

금속이온의 분포계수에 미치는 부틸알코올의 영향

金 東 洵

충북대학교 자연과학대학 화학과

(1980. 6. 17 接受)

The Influence of Butyl Alcohol on the Distribution Coefficients of Metal Ions

Dong Won Kim

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 310, Korea

(Received June 17, 1980)

요 약. 바륨과 수은이온의 분포계수에 미치는 부틸알코올의 영향이 양이온 교환수지, Dowex 50w-x8, 200~400 mesh와 염산, 부틸알코올 및 물을 포함하는 용액 사이에서 연구되었다. 바륨과 수은의 분포계수는 「배치」방법에 의하여 측정하였다. 금속이온들의 분포계수는 일반적으로 부틸알코올 분자내의 탄소의 가지수가 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 바륨과 수은의 분포계수에, 부틸알코올의 물에 대한 용해도와 입체적인 성질이 영향을 미치고 있음을 보여 준다.

ABSTRACT. A study was made of the influence of butyl alcohol on the distribution coefficients of barium and mercury ions between the ion exchange resin, Dowex 50w-x8, 200~400 mesh and solutions containing hydrochloric acid, butyl alcohol and water. The determination of the distribution coefficients of barium and mercury are made by using the batch method. The distribution coefficients of metal ions decrease generally as the number of branches of carbon in the molecule of butyl alcohol increase. It shows that solubility in water and stereo-isomerism of the butyl alcohol have influence upon the distribution coefficient of barium and mercury.

1. 서 론

많은 과학자들에 의하여 이온교환수지와 유기 용매 및 금속이온들 사이의 이온교환작용에 대한 연구가 이루어졌다. 서로 다른 이온교환수지와 알코올용매 및 아세톤과 같은 용매에서, 알칼리금속이온의 분포계수에 미치는 영향이 Vigner와 Kressman 및 Kitchener^{1,2}에 의하여 논의되었다. Sakaki와 Kakihana³는 이와 같은 연구를 알칼리 토금속에까지 확장하였다. Panchenkov와 그의 연구진은 서로 다른 수지, SBS, SDV-3, 및 Espapit-1에 서로 다른 음이온, SO_4^{2-} , Cl^- 및 I^- 이온에 대한 영향을 연구했으며, 매개 물이 바뀔때의 투전상수에 대한 분포계수의 변

화를 측정하였다.⁴

Rusi와 Ionescu⁵는 3가 이온, Ce(III)와 Pr(III)의 분포계수에 대한 아세톤의 영향을 연구하였다. Sabau⁶와 Kim⁷등은 Pr(III), Ba(II) 및 Hg(II)의 분포계수에 미치는 일가 알코올의 영향을 체계적으로 연구하였다. 이들이 사용한 이온교환수지는 숄몬화된 폴리스티렌, 즉 KU_2 와 강산성 양이온교환수지, Dowex 50w-x8이었다. 모든 경우에, 분포계수는 유기용매의 농도가 증가함에 따라, 직선적으로 증가하였다. 이와 같은 사실은 이온의 수화의 감소나 혹은 옥소니움플렉스의 생성을 근거로 하여 설명된다.

본 연구는 강산성 양이온 교환수지, Dowex 50w-x8, 200~400 mesh를 사용하여, 염산과

부틸알코올의 혼합용액에서 Ba(II)와 Hg(II)의 분포계수를 측정함으로써, 이들 금속이온의 분포계수에 미치는 부틸알코올용매의 영향을 알아 보려는데 그 목적이 있다.

2. 실험

시약 및 재료. 실험에 사용한 시약은 분석용 시약 Merck, Shinyo, 흥진, 삼진 및 Wako 등에서 수입한 1급 또는 특급시약이 있다. 이온교환수지로서는 강산성 양이온교환수지 Dowex 50 w-x 8, 200~400 mesh, H-form 을 사용하였다.

