DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 30, No. 4, 1986
Printed in the Republic of Korea

수용액에서 $[Co(en)_3]Cl_3$ 및 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 착물의 이온 해리에 미치는 압력의 영향

鄭倧在† · 盧炳吉
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1985. 8. 19 접수)

Pressure Effects on the Ionic Dissociation of $[Co(en)]_3Cl_3$ and $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ in Aqueous Solutions

Jong-Jae Chung† and **Byung-Gill Rho**
Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kyungpook National University, Daegu 635, Korea
(Received August 19, 1985)

요 약. 25°C에서 $[Co(en)_3]Cl_3$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 수용액의 열역학적 해리상수를 1~2000bar의 압력범위에서 전도도법으로 측정하였다. 착물이 해리할 때 하전을 띤 이온이 생성하여 부피가 감소하므로 압력이 증가함에 따라 해리상수(K^T)는 커졌다. 즉 $[Co(en)_3]Cl_3$에 대한 pK^T 값은 1 bar에서 2.16, 500bar에서 2.08, 1000bar에서 2.08, 1500bar에서 2.05, 2000bar에서는 2.03이었고, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$의 pK^T는 1bar에서 2.02, 500bar에서 1.96, 1000bar에서 1.90, 1500bar에서 1.88, 2000bar에서는 1.87이었다. 각 압력에서 Stokes 반경과 해리상수(K^T)값을 비교 분석하여 착물의 이온쌍 형성에는 정전기적 인력 이외에 Internal Conjugate Base(ICB) 효과도 영향을 미쳤으며 이효과는 압력이 증가할 수록 커졌다.

ABSTRACT. The thermodynamic dissociation constants of $[Co(en)_3]Cl_3$ and $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ in aqueous solutions at 25°C and at the pressure from 1 bar to 2000 bars were measured by conductometric method. The dissociation constants were increased with pressure elevation because of volume decreasing by the formation of charged ions during dissociation reaction. That is, the pK^T values of $[Co(en)_3]Cl_3$ were 2.16 for 1 bar, 2.08 for 500 bars, 2,08 for 1000 bars, 2.05 for 1500 bars and 2.03 for 2000 bars, respectively and those of $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ were 2.02 for 1 bar 1.96 for 500 bars, 1.90 for 1000 bars, 1.88 for 1500 bars and 1.87 for 2000 bars, respectively. Comparing and analyzing the values of Stokes' radii and K^T, the formation of ion pair compound was affected by not only the electrostatic interaction, but also the Interal Conjugate Base(ICB), which was incresed by the elevation of the pressure.

1. 서 론

수용액중에서 착이온들의 이온쌍 형성에 관한 연구는 Jenkins[1] 등이 전도도법으로 Co(III) 및 Cr(III) 착이온에 대해서 실험한 이후 많은 사람들에 의해 여러가지 방법으로 연구되어 왔다.[2~10] Takahashi 등[11,12]은 Co(III) 및 Cr(III) 착이온의 회합상수를 전도도법과 분광학법으로 측

정한 결과 Co(III) 및 Cr(III) 착이온에서 Counter ion이 SO_4^{2-}, NO_3^-, 및 ClO_4^-인 경우에는 Stokes 반경이 작은 것이 회합상수가 큰 일반적인 경향을 따르지만, Cl^-, I^-이 Counter ion일 때는 정전기적 인력 이 외에 ICB 효과[13,14]가 작용하여 Stokes 반경이 작은 것이 회합상수가 작았다. 그러므로 이온 화합에 영향을 미치는 인자는 정전기적 인력이 지배적이지만 ICB 효과도 영향을 미침을 밝힌 바 있다.

본 연구에서는 이미 상압하에서 연구되어 있는 $[Co(en)_3]Cl_3$와 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 착물의 해리상수를 고압하에서 전도도법으로 측정하여 열역학적 파라미터를 구하고 이들 값을 상압의 그것과 비교 분석함으로써 이온쌍 형성의 주요인자를 조사하여 보았다.

