

Cadmium-Citrate-Salicylate계의 혼합리간드 착물

孫世哲[†] · 嚴泰允
 한국원자력연구소
 (1991. 5. 11 접수)

Mixed Ligand Complexes of Cadmium-Citrate-Salicylate Systems

Se Chul Sohn[†] and Tae Yoon Eom
 Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea
 (Received May 11, 1991)

착물의 안정도상수를 계산하는데 이용되는 플라로그래피법은 정성적 및 정량적인 측정을 동시에 할 수 있는 등 여러 가지 장점이 있어 많이 활용되고 있는 방법이다. 플라로그래피법을 이용한 단일리간드 착물의 안정도상수 계산에는 DeFord-Hume의 관계식¹이 적용되며, 혼합리간드 착물에 대해서는 Schaap-McMasters의 관계식²이 적용되고 있다.

카드뮴의 단일리간드 착물과 혼합리간드 착물에 관해서는 여러 형태의 리간드를 이용하여 비교적 많이 연구되어 왔다³. 본 연구에서는 아직 보고된 바 없는 Salicylate(Sal) 및 Citrate(Cit) 리간드와 카드뮴 사이의 혼합리간드 착물에 대한 안정도상수를 펄스차이 플라로그래피법을 이용하여 구하였으며 여러 화학종 사이의 평형 관계를 검토하였다.

실험에 사용한 sodium salicylate, trisodium citrate, cadmium nitrate 및 sodium nitrate는 Merck GR급 시약을 상품 그대로 사용하였으며, 물은 탈이온화한 2차 중류수를 사용하였다. 용액의 이온세기는 NaNO₃를 이용하여 1.0으로 조절하였으며, 반응용액의 pH는 질산 또는 수산화나트륨 용액을 사용하여 pH=7.0으로 조절하였다. 그 외의 실험조건, 적하수은전극의 특성 및 사용기기 등은 전보⁴와 같다.

Table 1에 단일리간드 착물계에 대한 펄스차이 플라로그래프(Differential Pulse Polarogram, DPP)의 자료를 요약하였으며, Cd(II) 이온만의 환원피크 전위는 $(E_p)_s = -0.580 \pm 0.002$ Volt($n=4$)이었다. Cd-Cit 및 Cd-Sal 단일리간드 착물계 각각에 대한

DPP의 반봉우리 넓이(Half Peak Width, HPW)는 pulse height가 20 mV일 때 55 ± 2 mV로 Cd의 단일리간드 착물계³⁻⁵의 일반적인 특징인 가역적 2전자 환원반응이 본 반응에서도 나타남을 알 수 있다. 또한 수은주 높이의 제곱근과 피크전류 사이에는 직선관계를 나타내므로 본 반응이 확산조절반응임을 알 수 있다. 수정된 DeFord-Hume 관계식⁶을 적용하여 구한 단일리간드 착물의 조성은 리간드가 Sal인 경우는 착물과 리간드의 비가 1:1 및 1:2 이었고, Cit인 경우는 1:1, 1:2 및 1:3 이었으며, 이들 $[Cd(Sal)]^+$, $[Cd(Sal)_2]$, $[Cd(Cit)]^-$, $[Cd(Cit)_2]^{-4}$ 및 $[Cd(Cit)_3]^{-7}$ 에 대한 안정도상수값은

Table 1. DPP data for Cd-Cit and Cd-Sal system

Cd-Cit			Cd-Sal		
[Cit] M	$-(E_p)_s$ V vs SCE	$(i_p)_s$ μA	[Sal] M	$-(E_p)_s$ V vs SCE	$(i_p)_s$ μA
0.02	0.614	3.00	0.05	0.584	3.50
0.04	0.626	2.99	0.10	0.588	3.35
0.06	0.634	2.88	0.15	0.591	3.29
0.08	0.641	2.90	0.20	0.594	3.14
0.10	0.646	2.85	0.25	0.596	3.02
0.14	0.653	2.80	0.30	0.598	2.95
0.20	0.662	2.74	0.40	0.602	2.79
0.30	0.672	2.62	0.50	0.605	2.63
0.40	0.680	2.51	0.60	0.608	2.49
0.50	0.686	2.37	0.70	0.610	2.35

$[Cd] = 0.2$ mM; Triton X-100 = $8 \times 10^{-4}\%$, $\mu = 1.0$ (NaNO₃), $-(E_p)_s = 0.580$ V vs SCE, $(i_p)_s = 3.68$ μA .

Table 2. DPP data for Cd-Cit-Sal system

[Cie] M	[Sal]=0.2 M		[Sal]=0.5 M	
	$-(E_p)_c$ V vs SCE	$(i_p)_c$ μA	$-(E_p)_c$ V vs SCE	$(i_p)_c$ μA
0.02	0.616	2.92	0.620	2.35
0.04	0.628	2.85	0.631	2.33
0.06	0.636	2.75	0.638	2.30
0.08	0.643	2.65	0.644	2.28
0.10	0.648	2.70	0.649	2.21
0.14	0.655	2.58	0.656	2.11
0.20	0.664	2.55	0.664	2.01
0.30	0.674	2.43	0.675	1.91
0.40	0.682	2.32	0.683	1.82
0.50	0.688	2.18	0.689	1.70

[Cd]=0.2 mM, Triton X-100=8×10⁻⁴%, μ=1.0 (NaNO₃), -(E_p)_c=0.580 V vs SCE, (i_p)_c=3.68 μA.

