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

Crown Ether와 HDEHP에 의한 알칼리금속이온의 추출

李仁鍾† · 金時中* · 李 澈**
한림대학 자연과학부 화학과
*고려대학교 이과대학 화학과
**한양대학교 자연과학대학 화학과
(1986. 1. 2 접수)

Extraction of Alkali Metal Cation with Crown Ethers and HDEHP

Ihn Chong Lee, Si Joong Kim*, and Chul Lee**
Department of Chemistry, Hallym College, ChunChon 200, Korea
**Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea*
***Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea*
(Received January 2, 1986)

요 약. Crown ether (DC18C6, DC24C8)과 HDEHP로 알칼리 금속 이온을 용매 추출할 때의 추출평형을 연구하였다. 추출평형상수는 DC18C6계에서 $Na^+<Cs^+<Rb^+<K^+$ 순으로 증가하였으며 DC24C8계에서는 $Rb^+<K^+<Cs^+$ 순으로 증가하였다. 유기용매상으로 추출되는 추출종은 M_1(crown ether)$_1$ (HDEHP)$_1$이며 추출평형상수의 크기는 crown ether의 유기용매상과 수용액상에서의 분배비와 crown ether-알칼리금속 착물의 안정도 상수에 의해서 결정된다.

ABSTRACT. Solvent extraction equilibria of alkali metal cation with crown ether (DC18C6, DC24C8) and HDEHP have been studied. The extraction equilibrium constants increase in the order of, in the DC18C6 system, $Na^+<Cs^+<Rb^+<K^+$, and in the DC24C8 system, $Rb^+<K^+<Cs^+$. The species extracted to organic phase are M_1(crown ether)$_1$ (HDEHP)$_1$. The magnitude of extraction equilibrium constant is determined by the distribution ratio of crown ether between organic and aqueous phase, and stability constant of crown ether-alkali metal complex.

1. 서 론

Crown ether 화합물[1]은 Pederson에 의해서 처음으로 합성되었는데 이 화합물은 알칼리 금속 및 토금속의 이온과 안정한 착물을 형성하는 성질을 가지고 있다.

Crown ether 화합물의 이러한 성질을 생체막에서 알칼리금속 및 토금속 이온들의 이동원리[2]와 착물형성 메카니즘[3,4]의 규명에 도움을 줄 뿐만 아니라 유기용매에서 이들 염의 용해도를 증가시켜 반응 속도 및 수율[5]을 증가시키는 매체로서의 이용성을 높여 주기도 하며 이들 금속이온의 검출을 위한 선택전극의 제작[6], 동위원소의 분리[7] 및 정량분석[8,9]에 이용되고 있다.

Frensdorff[10]는 crown ether 화합물이 추출제로 사용되는 용매추출계에서 알칼리금속이 수용액상에서 유기상으로 이전하는 것은 이들 금속이온과 이들 화합물 간에 형성된 착물의 유기상에서의 용해도가 증가하기 때문이라고 밝히고, dicyclohexyl-18-crown-6(DC18C6)와 picrate를 음이온으로 사용한 추출계에서는 사용된 유기용매의 극성이 증가할수록 추출률은 증가한다고

보고한 바 있다. 용매추출시 추출률은 음이온의 성질에 따라 크게 변화하는데 그 이유는 양이온은 이미 crown ether 화합물과 착물을 형성하여 충분한 소수성을 가지고 있으므로 유기상으로의 이전이 어렵지 않기 때문이다. 이에 따라 음이온의 변화에 따른 추출률에 관한 연구, 즉 picrate[11], tetraphenylborate[9], dipicrylaminate[12] 같은 음이온을 포함하는 용매추출계와 permanganate[13], perchlorate[14], thiocyanate[14] 같은 무기음이온을 포함하는 용매추출계에서 추출률의 변화에 관한 연구가 수행된 바 있다. 이러한 연구로부터 추출률을 크게 하기 위해서는 가능한한 사용되는 음이온은 그 크기가 커야 하며 전하는 작아야 하고 분극성이 커야 한다는 결론을 얻었다.

한편 할로겐화 이온을 추출종의 음이온으로 하는 추출계에서 추출률을 증가시켜보려는 연구가 Marcus[15]에 의해서 시도되었는데, 그는 할로겐화이온의 전자쌍을 쉽게 받아들여 할로겐화이온을 용매화시키는 힘이 큰 용매일수록 큰 추출률을 보여준다는 사실을 밝히고, *m*-cresol을 유기용매로 사용했을 때 KCl의 분배비(D=유기층의 금속의 농도/수용액층의 금속의 농도)를 0.5까지 증가시킬 수 있었다고 보고한 바 있다. Dipicrylaminate, tetraphenylborate를 제외한 다른 음이온이 추출종의 음이온으로 사용된 경우 picrate의 경우라 할지라도 분배비는 10^{-4}~10^{-5}으로 상당히 작은 값을 보여주기 때문에 McDowell[16,17] 등은 액체양이온교환수지를 사용하여 추출률을 증가시키려는 시도를 하였다. 그는 *di*-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid(HDEHP)를 양이온 교환수지로 DC18C6를 추출제로 사용하여 K^+의 분배비 값을 1.44까지 증가시킬 수 있을 뿐 아니라 crown ether화합물의 공동의 크기와 양이온의 크기에 따라 각각 다른 synergistic 효과를 보여주는 것을 발견할 수 있었다.

추출률 뿐만 아니라 같은 족 이온들 사이의 선택성은 분석적인 측면에서 상당한 중요성을 가진다. 따라서 만족할만한 결과를 얻지는 못했다 할지라도 crown ether화합물을 추출제로 사용한 추출계에서 유기용매의 성분변화에 따른 선택성의 변화에 관한 연구[6]가 수행된 바 있었고 최근에는 핵연료 재처리시 핵분열 물질인 Cs과 Sr를 선택적으로 분리할 수 있는 방법[18]과 원자로 냉각수에서 Cs을 효율적으로 분리할 수 있는 방법[19]이 연구된 바 있다.