2. 실 험

시료. 착물 $[Co(en)_3]Cl_3$ 및 $Co(NH_3)_6]Cl_3$ 착물은 문헌의 방법[15]에 따라 합성하였으며 합성된 착물은 분광학적 데이터[16]를 비교하여 확인하였다. 착물합성에 사용된 모든 시약은 특급 시약을 사용하였으며, 물은 3차 증류수를 사용하였다.

장치 및 실험. 착물을 전도도용수(비전도도가 $1\times10^{-6}/\Omega\cdot cm$ 이하)에 녹여 50ml 용액을 만든 후 이 용액을 특수 제작한 고압전도도셀[17]에 주사기를 이용하여 채운다. 이것을 고압용기의 내부에 매어단 후 압력을 일정하게 올리고 0.1Ω까지 저항을 측정할 수 있는 Jones와 Josephs형의 교류 전도도 브릿지를 사용하여 해리상수를 측정하였다. 압력발생장치는 5Kbar까지 올릴 수 있는 Swiss Nova 제의 수동식 유압펌프를 사용하였다. 고압용기를 ±0.1°C까지 조절할 수 있는 항온조에 넣어서 25°C로 항온시킨 후 압력을 상압에서 2000bar까지 500bar 간격으로 여러 가지 농도에서 측정하였다.

3. 이 론

착물의 해리반응식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$M^{3+}X_3^- \overset{K}{\rightleftharpoons} M^{3+} + 3X^- \qquad (1)$$

$$M^{3+} = [Co(en)_3]^{3+},\ [Co(NH_3)_6]^{3+}$$

$$X^- = Cl^-$$

용액의 비전도도를 K로 나타내면 당량전도도는 식 (2)으로 주어진다.

$$\Lambda = \frac{1000\,K}{C} \qquad (2)$$

강전해질에 대한 Debye-Hückel-Onsager 식[18]은 다음과 같다.

$$\Lambda' = \Lambda_0 - \left[\frac{29.15(z_+ + z_-)}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta} + \frac{9.90\times10^5}{(DT)^{\frac{3}{2}}}\Lambda_0 w\right] \times\sqrt{C(z_+ + z_-)} \qquad (3)$$

여기서 $w = z_+ \times z_- \times \frac{2q}{1+q^{\frac{1}{2}}}$,

$$q = \frac{z_+ z_-}{z_+ + z_-}\cdot\frac{\lambda_+ + \lambda_-}{z_+\lambda_- + z_-\lambda_-}$$

Λ'는 Onsager의 당량전도도, Λ^0는 Onsager 외삽법[19]에 의해 구한 무한 희석시 당량전도도, D는 용매의 유전상수, T는 절대온도 η는 물의 점도, z_+, z_-는 이온하전량, λ_-는 이온당량전도도를 나타낸다.

Jenkins 등에 의하면 해리도[5]는 근사적으로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda'} \qquad (4)$$

Λ는 실험치이고 Λ'는 식 (3)에서 구한 계산값이다.

열역학적 해리상수는 식 (4)를 이용하여 식 (5)과 같이 나타낼 수 있다.

$$K^T = \frac{\Lambda^2 C}{\Lambda'(\Lambda'-\Lambda)} f\pm^2 = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)} f\pm^2 \qquad (5)$$

여기서 $f\pm$는 수용액의 평균활동도계수를 나타내는데 다음과 같이 쓸 수 있다.[11,12]

$$-\log f\pm = \frac{A|z_+z_-|\sqrt{\beta}}{1+Ba\sqrt{\beta}} \qquad (6)$$

여기서

$$A = \frac{1.825\times10^6}{(DT)^{\frac{3}{2}}},\quad B = \frac{50.29\times10^8}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta}$$ 이다.

이 때 a는 이온의 크기인데 $[Co(en)_3]^{3+}-Cl^-$와 $[Co(NH_3)_6]^{3+}-Cl^-$의 경우는 약 6.0Å이

고[12], β는 이온강도이다.

