

수용액중의 수은전극에서 바나듐-디에틸렌트리아민 펜타아세트산염의 환원 및 평형연구

鄭奇碩 · 孫世哲 · 河英慶 · 嚴泰允 · 尹錫丞**

한국에너지연구소 전기화학실,

*충남대학교 자연과학대학 화학과

(1988. 7. 12 접수)

Reduction and Equilibrium of Vanadium-Diethylenetriamine Pentaacetates at Mercury Electrode in Aqueous Solution

Ki-Suk Jung, Se Chul Sohn, Young Kyung Ha, Tae Yoon Eom, and Sock Sung Yun**

Korea Advanced Energy Research Institute Daejeon 301-353, Korea

*Department of Chemistry, Chungnam National University Daejeon 302-764, Korea

(Received July 12, 1988)

요 약. 0.5M NaClO₄ 수용액중의 수은전극에서 바나듐-디에틸렌트리아민펜타아세트산(DTPA)염의 전기화학적 환원 및 평형을 온도 25°C와 3.2 < pH < 10.5에 걸쳐서 연구하였다. 바나듐(III)-DTPA착물은 모든 pH에 걸쳐서 V·A³⁻ (A=DTPA)로서 존재하고 EDTA같은 다른 다아민카르복시산과의 착물들과 달리 수소첨가가 일어나지 않고 OH⁻도 배워되지 않으며 가역적으로 바나듐(II)-DTPA착물로 환원된다. 3.2 < pH < 5.9에서는 전극반응이 V·A²⁻ + H⁺ + e⁻ = V·HA²⁻와 같이 진행하며 V·HA³⁻의 안정도상수는 3.09×10¹⁴과 같이 구하여졌다. VO²⁺ 이온의 경우 pH적정결과 착화반응은 VO²⁺ + H₂A³⁻ = VO·HA²⁻ + H⁺ 및 VO·HA²⁻ = VO·A³⁻ + H와 같이 2 단계에 걸쳐서 진행되며, VO·HA²⁻의 산해리정수는 pK_a=7.15이다. VO·HA²⁻와 VO·A³⁻의 안정도상수는 각각 1.41×10¹⁶ 및 3.80×10¹⁷과 같이 구하여졌다. 바나듐(IV)-DTPA착물은 비가역적으로 바나듐(III)-DTPA착물로 환원되며 이때 전이상수 α=0.43이다. 더 큰 음의 과전압에서는 2 단계에 걸쳐서 환원된다. 이 때 첫번째 단계의 환원은 3.2 < pH < 10.5에서 VO·A³⁻ + e⁻ → VO·A²⁻ 인 것으로 판단되었다. 두번째 단계의 환원은 V(III)의 환원과 같다. VO·HA²⁻와 VO·A³⁻의 확산계수로서 각각 (9.0±0.4)×10⁻⁶ cm²/s 및 (5.9±0.4)×10⁻⁶ cm²/s를 구하였다.

ABSTRACT. Reduction and equilibrium of vanadium-DTPA (DTPA=diethylenetriaminepentaacetic acid, H₅A) complexes at mercury electrodes are studied in 0.5M NaClO₄ aqueous solution at 3.2 < pH < 10.5 and 25°C. At 3.2 < pH < 5.9, the reduction reaction is V·A²⁻ + H⁺ + e⁻ = V·HA²⁻, while at 5.9 < pH < 10.5 it is V·A²⁻ + e⁻ = V·A³⁻. The stability constants of V·HA²⁻ and V·A³⁻ are found to be 6.46×10⁹ and 3.09×10¹⁴, respectively. V(IV)-DTPA undergoes stepwise complexation as VO²⁺ + H₂A³⁻ = VO·HA²⁻ + H⁺ and VO·HA²⁻ = VO·A³⁻ + H⁺, where acidity constant of VO·HA²⁻ is pK_a=7.15. Stability constants of VO·HA²⁻ and VO·A³⁻ are found to be 1.41×10¹⁶ and 3.80×10¹⁷, respectively. It is detected that VO²⁺-DTPA is reduced irreversibly to V·A²⁻ with the transfer coefficient of α=0.43. At more cathodic overpotential, the reduction is stepwise as V(IV)→V(III)→V(II). The first one corresponds to VO·HA²⁻ + e⁻→VO·HA³⁻ at 3.2 < pH < 7.2 and VO·A³⁻ + e⁻→VO·A⁴⁻ at 7.2 < pH < 10.5. The second is identical to that of V(III). Diffusion coefficients of VO·HA²⁻ and VO·A³⁻ are found to be (9.0±0.3)×10⁻⁶ cm²/s and (5.9±0.4)×10⁻⁶ cm²/sec, respectively.

서 론

바나듐이 수용액에서 나타내는 산화상태는 +2, +3, +4 및 +5이며 1M인 무기산용액에서는 VO_2^+ 및 VO_2^+ 가 안정하다.¹ Lingane과 Meites에 의하면² IN 황산, 염산 및 과염소산에서 환원반응, $V^{3+} + e^- = V^{2+}$ 의 반파전위는 SCE에 대하여 $-0.508V$ 로서 표준전위와 잘 일치한다고 하였다. Lingane은 무기산용액에서 바나듐의 플라로그래피적 특성을 연구하였다.³ 그에 따르면 0.05M산용액에서 바나듐이온의 환원은 0.8V의 과전압이 필요한 비가역반응이고 반파전위는 $-0.85V$ (vs. SCE)이다.

DTPA는 EDTA와 같이 다이민폴리카르복시산(H_5A)으로서 그 산해리 경수들(pKa)은 각각 1.80, 2.55, 4.33, 8.60 및 10.58이다.⁴ Durham과 Ryskiewich에 따르면⁵ 수용액에서 H_5A 는 2가금속과의 착물형성반응에 의하여 $M \cdot HA^{2-}$ 및 $M \cdot A^{3-}$ 가 된다.