각각 β₀₁=7.8, β₀₂=20, β₁₀=9.0×10², β₂₀=1.0×10⁴ 및 β₃₀=2.4×10⁴이었다.

혼합리간드 착물의 안정도상수는 Sal 리간드의 농도를 각각 0.2 M과 0.5 M로 고정하고 Cit의 농도는 0.02~0.5 M로 변화시킨 조건에서 구하였다. 이 경우에서도 DPP의 HPW는 55±2 mV로 반응이 가역적 2전자 환원반응임을 나타냈다. Table 2에는 혼합리간드 착물에 대한 DPP의 자료를 요약하였다. 단일리간드 착물에 대한 결과는 Sal 및 Cit 리간드와 카드뮴 사이에 각각 1:1, 1:2, 1:3의 착물이 형성되는 것으로 나타났으므로, 따라서 혼합리간드 착물에 대한 Schaap-McMasters의 함수는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$F_{ij} = \{\beta_{00} + \beta_{01}[\text{Sal}] + \beta_{02}[\text{Sal}]^2\} \\ + \{\beta_{10} + \beta_{11}[\text{Sal}] + \beta_{12}[\text{Sal}]^2\} [\text{Cit}] \\ + \{\beta_{20} + \beta_{21}[\text{Sal}]\} [\text{Cit}]^2 \\ + \{\beta_{30}\} [\text{Cit}]^3 \\ = A + B[\text{Cit}] + C[\text{Cit}]^2 + D[\text{Cit}]^3$$

Schaap-McMasters의 도표법으로 구한 A, B, C, D 값은 [Sal]=0.2 M인 경우 A=4.0, B=1.1×10³, C=1.25×10⁴, D=3.14×10⁴ 이었으며, [Sal]=0.5 M인 경우 A=10, B=1.3×10³, C=1.65×10⁴, D=4.6×10⁴ 이었다. 혼합리간드 착물의 안정도상수인 β₁₁ 및 β₁₂는 B값으로부터, 그리고 β₂₁는 C값으로부터 구하였으며 그 결과는 다음과 같다.

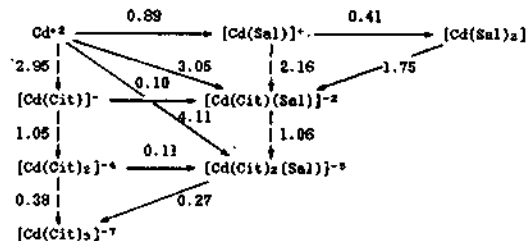


Fig. 1. Global and partial constants of Cd(II)-Cit-Sal system.

즉, [Cd(Cit)(Sal)]⁻³; logβ₁₁=3.05, [Cd(Cit)₂(Sal)]⁻⁵; logβ₂₁=4.11 및 [Cd(Cit)(Sal)₂]⁻³; logβ₁₂=-2.82 이었으며, 따라서 용액내에 Cd; Cit; Sal=1:1:2의 착물은 존재하기가 어렵다는 결론을 얻었다.

혼합리간드 착물계에서 존재하는 화학종들과 단계적 안정도상수의 대수값(logβ) 사이의 관계를 Fig. 1에 도시하였다. logβ값을 살펴보면 Cit 리간드가 [Cd(Cit)]⁻ 착물에 결합되는 것이 [Cd(Sal)]⁺에 결합되는 것보다 용이하며, Sal 리간드가 [Cd(Sal)]⁺보다는 [Cd(Cit)]⁻ 착물에 결합되는 것이 용이하다는 것을 알 수 있다.

또한, Mixing constant(K_m)를 계산하면 다음과 같다.

$$1/2[\text{Cd}(\text{Cit})_2]^{-4} + 1/2[\text{Cd}(\text{Sal})_2] \\ = [\text{Cd}(\text{Cit})(\text{Sal})]^{-2} \\ \log K_m = \log \beta_{11} - 1/2(\log \beta_{20} + \log \beta_{02}) = 0.40 \\ [\text{Cd}(\text{Cit})]^{-} + [\text{Cd}(\text{Sal})]^{+} \\ = [\text{Cd}(\text{Cit})(\text{Sal})]^{-2} + 1/2\text{Cd}^{+2} \\ \log K_m = \log \beta_{11} - (\log \beta_{10} + \log \beta_{01}) = -0.79$$

착물의 안정도 비교는 착물과 관련된 여러 요인들의 영향을 고려해야 되나 본 실험의 결과로부터 알 수 있는 것은 Cd: 리간드 비가 1:2인 착물에서 혼합리간드 착물을 형성하는 것은 안정하나 1:1인 착물에서 혼합리간드 착물을 형성하는 것은 어렵다는 것을 알 수 있다.

인 용 문 헌

1. D. D. DeFord and D. N. Hume, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5321 (1951).

2. W. B. Schaap and D. L. McMasters, *ibid.*, **83**, 4699 (1961).
3. See for example, (a) P. H. Tedeso and J. Martinez, *Talanta*, **31**, 155 (1984); (b) A. M. Y. Jaber, *Polyhedron*, **5**, 1701 (1986); (c) H. M. Killa, E. M. Mabrouk, and A. A. Fattah, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **55**, 2381 (1990).
4. S. C. Sohn, T. Y. Eom, and K. -S. Jung, *J. Korean Chem. Soc.*, **33**, 596 (1989).
5. E. P. Parry and R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **37**, 1643 (1965).
6. G. A. Heath and G. Hefter, *J. Electroanal. Chem.*, **84**, 295 (1977).