본 연구에서는 *di*-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP)와 crown ether (DC18C6, DC24C8)을 포함하는 벤젠과 물로 구성된 용매 추출계에서 알칼리 금속의 추출평형 상수를 구했으며 추출에 영향을 미치는 요인을 분석 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시 약. 사용된 crown ether 화합물은 DC18C6 (dicyclohexyl-18-crown-6 혹은 2,5,8,15,18,21-hexaoxatricyclo (20.4.0.0) hexacosane)와 DC24C8 (dicyclohexyl-24-crown-8 혹은 2,5,8,11,18,21,24,27, octaoxatricyclo (26.4.0.0) octacosane)로서 이들은 Aldrich and Parish Chemical사 제품이였으며 이성질체의 분리나 재정제없이 사용하였다. 알칼리금속염인 NaCl, KCl, RbCl, CsCl은 Merck사 제품으로 분석용 특급시약을 사용하였다.

HDEHP는 Shinyo Pure Chemical사 제품의 일급시약이였으며 질산은 Merck사의 일급시약이고 모든 실험에서 재증류수(pH 5.5~5.7)을 사용하였다.

2.2 동위원소 추적자의 제조. ^{24}Na, ^{42}K, ^{86}Rb, ^{134}Cs의 방사성 추적자는 NaCl, KCl, RbCl, CsCl을 적당량 달아 폴리에틸렌 바이알에 넣은 후 한국에너지연구소에 있는 TRIGA Mark III 원자로의 회전시료대에서 표적핵종의 존재비, 생성핵종의 반감기, 열중성자 흡수단면적을 고려하여 적당시간 조사시키고 냉각시켜 알칼리금속이온의 농도가 1.0×10^{-4}M이 되도록 재증류수에 녹이고 희석시켜 실험에 이용하였다.

2.3 추출실험 절차. 추출평형상수를 구하기 위한 실험절차는 다음과 같다. 재증류수로 미리 평형시킨 벤젠에 HDEHP의 농도를 1.25×10^{-1}

M 되게 한 후 crown ether를 달아 이 벤젠용액에 넣어 crown ether의 농도가 2.5×10^{-1}M에서부터 5.0×10^{-4}M 되게 희석시킨다. 이 벤젠용액 10ml와 1.0×10^{-4}M 방사성 추적자를 포함하는 알칼리 금속이온 수용액 10ml을 40ml 유리바이알에 넣고 마개를 막은 후 10분간 진탕기(Griffin and George사 제품)에서 진탕시켰으며 이 때 추출계의 온도는 항온조에 의해서 25±0.5°C로 유지하였다. 진탕이 끝난 후 원심분리기를 이용하여 두 층을 완전히 분리시키고 각 층에서 8ml씩 뽑아 well type NaI (2″×2″) 섬광계측기(BAIRD Model 810s)에 의해서 두층의 감마선을 계측하였다. 계측이 끝난 수용액층의 수소이온 농도는 pH미터(Orion Model 501)로 측정하였다. Crown ether의 농도를 일정하게 하고 HDEHP의 농도를 변화시키는 실험은 crown ether의 농도가 2.5×10^{-1}M 되게 한 벤젠용액에 HDEHP의 농도가 1.25×10^{-1}M에서부터 5.0×10^{-4}M 되게 한 다음 이 용액 10ml와 1.0×10^{-4}M의 방사성 추적자를 포함하는 알칼리 금속이온 수용액 10ml를 40ml 유리바이알에 넣고 위에서 서술한 동일한 방법으로 실험을 하였다.

2.4 Crown ether와 HDEHP의 분배비 결정. 벤젠과 물로 구성된 용매추출계에서 crown ether(DC18C6, DC24C8)의 분배비는 다음과 같은 방법으로 결정하였다. 벤젠으로 2.5×10^{-1}M의 crown ether 용액을 만든 후 이 용액 15ml와 재증류수 15ml을 바이알에 넣고 마개를 막은 후 25+0.5°C에서 10분가 진탕시켰다. 원심분리기로 두층을 완전히 분리시킨 후 유기층 14ml을 20ml 폴리에틸렌 바이커에 옮긴 후 진공건조기에서 건조시켜 그 양을 달아 두상에서의 분배비값을 측정하였으며 그 값은 DC18C6와 DC24C8에서 각각 7.0×10^{-3}, 8.3×10^{-3}이었다. Crown ether를 포함하는 벤젠과 물로 구성된 용매추출계에서의 HDEHP의 분배비는 다음과 같은 방사화 분석법으로 결정하였다.

Crown ether와 HDEHP가 각각 2.5×10^{-1}M, 1.25×10^{-1}M 되도록 한 벤젠용액과 물을 각각 50ml씩 취하여 40ml 유리 바이알에 넣고 마개를 막은 후 10분간 25±0.5°C의 항온조에서 진탕시킨 후 원심분리기로 두층을 완전히 분리시켜다. 수용액층에서 3ml을 취하여 실리카앰플에 넣고 밀봉하였다. 한편 표준용액은 $(NH_4)H_2PO_4$를 적당량 취하여 일정부피의 증류수에 용해시켜 역시 3ml을 실리카앰플에 넣고 밀봉한 후 시료와 표준물질에 각각 코발트모니타를 붙여서 TRIGA Mark III 원자로의 회전시료대에서 일주일 조사시키고 24시간 냉각시킨 후 시료와 표준물질에서 각각 1ml씩을 취하여 ^{31}p의 (n,β) 반응에서 생성된 ^{32}p에서의 β선을 GM 계측기(Aloka TDC-6)로 계측하여 수용액상에서의 HDEHP의 양을 구하여 분배비를 결정하였다. 중성자속(neutron flux)의 차이에 따른 계측수의 변화는 코발트 모니타의 감마선을 계측하여 보정해 주었다. HDEHP의 DC18C6, DC24C8에서의 분배비는 각각 1.8×10^{-5}, 1.5×10^{-5}이었다.