바나듐과 여러 다이민폴리카르복시산들, 예를 들어 EDTA,⁶ CyDTA,^{7,9} 및 HEDTA¹⁰ 사이의 착물에 대하여 전위차측정 및 플라로그래피에 의한 착물 및 전극반응연구가 보고되었다. 바나듐과 DTPA 착물의 경우 Krumina 등이¹² 분광학적 방법에 의하여 V(III)-DTPA착물의 안정도 상수로서 $\log K_s = 27.89$ 인 값을 구하였으며 Smith 등이¹³ VO-DTPA 계를 적정하여 脫수소이온에 의한 착화과정을 언급하였을 뿐 그 밖의 다른 연구결과는 문헌상에 나타나지 않는다. 본 논문은 수용액에서 바나듐-DTPA착물의 환원반응 및 평형을 전기화학적으로 연구한 결과이다.

실 험

시 약. $VOCl_3$ 저장용액은 $VOSO_4 \cdot xH_2O$ (Aldrich Co.) 일정량을 물에 녹인 다음 $BaClO_4$ 를 첨가하여 $BaSO_4$ 침전으로 SO_4^{2-} 이온을 제거하여 만들었다. 저장용액중의 바나듐의 농도는 $HClO_4 - H_2SO_4$ 혼합용액으로 산화시킨 다음 Fe(II) 표준용액으로 標定하였다.

바나듐(III)이온은 공기중에서 서서히 산화하

므로 매 실험용액을 필요에 따라 만들어 사용하였으며 이때 용액은 아르곤기체로 포화시켰고 시약은 Aldrich Co.의 시약급 VCl_3 를 그대로 사용하였다. DTPA는 Aldrich사의 98%짜리 NaOH 용액에 녹여 저장용액을 만들었고 pH적정으로 농도를 정하였다. $NaClO_4$ 는 시약급을 그대로, 그리고 물은 脫이온한 증류수를 사용하였다.

장치 및 방법. pH와 전위차는 Tacussel사의 ISIS 20000 전위차측정기에 Tacussel사의 TBS/HS 유리전극 및 Metrohm사의 매달린 수은전극(HMDE, 모델 EA-290)을 사용하여 측정하였다. 전위차측정기는 pH=4 및 pH=7인 두 완충용액을 써서 보정하였다. pH적정에서는 나트륨이온이 DTPA와 착물을 만들 우려가 있으므로¹⁴ KOH를 적정용액으로 사용하였다. 순환전압전류법의 경우, Tacussel PRG-5 정전위장치에 同社의 GSTP-3 波形발생기를 연결하고 작업전극 및 기준전극을 恆溫槽中の 용액에 넣어 얻어지는 전류-전압관계를 Hewlett Packard Model 7015 X-Y기록기를 써서 기록하였다. 이때 작업전극은 매달린수은방울 전극을, 대응전극은 직경 1mm 길이 1cm인 백금전극을, 그리고 기준 전극은 염화나타륨을 포화시킨 칼로멜전극(SSCE)을 썼다.

플라로그래프는 Tacussel사의 PRG-5 정전위 장치에 적하수은전극(Dropping Mercury Electrode)이 연결된 수은주와 Faraday Cage가 裝着된 Tacussel사의 CPR 3B 측정 unit을 연결하였고 여기에 플라로그래피용기를 부착하였다. 플라로그램은 Tacussel사의 EPR 1B 기록기로 기록하였다. 사용한 적하수은전극은 0.5M $NaClO_4$ 에서 수은주높이가 55cm일 때 열린 회로에서 수은유속 $m = 1.30mg/sec$ 이고 방울의 지속시간은 5.85초이었다. 반파전위는 미분펄스플라로그래피(DPP)로부터 얻어지는 피크전위로부터 관계식, $E_{1/2} = E_p - \frac{\Delta E}{2}$ 에 따라¹⁵ 구하였다.

결과 및 논의

3價 바나듐. Fig. 1은 $7.96 \times 10^{-3}M$ DTPA용

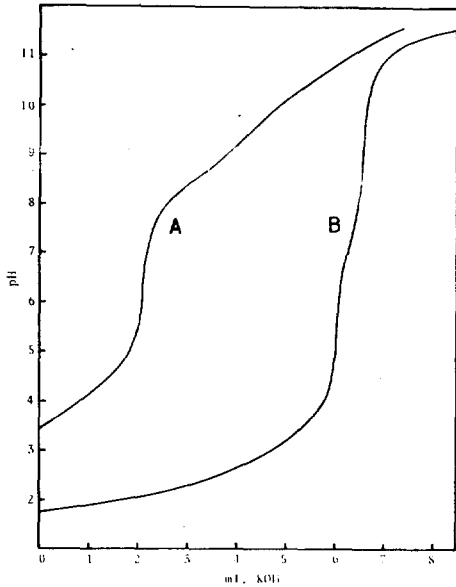


Fig. 1. pH Titration of V(III)-DTPA with KOH. Initial DTPA(KOH added for dissolution)=7.96mM (A, B); V(III)=0mM(A), 7.96mM(B); KCl=0.5M; Initial volume=25mL; Titrant=0.09215M KOH; Temp.=17°C.

액(A) 및 $7.96 \times 10^{-3}M$ 의 V(III)-DTPA용액(B)을 각각 0.0922M KOH용액으로 pH적정한 결과이다. 여기에서 DTPA만 존재하는 용액의 적정 결과인 곡선A의 당량점은 H_2A^{3-} 의 생성에 해당한다.⁵ 곡선B의 당량점 약간 뒤에 또다른 당량점이 나타나는데 이는 미량의 산화된 바나듐에 의한 것으로 생각된다. 이 산화된 양을 고려하면 DTPA적정에 所要된 KOH와 V-DTPA적정에 所要된 KOH의 양의 차는 0.410밀리몰이 되고 이 양은 용액속의 DTPA 양에 비하여 약 2배 크다. 즉 바나듐의 존재로해서 DTPA 당 수소 2개가 방출된 결과라고 할 수 있으며 따라서 pH=6인 당량점을 기준으로 할 때, 착화반응은 다음과 같다고 본다:

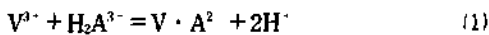


Fig. 1의 적정곡선에 따르면 V(III)-DTPA의 산해리도는 상당히 커서 적정초기에 이미 존재하지 않는 것으로 판단된다.