표준용액. 부틸알코올 이성체의 물에 대한 용해도는 각각 다르기 때문에,⁸ 5%의 메틸알코올을 각각 해당하는 부틸알코올에 대해 용해시켜, 그 혼합용매를 사용하였다. 부틸알코올 95%와 메틸알코올 5%의 알코올혼합용액은 물에 대하여 어떤 비율로도 용해하였기 때문이다. 15°C에서 부틸알코올의 물에 대한 용해도는, *n*-butyl alcohol, *iso*-butyl alcohol, 및 *sec*-butyl alcohol에 대하여 각각 9, 10 및 12.5%이다. *tert*-butyl alcohol의 용해도는 물에 대하여 무한대이다.

부틸알코올(95%)·메틸알코올(5%)용액을 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 및 2.5 M 염산용액과 혼합하여, 부피비 0, 20, 40, 60, 80 및 90%의 해당하는 *n*-butyl alcohol, *iso*-butyl alcohol, *sec*-butyl alcohol, 및 *tert*-butyl alcohol 혼합용액을 만들어 실험에 사용하였다. 사용한 전해질 용액은 0.10 M BaCl₂ 및 HgCl₂ 용액이었다.

분석방법. EDTA 로 분석하였는데, 아래에 그것을 설명하였다.

Ba(II): 일정량의 시료용액을 취하여 진한 수산화나트륨용액으로 중화시킨다. 원충용액으로 pH=11을 유지하고 PC 지시약을 사용하여 용액의 색이 적색에서 무색으로 될 때까지 0.01 M EDTA 로 적정한다.⁹

Hg(II): 일정량의 시료용액을 취하여 진한 NaOH 용액으로 중화시킨다. 여기에 과량의 0.01 M EDTA 용액을 일정량 가하고 원충용액으로 pH=10을 유지시킨 다음, EBT 지시약을 사용하여 청색에서 적색이 될 때까지 0.01 M MgSO₄

용액으로 역정한다.¹⁰

분포계수의 측정. 강산성 양이온교환수지 Dowex 50w-x 8을 약 1 M의 염산용액으로 씻어내어 완전히 H-form으로 한 다음, 증류수로서 중성이 될 때까지 세척하고 건조시켰다.

건조된 수지를 1g씩 칭량하여 폴리에틸렌병에 넣고, 이미 만들어 놓은 해당하는 염산 *n*-butyl alcohol, *iso*-butyl alcohol, *sec*-butyl alcohol 및 *tert*-butyl alcohol 혼합용액을 각각 49 ml씩 가하고, 마지막으로 Ba(II)와 Hg(II) 금속염 0.10 M 용액을 1 ml씩 넣어 마개를 한 후 25°C에서 24시간 동안 계속해서 shaking 하여 이온교환평형에 도달하도록 하였다. 이렇게 하여 평형에 도달한 시료용액과 수지를 분액깔때기로 분리한 후 용액중의 금속이온을 정량분석하고, 다음 식에 의하여 금속이온들의 분포계수를 계산하였다.¹¹

$$K_d = \frac{A_i - A_f}{A_f} \frac{V}{m} \quad (1)$$

여기서 A_i 는 용액의 처음 농도이고, A_f , V 및 m 은 용액의 나중농도, 용액의 부피 및 수지량이다. K_d 는 분포계수를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

Ba(II)와 Hg(II)의 분포계수와 염산농도 및 부틸알코올 혼합농도비의 관계가 Fig. 1, 2에 걸쳐 그려져 있다. 그림을 통하여 알 수 있는 것처럼, 부틸알코올용매의 농도비가 증가할수록 금속이온의 분포계수값이 거의 직선적으로 증가함을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 알코올용매의 농도가 증가함에 따라 이온의 수화가 감소되거나, 혹은 옥소니움 콤플렉스가 형성되는 것에 기인한다고 설명할 수 있다.⁶ 알코올용매분자의 옥소니움 콤플렉스형성은 수소이온의 수를 감소시킬 뿐만 아니라, 형성된 옥소니움 콤플렉스의 크기가 수소이온에 비하여 매우 크기 때문이다.