3. 결과 및 고찰

수용액상에 알칼리금속이온과 유기용매상(벤젠)에 crown ether와 HDEHP가 포함된 용매추출계의 추출평형식은 다음과 같다.

$$M^+ + Cr_0 + HA_0 \overset{K_{ex}}{\rightleftharpoons} MCrA_0 + H^+ \qquad (1)$$

여기서 M^+, Cr, HA는 각각 알칼리 금속이온, crown ether, HDEHP를 말하며 첨자 $_0$는 유기용매상을 말한다. 식 (1)의 반응에 대한 추출 평형상수는 다음과 같다.

$$K_{ex} = \frac{[MCrA]_0[H^+]}{[M^+][Cr]_0[HA]_0} \qquad (2)$$

이 반응은 다음과 같은 여러 단계의 반응에 의해서 이루어진다고 생각된다. 첨가된 crown ether 화합물의 수용액상과 유기용매상에서의 분배비, P_c는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Cr_0 \overset{P_c}{\rightleftharpoons} Cr \qquad P_c = \frac{[Cr]}{[Cr]_0} \qquad (3)$$

순수한 벤젠과 수용액으로 구성된 계에 HDEHP가 분배될 때 유기용매상에 존재하는 HDEHP는 이합체로 존재한다고 알려졌으나[20,21]

분자량이 큰 알코올용액속에서는 단위체로 존재한다고 보고된 바[22] 있으며 또 crown ether가 벤젠에 녹아 있을 경우 이 용액의 HDEHP는 단위체로 존재할 가능성이 크다고 보고된 바 있다[17]. 따라서 본 연구의 조건이 벤젠에 crown ether가 이미 녹아 있는 상태이므로 벤젠상에 존재하는 HDEHP는 단위체라고 가정할 수 있을 것이다. 그러면 HA로 표현된 HDEHP의 수용액상과 유기용매상에서의 분배비, P_r은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$HA_0 \overset{P_r}{\rightleftharpoons} HA \qquad P_r=\frac{[HA]}{[HA]_0} \qquad (4)$$

한편 수용액상에 있는 HDEHP는 해리를 할 것이며 이 때 HDEHP의 해리상수를 K_{diss}라면 다음과 같은 평형식이 성립된다.

$$HA \overset{K_{diss}}{\rightleftharpoons} H^+ + A^- \qquad K_{diss}=\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (5)$$

수용액상에 있는 crown ether와 알칼리금속 이온은 착물을 형성할 것인데 그 반응에 관한 평형상수를 K_s라면 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$Cr + M^+ \overset{K_s}{\rightleftharpoons} MCr^+ \qquad K_s=\frac{[MCr^+]}{[M^+][Cr]} \qquad (6)$$

수용액상의 HDEHP의 음이온과 crown ether-알칼리금속이온의 착물은 이온쌍을 형성하게 되고 이온쌍형성 평형상수를 K_{ip}라면 이 때의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$MCr^+ + A^- \overset{K_{ip}}{\rightleftharpoons} MCrA$$
$$K_{ip}=\frac{[MCrA]}{[MCr^+][A^-]} \qquad (7)$$

또 형성된 이온쌍은 수용액상과 유기용매상으로 분배될 것이며 이 때의 분배비, K_{dip}는 다음과 같이 표현된다.

$$MCrA \overset{K_{dip}}{\rightleftharpoons} MCrA_0 \qquad K_{dip}=\frac{[MCrA]_0}{[MCrA]} \qquad (8)$$

여기서 유기용매상으로 분배된 이온쌍, $[MCrA]_0$의 해리를 생각할 수 있는데 본 연구에서 사용된 용매는 벤젠으로서 25°C에서의 유전상수가 2.275이므로 이온쌍해리 상수는 무시할 수 있을 것이다.

Table 1. Distribution ratios for the extraction of alkali metal ions (M^+ : 1.0×10^{-4}M) by crown ethers (2.5×10^{-1}M) and HDEHP (1.2×10^{-1}M) in benzene from aqueous solutions

Crown ether	Alkali metal			
	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
DC18C6	1.0×10^{-1}	1.5	1.0	3.1×10^{-1}
DC24C8	5.3×10^{-2}	1.5×10^{-1}	1.3×10^{-1}	2.2×10^{-1}
HDEHP alone	1.2×10^{-3}	9.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}

추출평형상수, K_{ex}는 식 (3)~(8)을 결합시켜 정리하면 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$K_{ex}=K_s\cdot K_{ip}\cdot K_{dip}\cdot K_{diss}\cdot P_r\cdot P_c \qquad (9)$$

다음에는 분배비에 관하여 생각하기로 하면 일반적으로 분배비(D)는 유기용매상의 금속전체의 농도를 수용액상의 전체금속농도로 나눈 값으로 다음과 같이 표현된다.

$$D=\frac{[MCrA]_0+[MCr^+]_0+[M^+]_0+[MA]_0}{[MCrA]+[MCr^+]+[M^+]+[MA]} \qquad (10)$$

여기서 MA는 HDEHP와 알칼리금속 이온과의 이온쌍을 나타낸다. 식(10)에서 화학종 MA가 D에 미치는 영향을 고려해야만 하나 *Table* 1에서 알 수 있는 바와 같이 crown ether의 첨가에 의해서 D값은 상당히 커지므로 식 (10)의 $[MA]_0$는 실제로 무시될 수 있을 것이다.

