

## Gelatin 水溶液에서의 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 와 $[\text{CN}]^-$ 로 부터 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 生成에 관한 速度論的 研究

朴柄珏<sup>†</sup> · 李一峯 · 林周相 · 李佶俊

嶺南大學校 理科學 化學科

(1987. 3. 6 접수)

## Kinetics and Mechanism for $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ Formation from $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and $[\text{CN}]^-$ in Gelatin Solution

Byung-Kak Park<sup>†</sup>, Il-Bong Lee, Joo-Sang Lim, and Gil-Jun Lee

Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 632, Korea

(Received March 6, 1987)

**要約.** 反應系  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 를 Conductivity-meter를 이용해서 0.005% Gelatin 水溶液에서 反應速度論을 研究하였다.  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 와  $[\text{CN}]^-$ 의 反應으로 부터  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 生成速度는  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 에 대해서 1次,  $[\text{CN}]^-$ 에 대해서 4次인 총괄反應이 5次로 進行됨을 알았으며, 또한 活性化 파라메타  $\Delta H^\ddagger$ 와  $\Delta S^\ddagger$ 는 各各 5.15kcal/mole, -35.07e.u.가 되었다.

그리고 이들의 資料로 부터 이 反應系의 適當한 生成메카니즘을 提案하였다.

**ABSTRACT.** Kinetics studies on the reaction system of  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  have been carried out in 0.005% gelatin solution at 25°C by means of conductometry. The fifth-order kinetics were observed in the formation rate of  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  from the reaction of  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  and  $[\text{CN}]^-$ . The reaction was found first order in  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  and fourth order in  $[\text{CN}]^-$ .  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  were obtained the values of 5.15kcal/mole and -35.07 e.u., respectively. We have proposed the possible mechanism from the data obtained.

### 序 論

最近 Ni 錯物에 관한 速度論的 研究가 電氣 電導度法이나 分光學的 方法으로 活潑히 進行되고 있다.<sup>1,2</sup>

Katayama는 여러 溫度에서 水液溶內  $[\text{NiSO}_4]$ 에 대한 이온 회합상수의 電導度를 決定하여 活性化 파라메타들을 구했으며,<sup>3</sup> Adamson 등은  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 의 置換反應을 研究하여  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 의 安定度 常數는  $4 \times 10^{-22}$ 이고, 置換反應의 速度가 너무 빨라 測定이 不可能하다고 밝혔다.<sup>4</sup>

Calkins 등은  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 에다 amino acid를

反應시켜  $\log[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 의 농도와  $\log[\text{Ni}(\text{amino acid})]$  농도가 1次라고 밝혔으며,<sup>5</sup> Hume 등은  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  錯物과 溶解度 및 構造를 polarography로 測定하여 反應速度를 求하였고,<sup>6</sup> Long은 Tetracyanonickelate ion의 置換反應을 研究하였다.<sup>7</sup>

그리고, Kolski 등은  $[\text{Ni}(\text{trien})]^{2+}$ 에다  $[\text{CN}]^-$ 의 置換反應을 Gas Chromatography로 測定한 結果  $[\text{Ni}(\text{trien})]^{2+}$ 에 대해서는 1次,  $[\text{CN}]^-$ 에 대해서는 4次임을 밝혔으며,<sup>8</sup> Margerum 등은  $[\text{Ni}(\text{EDTA})_2]^{2-}$ 와  $\text{CN}^-$ 의 置換反應을 UV/vis-spectrophotometer로 研究하여 速度論的으

로 研究하였다<sup>9</sup>.

그러나, 水溶液 內에서  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 와  $\text{CN}^-$ 의 置換反應의 速度가 너무 빨라 이 反應의 特性 研究가 거의 보고된 바 없기에 反應次數에는 영향을 미치지 않고, 단지 速度만을 減速시키는 Gelatin 水溶液에서 電氣 電導度法에 의해 反應速度를 測定하고, 速度常數 및 活性化 parameter를 구하여  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  生成速度의 메카니즘을 검토하고자 함이 本 研究의 目的이다.

