

## 金屬錯이온의 플라로그래피의 파라미터에 미치는 壓力의 影響

李興洛<sup>†</sup> · 裒俊雄 · 尹鍾勳  
慶北大學校 自然科學大學 化學科  
(1987. 6. 1 접수)

### Effect of High Pressure on Polarographic Parameters of Metal Complex Ion

Heung Lark Lee<sup>†</sup>, Zun Ung Bae, and Jong Hoon Yun  
Department of Chemistry, College of Natural Sciences,  
Kyungpook National University, Daegu 635, Korea  
(Received June 1, 1987)

**요 약.** 에틸렌디아민, 프로필렌디아민 및 디에틸렌트리아민의 구리(II), 카드뮴(II) 및 아연(II) 착이온의還元에 대하여 압력에 따른 플라로그래피적 파라미터의 依存性を 조사하였다. 水銀滴下電極, 고인수은전극 및 나선형 백금선을 각각 作業電極, 基準電極 및 補助電極으로 사용하였다. 압력이 1기압에서 1,500기압으로 증가함에 따라 금속착이온의還元半波電位는 陰電位 쪽으로 이동하였으며, 擴散電流는 상당히 커졌다. 이러한 현상은 전해질용액의 물리적 성질 곧 密度, 粘性度, 誘電常數, 電氣傳導度 등이 압력이 증가함에 따라 커지기 때문이다. 압력을 증가시키면 log plot의 기울기값이 커지므로 환원반응의 可逆性은 나빠지고 있다. 25°C~35°C의 온도범위에서 측정한 확산전류의 溫度係數가 압력을 증가시켜도 2% 정도이므로 高壓下에서 플라로그래피적 환원반응은 擴散支配의이다. 또 실험압력 범위내에서 금속착이온의 확산전류와 농도 사이에는 線形關係가 성립하였다.

**ABSTRACT.** The dependence of polarographic parameters on the pressure for the reduction of copper(II), cadmium(II), and zinc(II) complex ions with ethylenediamine, propylenediamine, and diethylenetriamine has been studied. In this study the dropping mercury electrode, the mercury pool electrode, and helix type of platinum wire were used as the working, the reference, and the auxiliary electrode, respectively. With increasing the pressure from 1 atmosphere to 1,500 atmospheres, the reduction half-wave potentials of metal complex ions are shifted to the negative values and the diffusion currents become considerably larger, in keeping with the theory on the change of the physical properties of the electrolytic solution such as the density, the viscosity, the dielectric constant, and the electrical conductance, etc. The slope values of the logarithmic plot are increased with increasing the pressure, which indicates the more irreversible reduction. The temperature coefficients of diffusion current observed over the range of the temperature from 25°C to 35°C are about two percentage with increasing the pressure, therefore the polarographic reduction under the high pressure is controlled by diffusion. The linear relationships between diffusion current and concentration of metal complex ions are established over all pressure range.

序 論

고압하에서 電極反應을 조사한 예는 Ewald 등<sup>1</sup>, Sato 등<sup>2</sup> 및 Fleischmann 등<sup>3</sup>의 연구 등이 있으나, 그 수는 많지 않다. 특히 Mairanovskii 등<sup>4</sup>이나 Hills 등<sup>5-7</sup>은 높은 압력하에서 폴라로그래피적 측정을 시도한 바 있다. 이처럼 電極反應을 연구하는 데에 고압을 적용하면 減極劑와 용액의 물리적·화학적 변화를 구명할 수 있으며, 이러한 변화를 측정·조사함으로써 용액반응의 壓力依存性を 연구할 수 있다.<sup>8</sup>

常壓(1氣壓)下에서 이미 연구되어 있는 많은 液相反應의 메카니즘을 구명하기 위하여 고압을 이용한 예는 많이 보고되고 있다.<sup>9-13</sup> 그러나 이들의 연구에는 주로 分光光度法이나 電氣電導法이 이용되고 있다. 본 저자 등은 電壓電流法을 고압하에서 화학반응의 연구수단으로 이용하기 위한 基礎研究로서 몇 가지의 單純金屬이온의 전극반응에 미치는 압력의 영향을 폴라로그래피로 조사한 바 있으며,<sup>8,14</sup> 또 金屬指示藥으로서 널리 쓰이는 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol(PAN)과 4-(2-pyridylazo)-resorcinol(PAR)의 전극반응에도 이 방법을 적용하여 연구한 바 있다.<sup>15</sup>

본 연구에서는 수용액 중에서 비교적 可逆的인 還元反應을 하는 것으로 알려져 있는 에틸렌디아민(en), 프로필렌디아민(pn), 디에틸렌트리아민(dien)의 Cu(II), Cd(II) 및 Zn(II) 착이온의 전극반응에 대한 壓力의 影響을 고압하에서 폴라로그래피로 조사하였다.