4. 결과 및 고찰

수용액에서 $[Co(en)_3]Cl_3$ 및 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 착물의 이온해리반응에 대한 압력 및 농도변화에 따른 당량전도도(Λ), Onsager의 이론당량전도도(Λ'), 해리도(α), 및 열역학적 해리상수(K^T)를 *Table* 1, 2에 나타내었다, 여기서 Onsager의 이론당량전도도(Λ')와 실험으로 구한 당량전도도(Λ)간에는 차이가 있음을 알 수 있는데 이것은 $[Co(en)_3]^{3+}$ 및 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 착이온과 Cl^- 음이온이 이온쌍형성 즉 불완전한 해리를 하고 있음을 나타내는 것이다. 즉 두 착물의 정전기적 인력에 의하여 이온쌍을 형성하고 있는 것이다. 해리도(α)는 Jenkins 등에 의한 근사법에 따라 결정했으며 열역학적 해리상수(K^T)는 해

Table 1. Conductivities, Λ, Onsager's theoretical conductivities, Λ', degrees of dissociation, α, and thermodynamic dissociation constants, pK^T of $[Co(en)_3]Cl_3$ in aqueous solutions under various pressures at 25°C

$C\times10^4$	Λ	Λ'	α	pK^T
(1bar)				
2.0	143.39	146.57	0.9783	2.19
2.8	141.50	145.70	0.9712	2.19
3.2	140.74	145.31	0.9686	2.19
4.0	139.29	144.61	0.9632	2.19
5.2	137.41	143.67	0.9564	2.17
6.4	135.90	142.84	0.9515	2.16
7.2	136.29	142.32	0.9576	2.06
8.0	133.47	141.84	0.9410	2.19
8.8	133.56	141.37	0.9418	2.13
10.0	132.54	140.72	0.9422	2.11
(500bar)				
2.0	150.27	153.46	0.9828	2.09
2.8	149.10	152.57	0.9773	2.08
3.2	148.15	152.18	0.9735	2.11
4.0	146.86	151.46	0.9697	2.10
5.2	145.09	150.50	0.9641	2.08
6.4	143.59	148.64	0.9596	2.08
7.2	142.29	149.12	0.9542	2.10
8.0	141.91	148.62	0.9549	2.06
8.8	141.14	148.15	0.9527	2.05
10.0	140.01	147.48	0.9494	2.05
(1000bar)				
2.0	155.23	158.49	0.9828	2.09
2.8	154.17	157.59	0.9783	2.06
3.2	153.18	157.19	0.9745	2.10
4.0	151.98	156.46	0.9714	2.07
5.2	150.27	155.48	0.9665	2.04
6.4	148.83	154.61	0.9626	2.04
7.2	147.91	154.08	0.9600	2.04
8.0	147.24	153.57	0.9588	2.02
8.8	146.32	153.09	0.9558	2.02
10.0	145.14	152.41	0.9528	2.02
(1500bar)				
2.0	158.71	161.35	0.9837	2.06
2.8	157.28	160.44	0.9793	2.04
3.2	156.25	160.03	0.9764	2.06
4.0	154.80	159.29	0.9718	2.07
5.2	153.05	158.31	0.9668	2.04
6.4	151.85	157.43	0.9646	2.01
7.2	151.17	156.89	0.9622	2.01
8.0	150.29	156.39	0.9590	2.01
8.8	149.25	155.90	0.9574	2.00
10.0	148.31	155.21	0.9536	2.01
(2000bar)				
2.0	160.70	163.22	0.9846	2.04
2.8	159.15	162.30	0.9806	2.01
3.2	158.43	161.90	0.9786	2.02
4.0	156.91	161.15	0.9737	2.03
5.2	155.21	160.16	0.9691	2.01
6.4	153.58	159.28	0.9642	2.02
7.2	152.97	158.74	0.9617	2.02
8.0	152.41	158.23	0.9605	2.00
8.8	151.63	157.74	0.9593	1.98
10.0	150.23	157.05	0.9536	2.01

Table 2. Conductivities, Λ, Onsager's theoretical conductivities, Λ', degrees of dissociation, α, and thermodynamic dissociation constants, pK^T of $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ in aqueous solutions under various pressures at 25°C