## 理 論

### 速度常數 處理

本 研究에서는  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 와 같은 反應系의 速度를 研究하였으 며<sup>10</sup> 이때의 置換反應 速度式은 다음과 같다.

$$v = -\frac{d[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}{dt} = k[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{CN}^-]^n \quad (1)$$

이 反應系에서  $\text{CN}^-$  농도를 과량으로 해주면  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 에 대한  $\text{CN}^-$ 의 농도 변화를 무시할 수 있으므로

$$k = k_{\text{obs}}[\text{CN}^-]^n \quad (2)$$

로 두면 (1)式은

$$-\frac{d[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \quad (3)$$

으로 表記할 수 있다. 관례에 따라서 위 反應系의 反應式으로 부터  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 가 한분자 반응을 하므로 유사 1차식이 成立한다.

(3)式을 變數 分離하여 積分하면

$$-\ln[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_t + \ln[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_0 = k_{\text{obs}}t \quad (4)$$

이고, 이를 실제 응용하기 위하여 전도도 값을 사용하여 나타내면 다음식

$$\ln\left(\frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_t}\right) = k_{\text{obs}}t \quad (5)$$

과 같이된다<sup>11</sup>.

여기서  $\lambda_0$ 는  $t=0$ 일때,  $\lambda_t$ 는  $t$ 時間 경과後, 그리고  $\lambda_{\infty}$ 는 反應이 평형에 도달했을때의 各 電

導度 값을 나타낸 것이다.

式 (5)로 부터 時間  $t$ 에 대해 좌변 값을 도사하여 이 기울기로 부터  $k_{\text{obs}}$  값을 구할 수 있다.

그리고  $\text{CN}^-$ 의 反應次數를 구하기 위하여 (2)式的 양변에 자연대수를 취하면 다음과 같다.

$$\ln k_{\text{obs}} = \ln k + n \ln[\text{CN}^-] \quad (6)$$

式(6)로 부터  $\ln k_{\text{obs}}$ 에 대해  $\ln[\text{CN}^-]$ 를 도사하면 그 기울기로 부터  $\text{CN}^-$ 의 反應次數  $n$ 가 決定된다.

### 活性化 파라메타의 計算

Arrhenius 式  $k = A \cdot \exp(-Ea/RT)$ 에 자연대수를 취하면 다음과 같다.

$$\ln k = -(Ea/RT) + \ln A \quad (7)$$

式(7)로 부터  $1/T$ 에 대해  $\ln k$ 를 圖示하여 그 기울기로 부터 活性化 에너지  $Ea$ 를 구할 수 있다.

그리고 活性化 엔탈피와 活性化 엔트로피는 前報에서 筆者들이 유도한

$$\Delta H^* = R \frac{T_i T_j}{T_i - T_j} \ln\left(\frac{k_i T_j}{k_j T_i}\right) \quad (8)$$

$$\Delta S^* = R \ln\left\{ \frac{(k_i/T_i)^{T_i/T_j}}{(k_j/T_j)^{T_i/T_j}} \cdot \frac{h}{K} \right\}$$

式으로 부터 구한다<sup>12</sup>.

## 實 驗

### 試藥 및 機器

本 實驗에 使用한 Gelatin 은 높은 純度를 要求하는 사진 감각막用 詩藥을 니켈 용액에 完全히 녹여 使用하였다.

중류수는 4次 증류하여 使用하였으며, 이때  $25^\circ\text{C}$ 에서 比電導度 값은  $1.420(\mu/\Omega\text{cm})$ 이었다.

Conductivity-meter 는 Y. S. I社 (Yellow Springs Instruments Co.) Conductivity Bridge Model PM-70CB 를 使用하였으며, Cell 은 同會社의 白金 電極을 使用하였다.