實 驗

**測定裝置.** 고압폴라로그래피의 폴라로그래프를 측정하는 장치는 高壓發生器, 壓力測定器, 恒溫槽, 고압용 셀 및 폴라로그래프로 구성되어 있다. 이들 각각의 구조와 재질은 이미 전보<sup>8</sup>에서 발표한 바와 같다. 본 실험에서는 基準電極으로서 고인수은전극을, 補助電極으로서 나선형의 백금선(φ2mm, 길이 80mm)을 각각 사용하였다. 滴水水銀電極의 모세관 특성은 다음과 같다. 곧 1기압하에서 수은주의 높이를 53±1cm로 고정하였을 때, 이 수은주 높이와 열린 회로에서의

수은의 流出速度  $m=2.43\text{mg/sec}$  이고, 수은 방울의 滴下時間  $t=2.81\text{sec}$  이었다. 한편 폴라로그래프의 測定에 쓴 기기로는 Yanaco, p8 D type Polarograph 이었다.

**試藥.** Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 및 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(Wako 제, 특급시약)을 일정량씩 정확히 달아서 10<sup>-2</sup>M로 되도록 하여 메스플라스크에 녹이고, 이것을 금속이온의 貯藏溶液으로 사용하였다. 킬레이트제인 에틸렌디아민(ethylenediamine, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 이하 en으로 줄임)은 Junsei 제, 프로필렌디아민(propylenediamine, CH<sub>3</sub>CH(NH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 이하 pn으로 줄임)은 Tokyo Kasei 제, 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 이하 dien으로 줄임)은 Tokyo Kasei 제의 특급시약을 각각 썼으며, 支持電解質로 쓴 질산칼륨은 Kanto 제의 특급시약을 정제하지 않고 그대로 썼다. 極大抑制劑로 사용한 젤라틴은 1%의 저장용액을 만들어 냉장고에 보관하고, 쓸 때마다 적당량씩 취했다. 모든 용액의 제조에는 3차중류수를 사용하였다.

**폴라로그래프의 記錄.** 10<sup>-2</sup>M로 만든 각 금속이온의 저장용액 2ml 또는 4ml를 취하여 100ml의 메스플라스크에 옮기고, 여기에 0.1M로 되도록 폴리아민류인 킬레이트제를 가한 다음, 表線까지 중류수를 채우면 2.0×10<sup>-4</sup>M 또는 4.0×10<sup>-4</sup>M의 금속착이온의 용액이 된다. 이 용액을 일정한 온도와 압력하에서 0~-1.5 Volts vs. Hg-pool의 加電壓範圍內에서 전보<sup>8</sup>에서와 같은 순서로 조작하여 폴라로그래프를 측정하였다. 곧 수은을 가득 채운 수은저장통에 연결되어 있는 滴水水銀電極을 시료용액이 가득 들어 있는 전해셀과 연결한 뒤, 정제된 고순도의 질소를 약 30분간 통과시켜 溶存하는 산소를 완전히 제거한다. 고압용 셀 내에서 용액이나 수은이 오염되는 것을 방지하기 위하여 모든 연결부분은 epoxy 수지로 밀봉한 다음, 高壓容器에 넣고, 이것을 高壓發生器와 연결한다. 약 30분 정도 항온조 속에 고압용기를 정지하여 온도평형이 이루어지게 한 후, 폴라로그래프를 측정하여 1기압의 값으로 하였다. 또한 25~35°C의 온도범위

와 1~1,500 기압의 압력범위에서 加溫 또는 加壓하면서 매 5°C 및 매 300기압마다 폴라로그래를 측정하였다. 폴라로그래를 측정할 때마다 2~3회씩 반복 측정하여 再現性的 여부를 확인하였다. 한편 폴라로그래로부터 擴散電流와 半波電位를 구하는 방법으로는 交點法<sup>16</sup>을 썼다.