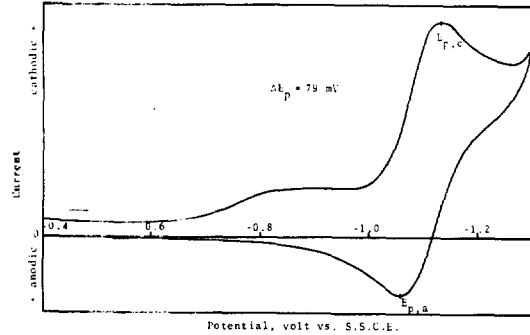


Fig. 2. Cyclic voltammogram of V(III)-DTPA. V(III)=0.50mM; DTPA=9.5mM; $\mu=0.5 M NaClO_4$; pH=3.2; temp.=25°C; HMDE=0.0139cm².

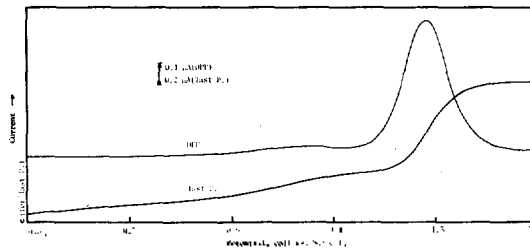


Fig. 3. A typical Tast and differential pulse polarogram(DPP) of V(III)-DTPA complex. V(III)=0.16 mM; DTPA=4 mM; $\mu=0.5 M NaClO_4$; pH=9.5; scan rate=2 mV/sec; drop time=2 sec.

V(III)-DTPA착물의 순환전압전류그래프를 구한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과를 보면 -1.15V를 중심으로 환원피크($E_{p,c}$)와 이에 대응하는 산화피크($E_{p,a}$)가 나타남을 볼 수 있다. 이 때 $i_{p,a}/i_{p,c}=0.95$ 이고 두 피크의 차이는 $\Delta E=59mV$ 이다. 따라서 V(III)-DTPA의 전기 화학반응은 일전자가역적인 것으로 판단된다.¹⁶ Fig. 3은 V(III)-DTPA계의 폴라로그래프를 보여주는데 모든 pH영역에서 $E_{3/4} - E_{1/4} = 56mV$ 인 것으로 미루어 일전자가역반응이 진행되는 것을 알 수 있다.¹⁶

환원 반파전위($E_{1/2}$) 대 pH를 나타낸 Fig. 4에 의하면 pH > 5.9인 용액에서는 $E_{1/2}$ 은 pH에 무관하게 일정하며 그 값이 -1.296V이다. 그러나 pH < 5.9인 산성용액에서는 pH값에 선형적

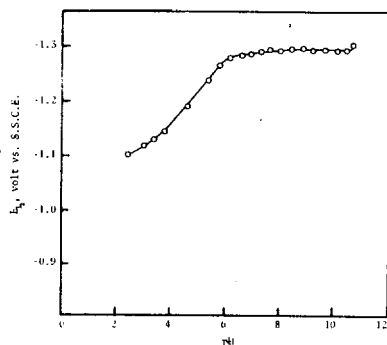
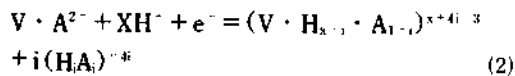


Fig. 4. $E_{1/2}$ for V(III)-DTPA with pH change. $V^{3+} = 0.5$ mM, DTPA=50 mM, $NaClO_4 = 0.5$ M, temp. = $25^\circ C$.

으로 비례함을 알 수 있다. 이때 $E_{1/2}$ 對 pH의 기울기는 $-62mV$ 이다.

이상의 결과들로부터 미루어 V(III)-DTPA 착물의 환원반응은 다음과 같이 일반적인 반응식으로 표시할 수 있다:



여기서 $i=0$ 또는 1이다. (2)식으로부터

$$E_{1/2} = E - 0.05916 \cdot x \cdot pH - 0.05916 \cdot i \cdot \log[HA^{-4i}]_0 \quad (3)$$

이 된다. 금속농도가 리간드농도에 비하여 작고 일정한 pH인 경우 (3)식으로부터 $\frac{dE_{1/2}}{d \log[DTPA]} = -59.2 \cdot i$ mV가 된다.

Fig. 4에서 $E_{1/2}$ 이 용액의 pH에 비례하는 산성도가 $3.2 < pH < 5.9$ 인 영역에서 직선의 기울기는 $-62mV/pH$ 이다. 즉 전극반응에 수소이온이 관여한다고 볼 수 있다. 이와 같은 $E_{1/2}$ 의 pH 의존도는 같은 산성도영역의 아세트산염완충용액에서 Fig. 5와 같이 얻어졌으며 이 때의 기울기는 $-54.7mV/pH$ 로 얻어졌다. 이는 식(3)에서 $x=1$ 일 때의 이론적인 값 $-59mV/pH$ 와 실험오차 범위에서 일치한다.

또한 DTPA의 농도를 변화시키면서 $E_{1/2}$ 을 측정 한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 여기에서 A

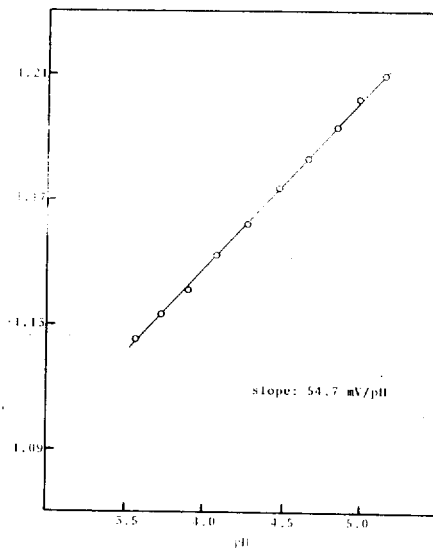


Fig. 5. Values of $E_{1/2}$ with pH change for the reduction of V^{3+} -DTPA in acetate buffer. $V^{3+} = 0.5$ mM; DTPA=0.02 M; $NaClO_4 = 0.4$ M; $[HAc + NaAc] = 0.1$ M; Drop time=2 sec; Scan rate=2 mV/sec; Pulse height=20 mV; Temp. = $25^\circ C$.