동일한 부틸알코올 용매의 농도비에 있어서, Ba(II)와 Hg(II)의 분포계수는 염산농도가 증가함에 따라서 감소하며, 분포계수값들 사이의 차

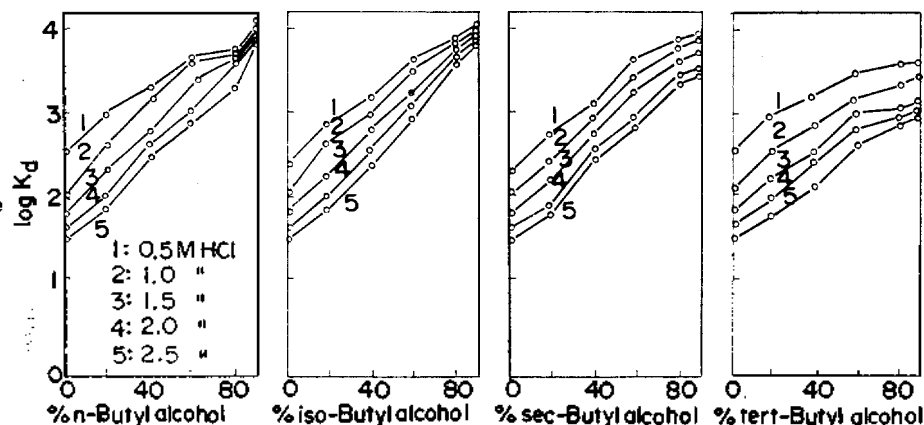


Fig. 1. Variation of $\log K_d$ for Ba(II) versus the concentration of butyl alcohol solvent, in the concentration: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, and 2.5 M HCl, and the solvents butyl alcohol isomers.

역시, 일반적으로, 염산농도의 증가에 따라 더욱더 작아진다.

동일한 탄소수를 가지는 부틸알코올 이성체의 경우에는, *n*-butyl alcohol, *iso*-butyl alcohol, *sec*-butyl alcohol 및 *tert*-butyl alcohol의 순으로 분자의 모양이 둥글다. 따라서, 분자의 모양이 둥글 수록 콤플렉스를 형성하는 리간드의 크기가 작아지므로 분포계수의 값이 클 것이 기대된다. 그러나 옥소니움 콤플렉스를 형성하는데 부가적으로 작용하는 van der Waals 인력은 분자의 모양이 입체적으로 둥근 모양일 수록 작아지기 때문에, 옥소니움 콤플렉스의 안정도가 낮아져, 금속이온의 이온 분위기를 크게 만든다.¹²

이와 같은 사실은 Fig. 1, 2에 나타난 Ba(II)와 Hg(II)의 분포계수의 값의 변화를 가장 합리적으로 설명할 수 있게 한다. 부틸알코올의 탄소가지수가 증가하여, 입체적으로 둥근 모양을 할 수록, 금속의 분포계수가 감소함을 Fig. 1, 2를 통하여 알게 된다. 이러한 현상은, 금속이온의 흡착에 van der Waals 인력이 리간드 효과보다 더 크게 작용한다 것을 보여주는 것이다. 이와 같은 실험적 사실은 옥소니움 콤플렉스의 안정도에 유기용매 분자의 van der Waals 인력이 커다란 영향을 주고 있음을 말해주고 있는 것이다. 옥소니움 콤플렉스의 안정도는 따라서 수소이온의 수를 감소시키는 결과를 가져오므로, 금속이

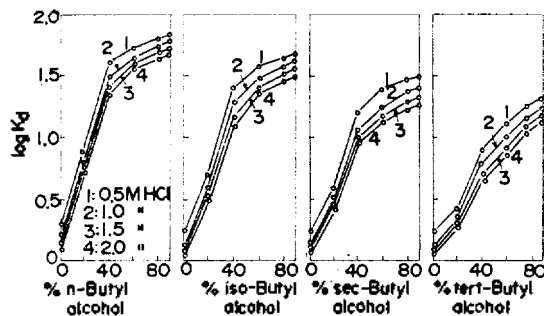


Fig. 2. Variation of $\log K_d$ for Hg(II) versus the concentration of butyl alcohol solvent, in the concentration: 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0 M HCl, and the solvents butyl alcohol isomers.