### 結果 및 考察

**金屬錯이온의 폴라로그래.**  $2.0 \times 10^{-4} M$  또는  $4.0 \times 10^{-4} M$ 의 에틸렌디아민, 프로필렌디아민 및 디에틸렌트리아민의 구리(II), 카드뮴(II) 및 아연(II) 착이온의 直流폴라로그래를 1기압에서 1,500기압의 압력범위에서 측정하였다. Fig. 1~3에는 구리(II) 착이온의 폴라로그래를 代表的으로 나타내었다. 그림에 나타낸 G.O는 galvanic current가 영인 지점을 가르킨다. 각 폴라로그래의 a는 잔류전류를 나타낸다.

압력이 1기압에서 1,500기압으로 증가함에 따라 擴散電流는 증가하고, 半波電位는 陰電位 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이러한 경향은 카드뮴(II)과 아연(II) 착이온의 경우에도 같았다. 또한 이러한 경향은 이미 본 저자 등이 전보<sup>8</sup>에서 밝힌 單純金屬이온의 경우와도 일치하는 것이다.

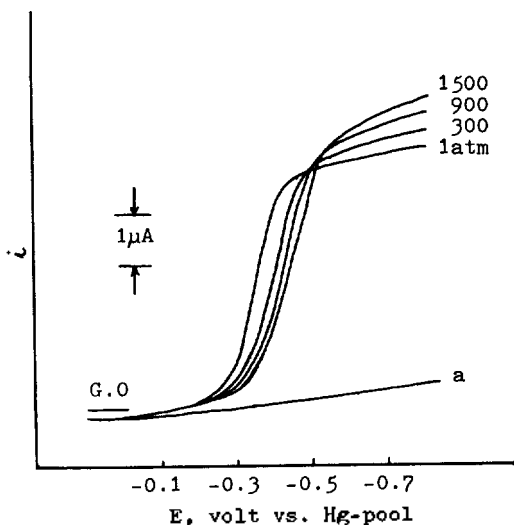


Fig. 1. DC polarograms for the reduction of  $4.0 \times 10^{-4} M$   $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$  under various pressures at 25°C. a; supporting electrolyte (0.1M  $\text{KNO}_3$ ) only.

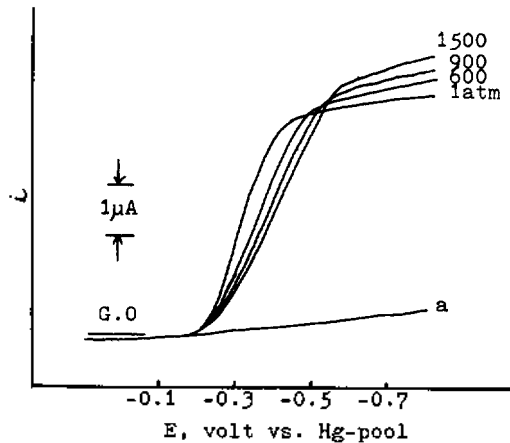


Fig. 2. DC polarograms for the reduction of  $4.0 \times 10^{-4} M$   $\text{Cu}(\text{pa})_2^{2+}$  under various pressures at 25°C. a; supporting electrolyte (0.1M  $\text{KNO}_3$ ) only.

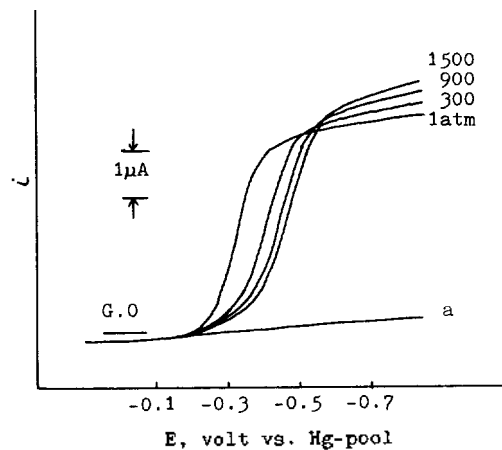


Fig. 3. DC polarograms for the reduction of  $4.0 \times 10^{-4} M$   $\text{Cu}(\text{dien})_2^{2+}$  under various pressures at 25°C. a; supporting electrolyte (0.1M  $\text{KNO}_3$ ) only.

