이것은 착물을 이루지않은 여분의 XO가 흡수함으로 해서 흡수극대가 XO보다 Fe(III)의 량이 많을 때 암청색인 용액의 색은 XO량이 많을 때에 적갈색으로 변한다. 적갈색 착물의 흡수극대는 500 nm이다(*Fig.* 1, 곡선 7).

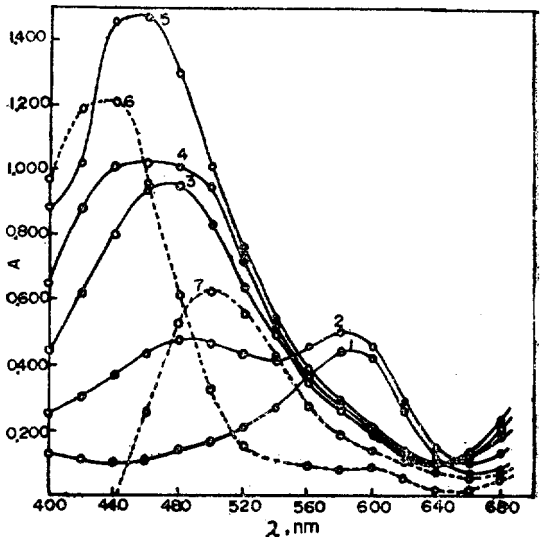

Fig. 1. Absorption spectra of solutions at pH 4.7. $C_{Fe}=3.98\times10^{-5}M$ (curve 1~5 and 7); C_{H_4A} : 1.99×10^{-5}(1), 3.98×10^{-5}(2), 5.98×10^{-5}(3), 7.97×10^{-5}(4, 6 and 7), $0.99\times10^{-4}M$(curve 5); water blank(1~6), XO blank (curve 7).

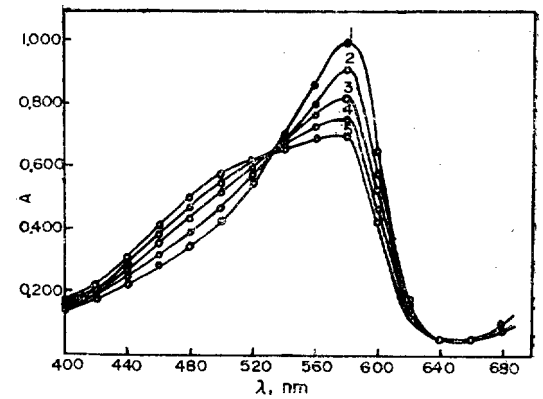

Fig. 2. Absorption spectra at pH 10.9. $C_{H_4A}=3.98\times10^{-5}M$ (curve 1~5); C_{Fe} : 0(1), 7.97×10^{-6}(2), 1.49×10^{-5}(3), 1.99×10^{-5}(4), $2.49\times10^{-5}M$(curve 5).

알칼리성용액에서 XO의 농도를 고정시키고 Fe(III)의 농도를 변화시키면 580 nm에서 또 하나의 XO 흡수극대가 나타나고(*Fig.* 2의 곡선 1) 이때 *Fig.* 1의 곡선 7에서 알아낸 500 nm의 흡수극대를 가지는 착물의 흡수극대는 뚜렷하게 나타나지 않음을 볼 수 있다.