C×10⁴	Λ	Λ'	α	pK^T
(1bar)				
2.0	168.02	170.69	0.9844	2.04
2.8	166.20	169.76	0.9791	2.05
3.2	165.40	169.34	0.9767	2.06
4.0	163.98	168.58	0.9727	2.05
4.4	163.35	168.22	0.9711	2.04
5.2	162.38	167.56	0.9691	2.02
5.6	162.14	167.25	0.9695	1.99
6.4	161.20	166.66	0.9672	1.98
8.0	159.41	165.58	0.9627	1.97
8.8	158.42	165.09	0.9596	1.98
10.0	157.39	164.38	0.9555	1.99
(500bar)				
2.0	173.82	175.88	0.9883	1.92
2.8	171.48	174.93	0.9803	2.02
3.2	170.85	174.51	0.9791	2.01
4.0	169.22	173.73	0.9741	2.03
4.4	169.02	173.37	0.9749	1.98
5.2	168.20	172.70	0.9738	1.94
5.6	167.74	172.39	0.9727	1.94
6.4	167.07	171.79	0.9705	1.93
8.0	165.23	170.69	0.9660	1.93
8.8	164.02	170.19	0.9638	1.93
10.0	163.03	169.47	0.9601	1.94
(1000bar)				
2.0	178.26	180.64	0.9869	1.97
2.8	176.45	179.67	0.9821	1.98
3.2	176.02	179.24	0.9820	1.94
4.0	174.93	178.46	0.9802	1.91
4.4	174.35	178.09	0.9790	1.90
5.2	173.29	177.41	0.9768	1.89
5.6	172.81	177.09	0.9758	1.88
6.4	172.14	176.49	0.9754	1.85
8.0	170.12	175.37	0.9701	1.87
8.8	169.07	174.86	0.9669	1.89
10.0	167.98	174.13	0.9647	1.88
(1500bar)				
2.0	181.25	183.33	0.9887	1.90
2.8	179.54	182.36	0.9845	1.91
3.2	179.03	181.93	0.9841	1.88
4.0	176.94	181.14	0.9768	1.98
4.4	176.46	180.77	0.9762	1.96
5.2	176.18	180.09	0.9783	1.86
5.6	175.71	179.76	0.9775	1.85
6.4	175.03	179.15	0.9770	1.82
8.0	173.02	178.03	0.9719	1.84
8.8	172.18	177.51	0.9700	1.84
10.0	170.98	176.78	0.9672	1.84
(2000bar)				
2.0	182.94	185.00	0.9889	1.89
2.8	191.28	184.02	0.9851	1.89
3.2	180.76	183.59	0.9846	1.87
4.0	179.09	182.79	0.9798	1.91
4.4	178.63	182.42	0.9792	1.90
5.2	178.01	181.73	0.9795	1.83
5.6	177.44	181.41	0.9781	1.83
6.4	176.90	180.79	0.9753	1.85
8.0	174.01	179.67	0.9685	1.89
8.8	173.87	179.15	0.9706	1.83
10.0	173.11	178.41	0.9663	1.86

리도(α)와 Debye-Hückel 극한식으로부터 구한 이온의 활동도계수를 이용해서 계산하였다. *Table* 1, 2에서 알 수 있듯이 압력이 증가함에 따라 해리도(α)와 당량전도도(Λ)는 증가하나 농도가 증가할 수록 해리도(α)와 당량전도도(Λ)는 감소하였다. 압력이 커질 수록 전도도의 증가 경향은 완만해졌으며, 압력이 증가함에 따라 Onsager 이론 값과의 차이가 작음을 알 수 있다. *Fig.* 1에는 압력에 따른 무한희석시 열역학적 해리상수의 변화를 나타내었고, *Table* 3에는 무한희석시 당량전도도를 나타내었다. *Fig.* 1과 *Table* 3에서 알수 있듯이 압력이 증가함에 따라

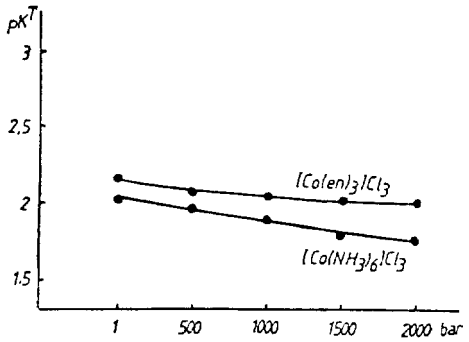

Fig. 1. The plots of pK^T *vs.* P for $[Co(en)_3]Cl_3$ and $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ in aqueous solutions at 25°C.