**還元半波電位.** 각 금속착이온의 半波電位 전후의 각 加電壓 E에서의 전류 i와 확산전류값  $i_d$ 를 이용하여 E와  $\log \frac{i_d - i}{i}$  사이의 관계를 도출하면 직선을 얻을 수 있다. 이 직선의 절편  $\log \frac{i_d - i}{i}$ 가 영이 되는 전위값이 還元半波電位이다. 이러한 방법으로 구한 각 금속착이온의 환원반과전위값을 Table 1에 나타내었다. 이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 모든 착이온의 반과

Table 1. Half-wave potentials for the reduction of metal complex ions under various pressures at 25°C

P(atm)	Half-wave potential (Volt vs. Hg-pool)		
	Cu(en) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Cu(pn) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Cu(dien) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
1	-0.354	-0.362	-0.387
300	-0.396	-0.390	-0.420
600	-0.425	-0.428	-0.449
900	-0.431	-0.436	-0.458
1200	-0.439	-0.444	-0.468
1500	-0.449	-0.451	-0.478

	Cd(en) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Cd(pn) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Cd(dien) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
1	-0.887	-0.884	-0.895
300	-0.892	-0.895	-0.905
600	-0.898	-0.907	-0.911
900	-0.911	-0.912	-0.920
1200	-0.922	-0.918	-0.925
1500	-0.931	-0.926	-0.930

	Zn(en) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Zn(pn) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Zn(dien) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
1	-1.402	-1.413	-1.437
300	-1.423	-1.438	-1.452
600	-1.432	-1.449	-1.463
900	-1.441	-1.456	-1.470
1200	-1.452	-1.460	-1.478
1500	-1.458	-1.465	-1.483

Concentrations; 4.0×10<sup>-4</sup>M copper complex ions, 2.0×10<sup>-4</sup>M cadmium and zinc complex ions.

전위값은 압력이 증가함에 따라 陰電位 쪽으로 이동하였다. 이 결과는 전보에서 밝힌 單純金屬이온의 경우와 일치하는 경향이다.<sup>8</sup>

減極劑의 환원반파전위 E<sub>1/2</sub>은 용액의 조성이 일정하면 일반적으로 거의 변하지 않는 값이다. 그러나 압력을 가하여 還元過程의 可逆性이 바뀐다거나, 용매의 誘電常數가 바뀌거나, 수은의 방울수명이 바뀌게 되면 반파전위가 이동하게 된다.<sup>17</sup> 1,500기압까지 加壓하여도 원자의 크기나 분자 중의 원자간격은 거의 변화되지 않을 것이지만,<sup>5</sup> 이온의 溶存狀態나 溶媒化부피는 바뀔 것이므로 전극반응에 있어서도 압력을 증가시키면 전극전위도 변화될 것으로 생각된다. 일반적

으로 압력변화에 따른 電極電位의 변화는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.<sup>3,5,7,18</sup>

$$nF\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{T,\mu} = -\Delta\bar{V} = -(\sum V_p - \sum V_r)$$

여기에서 F는 패러데이 상수, μ는 이온의 세기이며, ΔV̄는 酸化·還元되는 化學種의 반응 전후의 부분몰부피의 차이이다. 이 식으로부터 알 수 있는 바와 같이 압력증가에 따른 전극전위의 변화값은 전극반응 전후의 電氣活性種의 부피변화에 의존한다.