착물의 조성. Fe(III)와 XO로 된 착물의 조성을 연속변화법[26~28] 및 몰비법[29~31]으로 조사하

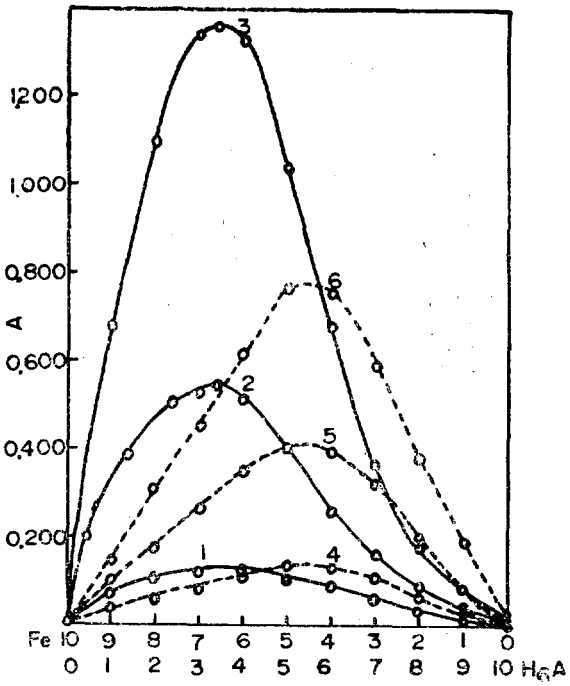

Fig. 3. Method of continous variation at pH 2.6.
Curve 1~3 : 590nm, 4~6 : 500nm; $C_{Fe}+C_{H_6A}$: 3.98 $\times10^{-5}$(1 and 4), 0.99$\times10^{-4}$(2 and 5), 1.99$\times10^{-4}$ M(curve 3 and 6); water blank (1~3), XO blank (curve 4~6).

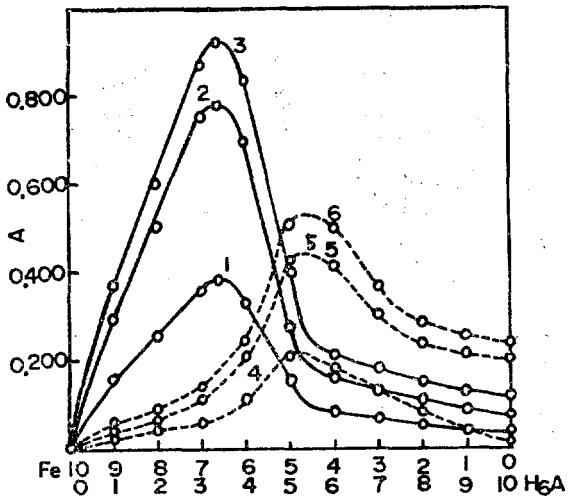

Fig. 4. Method of continuous variation at pH 4.7.
Curve 1~3 : 590 nm, 4~6 : 500 nm; $C_{Fe}+C_{H_6A}$: 3.98 $\times10^{-5}$(1 and 4), 7.97$\times10^{-5}$(2 and 5), 0.99$\times10^{-4}M$ (curve 3 and 6); water blank(1~3), XO blank (curve 4~6).

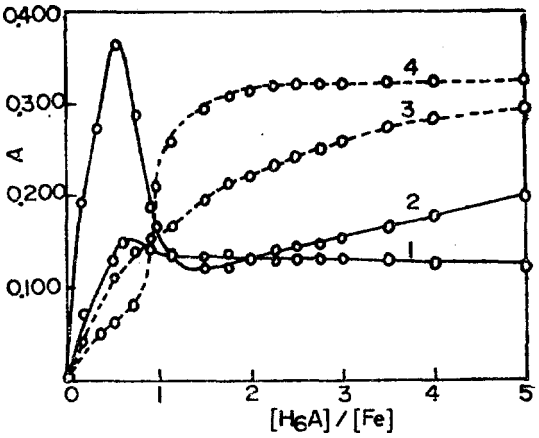

Fig. 5. Mole-ratio method. $C_{Fe}=1.99\times10^{-5}M$; curve 1 and 2 : 590 nm, 3 and 4 : 500 nm; pH : 2.6(1 and 3), 4.7(curve 2and 4); water blank (1 and 2), XO blank (curve 3 and 4).

였다. pH를 바꾸어가며 두 파장에서 행한 실험의 결과를 *Fig.* 3, 4 및 5에 나타내었다.

Fig. 3~5에서 보면 두가지 착물이 생김을 알 수 있다. 흡수극대가 590 nm이고 산성용액에서 암청색인 알칼리성용액에서 적자색인 착물은 Fe(III) : XO=2 : 1인 조성을 가지고 흡수극대가 500 nm인 적갈색착물은 Fe(III) : XO=1 : 1인 조성을 가진다. 이 사실로 미루어, 조성비 2 : 1인 암청색착물은 산성용액에서 Fe(III)가 XO보다 많이 존재할 때 안정하고 알칼리성용액에서는 Fe(III)대 XO의 비가 어떠하든간에 형성되고, 이 보다 덜 안정한 조성비 1 : 1인 적갈색착물은 약산성용액에서 형성됨을 알 수 있다.

이와 같은 결론은 *Fig.* 5의 몰비법의 실험결과를 보면 더욱 분명해진다.