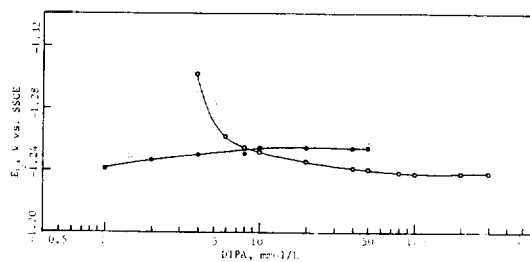
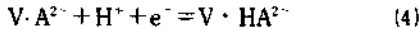


Fig. 6. Effect of DTPA concentration on $E_{1/2}$ of V^{3+} -DTPA. $V^{3+} = 0.3mM$; pH=5.0; A=un-buffered; B=buffered with 0.5M acetate; =0.5M(A) and 1.0M $NaClO_4$; $25^\circ C$.

는 비완충용액, B는 완충용액을 넣은 경우이다. A에 따르면 낮은 DTPA농도에서 $E_{1/2}$ 은 음의 전위로 이동하고 높은 DTPA농도에서는 일정해진다. 낮은 DTPA 농도에서 기울기는 양의 값을 갖는다. 이는 이론적 기울기 $= -59.2 \cdot i$ 에서 i 가 음의 값을 가져야 함을 뜻하고 따라서 리간드수의 변화와 관계없는 다른 원인에 의한

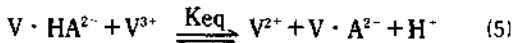
전위이동으로 판단할 수 있다.

높은 DTPA농도에서는 $E_{1/2}$ 이 일정하므로 $i=0$ 이다. 따라서 (2)식은



이 되고 이는 V(III)·DTPA착물이 환원반응에 의하여 해리되지 않고 수소첨가화가 일어난다는 것을 뜻한다. 이 전극반응에 의하면 Fig. 6의 낮은 DTPA농도에서 $E_{1/2}$ 이 음의 방향으로 이동하는 것을 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 DTPA농도가 작으면 용액의 완충능력이 작고 따라서, 아세트산염을 넣어 용액의 완충능력을 크게 증가시키면 DTPA의 농도에 따라 $E_{1/2}$ 을 구한 결과 곡선 B와 같이 낮은 농도에서 음의 방향으로의 이동은 없어진다. 낮은 DTPA농도에서 양의 전위로의 약간의 이동은 DTPA농도가 급속이온 농도에 비하여 너무 작기 때문으로 보이며, 높은 DTPA농도에서 A와의 차이는 이온강도의 차이에 따른 것으로 본다. 이상의 차이들은 반응식 (4)로 표시한 결론에 영향을 주는 결과로는 보지 않는다.

Fig. 5로부터 pH=0에서의 반파전위를 외삽법으로 구하면 $E_{1/2} = -0.949V$ 이다. 산화환원쌍의 확산계수가 같다고 하면 $E_{V \cdot A^{2-} / V \cdot HA^{2-}} = -0.949V$ 가 된다. 이는 수소이온의 농도 $[H^+] = 1$ 에서의 형식전위에 해당한다. 산화 환원쌍, V^{3+} / V^{2+} 의 $E_{1/2}$ 은 표준전위와 거의 같으므로² 다음 평형식,

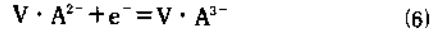


의 표준전위 $E^0 = E^0_{V^{3+} / V^{2+}} - E^0_{V \cdot A^{2-} / V \cdot HA^{2-}} = -0.503 - (-0.949) = +0.446V$ 이다. 여기에서 $\log K_{eq} = \frac{0.466}{0.05916} = 7.54$ 이고

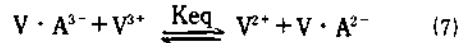
$K_{eq} = \frac{K_{S.V.HA^{2-}} \cdot K_{a5}}{K_{S.V.A^{2-}}}$ 로부터 $V \cdot HA^{2-}$ 의 안정도상수 $K_{S.V.HA^{2-}} = 6.46 \times 10^8$ 을 얻는다.

수소이온의 농도가 $5.9 < pH < 10.5$ 에서는 V^{3+} -DTPA착물이 pH변화에 무관하게 항상 $E_{1/2} = -1.296V$ 이다. 또한 일정한 pH에서 리간드의 농도 변화에 대해서도 마찬가지로 $E_{1/2}$ 은 실험오차내에서 항상 $-1.296V$ 로서 일정하다. 따라서

이 경우 V(III)-DTPA착물은 환원에 의해서 해리되지 않고 그 환원식도 다음과 같이 쓸 수 있다:



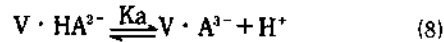
이 식과 산화환원쌍, V^{3+} / V^{2+} 로부터 다음 평형식이 얻어진다.



여기에서 $E^0_{V^{3+} / V^{2+}} - E^0_{V \cdot A^{2-} / V \cdot A^{3-}} = -0.503 - (-1.296) = 0.05916 \cdot \log K_{eq}$ 이 된다. 따라서 $\log K_{eq} = 13.4$ 을 얻고 $K_{eq} = \frac{[V \cdot A^{2-}] \cdot [V^{2+}]}{[V \cdot A^{3-}] \cdot [V^{3+}]} = \frac{K_{S.V.A^{2-}}}{K_{S.V.A^{3-}}}$

로부터 $K_{S.V.A^{3-}} = 3.09 \times 10^{14}$ 을 얻는다.