또한 [MA] 값은 수용액상에 존재하는 A^-의 농도에 의해서 결정되는데 A^-값을 계산하면 다음과 같다. 실험적으로 구한 HDEHP의 분배비, P_r값은 DC18C6계에서는 1.8×10^{-5}, DC24C8계에서는 1.5×10^{-5}이었고 실험에 사용된 벤젠상에서의 HDEHP의 농도가 1.25×10^{-1}M이었으므로 수용액상에서의 HDEHP의 농도는 10^{-6}M 정도가 된다. HDEHP의 수용액상에서의 해리상수는 알려져 있지 않으나 오르토 인산의 해리상수(pK_1)은 2.16이며 75%의 에탄올을 포함하는 물속에서의 HDEHP의 해리상수(pK)는

3.2[23]라는 사실을 고려할 때 HDEHP의 수용액상에서의 해리상수를 $10^{-3}\sim10^{-4}$ 정도라고 생각할 수 있다. 이들 자료에 의하면 수용액에서의 $[A^-]$은 약 10^{-7} 정도가 된다. 따라서 본 연구에서는 $[M^+]\gg[MA]$의 관계가 성립된다. 또한 $[MCrA]_0\gg[MA]_0$일 뿐만 아니라 유기용매상에는 금속이온종이 존재한다고 생각되지 않기 때문에 $[Mcr^+]_0$와 $[M^+]_0$는 무시될 수 있으며 $[M^+]\gg[MCrA]$이므로 분배비, D는 다음과 같이 간단히 표현된다.

$$D=\frac{[MCrA]_0}{[M^+]+[MCr^+]} \qquad (11)$$

식 (11)와 식 (2), (3), (6)을 결합 정리하면 다음과 같다.

$$D=\frac{K_{ex}[Cr]_0[HA]_0}{[H^+]+K_s\cdot P_c\cdot[H^+][Cr]_0} \qquad (12)$$

식 (12)을 변형하여 log를 취하면 식 (13)이 된다.

$$\log\frac{D([H^+]+K_s\cdot P_c[H^+][Cr]_0)}{[HA]_0}=\log K_{ex}+\log[Cr]_0 \qquad (13)$$

$\log\frac{D[H^+]+K_s\cdot P_c\cdot[H^+][Cr]_0)}{[HA]_0}$에 대해 $\log[Cr]_0$을 도시하면 절편값이 얻어지는데 이 값이 본 연구에서 구하고자 하는 추출평형상수 K_{ex}가 된다. 그런데 식 (13)에 필요한 $[Cr]_0$과 $[HA]_0$은 다음과 같이 구할 수 있다. 식 (12)에서의 $[Cr]_0$은 유기용매상에 존재하는 결합하지 않은 crown ether의 농도이며 그 값은 다음과 같은 질량평형식으로부터 계산할 수 있다.

$$Cr_0=[MCr^+]+[Cr]+[MCrA]_0+[MCrA]+[MCr^+]_0+[Cr]_0 \qquad (14)$$

여기서 Cr_0는 전체 crown ether의 농도이며 $[MCr^+]_0$과 $[MCrA]$는 식 (11)을 구할 때 처럼 무시할 수 있으므로 식 (14)는 다음과 같이 간단히 표현된다.

$$Cr_0=[MCr^+]+[Cr]+[MCrA]_0+[Cr]_0 \qquad (15)$$

한편 알칼리 금속이온의 질량 평형식은 전체 알칼리 이온의 농도를 M_0라고 표현하면 다음과 같다.

$$M_0=[M^+]+[MCr]+[MCrA]+[M^+]_0+[MCr^+]_0+[MCrA]_0+[MA]_0+[MA] \qquad (16)$$

식 (16)에서 역시 $[M^+]_0$, $[MCr^+]_0$, $[MA]_0$, $[MA]$ 및 $[MCrA]$는 식 (11)를 구할 때처럼 무시할 수 있어서 식 (16)은 간단히 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$M_0=[M^+]+[MCr^+]+[MCrA]_0 \qquad (17)$$

수용액상의 수소 이온 농도, $[H^+]$는 수용액상에 분배된 HDEHP의 해리에 의한 수소이온과 알칼리 금속이온과 crown ether의 착물과 HDEHP의 음이온이 이온쌍을 형성하여 유기용매상으로 이전될 때 생기는 수소이온의 합 즉 $[MCrA]_0+[A^-]=[H^+]$로 생각할 수 있다. 여기서 $[A^-]$는 약 10^{-7}M 정도이므로 무시할 수 있어서 $[H^+]=[MCrA]_0$의 관계가 성립되고 식 (17)은 다음과 같이 표현된다.

$$M_0=[M^+]+[MCr^+]+[H^+] \qquad (18)$$

식 (15)과 식 (18)을 결합하고 식 (3) 및 식 (6)을 대입하면 식 (19)을 얻을 수 있다. 이 식으로부터 $[Cr]_0$을 계산할 수 있다.

$$Cr_0=[Cr]_0+P_c\cdot[Cr]_0+[H^+]+\frac{K_s\cdot P_c\cdot[Cr]_0(M_0-[H^+])}{1+K_s\cdot P_c\cdot[Cr]_0} \qquad (19)$$

다음 식 (12)에 있는 $[HA]_0$는 유기용매상에 있는 결합하지 않은 HDEHP의 농도이며 이 값은 다음과 같은 질량평형식에 의하여 구할 수 있다.

$$HA_0=[HA]_0+[HA]+[MCrA]_0+[A^-] \qquad (20)$$

여기서 HA_0는 전체 HDEHP의 농도이며 식 (17)을 구할 때 언급한 것처럼 $[MCrA]_0+[A^-]=[H^+]$가 성립하므로 식 (20)는 다음과 같이 표현된다.

$$[HA]_0 = \frac{HA_0 - [H^+]}{P_r + 1} \qquad (21)$$

여기서 HDEHP의 분배비, P_r은 1.8×10^{-5}이므로 $1 \gg P_r$이 되고 식 (21)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[HA]_0 = HA_0 - [H^+] \qquad (22)$$

이와 같이 하여 얻은 $[Cr]_0$와 $[HA]_0$을 식 (13)에 넣어 처리하면 본 연구에서 구하고자 하는 K_{ex} 값을 실험적으로 구할 수 있다.