착물의 양성자첨가도. 2 : 1 착물의 생성식은 (1)과 같이 쓸 수 있다.

$$2Fe^{3+}+H_{6-n}A^{n-}\rightleftharpoons Fe_2(H_{6-n-m}A)^{6-n-m}+mH^+ \quad (1)$$

반응중 떨어져 나오는 수소이온의 수는 XO 10배 과량 (*Fig.* 6, 곡선 4), 또는 Fe(III) 10배 과량(*Fig.* 6, 곡선 3)인 용액의 흡광도에 pH가 미치는 영향을 조사한 실험으로 알 수 있다. 2 : 1 착물은 pH 0.4에서 생성되기 시작하여 pH 1~1.4에서 생성이 완료된다. XO의 연속 pK값[32]은 1.15, 2.58, 3.23, 6.90, 10.46, 12.58이다.

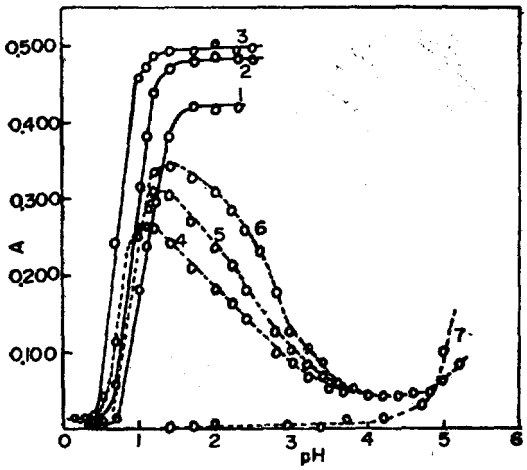

Fig. 6. Absorbance as function of pH at 590 nm. C_{Fe} : 1.99×10^{-5}(1), 3.98×10^{-5}(2), 1.99×10^{-4}(3), $1.99\times10^{-5}M$(curve 4~6); C_{H_6A} : 1.99×10^{-5}(1~3), 1.99×10^{-4}(4), 7.97×10^{-5}(5), 3.98×10^{-5}(6), $0.99\times10^{-4}M$(curve 7).

pH=1.0에서 XO는 H_6A로 많이 존재하므로 (1)식에서 $n=0$으로 둘 수 있다.

XO 10배 과량일 때 착물을 이루지 않은 XO의 농도는 "일정"하다고 볼 수 있으므로 XO의 전분석농도 C_{H_6A}와 같다고 하면,

$$\log\frac{[Fe_2(H_{6-m}A)^{6-m}]}{[Fe^{3+}]^2}=m\text{pH}+\log K\cdot C_{H_6A} \quad (2)$$

이 때 K는 반응(1)의 평형상수이고, $\log K\cdot C_{H_6A}$도 상수이므로 $\{A_{Fe_2(H_{6-m}A)}/[Fe]\}$를 pH에 대해 도시하면 기울기 m인 직선이 얻어진다. Fe(III)가 10배과량일 때도 이와 비슷하게 하여

$$\log\frac{[Fe_2(H_{6-m}A)^{6-m}]}{[H_6A]}=m\text{pH}+\log K\cdot C_{Fe}^2 \quad (3)$$

이 된다.

실험값으로부터 구한 기울기는 *Fig.* 7의 a와 b에서 둘다 4.0이므로 $m=4$라 할 수 있다.

2 : 1 착물에 있어서 XO의 양성자첨가도는 $(6-m)$값을 알아도 정할 수 있다.

2 : 1 착물이 다음과 같이 해리한다고 하면,

$$Fe_2(H_{6-m}A)^{6-m}\rightleftharpoons 2Fe^{3+}+H_{6-m}A \quad (4)$$

편의상 하전을 생략하여 안정도상수 β_{21}은 다음과 주어진다.

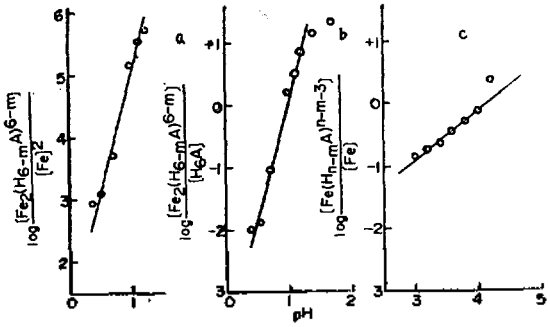

Fig. 7. Dependence of the logarithm of the degree of complex formation on pH. C_{Fe} : 1.99×10^{-3}(a and c), $1.99\times10^{-4}M$(b); C_{H_6A} : 1.99×10^{-4}(a and c), $199\times10^{-5}M$(b).

$$\beta_{21}=\frac{[Fe_2(H_{6-m}A)]}{[Fe]^2[H_{6-m}A]}=\frac{[Fe_2(H_{6-m}A)]}{[Fe]^2[A][H]^{6-m}\beta_{H_{6-m}A}}$$

여기서 β_{H6-mA}는 $H_{6-m}A$의 총괄안정도상수이다.