온의 분포계수를 증가시킨다.

같은 알코올 용매의 농도하에서는, 금속이온의 분포계수가 염산농도에 역비례하여 감소함을 알 수 있다. 이것은 염산농도가 증가함에 따라 이온교환수지의 재생하는 방향으로 평형이 이동하기 때문이다. 한편 동일한 조건하에서는, Ba(II)의 분포계수가 Hg(II)의 분포계수에 비하여 매우 크다는 것을 Fig. 1과 Fig. 2를 통하여 보게 된다. 모든 경우에 걸쳐, Ba(II)의 분포계수가 Hg(II)의 그것에 비하여 평균 $\log 2$ 값만큼 큰 값을 가지고 있다. 따라서 Ba(II)는 Hg(II)에 비하여, 같은 조건에 있어서는, 그 분포계수의 값의 크기가 거의 100배나 된다.

이와 같은 사실은 Ba(II)와 Hg(II)의 Pauling

이온반지름¹³ 및 염소이온과의 콤플렉스형성과 그의 안정도로 설명할 수 있다.

Ba(II)와 Hg(II)이온의 Pauling 이온 반지름은 각각 1.35, 1.10 Å이다. 따라서 Ba(II)이온의 전하밀도가 Hg(II)의 그것에 비하여 작을 것이다. 그러므로 Hg(II)는 Ba(II)보다 더 많은 물 분자를 거느리고 있을 것이다. Glueckauf¹⁴와 Wicke 및 Eigen¹⁵에 의하면, Ba(II)이온과 Hg(II)이온은 각각 3과 4의 hydration number를 갖는다. 따라서 일반적으로 Hg(II)이온은 Ba(II)에 비하여 흡착이 적게 일어날 것이다. 그러나 Ba(II) 이온의 분포계수값이 같은 조건에서 Hg(II)이온의 분포계수에 비하여 거의 100배나 더 크다는 사실은 이온의 수화수만으로는 충분히 설명할 수 없을 것이다. 왜냐하면, Ba(II)이온과 거의 같은 1.27 Å의 Pauling 이온반지름과, 수화수를 가지고 있는 Sr(II)이온의 분포계수는 같은 염산의 농도하에서 거의 비슷한 값을 갖기 때문이다.¹⁶ 3 M 염산에서의 Ba(II)와 Sr(II)의 분포계수는, 각각 18.5 및 10.0이며 0.5 M에서는 각각 590 및 217이다.¹⁶

따라서 Hg(II)이온의 특별한 흡착현상은, 그의 염소이온과의 음이온 콤플렉스의 형성 및 그의 안정도로 설명할 수 있을 것이다. Hg(II)이온의 염소이온과의 콤플렉스, HgCl_4^{2-} 의 안정도는 매우 커서, 그 평형상수의 값이 10^{16} 이나 된다.¹⁷ 1 M Cl^- 용액에서, Hg(II)는 주로 HgCl_4^{2-} 종으로 존재하며, 0.1 M 염소이온농도에서는 HgCl_2 , HgCl_3^- 및 HgCl_4^{2-} 가 거의 같은 양 존재한다.¹⁸ 그러므로 Hg(II)이온의 분포계수가 Ba(II)에 비하여 같은 조건하에서, 매우 작은 값을 갖게 되는 것이다. 이 처럼 Hg(II)이온은 Cl^- 이온과의 매우 안정한 음이온 콤플렉스를 형성하기 때문에, Hg(II)보다 이온반지름이 작은 Cd(II)이온에 비하여, 같은 염산농도하에서 매우 작은 분포계수를 갖게 되는 것이다.¹⁹

부틸알코올 이성체의 물에 대한 용해도와 금속이온들의 분포계수와의 관계가 Fig. 3에 나타나 있다. 부틸알코올 이성체의 물에 대한 용해도가 증가함에 따라 Ba(II)와 Hg(II)이온의 분포계수가 감소함을 볼 수 있다. 금속 이온들의

