

분광광도법에 의한 Ni(II)-N-Benzylisonitrosoacetylacetone Imine착물의 용매추출 반응메카니즘

李興洛* · 裴俊雄 · 金東奎†

경북대학교 자연과학대학 화학과

†대구직할시 능인고등학교

(1991. 7. 24 접수)

A Study on the Solvent Extraction Mechanism of Nickel(II) with N-Benzylisonitrosoacetylacetone Imine by Spectrophotometry

Heung Lark Lee*, Zun Ung Bae, and Dong-Gyu Kim†

Department of Chemistry, College of Natural Science, Kyungpook National University,
Taegu 702-701, Koera

†Neung-In High School, Taegu 704-090, Koera

(Received July 24, 1991)

요 약. 니켈(II)이온을 N-benzylisonitrosoacetylacetone imine(HIAANB)으로 용매추출할 때의 반응메카니즘을 분광광도법으로 연구하였다. 유기상 chloroform에 녹아있는 리간드 HIAANB농도와 수용액층의 pH값을 변화시켜 가면서 흡광도를 측정하였다. 측정 데이터로부터 반응속도가 HIAANB농도에 대하여는 1차, $[H^+]$ 에 대하여는 -1차임을 알 수 있었다. 추출반응의 속도결정단계와 속도식은 다음과 같다. $Ni^{2+} + HIAANB \rightarrow Ni-IAANB^+ + H^+$ $-d[Ni^{2+}]/dt = k'[Ni^{2+}][HIAANB]_o/[H^+]$. 수용액 중의 니켈(II)이온을 분광광도법으로 정량할 때의 검정곡선은 최적실험조건에서 1.17 ppm 이하의 농도범위에서 직선이었다. 또 리간드 대 금속의 결합비, 추출율과 수용액상의 pH 사이의 관계, 니켈(II)이온을 정량할 때의 방해이온의 영향도 조사하였다.

ABSTRACT. Reaction mechanism on the solvent extraction of nickel(II) with N-benzylisonitrosoacetylacetone imine(HIAANB) was studied spectrophotometrically. Absorbance was measured by changing the ligand HIAANB concentration in the chloroform organic phase and the pH values in the aqueous solution phase. From the absorbance data, the reaction rate was found to be the first order for HIAANB concentration and the inverse first one for $[H^+]$. The rate determining step of the extraction reaction and the rate equation are as follows; $Ni^{2+} + HIAANB \rightarrow Ni-IAANB^+ + H^+$ $-d[Ni^{2+}]/dt = k'[Ni^{2+}][HIAANB]_o/[H^+]$. Calibration curve for the spectrophotometric determination of nickel(II) ion in the aqueous solution was linear below the concentration of 1.17 ppm at the optimum experimental condition. And the ligand-to-metal ratio, the relationship between extractability and pH of the aqueous phase, and the effect of diverse ion on the determination of nickel(II) ion were examined.

서 론

용매추출분리법은 분석법의 감도와 선택성을 증가시킬 수 있는 간단하고 효과적인 방법이다. 특히 금속이온의 분석에 있어서는 여러가지의 추출제를 이용할 수 있기 때문에 추출법은 매우 쓸모가

있다. 곧 이 방법은 서로 섞이지 않는 두 용매 사이에서 일어나는 어떤 용질의 분배현상을 이용하여 수용액 중의 금속이온을 전기적으로 중성인 금속착물로 만들어 유기용매층으로 추출하는 것이므로 신속·편리한 방법이며, 응용범위는 최적실험조건을

바꾸므로서 미량에서 다량에 이르기까지 넓은 농도 범위의 많은 금속원소에 적용할 수 있다.

1940년대까지는 추출속도에 미치는 유기용매의 성질, 수용액의 pH, 추출제의 농도와 같은 화학적으로 바꿀 수 있는 인자들의 의존성을 정량적으로 설명하였다²³. Kolthoff 등⁴과 Irving 등³도 용매추출의 평형을 수용액의 pH, 추출시약의 농도, 가리움제의 종류와 농도 등에 관련시켜서 간단한 식으로 나타내었다. 1960년대 이후에 Freiser 등^{5,6}은 dithizone과 아연, 카드뮴 등의 금속킬레이트 추출제에 대하여 속도론적 입장에서 추출 반응메카니즘과 추출시약의 치환기효과 등에 대하여 많은 논문을 발표하여 왔다. 그러나 추출속도에 미치는 인자, 특히 추출 반응메카니즘 등의 이론적인 면이 아직도 잘 밝혀지지 않은 상태이지만, 금속이온의 분리와 정량에 많이 이용되고 있으므로 이에 대한 철저한 연구가 필요한 실정이다.