$C_{Fe}>C_{H_6A}$이면, 착물생성도 α는 (6)과 같이 쓸 수 있다.

$$\alpha=\frac{A-A_L}{A_{max}-A_L} \quad (6)$$

Fe(III), XO 및 착물의 평형농도는 Fe(III) 과량이고 $[H_6A]>>[H_5A]$인 조건에서 전분석농도와 착물생성도 α를 써서 나타낼 수 있다.

$a=\frac{C_{Fe}}{C_{H_6A}}$라 하고, $[Fe_2(H_{6-m}A]=\alpha C_{H_6A}$, $[Fe]=C_{Fe}-2\alpha C_{H_6A}$, $[H_6A]=C_{H_6A}(1-\alpha)$이므로 (5)식에 대입하면

$$\beta_{21}=\frac{\alpha X_A}{(a-2\alpha)^2(1-\alpha)C_{H_6A}[H]^{6-m}\beta_{H_{6-m}A}}$$
$$=\frac{zX_A}{C_{H_6A}^2[H]^{6-m}\beta_{H_{6-m}A}} \quad (7)$$

여기서 $z=\frac{\alpha}{(a-2\alpha)^2(1-\alpha)}$, $\frac{1}{X_A}$은 착물을 이루지않은 A^{6-}형의 XO의 분율이다.

(7)식으로부터,

$$\log zX_A=(m-6)\text{pH}+B \quad (8)$$

여기서 $B=\log\beta_{21}\beta_{H_{6-m}A}C_{H_6A}^2$=상수이다.

(8)식으로부터 $\log zX_A$대 pH의 그래프는 기울기 $(6-m)$인 직선임을 알 수 있다. $(6-m)$은 착물내의 A와 결합한 수소이온의 수이다. *Fig.* 8에서 나타난 기울기는 −2이므로 $m=4$가 된다.

1 : 1 착물의 생성식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

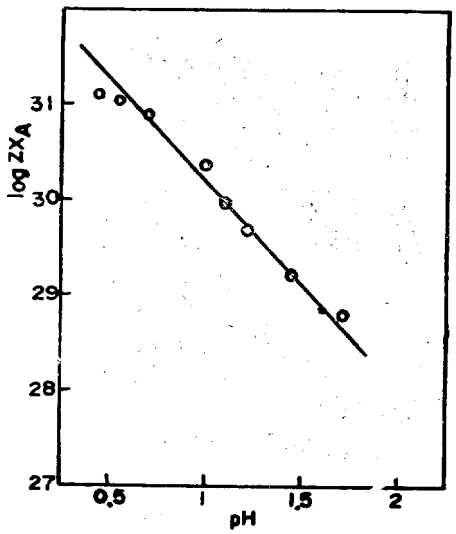

Fig. 8. Dependence of log zX_A on pH.

$$Fe^{3+}+H_nA^{n-6}\rightleftharpoons Fe(H_{n-m}A)^{n-m-3}+mH^+ \quad (9)$$

1 : 1 착물은 pH 1.1~1.4에서 생성되기 시작하여 pH 3.5~4.0에서 생성이 끝난다. (*Fig.* 6, 곡선 4, 5 및 6) 방출되는 수소이온의 수 m은 590 nm에서 pH에 대하여 흡광도를 도시하여 정할 수 있으며, 이때는 XO가 과량이므로 C_{H_6A} = 상수로 놓을 수 있다. (9)식으로부터

$$\log\frac{[Fe(H_{n-m}A)]}{[Fe]}=m\text{pH}+\log K\cdot C_{H_6A} \quad (10)$$

여기서 $\log K\cdot C_{H_6A}$=상수이다.