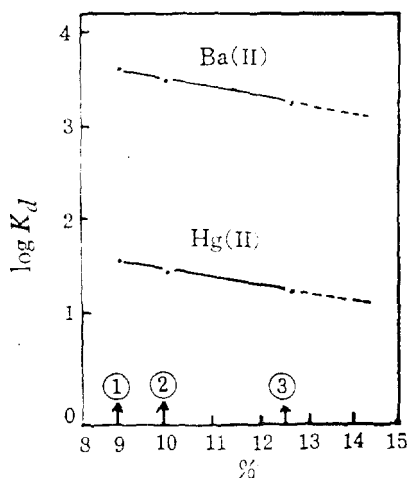


Fig. 3. $\log K_d$ for Ba(II) and Hg(II) ions versus the solubility in percentage for water of the butyl alcohol isomers. Solutions: 0.5 M hydrochloric acid in 40 % butyl alcohol isomers. ① *n*-b-Alcohol, ② *iso*-b-alcohol, ③ *sec*-b-alcohol.

분포계수와 부틸알코올의 용해도와의 관계는 실험적인 범위내에서, 직선의 방정식으로 표시할 수 있는데, 그것은 다음과 같은 일반식으로 나타낼 수 있다.

$$y = -ax + b \quad (2)$$

여기서 a 와 b 의 값은 Ba(II)에 대해서는 $a = \frac{1}{7}$, $b = 3\frac{3}{5}$ 이고, Hg(II)이온에 대해서는 각각 $a = \frac{1}{7}$, $b = 1\frac{3}{5}$ 이다. 직선의 기울기는 음의 값을 가지며, 절편의 크기만 금속이온에 따라 다를 뿐이다. 용매의 물에 대한 용해도는 수화와 밀접한 관계를 가지고 있으며, 금속이온의 수화와 콤플렉스형성은 금속이온의 분포계수를 감소시키는 중요한 원인이 된다.

REFERENCES

1. G. Vigner, *Izbranie raboti*, Moskva, *Izd. A. N. SSSR.*, 109 (1941).
2. T. R. Kressman and J. A. Kitchener, *J. Chem. Soc.*, 1211 (1949).
3. T. Sakaki and H. Kakihana, *Kogaku, Bull. Chem. Soc., Japan*, 28, 217 (1955).
4. G. M. Panchenkov, V. I. Gorshkov and M. V. Kuklanova, *Zh. fiz. Khim.*, 32, 361, 616

- (1958).
5. A. Rusi and S. Ionescu, *Studii Si Cercetari Fizica*, **4**, 735 (1961).
 6. C. Grigorescu-Sabau, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 195 (1962).
 7. D. W. Kim, *J. Kongju National Teacher's College*, **17**, 85 (1979).
 8. N. A. Lange, *Handbook of Chemistry*, 10th Ed., P. 440, McGraw-Hill Book Comp., New York, 1961.
 9. K. S. Lee, "Inorganic Quantitative Analytical Chemistry," p. 269, Dong Myong Sa, 1958.
 10. C. R. Joo, "Analytical Chemistry," 2nd Ed., P. 557, Heyong Sui Pub. Comp., 1975.
 11. F. W. E. Strelow, A. H. Victor, C. R. Van Zyl and Cynthia Eloff, *Anal. Chem.*, **43**, 7, 870 (1971).
 12. N. L. Allinger, *et al.*, "Organic Chemistry," 1st Ed., P. 75~77, Translated by T. R. Kim, *et al.*, Cheon Moon Kag, 1974.
 13. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd Ed., P. 52, Interscience Pub., 1972.
 14. E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1235 (1955).
 15. E. Wicke und M. Eigen, *Z. Elektrochem.*, **57**, 319 (1953).
 16. F. W. E. Strelow, *Anal. Chem.*, **32**, 1185 (1960).
 17. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd Ed., P. 514, Interscience Pub., 1972.
 18. *Ibid.*, P. 519, 1972.
 19. D. W. Kim, *J. Kongju Natinal Teacher's College*, **16**, 321 (1978).