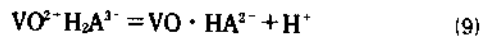
한편 (4)식과 (6)식으로부터



을 얻는다. 따라서 $E^0_{V \cdot A^{3-}} - E^0_{V \cdot HA^{2-}} = -1.296V - (-0.949V) = 0.05916 \cdot \log K_a$ 로부터 평형식 (9)의 평형상수는 $pK_a = 5.87$ 이 된다. 즉, $pH = 5.87$ 을 중심으로 하여 낮은 pH에서는 $V \cdot A^{2-}$ 의 환원에 의하여 $V \cdot HA^{2-}$ 가 생성되고 높은 pH에서는 $V \cdot A^{3-}$ 의 생성이 기대된다. 이는 $pH = 5.9$ 를 중심으로하여 반파전위 $E_{1/2}$ 의 그래프가 두 직선으로 이루어진 Fig. 4의 결과와 잘 일치한다.

4가 바나듐 DTPA만 있는 용액과 DTPA 및 VO^{2+} 이온이 들어있는 용액을 각각 적정한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. A는 DTPA만 있는 경우이고 B는 DTPA와 VO^{2+} 이온을 포함한 경우이다. A에서 당량점은 H_2A^{3+} 가 형성되는 위치이며 B에서는 두개의 당량점을 나타낸다.

B의 첫째당량점, EPI는 A의 당량점보다 추가로 적정된 OH^- 의 양이 DTPA에 비하여 $[OH^-] / [DTPA] = 1.03$ 이다. 즉 DTPA의 H_2A^{3+} 가 생성되는 위치보다 수소이온이 하나 더 적정된 것이다. 따라서 VO^{2+} 는 A의 당량점인 $pH = 6$ 을 기준으로 할 때, 다음과 같은 착화반응평형을 이루는 것으로 판단된다.



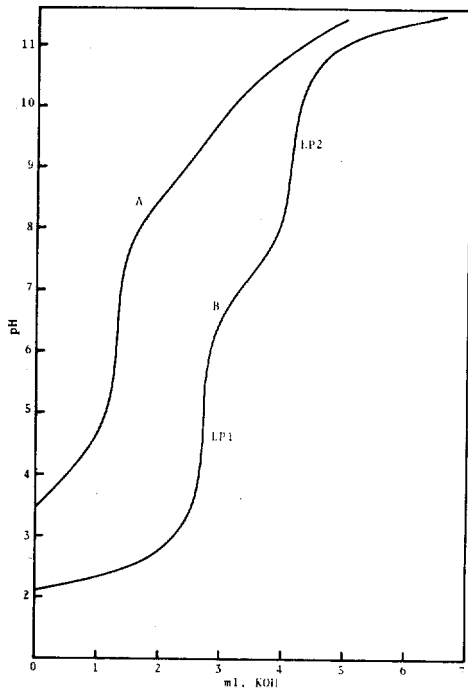
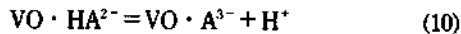


Fig. 7. Titration of VO^{2+} -DTPA. $\text{VO}^{2+}=0$ (A)과 5.10 mM(B); Initial DTPA(KOH added for dissolution)=4.99mM; KCl=0.5M; Initial vol.=25mL; Titrant=0.09215M KOH; 17°C.

마찬가지로 곡선B의 두번째 당량점은 OH^- 가 DTPA당 1.03개에 해당하며 따라서 제 1당량점에서 생성된 $\text{VO} \cdot \text{HA}^{2-}$ 가 다음과 같은 반응식,



에 의하여 한개의 수소이온을 방출하여 $\text{VO} \cdot \text{A}^{2-}$ 가 되는 것으로 판단된다. EP1과 EP2 사이의 완충영역으로부터 $\text{VO} \cdot \text{HA}^{2-}$ 의 산해리상수, $\text{pK}_a=7.15$ 를 구하였다. VO^{2+} 의 EDTA착물인 $\text{VO} \cdot \text{HEDTA}^-$ 의 경우 $\text{pK}_a=3.16$ 에 비하여¹⁷ $\text{VO} \cdot \text{HDTPA}^{2-}$ 는 산성도가 더 작음을 알 수 있다.

한편 같은 양의 바나듐(IV)와 바나듐(III)을 넣은 DTPA용액의 pH에 따른 전위차를 구하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 앞에서 밝혀진 바와 같이 $\text{pH} < 7.2$ 에서 V(IV) 및 V(III) 의 DTPA착물은 각각 $\text{VO} \cdot \text{HA}^{2-}$ 와 $\text{V} \cdot \text{A}^{2-}$ 로 존재하므로 이 산화환원쌍의 환원반응식을 아래와

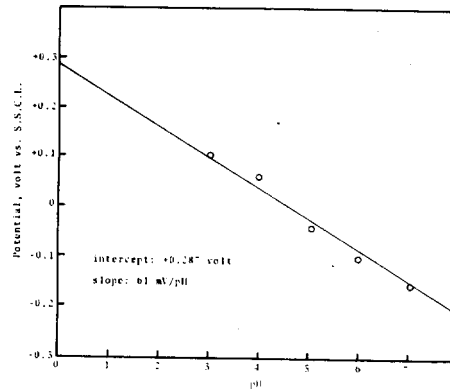
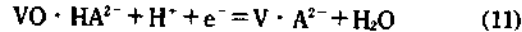


Fig. 8. Equilibrium potentials of equimolar VO^{2+} -DTPA and V^{3+} -DTPA mixtures on HMDE at various pH. $\text{VO}^{2+}=\text{V}^{3+}=1.00$ mM; DTPA=0.02 M; $\text{NaClO}_4=0.5$ M; Temp.=25°C.