(10)식의 그래프는 기울기 m인 직선이고, *Fig.* 7의 c에 나타난 m값은 ~0.9이다. pH~3에서는 H_4A가 우세해진다는 것을 고려하면 1 : 1 착물의 생성식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$Fe^{3+}+H_4A^{2-}\rightleftharpoons Fe(H_3A)+H^+ \quad (11)$$

강알칼리성용액(pH 10~)에서는 1 : 1 착물의 생성이 억제된다. 이것은 *Fig.* 2에서 보듯이, 1 : 1 착물에 특유한 500 nm의 흡수극대가 줄어들고, A^{6-} 형의 음이온에 특유한 590 nm의 흡수극대가 나타나는 것으로 알 수 있다.

4. 안정도상수의 계산

2 : 1 착물이 다음과 같이 해리한다고 하면,

$$Fe_2(H_2A)^{2+}\rightleftharpoons 2Fe^{3+}+H_2A^{4-} \quad (12)$$

안정도상수는 (13)식으로부터 구할 수 있다.

$$\beta_{21}=\frac{[Fe_2(H_2A)]}{[Fe]^2[H_2A]}=\frac{[Fe_2(H_2A)]\cdot X_{H_2A}}{[Fe]^2\Sigma[H_nA]} \quad (13)$$

여기서 $\Sigma[H_nA]$는 착물을 이루지않은 XO 종의 전농도이다. 이 안정도상수값은 Fe(III)와 XO의 농도비를 달리하며 pH를 변화시킬 때의 흡광도 변화를 나타내는 *Fig.* 6의 곡선 1, 2 및 3으로부터 계산할 수 있다. 16개의 실험값을 95% 신뢰한계로 통계 처리하여 $\log\beta_{21}=18.69\pm0.08$의 값을 얻었다.

안정도상수 β_{212}는 (14)식에 근거하여,

$$Fe_2(H_2A)^{2+}\rightleftharpoons 2Fe^{3+}+A^{6-}+2H^+ \quad (14)$$

(15)식으로부터 구할 수 있으며,

$$\beta_{212}=\frac{[Fe_2(H_2A)]}{[Fe]^2[H]^2[A]}=\frac{[Fe_2(H_2A)]\cdot X_A}{[Fe]^2[H]^2\Sigma[H_nA]} \quad (15)$$

$\log\beta_{212}=42.08\pm0.09$의 값을 얻었다 (95% 신뢰한계).

1 : 1 착물의 안정도상수는 (16)식에 근거하여

$$Fe(H_3A)\rightleftharpoons Fe^{3+}+H_3A^{3-} \quad (16)$$

(17)식으로부터 계산할 수 있다.

$$\beta_{11}=\frac{[Fe(H_3A)]}{[Fe][H_3A]}=\frac{[Fe(H_3A)\cdot X_{H_3A}}{[Fe]\Sigma[H_nA]} \quad (17)$$

안정도상수 β_{113}은 (18)식에 근거하여,

$$Fe(H_3A)\rightleftharpoons Fe^{3+}+A^{6-}+3H^+ \quad (18)$$

(19)식으로부터 구할 수 있다.

$$\beta_{113}=\frac{[Fe(H_3A)]}{[Fe][H]^3[A]}=\frac{[Fe(H_3A)]\cdot X_A}{[Fe][H]^3\Sigma[H_nA]} \quad (19)$$

$Fe(H_3A)$의 평형농도와 $\Sigma[H_nA]$는 *Fig.* 6의 곡선 4, 5 및 6에서 계산할 수 있다. 이들 곡선에서 보듯이, 낮은 pH에서는 2 : 1 착물로 인한 높은 흡광도가 나타나지만, pH가 커짐에 따라 1 : 1 착물에 해당하는 흡수극대 자리를 지나게 된다. 곡선에서 pH가 커짐에 따라 흡광도의 감소를 보여주는 부분은 착물 및 반응하지 않은

XO의 평형농도를 계산하는 데 이용된다. 곡선에서 pH가 커져도 일정한 흡광도를 보여주는 부분은 1:1 착물이 완전히 생성되었음을 나타내준다. 두 착물의 평형농도는 다음 두 식을 풀어 구할 수 있다.

$$A=\varepsilon_1[Fe_2(H_2A)]+\varepsilon_2[Fe[H_3A)] \quad (20)$$

$$C_{Fe}=[Fe_2(H_2A)]+[Fe(H_3A)] \quad (21)$$

여기서 ε_1, ε_2는 각각 590 nm에서 2:1 및 1:1 착물의 몰흡광계수이다.