Table 1로부터 각 금속착이온의 單位壓力當半波電位의 변화량을 계산하여 보면 Cu(en)<sub>2</sub><sup>2+</sup>은 63μV, Cu(pn)<sub>2</sub><sup>2+</sup>은 56μV, Cu(dien)<sub>2</sub><sup>2+</sup>은 61μV, Cd(en)<sub>2</sub><sup>2+</sup>은 29μV, Cd(pn)<sub>2</sub><sup>2+</sup>은 28μV, Cd(dien)<sub>2</sub><sup>2+</sup>은 23μV, Zn(en)<sub>2</sub><sup>2+</sup>은 37μV, Zn(pn)<sub>2</sub><sup>2+</sup>은 35μV, 그리고 Zn(dien)<sub>2</sub><sup>2+</sup>은 31μV이다. 이처럼 압력이 증가함에 따라 금속착이온의 還元半波電位가 陰電位 쪽으로 이동하는 것은 앞에서 설명한 바와 같이 반응 전후의 용매화부피 차이로서 설명할 수 있다. 곧 압력을 증가시킴에 따라 반파전위가 음전위 쪽으로 이동되는 것은 還元生成物의 용매화부피가 커진 결과로 해석된다. 본 실험에서 구한 금속착이온의 單位壓力當 반파전위의 변화값이 Hills 등의 결과<sup>5,7</sup>(10μV/atm)보다도 큰 값이지만, 본 저자들이 전보<sup>8</sup>에서 발표한 單純金屬이온의 경우와 비슷한 값이다. 한편 구리착이온의 단위압력당 반파전위의 변화값이 아연이나 카드뮴착이온의 변화값 보다도 상당히 컸다. 이것은 구리착이온의 安定度常數가 아연이나 카드뮴착이온 보다도 크므로 압력증가에 따른 溶媒化부피의 변화도 더욱 커지기 때문인 것으로 생각된다.

擴散電流. 여러 가지의 압력하에서 금속착이온의 확산전류값을 구하여 Table 2에 나타내었다. 표로부터 알 수 있는 바와 같이 압력이 증가할수록 모든 착이온의 확산전류값은 증가하는 경향이다.

일반적으로 擴散電流에 영향을 미치는 因子에는 여러가지가 있으나, 가장 큰 요인은 압력증가에 따른 電解質溶液의 물리적 성질의 변화이다.<sup>18</sup> 이러한 전해질용액의 물리적 성질에는 密

Table 2. Diffusion currents for the reduction of the metal complex ions under various pressures at 25°C

P(atm)	diffusion current( $\mu A$ )		
	Cu(en) $_2^{2+}$	Cu(pn) $_2^{2+}$	Cu(dien) $_2^{2+}$
1	4.98	4.65	4.50
300	5.19	4.88	4.59
600	5.34	5.02	4.64
900	5.46	5.13	4.73
1200	5.58	5.24	4.77
1500	5.64	5.29	4.82

P(atm)	Cd(en) $_2^{2+}$		
	Cd(en) $_2^{2+}$	Cd(pn) $_2^{2+}$	Cd(dien) $_2^{2+}$
1	2.70	2.62	2.54
300	2.82	2.78	2.67
600	2.96	2.95	2.76
900	3.04	3.08	2.82
1200	3.09	3.12	2.88
1500	3.15	3.17	2.93

P(atm)	Zn(en) $_2^{2+}$		
	Zn(en) $_2^{2+}$	Zn(pn) $_2^{2+}$	Zn(dien) $_2^{2+}$
1	3.02	3.00	2.88
300	3.24	3.18	3.13
600	3.31	3.34	3.27
900	3.36	3.37	3.40
1200	3.42	3.40	3.46
1500	3.50	3.45	3.52

Concentrations;  $4.0 \times 10^{-4} M$  copper complex ions.  
 $2.0 \times 10^{-4} M$  cadmium and zinc complex ions.

度, 粘性度, 誘電常數, 電氣傳導度 등이 있다. 압력에 따른 전해질 용액의 밀도의 변화는 단위壓力當 약  $5.0 \times 10^{-6} \%$ 에 불과하므로 압력변화에 따른 濃度變化는 무시할 수 있다.<sup>19, 20</sup> 그러나 밀도의 변화는 화학평형이나 反應速度에 영향을 미치고 있으며, 또 용액의 점성도나 유전상수의 변화도 수반하게 된다. 액체의 점성도는 일반적으로 압력이 증가하면 커지는 경향이 있다.<sup>21</sup> 특히 이온종의 畧合·解離平衡에 있어서 압력에 따른 액체의 유전상수의 변화는 매우 중요하다. 이것은 하전을 띠고 있는 化學種 사이의 반응에서는 압력변화에 따른 부피변화가 크며, 이 부피변화를 압력에 따른 유전상수의 변화로서 부

Table 3. Slope values of logarithmic plot for the reduction of metal complex ions under various pressures at 25°C