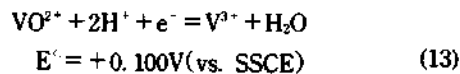
같이 쓸 수 있다:



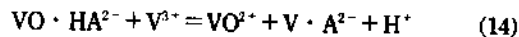
이 식에 해당하는 네른스트식은

$$E = E^\circ - 0.05916 \cdot \text{pH} + 0.05916 \cdot \log \frac{[\text{VO} \cdot \text{HA}^{2-}]}{[\text{V} \cdot \text{A}^{2-}]} \quad (12)$$

와 같이 쓸 수 있다. 그런데 Fig. 8에서 직선의 기울기 $\frac{dE_{\text{eq}}}{d\text{pH}} = 61 \text{mV/pH}$ 이다. 이는 (12)식의 이상적 기울기인 -59mV/pH 와 실험적 오차범위에서 같으므로 식(11)과 같은 평형식이 성립한다고 볼 수 있다. 또한, 半反應式(11)에서 $[\text{H}^+]=1$ 에 해당하는 형식전위는 Fig. 8로부터 外插法에 의해서 $+0.287 \text{V}$ 로 얻어졌다. 한편 VO^{2+} 의 환원반응식은



이다.¹⁸ 따라서 식(12)과 식(13)으로부터 다음과 같은 평형,



의 표준전위 $E^\circ = +0.187 \text{V}$ 가 되고 그 평형상수는 $\text{Keq} = 1.45 \times 10^2$ 이 된다.

$$\text{또한 Keq} = \frac{K_{\text{SV} \cdot \text{A}^{2-}} \cdot K_{\text{a.5}}}{K_{\text{S.VO} \cdot \text{HA}^{2-}}}$$

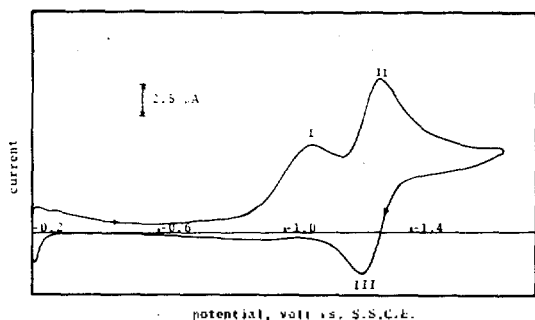


Fig. 9. A typical cyclic voltammogram of VO_2^+ -DTPA at HMDE. $VO_2^+=1.00mM$; $DTPA=0.05M$; $\mu=0.50 M NaClO_4$, $pH=8.84$; scan rate= $100mV/sec$; temp.= $25^\circ C$.

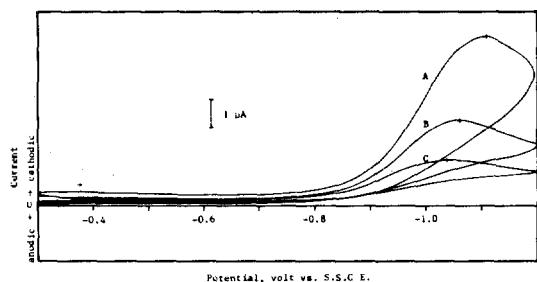


Fig. 10. Cyclic voltammograms of VO_2^+ -DTPA with potential clipping at first reduction showing effect of scan rate changes. $VO_2^+=2 mM$; $DTPA=0.05 M$; $\mu=0.50 M NaClO_4$, $pH=8.0$; temp.= $25^\circ C$. scan rate; A= $200 mV/sec$, B= $45 mV/sec$, C= $10 mV/sec$; HMDE= $0.0139cm^2$.

의 안정도상수로서 1.41×10^{14} 을 얻고

$$K_{a,VO \cdot HA^{2-}} = \frac{K_{S,VO \cdot A^{3-}} \cdot K_{a,5}}{K_{S,VO \cdot HA^{2-}}} = 10^{-7.15}$$

로부터 $VO \cdot A^{3-}$ 의 안정도상수로서 3.80×10^{17} 을 얻는다.

VO_2^+ -DTPA의 순환전압전류그래프를 구하여 그 대표적인 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 피크 II와 III은 $\Delta E_p=60mV$ 로서 1 전자가 역반응임을 알 수 있다. 이때 E_p 對 pH 를 plot 한 결과는 Fig. 4의 $V(III)$ -DTPA의 환원 및 산화피크들과 비교적 잘 일치한다. 이 피크의 앞에 피크 I이 나타나는데, 이 피크에서 전위주사

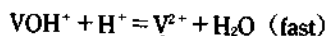
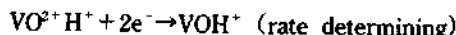
를 반전시켜 여러 주사속도에서 실험한 결과 Fig. 10과 같이 산화피크가 전혀 나타나지 않는 것으로 마루어보아 이 피크는 비가역적환원에 의한 것임을 알 수 있다. 따라서 $V(IV)$ -DTPA 착물은 1 단계의 1 전자 비가역반응에 의하여 $V(III)$ -DTPA착물이 되고 다시 더 큰 과전압에서는 $V(II)$ -DTPA로 1 전자가역적인 환원이 된다고 판단된다.

1 단계의 비가역과정에 대하여, 관계식

$$E_p - E_{p2} = \frac{0.0477}{\alpha \cdot n_e} \quad (15)$$

를 적용할 수 있다.¹⁶ 이 식에서 E_p 는 피크전위, E_{p2} 는 i_{p2} 에 해당하는 전위, α 는 전이계수, 그리고 n_e 는 전하이동단계에 참여하는 전자수이다. 실험결과, (15)식으로부터 구한 α 값은 모든 pH 에서 0.43이었다.

그런데, 아세트산염매질에서 VO_2^+ 는 V^{2+} 로 직접 환원되며 αn_e 는 0.85이고 전극반응은 다음과 같이 주어졌다:¹⁹



이 경우는 두개의 전자가 동시에 환원반응에 참여하므로 $n=2$ 라고 하면 $\alpha=0.43$ 이 된다. 이 값은 본 실험에서 구한 값과 일치한다.

주사속도를 변화시켜서 얻어지는 피크전류로부터 다음과 같은 관계식¹⁶

$$i_p = 2.985 \times 10^5 \cdot n \cdot (\alpha n_e)^{1/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C_0 \cdot v^{1/2} \quad (16)$$

(여기에서 i_p =피크전류(A), n =전체반응의 전자수, α =전이계수, n_e 속도결정단계에 참여하는 전자수, A =전극면적(cm^2), D_0 =확산계수(cm^2/s), C_0 =농도($mole/cm^3$), v =주사속도(V/s)이다.)