이때, 使用한 電極의 電極常數는  $0.992/\text{cm}$ 이었다.

항온조는 Blue. M社의 Magni whirl( $\pm$

0.05°C)를 사용하였다.

#### 反應速度測定

式(1)로부터  $CN^-$ 의 反應次數  $n$ 와 速度常數  $k$ 를 알기 위해 Gelatin 0.005%水溶液에서  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 의 농도를  $5.075 \times 10^{-5}$ 로 固定하고  $CN^-$  농도를 각각  $2.55 \times 10^{-3}$ ,  $5.10 \times 10^{-3}$ ,  $7.65 \times 10^{-3}M$ 로 약 100배 정도 과량으로 넣어 이를 恒溫槽 內에서 25°C로 一定하게 하여 電導度 메타로서 電導度 값을 測定하였다.

다시 니켈의 농도를  $10.65 \times 10^{-5}M$ 과  $21.20 \times 10^{-5}M$ 로 하여 같은 方法으로 測定하였으며, 溫度 역시 298.15K, 303.15K, 그리고 308.15K로 變換시켜 같은 方法으로 測定하였다.

#### 結果 및 考察

##### Gelatin 影響

Table 1은 Gelatin 농도 變化에 따라 時間에 따른 電導度 값을 나타낸 것으로서 電導度 값이 감소하다가 증가함을 알 수 있다.

Table 1의 자료를 명백히 나타내기 위해 Fig. 1에 Gelatin 농도 0.005, 0.015%, 그리고 0.025%에서의 時間에 따른 電導度 값을 圖示하였다.

Table 1. Conductivities for time and concentration of gelatin.  $(\Omega cm)^{-1}$  (Conditions; 25°C,  $[Ni(H_2O)_6]^{2+} = 5 \times 10^{-3}M$ ,  $[CN]^- = 2.5 \times 10^{-2}M$ )

| Time(min) | Gelatin(%) |       |       |
|-----------|------------|-------|-------|
|           | 0.005      | 0.015 | 0.025 |
| 0         | 3.160      | 3.228 | 3.322 |
| 0.5       | 3.150      | 3.219 | 3.312 |
| 1         | 3.156      | 3.212 | 3.304 |
| 2         | 3.166      | 3.205 | 3.296 |
| 3         | 3.174      | 3.213 | 3.288 |
| 4         | 3.181      | 3.221 | 3.282 |
| 5         | 3.188      | 3.246 | 3.288 |
| 6         | 3.192      | 3.264 | 3.296 |
| 7         | 3.194      | 3.269 | 3.303 |
| 8         | 3.195      | 3.271 | 3.309 |
| 9         | 3.196      | 3.373 | 3.314 |
| 10        | 3.196      | 3.374 | 3.317 |
| ∞         | 3.224      | 3.325 | 3.386 |

Fig. 1에서 보면 Gelatin 농도가 증가함에 따라 변곡점이 점차 오른쪽으로 移動함을 볼 수 있다.

이것은 溶液 反應에서 Gelatin이 Diffusion-controlled factor로 作用하는 것으로 생각된다. 즉, 一定한 溫度에서 反應速度는 점도와의 一般的인 關係식  $k(T) = \frac{A \cdot (T)}{\eta}$ 로부터 溶液의 점도가 增加하면 反應物들의 확산이 緩慢하여 相互부딪힘(encounter)이 減少하는 것으로 解釋할 수 있다.

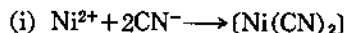
Fig. 1에서와 같이 Gelatin 농도가 增加함에 따라 변곡점 A, B, C처럼 時間이 길어진다는 것은 反應速度가 느리게 進行된다는 것을 의미한다.

이 事實로부터 Gelatin은 反應速度를 느리게 하는 役割을 함을 알 수 있다.

특히, 本 實驗에서 흥미로운 事實은 Gelatin을 添加하지 않으면 변곡점을 感知할 수 없었다. 즉, 時間에 따른 電導度가 減少하는 現象은 觀測할 수 없었고, 오로지 增加하는 現象만 觀測할 수 있었다.