P(atm)	slope values of logarithmic plot(mV)		
	Cu(en) $_2^{2+}$	Cu(pn) $_2^{2+}$	Cu(dien) $_2^{2+}$
1	34	32	31
300	36	34	34
600	39	35	38
900	40	38	40
1200	40	42	41
1500	45	43	46

P(atm)	Cd(en) $_2^{2+}$		
	Cd(en) $_2^{2+}$	Cd(pn) $_2^{2+}$	Cd(dien) $_2^{2+}$
1	30	31	31
300	30	31	31
600	32	34	34
900	34	34	36
1200	36	36	40
1500	40	40	41

P(atm)	Zn(en) $_2^{2+}$		
	Zn(en) $_2^{2+}$	Zn(pn) $_2^{2+}$	Zn(dien) $_2^{2+}$
1	30	30	32
300	31	32	32
600	34	32	34
900	37	34	38
1200	38	35	40
1500	39	35	43

Concentration;  $4.0 \times 10^{-4} M$  copper complex ions,  
 $2.0 \times 10^{-4} M$  cadmium and zinc complex ions.

분적으로 추정할 수 있기 때문이다. 일반적으로 유전상수는 압력이 증가할수록 커지게 되므로 전해질용액의 活動度係數가 증가하여 염의 解離度가 커지는 결과로 된다.<sup>22</sup> 따라서 압력이 증가함에 따라 擴散電流은 증가하는 요인이 된다. 또 압력이 증가함에 따라 이온의 電氣傳導度가 증가하게 되고, 이로 인하여 擴散係數가 커지게 된다. 따라서 압력이 증가함에 따라 확산전류가 커지게 되는 원인이 된다.<sup>23</sup> 그러나 이러한 용액의 물성들의 압력에 따른 변화값이 거의 알려지고 있지 않으므로 위의 여러가지의 인자들이 확산전류에 미치는 기여도를 정확하게 알 수는 없

다. 그러나 Sato 등<sup>24</sup>의 연구에서도 밝혀져 있듯이 압력증가에 따른 電氣傳導度의 증가가 확산전류의 증가에 가장 크게 기여한 것으로 생각된다.

**Logarithmic plot의 기울기.** 還元波가 나타나는 부근의 각 加電壓  $E$ 와  $\log \frac{i_d - i}{i}$  값을 plot 하면 직선을 얻을 수 있다. 이 직선의 기울기를 구하여 Table 3에 나타내었다.

이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 1기압에서 모든 착이온에 대한 기울기값이 30mV~34mV로서 還元反應이 완전히 可逆的(이른치 29.6mV)

Table 4. Temperature coefficients of diffusion current for the reduction of metal complex ions under various pressures

P(atm)	temperature coefficient(%) <sup>a</sup>		
	Cu(en) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Cu(pn) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Cu(dien) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
1	—	1.6	1.4
300	1.2	1.5	1.6
600	1.1	1.8	2.2
900	0.6	2.0	1.2
1200	0.3	1.8	0.8
1500	0.8	2.0	1.2

P(atm)	Cd(en) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Cd(pn) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Cd(dien) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
	1	1.5	1.2
300	1.2	1.2	1.0
600	1.0	1.5	0.8
900	1.6	1.8	2.1
1200	1.8	2.1	2.0
1500	2.0	2.2	2.3

P(atm)	Zn(en) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Zn(pn) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Zn(dien) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
	1	1.6	1.3
300	1.8	1.5	1.5
600	2.0	1.9	1.8
900	2.2	2.0	1.6
1200	2.4	2.0	2.0
1500	2.3	2.2	1.8

<sup>a</sup>Measured over the range from 25°C to 35°C, Concentrations; 4.0×10<sup>-4</sup>M copper complex ions, 2.0×10<sup>-4</sup>M cadmium and zinc complex ions.

이지는 않지만 비교적 가역적이라고 할 수 있다. 그러나 壓力이 증가할수록 그 값이 증가하고 있으므로 金屬錯이온의 환원반응의 가역성이 점차로 나빠지고 있음을 알 수 있다. 또한 이 결과를 전보의 單純金屬이온의 결과와 비교해 보면 증가하는 경향은 같으나, 증가율은 작다고 하는 차이가 있다.