을 써서 $VO \cdot HA^{2-}$ 와 $VO \cdot A^{3-}$ 의 확산계수를 구한 결과 각각 $D_0=(9.0 \pm 0.3) \times 10^{-6} cm^2/s$ 및 $(5.9 \pm 0.4) \times 10^{-6} cm^2/s$ 을 구하였다.

한편 VO_2^+ -DTPA착물의 fast플라로그래피 및 미분펄스플라로그래피를 구한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 이 결과에 의하면 VO_2^+ -DTPA착물은 두개의 환원파를 증을 알 수 있다. 이들

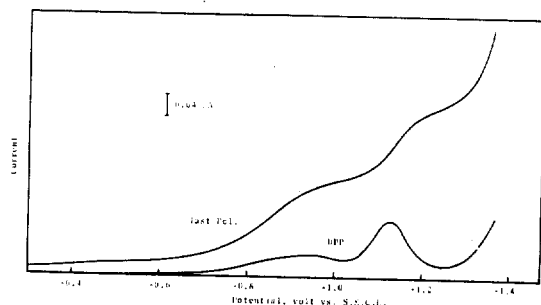


Fig. 11. Fast and Differential pulse polarogram of VO^{2+} -DTPA. $\text{VO}^{2+}=0.3$ mM; DTPA=0.05 M; $\mu=0.50$ M NaClO_4 , pH=3.2; Temp.=25°C; Scan rate=2 mV/sec; Pulse height=20 mV(DPP).

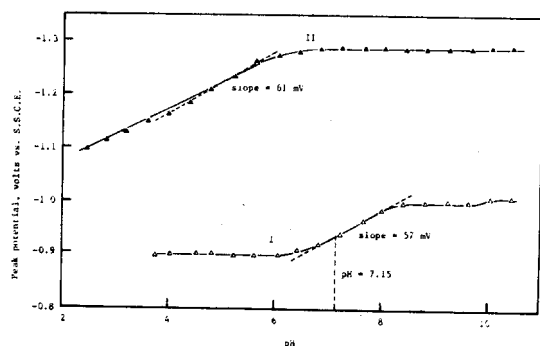


Fig. 12. pH dependences of first (I) and second (II) peak potentials of the differential pulse polarography of VO^{2+} -DTPA. $\text{VO}^{2+}=0.3$ mM; DTPA=0.05 M; $\text{NaClO}_4=1$ M; scan rate=2 mV/sec; drop time=2 sec; $t_{\text{mp.}}=25^\circ\text{C}$.

중의 첫째파는 환원반응이 비가역적으로 진행되는 것이다. 두번째파는 $|E_{3/4}-E_{1/4}|$ 의 값이 56mV이고 이는 1 전자가역반응에 대한 이론값과 일치한다.¹⁶

그리고 첫번째 파와 두번째 파는 높이가 같으며 Fig. 12에 보인 두번째 파의 반과전위는 실험한 pH영역에서 Fig. 4에 나타낸 V(III)의 반과전위와 비교적 일치한다. 따라서 바나듐(IV)-DTPA착물은 낮은 과전압에서 비가역적 환원에 의하여 바나듐(III)-DTPA착물로 되고 큰 음의 과전압이 되면 생성되는 바나듐(III)이 1 전자가역반응에 의하여 V(II)로 되는 것으로 판단된다. 또한 첫번째파는 3.5 < 7.2를 중심으로 낮은 pH에서는 $\text{VO} \cdot \text{HA}^{2-}$, 높은 pH에서는 $\text{VO} \cdot \text{A}^{3-}$ 가 존재하므로 첫째 피크에 해당하는 전극반응은 pH < 7.2에서 $\text{VO} \cdot \text{HA}^{2-} + e^- \rightarrow \text{VO} \cdot \text{HA}^+$ 와 같고 pH > 7.2에서 $\text{VO} \cdot \text{A}^{3-} + e^- \rightarrow \text{VO} \cdot \text{A}^{4-}$ 와 같다고 본다.

pH=7.15를 중심으로 하여 E_p 對 pH의 기울기는 57mV이고 이는 네른스트식의 항 $RT/nF=59\text{mV}$ 와 잘 일치한다. 이는 $6 < \text{pH} < 8$ 에서 $\text{VO} \cdot \text{HA}^{2-}$ 및 $\text{VO} \cdot \text{A}^{3-}$ 가 공존하고 그 비는 $K_a = \frac{[\text{VO} \cdot \text{A}^{3-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{VO} \cdot \text{HA}^{2-}]}$ = $10^{-23.5}$ 으로써 $[\text{H}^+]$ 에 따라서 변하기 때문으로 판단된다.

안정도상수의 비교. 제 1 족전이원소의 DTPA 착물들의 안정도상수를 Table 1에 나타내었다. 이 표에 나타난 결과를 보면 원자번호가 증가

Table 1. Stability constants for the divalent first transition metal-DTPA complexes

Atom No.	M^{2+}	log K for $\text{M} \cdot \text{HA}$	log K for $\text{M} \cdot \text{HA}$
23	V	9.81(c)	14.5(c)
23	(VO^{2+})	14.2(c)	17.6(c)
24	Cr	—	—
25	Mn	9.00(a), 8.63(b)	15.51(a), 15.60(b)
26	Fe	11.28(a), 10.71(b)	16.6(a)
27	Co	13.30(a), 13.43(b)	18.9(a)
28	Ni	15.25(a), 15.26(b)	20.21(a), 20.32(b)
29	Cu	15.27(a), 15.69(b)	21.00(a), 21.55(b)
30	Zn	—	18.40(b)

(a) Durham & Ryskiewich, 1958. (Ref. 5). (b) Anderegg, et al., 1959. (Ref. 20). (c) This Work.

Table 2. Stability constants(logK for M·A) vanadium complexes with EDTA and DTPA

Ion	EDTA ^a	DTPA ^b
V ²⁺	12.77(V·Y ²⁻)	14.5(V·A ³⁻)
VO ²⁺	18.77(VO·Y ²⁻)	17.6(VO·A ³⁻)
V ³⁺	25.9(V·Y)	27.89(V·A ²⁻)

^a Pribil, 1971(Ref. 13), p. 27. ^b This work.