이 事實은 初期에서 변곡점까지는 荷電이 減少하는 反應으로써 Gelatin이 存在하지 않으면 瞬間적으로 反應하는 段階로 생각할 수 있다.

實際로  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 의 제법을 文獻에서 보면 Ni(II)염의 水溶液에 KCN을 加해주면 먼저 綠色의 시안화니켈  $[Ni(CN)_2]$ 가 沈澱하고, 다시 과잉의 KCN과 反應하면 노랑색의  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 가 되어 溶解한다고 報告되어 있다<sup>13</sup>. 즉,



와 같이 段階 (i)은 荷電이 減少하여 電導度가 減少하는 傾向을 나타내고 瞬間적인 빠른 反應으로서 Gelatin이 存在하지 않으면 이 段階를 感知할 수 없는 段階로 볼 수 있을 것이다.

단계 (ii)는 하전이 증가하므로 전도도 값이 증가함을 그림에서 볼 수 있다.

##### 反應速度 및 次數決定

式(1)의 速度式에 따라 앞의 實驗 方法으로 여러 농도에서  $CN^-$ 와  $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ 에 대해 時間에 따른 電導度 값을 測定하여 Table 2에 나

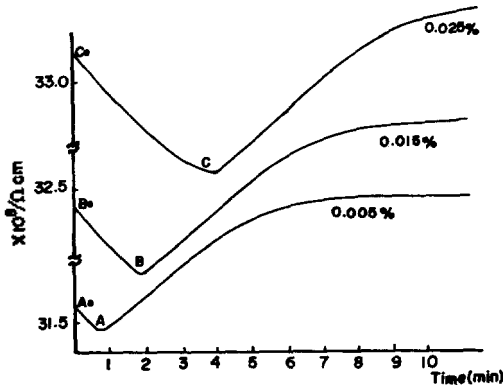


Fig. 1. Plot of conductivity vs. time at various concentrated gelatin solution. Conditions; 25°C,  $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+} = 5 \times 10^{-3} M$ ,  $(\text{CN})^- = 0.025 M$ .

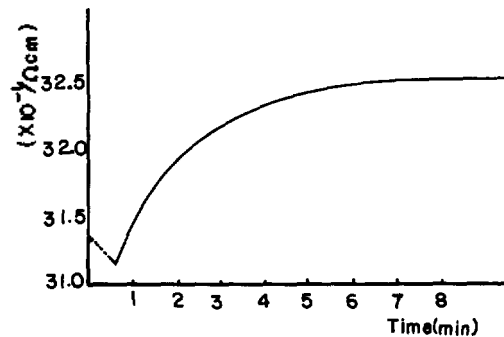


Fig. 2. Plot of conductivity vs. time. Conditions; 25°C,  $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+} = 10.65 \times 10^{-5} M$ ,  $(\text{CN})^- = 5.10 \times 10^{-3} M$ , gelatin conc. = 0.005%.

타내었다.

Table 2로부터 대표적으로  $(\text{CN})^- = 5 \times 10^{-3} M$ 과  $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+} = 10.65 \times 10^{-5} M$  조건에서 시간에 따른 電導度 값을 도식해 보면 Fig. 2와 같다.

여기서  $\lambda_0$  값은 反應이 너무 빨라 직접 測定하기 곤란하므로 변곡점의 電導度 값을 測定해서, Fig. 1의 直線 (AA<sub>0</sub>, BB<sub>0</sub>, CC<sub>0</sub>)의 기울기가 일정하기 때문에 그 기울기에 一致하도록 변곡점으로 부터 외삽하여 구하였다.

Table 2의 자료를 이용하여 時間  $t$ 에 대해서  $\ln\left(\frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_t}\right)$ 를 도식하면 直線이 되었다.

따라서 이 反應은  $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ 에 대해서 一次임을 알 수 있다.