본 추출실험계에서 평형에 도달하는 시간을 결정하기 위해서 시간에 따른 알칼리금속의 분배비, D의 변화를 관찰하였으며 그 결과를 *Fig.* 1에 도시하였다. *Fig.* 1에서 알 수 있는 바와 같이 추출계가 평형에 도달하는 시간은 약 8분이었다. 따라서 본 실험에서의 진탕시간을 10분으로 하였다.

HDEHP만을 사용했을 때와 DC18C6 혹은 DC24C8과 HDEHP를 사용했을 때의 분배비, D를 *Table* 1에 수록하였으며 DC18C6와 DC24C8을 추출제로 사용했을 대 추출종의 화학량론적인 조성을 알아보기 위해서 log$D$와 log HDEHP의 관계를 *Fig.* 2,3에 도시하였다.

Fig. 2,3의 직선은 최소자승법에 의해서 구했으며 직선의 기울기는 0.94로서 1에 가까운

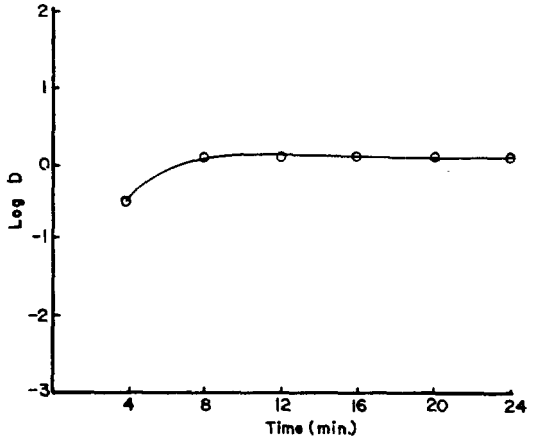

Fig. 1. Log D of potassium ion *vs.* time (min.). HDEHP: 1.25×10^{-1}M, DC18C6: 2.5×10^{-1}M, K^+: 1.0×10^{-4}M.

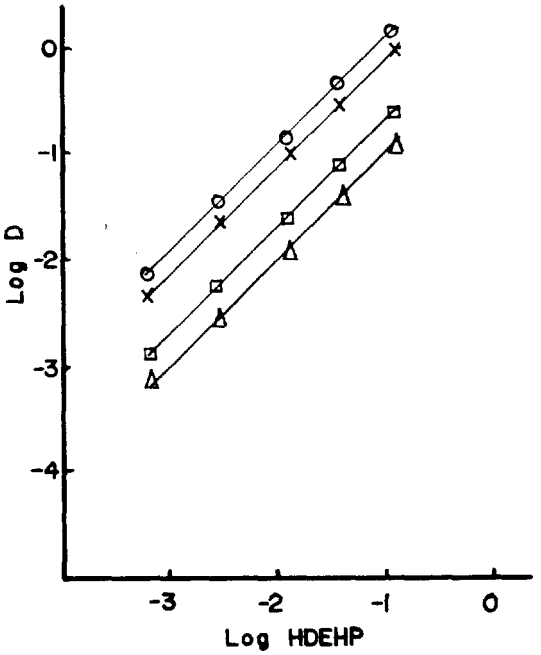

Fig. 2. Log D of alkali metal cations *vs.* log HDEHP. DC18C6: 2.5×10^{-1}M, M^+: 1.0×10^{-4}M, △: Na^+, ○: K^+, ×: Rb^+, □: Cs^+.

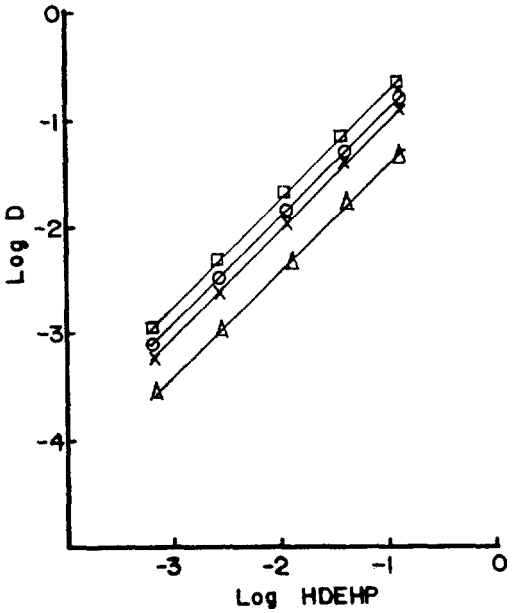

Fig. 3. Log D of alkali metal cations *vs.* log HDEHP. DC24C8: 2.5×10^{-1}M, M^+: 1.0×10^{-4}, △: Na^+, ○: K^+, ×: Rb^+, □: Cs^+.

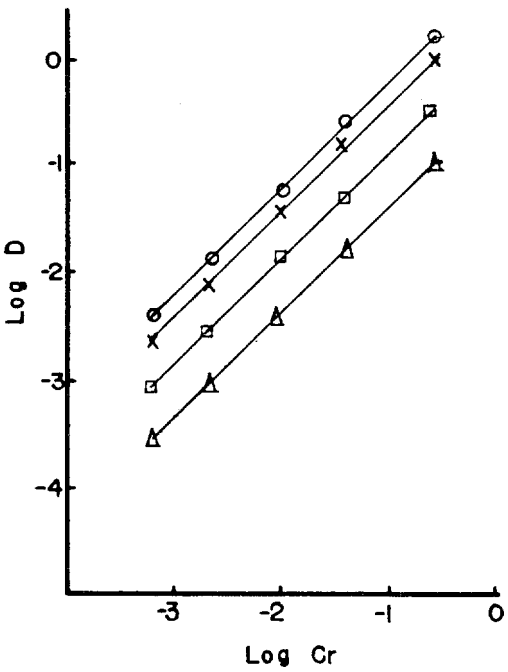

Fig. 4. Log *D* of alkali metal cations vs. log DC18C6. HDEHP: 1.25×10^{-1}M, M^+ : 1.0×10^{-4}M, △ : Na^+, ○ : K^+, × : Rb^+, □ : Cs^+.