(20)식에서 반응하지 않은 XO의 흡광도는 0에 가까우므로 무시할 수 있고, (*Fig.* 6, 곡선 7) (21)식에서 반응하지 않은 Fe(III)의 농도는 착물을 이룬 Fe(III)의 농도에 비해 아주 작으므로 무시할 수 있다.

590 nm에서 ε_1값은 pH 1.4에서 10배 과량의 Fe(III)를 포함하는 용액의 흡광도로부터 정해지며 그 값은 $3.18\pm0.04\times10^4$이고, ε_2값은 pH 4~5에서 10배과량의 XO를 포함하는 용액의 흡광도로부터 정해지며 그 값은 $1.32\pm0.03\times10^4$이다. 1:1 착물의 안정도상수는 $\log\beta_{11}=4.27\pm0.04$, $\log\beta_{313}=34.47\pm0.07$이다 (95% 신뢰한계, 12개 실험값).

5. 결 론

XO와 Fe(III)의 반응은 용액중의 Fe(III)의 분광광도법적 정량에 이용될 수 있다.

590 nm에서 알칼리성용액은 XO자체의 흡광도가 크므로 분광광도법적 정량의 최적조건은 pH 3.5~4.0이고 파장은 590 nm이다.

REFERENCES

1. J. Körbl and R. Přibil, *Chem. Ind.* (London), 233 (1957).
2. J. Körbl, R. Přibil and A. Emr, *Chem. Listy*, **50**, 1440 (1956).
3. J. Körbl and R. Přibil, *Chemist Analyst*, **45**, 102 (1956).
4. M. Houda, J. Körbl, V. Bazant and R. Přibil, *Chem. Listy*, **51**, 2259 (1957).
5. J. Körbl, R. Přibil and A. Emr, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **22**, 961 (1957).
6. Y. Endo and T. Tomori, *Japan Analyst*, **11**, 1310 (1962).
7. M. Otomo, *Japan Analyst*, **14**, 457 (1965).
8. F. Vydra, R. Přibil and J. Körbl, *Talanta*, **2**, 311 (1959).
9. N. Ishiwatari, *Japan Analyst*, **11**, 1283 (1962).
10. K. L. Cheng, *Talanta*, **2**, 266 (1959).
11. A. K. Babko and V. T. Vasilenko, *Zavodsk. Lab.*, **27**, 640 (1961).
12. K. L. Cheng, *Anal. Chim. Acta*, **82**, 41 (1963).
13. B. Budĕšínský, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **28**, 1858 (1963).
14. M. Otomo, *Japan Analyst*, **14**, 229 (1965).
15. B. I. Nabivanets and L. N. Kudritskaya, *Ukr. Chim. Zh.*, **29**, 1198 (1963).
16. N. Ishiwatari, H. Nagai and Y. Toita, *Japan Analyst*, **12**, 603 (1963).
17. K. Akatsuka, *Japan Analyst*, **21**, 1372 (1972).
18. Y. Shijo, *Japan Analyst*, **23**, 884 (1974).
19. T. Miyajima, *Japan Analyst*, **13**, 257 (1964)
20. M. Otomo, *Japan Analyst*, **14**, 45 (1965).
21. K. Takahashi, *Japan Analyst*, **13**, 343 (1964).
22. H. Yoshida, *Japan Analyst*, **13**, 203 (1964).
23. F. Vydra, R. Přibil and J. Körbl, *Talanta*, **2**, 147 (1959).
24. B. Budĕšínský, *Z. Anal. Chem.*, **188**, 266 (1962).
25. L. I. Budarin, T. A. Rumyantseva, K. B. Yatsimirskii, *Ukr. Khim. Zh.* (*Russ.*), **36**(6), 535 (1970).
26. J. L. Gerlach and R. C. Frazer, *Anal. Chem.*, **30**, 1142 (1958).
27. P. Job, *Chim.* (*Paris*), **9**(10), 113 (1928).
28. W. C. Vosburgh and G. R. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).
29. A. E. Harvey and D. L. Manning, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950).
30. J. H. Joe and A. L. Jones, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 111 (1944).
31. K. Momoki, *et al.*, *Anal. Chem.*, **41**, 1286 (1969).
32. 上野景平, "キレート滴正法", P. 135, 南江堂, 1972.