이들 直線의 기울기로 부터  $k_{\text{obs}}$  값을 구하였으며 그 結果를 Table 3에 수록하였다.

Table 3에서 一定 농도의  $(\text{CN})^-$ 에 대해  $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$  농도 변화에 따른  $k_{\text{obs}}$  값을 보면 거의 一定함을 알 수 있었다.

즉,  $(\text{CN})^-$ 의 농도  $2.55 \times 10^{-3} M$ ,  $5.10 \times 10^{-3} M$ ,  $7.65 \times 10^{-3} M$ 에서 각각  $k_{\text{obs}}$  값은  $1.36 \times 10^{-2}$ , 0.116, 1.150이었다.

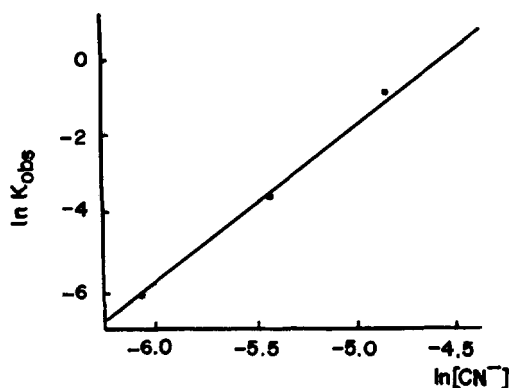
이는  $(\text{CN})^-$  농도 增加에 따라  $k_{\text{obs}}$  값이 크게 증

Table 2. Conductivities for concentrations of  $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$  and  $(\text{CN})^-$  in 0.005% gelatin solution at 25°C

| $10^3(\text{CN})^-$ , M    | 2.55  |       |       | 5.10  |       |       | 7.65  |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $10^5(\text{Ni})^{2+}$ , M | 5.075 | 10.65 | 21.30 | 5.075 | 10.65 | 21.30 | 5.075 | 10.65 | 21.30 |
| Time(min)                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 0                          | 1.905 | 1.889 | 1.838 | 3.235 | 3.140 | 3.065 | 5.720 | 5.654 | 5.571 |
| 0.5                        | 1.917 | 1.901 | 1.846 | 3.272 | 3.171 | 3.092 | 5.732 | 5.672 | 5.583 |
| 1                          | 1.925 | 1.908 | 1.850 | 3.293 | 3.198 | 3.110 | 5.739 | 5.686 | 5.593 |
| 1.5                        | 1.929 | 1.911 | 1.852 | 3.305 | 3.212 | 3.117 | 5.744 | 5.697 | 5.601 |
| 2                          | 1.930 | 1.913 | 1.854 | 3.319 | 3.222 | 3.124 | 5.747 | 5.700 | 5.607 |
| 2.5                        | 1.931 | 1.915 | 1.856 | 3.325 | 3.228 | 3.133 | 5.749 | 5.702 | 5.611 |
| 3                          | 1.934 | 1.916 | 1.858 | 3.330 | 3.233 | 3.137 | 5.751 | 5.704 | 5.613 |
| 3.5                        | 1.935 | 1.919 | 1.860 | 3.335 | 3.236 | 3.139 | 5.753 | 5.705 | 5.614 |
| 4                          | 1.936 | 1.921 | 1.861 | 3.339 | 3.239 | 3.141 | 5.754 | 5.706 | 5.615 |
| ∞                          | 2.256 | 2.212 | 2.197 | 3.452 | 3.376 | 3.302 | 5.774 | 5.732 | 5.637 |