**溫度係數.** 還元反應에 대한 전류의 유형이 압력에 어떤 영향을 받는가를 조사하기 위하여 각 압력에서 25°C~35°C의 온도범위에서 측정된 擴散電流값으로부터 溫度係數  $\frac{1}{i_d} \cdot \frac{di_d}{dT} \times 100(\%)$  를 구하여 Table 4에 나타내었다. 이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 實驗壓力 範圍內에서는 대부분 2% 전후의 값이므로 환원반응이 擴散支配的이라고 할 수 있다.<sup>25</sup> 그러나 Cd(dien)<sub>2</sub><sup>2+</sup>과 Zn(en)<sub>2</sub><sup>2+</sup>의 경우에 있어서 900기압 이상에서는 온도계수의 값이 2%보다 다소 크므로 약간의 反應性 電流가 포함되어 있음을 알 수 있다. 그러나 전체적으로는 이들 금속착이온의 온도계수값의 변화가 압력에 따라 일관성있는 경향을 나타내지는 않았다. 따라서 압력이 증가하더라도 환원반응은 거의 擴散支配的이라고 할 수 있다.

**電氣毛細管曲線.** 일정한 압력하에서 支持電解質로 사용한 0.1M KNO<sub>3</sub> 수용액에서 -0.1~-1.3 Volts vs. Hg-pool의 가전압 범위 내에서 滴下水銀電極의 평균 방울수명(t)을 측정하여,

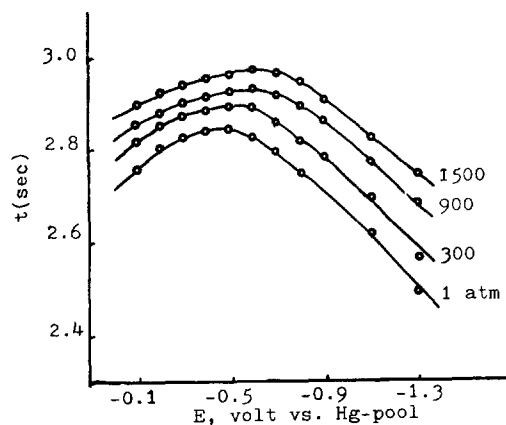


Fig. 4. Electrocapillary curves of drop time versus potential at a DME in 0.1M KNO<sub>3</sub> solution under various pressures at 25°C.

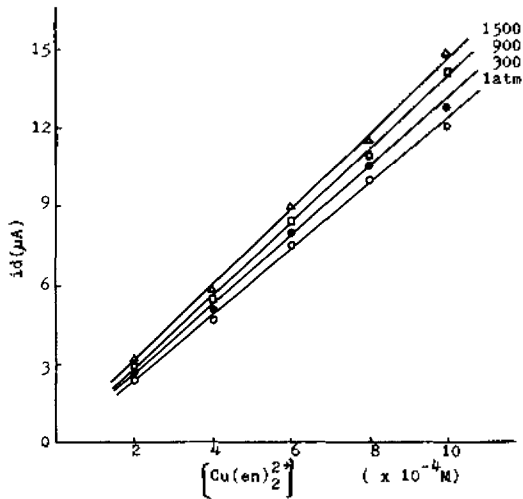


Fig. 5. Calibration curves for the determination of  $\text{Cu(en)}_2^{2+}$  under various pressures.

압력증가에 따른 전기 모세관곡선의 변화를 구하여 Fig. 4에 나타내었다. 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 수은방울과 용액의 界面張力이 최대가 되는 전기모세관곡선의 最大點 곧 전기 모세관 영점은 압력이 1기압에서 1,500기압으로 증가함에 따라  $-0.52$  Volts에서  $-0.60$  Volts vs. Hg-pool 로(음전위 쪽으로) 이동하는 경향이 있다. 이것은 Hills 등<sup>26</sup>의 결과 및 본 저자 등의 결과와도 일치하는 경향이다. 또 전기모세관곡선의 형태가 찌그러지지 않는 것으로 보아 실험압력 범위 내에서는 음이온의 特異吸着現象이 일어나지 않는 것으로 생각된다.