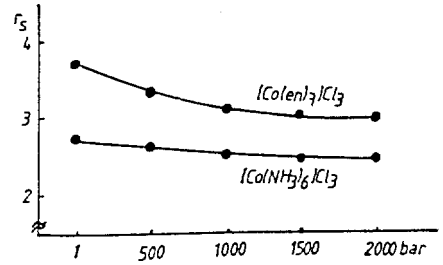

Fig. 2. The plots of r_s *vs.* P for $[Co(en)_3]Cl_3$ and $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ in aqueous solutions at 25°C.

These values mere calculated by means this equation. $r_s=91.0\cdot|zi|/\lambda^\circ$, $\Lambda^\circ=\lambda_+^\circ+\lambda_-^\circ$. We assumed that $\lambda_{Cl^-}^\circ$ is 76.34 under every pressure.

무한희석시 당량전도도(Λ°)와 열역학적 해리상수(K^T)는 증가하였다. 이는 해리시 생성된 이온이 용매화하여 해리전 보다 해리후의 부피가 감소하기 때문인 것으로 볼 수 있다.

이와 같은 사실을 더욱 구체적으로 알아보기 위해 반응에 대한 분몰부피변화(ΔV)를 구해보았다.

해리상수에 미치는 압력효과에 대한 기본 식은 식(8)과 같다.

$$\left(\frac{\partial lnK}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\Delta V}{RT}\right) \tag{8}$$

해리상수의 압력 의존성은 *Fig.* 1과 같이 되므로 lnK는 압력의 2차함수로 볼 수 있다.[20,21]

$$lnK=a+bP+cP^2 \tag{9}$$

식(9)에서 a, b 및 c는 상수이고 P는 압력을 나타낸다.

식(9)를 일정온도에서 압력에 대해 미분하면 식(10)이 얻어진다.

$$\left(\frac{\partial lnK}{\partial P}\right)_T=b+2cP \tag{10}$$

식(8)과 식 (10)으로부터 식 (11)을 얻을 수 있다.

$$-\left(\frac{\Delta V}{RT}\right)=b+2cP \tag{11}$$

상수 a는 lnK_1으로 둘 수 있으므로 식(9)는 식(12)로 나타낼 수 있다.

$$P^{-1}ln(K_p/K_1)=b+cP \tag{12}$$

여기서 K_1 및 K_p는 각 각 상압과 압력 P에서의 해리상수를 나타낸다. 식(12)에서 $P^{-1}ln(K_p/K_1)$을 압력 P에 대해서 도시하면 직선이 얻어지고 이 직선의 절편에서 b를 구하고 기울기에서는 c를 구할 수 있는데 이 b, c의 값을 식(12)에 대입하여 각 착물에 대해서 압력에 따른 해리반응의 분몰부피변화(ΔVcm^3/mol)를 구한 것을 *Table* 4에 나타내었다. 여기서 각 착물은 해리시 하전을 띤 이온이 생성되므로 압력에 따라

Table 3. The limiting equivalent conductivies, Λ°, (Ω^{-1}cm^{2}mol^{-1}) of Co(III) complexes

Complexes	Pressures (bar)				
	1	500	1000	1500	2000
$\frac{1}{3}[Co(en)_3]Cl_3$	151.30	158.30	163.41	166.31	168.21
$\frac{1}{3}[Co(NH_3)_6]Cl_3$	175.80	181.07	185.90	188.64	190.34

Table 4. Total partial molar volume changes ($-\Delta V$cm^3/mole) for dissociation of complexes

Complexes	Pressures(bar)				
	1	500	1000	1500	2000
$Co(en)_3Cl_3$	1.885	1.295	0.703	0.480	0.112
$Co(NH_3)_6Cl_3$	1.207	0.932	0.641	0.351	0.060

부피변화가 음의 값을 가지고 압력이 증가함에 따라 해리가 더욱 증진됨을 알 수 있다.