Table 3. Values of  $k_{obs}$  at 25°C

| $10^3(\text{CN})^-, M$ | $10^5(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}, M$ | $k_{obs}(\text{sec}^{-1})$ |
|------------------------|---|----------------------------|
| 2.55                   | 5.075   | $1.34 \times 10^{-2}$      |
|                        | 10.65   | $1.42 \times 10^{-2}$      |
|                        | 21.30   | $1.30 \times 10^{-2}$      |
|                        |   | $1.36 \times 10^{-2}$      |
| 5.10                   | 5.075   | 0.121                      |
|                        | 10.65   | 0.116                      |
|                        | 21.30   | 0.109                      |
|                        |   | 0.116                      |
| 7.65                   | 5.075   | 1.120                      |
|                        | 10.65   | 1.176                      |
|                        | 21.30   | 1.154                      |
|                        |   | 1.150                      |

Fig. 3. Plot of  $\ln k_{obs}$  vs.  $\ln [\text{CN}]^-$ .

加함을 알 수 있다.

$\text{CN}^-$ 에 따른 反應次數를 알기 위해서 式(6)로부터  $\ln[\text{CN}]^-$ 에 대해  $\ln k_{obs}$  값을 圖示하여 Fig. 3에 나타내었고, 그 기울기로 부터  $\text{CN}^-$ 에 대한 反應次數를 決定하였다.

Fig. 3의 기울기로 부터  $\text{CN}^-$ 에 대한 反應次數가 4차가 됨을 알았다.

이러한 결과로 부터 式(1)의 總括速度式은

$$v = -\frac{d[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}{dt} = k[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [\text{CN}]^{-4} \quad (10)$$

로 表示할 수 있으며, 總괄반응은 5次 반응으로 進行한다고 結論지을 수 있다.

活性化 파라메타

Table 4. Observed rate constants as a function of temperature

| $T(K)$ | $k(\text{sec}^{-1})$ |
|--------|----------------------|
| 298.15 | 22.74                |
| 303.15 | 26.67                |
| 308.15 | 31.18                |

Here,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = 10.65 \times 10^{-5} M$ ,  
 $[\text{CN}]^- = 5.10 \times 10^{-3} M$ , gelatin conc. = 0.005%.

Fig. 4. Arrhenius plot of  $\ln k$  vs.  $1/T$ .

Table 5. Activation energy and activation parameters

| $T(K)$ | $E_a(\text{Kcal/mole})$ | $\Delta H^\ddagger(\text{Kcal/mole})$ | $\Delta S^\ddagger(\text{e. u.})$ |
|--------|-------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| 298.15 | 5.76                    | 5.11                                  | -35.13                            |
| 303.15 |                         | 5.19                                  | -35.01                            |
| 308.15 |                         |                                       |                                   |
|        |                         | $5.15 \pm 4\%$                        | $-35.07 \pm 4\%$                  |

(i) 活性化 에너지

活性化 에너지  $E_a$ 를 구하기 위해 (7)식에 의해 여러 溫度에 대한 速度常數 값을 Table 4에 나타내었다.

이 反應系의 活性化 에너지  $E_a$ 는 통상적인 Arrhenius-plot의 기울기로 부터 구하면 5.76 Kcal/mole로 Fig. 4에 나타내었다.

(ii) 活性化 엔탈피 및 活性化 엔트로피

熱力學的 活性化 파라메타  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ 는 (8)式과 (9)式으로 부터 구하여 그 결과를 Table 5에 수록하였다.



6. D. N. Hume and I. M. Kolthoff, *ibid.*, **72**, 4423 (1950).
7. F. A. Long, *ibid.*, **73**, 537 (1951).
8. G. B. Kolski and D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **8**, 1125 (1969).
9. D. W. Margerum, T. J. Bydalek and J. J. Bishop, *ibid.*, **83**, 1791 (1961).
10. F. Basolo and R. Johnson, "Coordination Chemistry", p. 149, Benjamin, Florida, 1964.
11. K. J. Laidler, "Reaction Kinetics", Vol. I. P. 15, Pergamon, New York, 1963.
12. B. K. Park, J. W. Lee and J. S. Lim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **30**, 282 (1986).
13. F. A. Cotton and G. Wilkins, "Advanced Inorganic Chemistry", p. 735, Interscience, 1962.