함에 따라 착물 M·HA 및 M·A의 안정도상수는 증가하는 경향을 보인다.

V(III)의 EDTA착물 및 DTPA착물의 안정도상수를 Table 2에 나타내었다. DTPA의 경우 EDTA보다 안정도상수들이 더 큼을 알 수 있다. 이는 DTPA가 EDTA보다 분자크기가 더 크고 배위자리가 더 많기 때문으로 판단된다.

한편 여러 바나듐이온의 EDTA와 DTPA착물의 산성도는 Table 3과 같다. V(II)는 V·HA 형태의 착물인 경우 DTPA의 산해리도가 더 작다. V(III)의 경우 V·HA형태의 착물은 EDTA의 경우 pKa=2.54이다. DTPA의 경우 산성도가 아주 크며 본 실험에서 그 값을 구하지 못하였다. 또한 V·A형태의 3가 바나듐착물은 EDTA의 경우 V·OH·EDTA²⁻인 착물을 만들며 어느 정도의 산성도를 나타내지만 V·DTPA²⁻는 산성도가 아주 작고 따라서 V·OH·DTPA³⁻는 형성되지 않는다. V(III)는 VO·HEDTA의 경우 pKa=3.16으로서 비교적 산성도가 크지만 VO·HDTPA²⁻의 경우 pKa=7.15로서 산성도가 작다.

몇가지 다이아민카복시산의 반과전위들을 비교한 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 여기에서

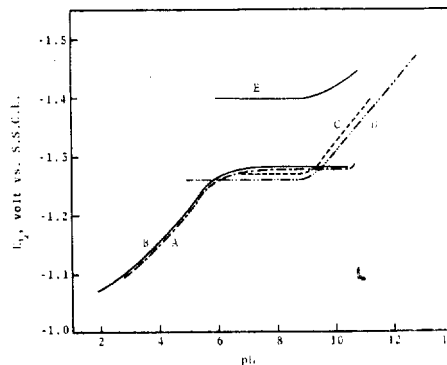


Fig. 13. E_{1/2} for reduction of some polyaminocarboxylate complexes of vanadium. A: V³⁺-DTPA(This work) B: VO²⁺-DTPA(This work) C: V³⁺-EDTA (Pecsok and Juvet, 1953:Ref. 6) D: VO²⁺-EDTA second wave(Pecsok and Juvet, 1953:Ref. 6) E: V³⁺-CyDTA(Kimura, et al., 1971:Ref. 9).

V(III)-EDTA착물은 DTPA착물의 경우와 달리 pH=8.3을 중심으로 낮은 pH에서는 E_{1/2}이 일정한 전위에서 나타나고 높은 pH에서는 음의 방향으로 이동한다. 즉 V(III)-EDTA는 pH < 8.3에서 V·Y²⁻+e⁻=V·Y²⁻ 및 pH > 8.3에서 V·OH·Y²⁻+e⁻=V·Y²⁻+OH⁻와 같은 환원반응이 진행된다. V(III)-CyDTA도 EDTA와 비슷한 거동을 한다. 그러나 DTPA의 경우에는 EDTA나 CyDTA의 경우와 반대로 낮은 pH에서는 수소이온이 V(II)에 V·HA²⁻인 형태로 참여한다. 그리고 V(III)-DTPA착물에는 OH⁻가 배위되지 못한다. 이는 DTPA분자가 크고 배위자리가 많아서 OH⁻의 배위를 방해하기 때문인 것으로 생각된다.

Table 3. Acidities of V-EDTA and V-DTPA complexes (pKa)

Ion	Deprotonation*	A=EDTA	A=DTPA ^d
V ²⁺	V·HA=V·A+H ⁺	3.5 ^a	5.87
V ³⁺	V·HA=V·A+H ⁺	2.54 ^b	(very low)
	V·H=V·OH·A+H ⁺	9.60, ^c 9.57 ^c	no OH ⁻ complex
VO ²⁺	VO·HA=V·A+H ⁺	3.00, ^c 3.16 ^c	7.15

* Charge balances for A are omitted. ^a Schwarzenbach and Sandera, 1953. (Ref. 7) ^b Kato and Nakano, 1983. (Ref. 10). ^c Ahmad and Higginson, 1983. (Ref. 17). ^d This work.

인 용 문 헌

1. Y. Israel and L. Meites, *J. Electroanal. Chem.*, **8**, 99 (1964).
2. J. J. Lingane and L. Meites, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2525 (1948).
3. J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 182 (1945).
4. J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 12th Ed., p. 5-25, McGraw-Hill Book Co., New York, U. S. A., 1979.
5. E. J. Durham and D. P. Ryskiewich, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4812 (1958).
6. R. L. Pecsok and R. S. Juvet, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1202 (1953).
7. G. Schwarzenbach and J. Sandera, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1089 (1953).
8. N. Kato, *et al.*, *Bunseki Kagaku*, **32**, 139 (1983).
9. T. Kimura, *et al.*, *日本化學雜誌*, **92**, 880 (1971).
10. N. Kato and K. Nakano, *J. Electroanal. Chem.*, **149**, 83 (1983).
11. N. Kato, *et al.*, *Denki Kagaku*, **54**, 718 (1986).
12. V. T. Krumina, *et al.*, *Zhur. Fiz. Khim.*, **44**, 1609 (1970).
13. T. D. Smith, *et al.*, *Aus. J. Chem.*, **27**, 2535 (1974).
14. R. Pribil, "Analytical Application fo EDTA and Related Compounds", Pergamon Press, p. 10, London, England (1972).
15. E. P. Parry and R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **37**, 1634 (1965).
16. A. J. Bard and R. L. Faulkner, "Electrochemical Methods", Chap. 5-6 Wiley, New York, U. S. A., 1980.
17. Jalil A. M. Ahmad and William C. E. Higginson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1449 (1983).
18. G. Jones and J. J. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1573 (1944).
19. Y. Israel and L. Meites, "Encyclopedia of Electrochemistry of the elements", Vol. VI, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, New York, U. S. A., 1976.
20. G. Anderegg, *et al.*, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 827 (1959).