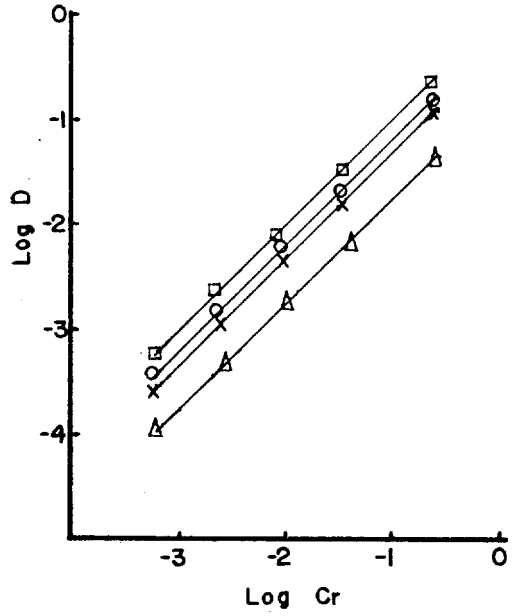

Fig. 5. Log *D* of alkali metal cations vs. log DC24C8. HDEHP: 1.25×10^{-1}M, M^+ : 1.0×10^{-4}M, △ : Na^+, ○ : K^+, × : Rb^+, □ : Cs^+.

값을 보여주었다. 이것은 Kinard[17] 등이 발표한 Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ 용매추출계에서의 각각의 기울기 1.12, 0.92, 0.96, 0.92와 비슷한 값이라 하겠다. 또한 log *D*와 log Cr을 도시한 Fig. 4, 5의 최소자승법으로 구한 직선의 기울기도 1에 가까운 0.95였기 때문에 알칼리금속의 추출종은 금속이온과 crown ether 및 HDEHP가 각각 1 : 1 : 1로 구성되어 있다고 말할 수 있다.

Fig. 2~5에서 알 수 있는 바와 같이 DC18C6 추출계에서는 알칼리금속이온들 사이의 분배비가 $Na^+<Cs^+<Rb^+<K^+$의 순서로 증가하고 DC24C8 추출계에서는 $Na^+<Rb^+<K^+<Cs^+$의 순서로 증가하는 경향을 나타내고 있는데 이는 주로 다른 영향에 비하여 금속이온지름과 crown ether의 동공의 크기 관계 (*Table* 2 참조) 즉 전자의 경우에서는 K^+의 이온지름이 DC18C6의 동공의 크기와 잘 일치해서 K^+이 가장 큰 분배비를 보여준 것으로 생각되고 후자의 경우 역시 Cs^+의 이온지름과 DC24C8의 동공의 크기가 실험된 알칼리금속 이온 중에서 가장 비슷하기 때문에 Cs^+가 가장 큰 분배비를 보여주는 것이라 생각된다.

추출평형상수, K_{ex}값을 구하기 위해서 식 (14)의

$$\log \frac{D([H^+]+K_s\cdot P_c\cdot [H^+][Cr]_0)}{[HA]_0}$$

와 $\log[Cr]_0$의 관계를 *Fig.* 6, 7에 도시하였다. 여기서 $[Cr]_0$과 $[HA]_0$는 각각 식 (19), (22)에 의해서 구했으며 이 식을 계산하는데 필요한 측정된 pH값을 Table 3에 수록하였다. *Fig.* 6, 7

Table 2. Crystal ionic diameter of alkali metal ions and cavity diameter of crown ethers (Å)

Alkali methal	Ionic diameter[a]	Crown ether	Cavity diameter[b]
Na^+	1.94		
K^+	2.66		
Rb^+	2.94	DC18C6	1.6—3.2
Cs^+	3.34	DC24C8	4.5—5.6

[a] crystal diameter. [b] as measured on metals by Pedersen.

Table 3. Dependences of pH(aqueous phase after extraction) and distribution ratios on concentration of crown ether. (HDEHP : 1.25×10^{-1}M, M^+ : 1.0×10^{-4}M)

	Na^+			K^+			Rb^+			Cs^+		
	Cr(M)	D	pH	Cr(M)	D	pH	Cr(M)	D	pH	Cr(M)	D	pH
DC18C6	2.5×10^{-1}	1.0×10^{-1}	5.0	2.5×10^{-1}	1.5	4.2	2.5×10^{-1}	1.0	4.3	2.5×10^{-1}	3.1×10^{-1}	4.6
	1.8×10^{-1}	6.3×10^{-2}	5.2	3.9×10^{-2}	2.5×10^{-1}	4.7	3.9×10^{-2}	1.5×10^{-1}	4.8	1.0×10^{-1}	1.3×10^{-1}	4.9
	1.0×10^{-1}	3.9×10^{-2}	5.4	1.0×10^{-2}	5.0×10^{-2}	5.3	3.5×10^{-2}	1.0×10^{-2}	5.4	3.9×10^{-2}	3.9×10^{-2}	5.4
DC24C8				2.5×10^{-1}	1.5×10^{-1}	4.9	2.5×10^{-1}	1.3×10^{-1}	4.9	2.5×10^{-1}	2.2×10^{-1}	4.7
				1.0×10^{-1}	6.3×10^{-2}	5.2	1.0×10^{-1}	6.0×10^{-2}	5.3	1.0×10^{-1}	7.9×10^{-1}	5.1
				6.3×10^{-2}	4.0×10^{-2}	5.4	6.3×10^{-2}	5.5×10^{-2}	5.5	3.9×10^{-2}	3.5×10^{-2}	5.4

Cr(M) : mole/liter of crown ether.