高壓下에서의 定量性. 일정한 압력하에서 에틸렌디아민과 디에틸렌트리아민의 구리(II)착이온의 濃度를 바꾸어 가면서 확산전류값을 측정하여 도시한 점정선을 Fig. 5~6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 實驗濃度 範圍( $2.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} M$ )에서는 좋은 선형관계(상관계수,  $r=0.9810 \sim 0.9987$ )를 나타내므로 이들 착이온은 고압하에서도 플라로그래피로 定量이 가능함을 알 수 있다.

본 연구는 1986년도 문교부 기초과학육성연구비의 지원에 의한 것임.

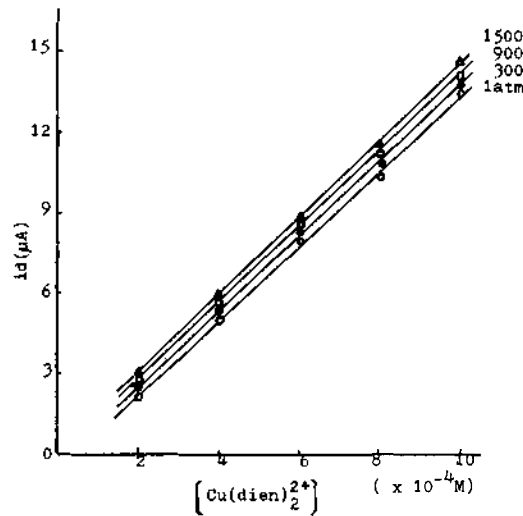


Fig. 6. Calibration curves for the determination of  $\text{Cu(dien)}_2^{2+}$  under various pressures.

#### 인용문헌

1. A. H. Ewald and S. C. Lim, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1443 (1957).
2. M. Sato and T. Yamada *et al.*, *Rev. Polarog. (Kyoto)*, **26**, 26 (1980).
3. M. Fleischmann, W. B. Gara and G. J. Hills, *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 313 (1975).
4. S. G. Mairanovskii, M. G. Gonikberg and A. A. Opekunov, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, **123**, 312 (1958).
5. G. J. Hills, *Talanta*, **12**, 1317 (1965).
6. G. J. Hills and D. R. Kinnbrush, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1111 (1966).
7. G. J. Hills in R. S. Bradley (Ed.), "*Advances in High Pressure Research*" Vol. 2, Academic Press, London-New York, 1969, pp. 225-255.
8. H. L. Lee, Z. U. Bae and J. H. Yun, *J. Kor. Chem. Soc.*, **28**, 315 (1984).
9. H. S. Golinkin, I. Lee and J. B. Hyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1307 (1976).
10. P. Hemmes, *J. Phys. Chem.*, **76**, 895 (1972).
11. A. P. Hagen and B. W. Callaway, *Inorg. Chem.*, **14**, 2825 (1975).
12. G. A. Lawrence, D. R. Stranks and S. Suvachittanont, *ibid.*, **18**, 82 (1979).
13. C. H. Langford, *ibid.*, **18**, 3288 (1979).

- 14 H. L. Lee, Z. U. Bae and J. H. Yun, *Research Rev. of Kyungpook National Univ.*, **39**, 87 (1985).
- 15 H. L. Lee, Z. U. Bae and J. H. Yun, *J. Kor. Chem. Soc.*, **29**, 197 (1985).
- 16 日本分析化學會 北海道支部編, "新日本分析化學實驗", 化學同人, 京都, 1974, p. 276
- 17 P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Intersciences, New York, 1954, pp. 106~140
- 18 M. Sato and T. Yamada, *Rev. Polarog. (Kyoto)*, **23**, 113 (1977).
- 19 L. H. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3769 (1931).
- 20 R. E. Gibson, *ibid.*, **57**, 284 (1935).
- 21 K. E. Bett and J. B. Cappi, *Nature*, **207**, 620 (1965).
- 22 B. B. Owen, R. C. Miller and H. L. Cogen, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2065 (1961).
- 23 R. A. Horne, B. R. Myers and G. R. Frysinger, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2666 (1963).
- 24 M. Sato and T. Yamata, *Rev. Polarog. (Kyoto)*, **24**, 95 (1978).
- 25 L. Meites, "Polarographic Techniques", 2nd ed., Intersciences, New York, 1965, pp. 138~140.
- 26 G. J. Hills and R. Payne, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 326 (1965).