해리상수를 *Fig*. 2에 나타낸 Stokes 반경과 비교하여 보았다. Stokes 반경을 구하는 식 $r_s = 91.6|zi|\lambda^{\circ}$, 이 고압하에서도 적용되는 것으로 보고 압력에 따른 Stokes 반경을 *Fig*. 2에 나타내었다. $[Co(en)_3]^{3+}$ 착이온의 Stokes 반경이 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$의 그것보다 크므로 정전기적 인력만 을고려한다면 $[Co(en)_3]Cl_3$의 해리상수 값이 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$의 그것보다 클 것으로 생각되나 실제 실험결과는 $[Co(en)_3]Cl_3$ 착물의 해리상수가 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 착물의 해리상수 보다 크게 나왔다. 이러한 현상은 이온의 회합에 정전기적 인력 이외에 ICB 효과가 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.[11,12] Counter ion의 종류에 따라 다르겠지만 Cl^- 음이온과는 $[Co(en)_3]^{3+}$착이온이 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 착이온보다 ICB를 더 잘 형성하므로 $[Co(en)_3]^{3+}$가 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 보다 Stokes 반경이 크지만 해리상수는 더 작은 것으로 생각된다.

Fig. 1과 *Fig*. 2에서 보는 바와 같이 압력이 증가함에 따라 이 두 착물의 Stokes 반경은 줄어들고 있는데 열역학적 해리상수(K^T)는 증가하였다. 압력이 증가함에 따라 Stokes 반경이 줄어드는 이유는 압력이 증가함에 따라 이온의 탈용매화가 되기 때문이라고 생각되어지며 또한 이온의 탈용매화가 되어짐에 따라 이동도가 빨라지기 때문에 무한희석시 당량전도도도 증가하였다고 생각된다. 열역학적 해리상수가 감소해야 하나 증가하는 이유는 자유이온의 이동도가 증가되었으며 충돌로 인하여 한이온이 대이온(Counter ion)으로부터 해리한 것이라고 생각되어지며 또 유전상수가 압력증가에 따라 증가하기 때문에 열역학적 해리상수가 증가한다고 생각되어진다.

본 연구는 1984년도 문교부 기초과학육성연구비의 지원에 의한 것임.

인 용 문 헌

1. I. L. Jenkins and C. B. Monk, *J. Chem. Soc.*, 68 (1951).
2. S. H. Laurie and C. B. Monk, *J. Chem. Soc.*, 3343(1963).
3. N. Tanaka, K. Ogino and G. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 366 (1966).
4. R. Tamamushi, T. Isono, and S. Katayama, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **40**, 334 (1967).
5. N. Tanaka, Y. Kobayashi, and M. Kamada, *Bull. Chem. Soc., Japan.* **40**, 2839 (1967).
6. N. Tanaka and A. Yamada, *Z. Anal. Chem.*, **224**, 117 (1967).
7. S. Katayama and R. Tamamushi, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **41**, 606 (1963).
8. N. Tanaka, H. Kaneko, and T. Shirakashi, *Nippon Kagaku Zasshi*, **92**, 957 (1971).
9. S. Katayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 106 (1973).
10. H. Yokoyama and H. Yamatera, *Chem. Lett.*, 1973, 337.
11. T. Takahashi and T. Koiso, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2784 (1976).
12. T. Takahashi and T. Koiso, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1507 (1978).
13. D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.*, **5**, 1891(1966).
14. Purcell and Kotz, "Inorg. Chem"., Samders, 725 (1977).
15. I. L. Jenkins and C. B. Monk, *J. Chem. Soc.* 68 (1951).
16. J. K. Ruff "Inorganic Syntheses", A. Word **14**, 58 (1973).
17. J. U. Hwang, J. J. Chung, and S. O. Bek, Daehan Hwahak Hwoejee, **28**, 95 (1984).
18. D. R. Crow, "Principles and Applications of Electrochemistry," Chapman and Hall, 62(1973).
19. L. Onsager, *Physik, Z.*, **28**, 277 (1927).
20. K. Tamura, Y. Oga and T. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **46**, 2980 (1973).
21. C. A. Echert, *Annual Rev. Phy. Chem.*, **23**, 239 (1972).