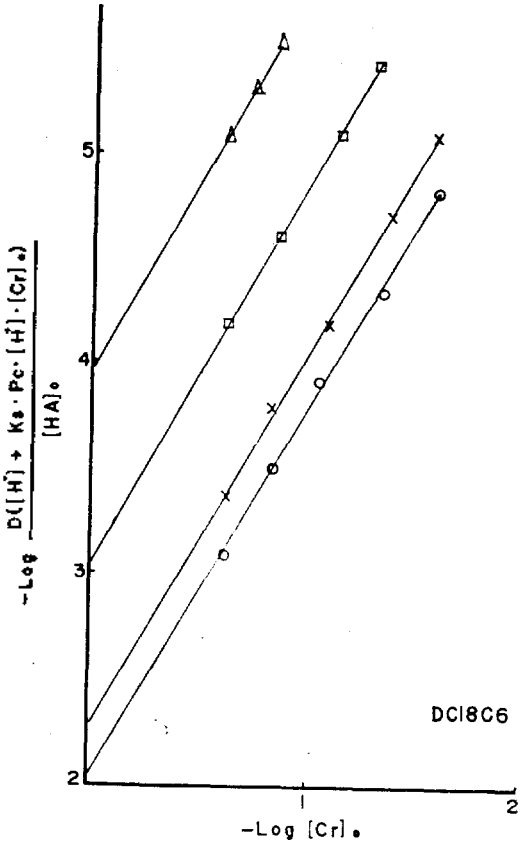

Fig. 6. $D([H^+]+K_s\ P_c\cdot[H^+]\cdot[Cr]_0)/[HA]_0$ vs. log $[Cr]_0$. HDEHP: 1.25×10^{-1}M. M^+ : 1.0×10^{-4}M, △ : Na^+, ○ : K^+, × : Rb^+, □ : Cs^+.

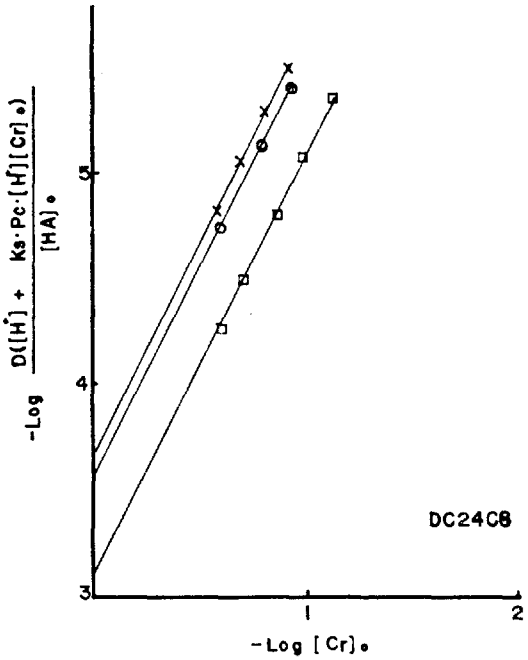

Fig. 7. $D([H^+]+K_s\cdot P_c\cdot[H^+]\cdot[Cr]_0)/[HA]_0$ vs. log $[Cr]_0$. HDEHP: 1.25×10^{-1}M, M^+ : 1.0×10^{-4}M, ○ : K^+, × : Rb^+, □ : Cs^+.

의 직선도

최소자승법에 의해서 구했으며 추출평형상수인 K_{ex}는 직선을 내삽하여 $\log[Cr]_0$가 0일 때

$$\log\frac{D([H^+]+K_s\cdot P_c\cdot[H^+][Cr]_0}{[HA]_0}$$

의 값으로 그 값과 그 값의 계산에 필요한 상수를 *Table* 4에 수록하였다. 실험에서 알칼리 금속 이온의 농도는 1.0×10^{-4}M이고 crown ether

Table 4. Equilibrium constants for extraction of alkali metal ions with crown ether compounds and HDEHP

Crown ether	P_c	Cation	Log K_s	Log K_{ex}
DC18C6	7.0×10^{-3}	Na^+	1.02[b]	−4.0
		K^+	2[b]	−2.1
		Rb^+	1.3[b]	−2.3
		Cs^+	1.1[b]	−3.1
DC24C8	8.3×10^{-3}	K^+	1.4[a]	−3.5
		Rb^+	1.9[a]	−3.6
		Cs^+	2.0[a]	−3.1

[a] conductometrically measured value by author. [b] from Ref. 25.

는 중성분자이며 수용액에서의 HDEHP의 농도는 매우 낮으므로 모든 활동도 계수를 1로 놓고 바로 각 성분의 농도를 계산치로 사용하였다. *Fig*. 6, 7에서의 직선의 기울기는 또 다른 의미를 가지는데 이는 반응식 (1)이 HDEHP가 유기용매상에서 단위체로 존재한다는 가정 위에서 고안되었기 때문이다. 따라서 $\log[Cr]_0$에 대한

$$\log\frac{D([H^+]+K_s\cdot P_c\cdot[H^+][Cr]_0)}{[HA]_0}$$

의 변화가 직선이라는 사실로부터 본 추출실험계의 추출평형반응식을 식 (1)과 같이 표현할 수 있다는 사실 즉 HDEHP는 단위체로 존재할 수 있다고 생각된다. 이는 벤젠에 crown ether가 녹아 있을 때 HDEHP가 첨가되면 단위체로 존재한다고 예측한 McDowell과 Shoun[16,17]의 보고를 뒷바침해 주기도 한 것이다.

추출평형상수, K_{ex}를 식 (9)과 같이 상수 P_r, K_{diss}, K_s, K_{ip}, P_c 및 K_{dip}로 나타낼 경우 HDEHP의 수용액에서의 해리상수, K_{diss}와 HDEHP의 유기용매상과 수용액상에서의 분배비, P_r은 DC18C6나 DC23C8계에서 거의 일정한 값을 가지나 착물의 안정도 상수값, K_s는 *Table* 4에서처럼 알칼리 금속이온이 주어진 경우 crown ether에 따라 변화하는 성질을 가진다. 한편 수용액상에서의 이온쌍형성 상수, K_{ip}는 이온쌍 형성정도를 나타내는 식,

$$\alpha=\frac{N_\pm}{V}\int_a^q e^{-Zi\,Zj\,e_i\,e_j/bgT}\,4\pi r^2dr\ ^{24}$$

에서 $\frac{N_\pm}{V}$ (부피 V 속에 들어 있는 양 혹은 음이온의 수) 즉 이온쌍을 형성하는 계에서 이온쌍을 형성하는 화학종의 농도와 관련되어 있다. DC18C6와 DC24C8 추출계에서 이온쌍을 형성하는 이온종은 MCr^+와 A^-이고 A^-는 추출계에 따라 차이가 거의 없으므로 이온쌍 형성정도는 MCr^+ 즉 crown ether와 알칼리 금속이온의 착물의 농도에 의해서 결정되나 MCr^+의 농도는 crown ether의 유기용매상과 수용액상에서의 분배비, P_c에 의해서 결정되므로 이온쌍 형성상수, K_{ip}는 P_c에 의해서 결정된다. 또한 P_c와 형성된 이온쌍의 두상에서의 분배비, K_{dip}와의 관계를 고찰해 볼 때 P_c가 작은 값을 갖는 crown ether, 즉 유기용매상에서의 용해도가 큰 crown ether와 알칼리 금속이온이 착물을 형성했을 때의 K_{dip}는 당연히 P_c가 큰 crown ether 즉 수용액상에서의 용해도가 큰 crown ether와 알칼리 금속이온이 착물을 형성했을 때의 K_{dip}보다 클 것이므로 K_{dip} 역시 P_c에 의해서 결정된다. 따라서 추출평형상수의 크기는 K_s와 P_c에 의해서 결정될 뿐만 아니라 K_{ex}와 분배비, D는 식 (12)에서 처럼 서로 비례 관계에 있으므로 추출률의 크기도 K_s와 P_c에 의해서 결정된다.

결 론

Crown ether (DC18C6, DC24C8)와 HDEHP을 포함하는 벤젠과 알칼리 금속이온을 포함하는 수용액으로 구성된 용매추출계에 관한 연구로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 추출 평형상수는 DC18C6계에서는 $Na^+<Cs^+<Rb^+<K^+$ 순으로 증가하여 DC24C8계에서는 $Rb^+<K^+<Cs^+$ 순으로 증가한다.

(2) 수용액상에서 유기용매상으로 추출되는 추출종에서의 알칼리 금속과 crown ether 및 HDEHP의 비는 1 : 1 : 1이었다.

(3) 추출평형상수의 크기는 crown ether의 유기용매상과 수용액 상태에서의 분배비와 crown

ether 알칼리 금속이온 착물의 안정도 상수에 의해서 결정된다.

인 용 문 헌

1. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
2. W.E. Morf, D. Ammant, E. Pretsch and W. Simon, *Pure Appl. Chem.*, **36**, 421 (1973).
3. E. Mei, J.L. Dye and A. I Popov, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1677 (1977).
4. B.G. Cox, D. Knop and H. Schneider, *ibid.*, **84**, 320 (1980).
5. (a) G.W. Gokel and W.P. Wener, *J. Chem. Ed.*, 350 (1978); (b) R.J.P. Williams, *Quart. Rev.*, **24**, 331 (1970); (c) D.J. San and H.E. Simons, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4024 (1972).
6. P.R. Danesi, H. Meider-Gorican, R. Chiarizia and G. Scibona, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1479 (1975).
7. B.E. Jepson and R. DeWitt, *ibid.*, **38**, 1175 (1976).
8. Y. Takeda, S. Suzuki and Y. Ohyagi, Chem. Lett. (published by the Chemical Society of Japan), 1377 (1978).
9. J.W. Mitchell and E.L. Shanks, *Anal. Chem.*, **47**, 642 (1975).
10. H.K. Frensdoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4684 (1971).
11. (a) T. Iwachido, A. Sadakane and K. Toei, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 629 (1978); (b) Y. Takeda and H. Kato, *ibid.*, **52**, 1027 (1979); (c) Y. Takeda, *ibid.*, **54**, 526 (1981); (d) Y. Takeda, *ibid.*, **53**, 2393 (1980).
12. M. Jawaid and F. Ingman, *Talanta*, **25**, 91 (1978).
13. C.J. Pedersen, *Fed. Proc.*, **27**, 1305 (1968).
14. (a) D.H. Haynes and B.C. Pressman, *J. Membr. Biol.*, **18**, 1 (1974); (b) Pressman, *Fed. Proc.*, **27**, 1283 (1968).
15. Y. Marcus and L.E. Asher, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1246 (1978).
16. W.F. Kinard, W.J. McDowell and R.R. Shoun, *Sep. Sci. Tech.*, **15**, 1013 (1980).
17. W.F. Kinard and W.J. McDowell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2947 (1981).
18. I.H. Gerow, J.E. Smith and M.W. Davis, *Sep. Sci. Tech.*, **16**, 519 (1981).
19. I.C. Lee, S.J. Kim, and C. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **27**, 4, 262 (1983).
20. D.F. Peppard, G.W. Mason and G. Griffin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1683 (1965).
21. C.F. Baes, Jr., USAEC Report, ORNL-2737 (1959).
22. G.W. Mason, S. Lewey and D.F. Peppard, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 2271 (1964).
23. Y. Marcus and A.S. Kertes, "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", J. Wiley & Sons, N. Y., P. 527 (1969).
24. R.A. Horne, "Water and Aqueous Solutions", Wiley & Sons, N.Y., p.473~474 (1972).
25. F. De Jong and D.N. Reinhoudt, "Stability and Reactivity of Crown Ether Complexes", Academic Press, p.8 (1981).