Bose 등⁷은 α -isonitroso- β -diketone imine류의 일종인 N-alkylisonitrosoacetylacetone imine의 니켈 및 팔라듐(II) 착물을 합성하여 그 구조를 밝혔으며, Kim 등⁸은 isonitrosoethylacetoacetate의 imine 유도체와 alkylimine 유도체의 니켈 및 팔라듐(II) 착물을 합성하여 그 구조를 밝혔다. 또 저자 등⁹은 N-benzylisonitrosoacetylacetone imine과 니켈 착물을 합성하여 구조를 밝혔으며¹¹, 이 리간드를 써서 구리이온의 분광학적 정량방법에 대하여 보고한 바¹⁶ 있다. 따라서 본 논문에서는 전보에서 보고한 논문들의 계열의 하나로서 N-benzylisonitrosoacetylacetone imine(HIAANB)을 킬레이트제로 사용하여 수용액층의 니켈(II)이온이 클로로포름층으로 추출되는 속도를 분광광도법으로 측정하여 용매추출의 반응메카니즘을 밝혔고, 또한 수용액 층의 니켈(II)이온을 정량하는 방법에 대하여 검토하여 보았다.

실 험

기기 및 시약. 흡광도의 측정에는 Shimadzu UV-210A Double Beam Spectrophotometer를 사용하였으며, 10 mm의 석영 cuvette을 썼다. pH의 측정에는 Fisher Accumet 525 digital pH/Ion Meter를 사용하였고, 반응용액을 저어주기 위하여 Fisher

Thermix를 항온조의 아래에 두고, 교반속도를 바꾸었다.

클로로포름은 Mclaughlin 등의 방법¹⁰에 따라서 정제하였고, 기타의 시약은 특급품을 정제하지 않고 그대로 썼다. 완충용액은 0.01 M H₃BO₃-NaOH를 사용하였으며, NaNO₃로서 이온세기를 0.1로 맞추었다. 리간드 HIAANB는 이 등¹¹의 방법에 따라 합성하여 썼다.

용매추출실험. 마개달린 시료병에 일정한 양의 NiCl₂ 수용액 2.5 ml를 넣고, 완충용액 5.0 ml를 넣은 다음, 전체의 부피가 10.0 ml로 되도록 증류수를 넣었다. 여기에 과량의 HIAANB 클로로포름용액 5.0 ml를 넣은 다음, 시료병을 항온조에 넣는다. 30°C로 유지하면서 자석교반기를 써서 일정한 속도로 젓는다. 방치하여 두 층이 분리되면, 유기층에 추출된 금속킬레이트의 농도는 분광광도법으로 366.6 nm에서 흡광도를 측정하여 구하였다.

결과 및 고찰

착물 Ni(IAANB)₂의 흡수스펙트럼. 5.0×10⁻⁵ M NiCl₂ 수용액 2.5 ml에 pH 9.0의 0.01 M H₃BO₃-NaOH완충용액 5.0 ml와 증류수를 넣어 전체부피가 10.0 ml로 되도록 하였다 여기에 5.0×10⁻⁴ M HIAANB 클로로포름용액 5.0 ml를 넣은 다음, 30°C에서 흔들어서 금속킬레이트의 생성반응을 완결시킨다. 평형이 이루어지고 난 다음, 클로로포름층의 용액을 석영제 cuvette에 넣고, 클로로포름을 바탕 용액으로 써서 흡광도를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 I은 시약 HIAANB의 흡수스펙트럼이고, II는 착물 Ni(IAANB)₂의 흡수스펙트럼이다.

Fig. 1로부터 알 수 있는 바와 같이 니켈(II)킬레이트의 흡수봉우리는 366.6 nm에 나타나므로 이하의 실험에서는 흡광도측정의 파장을 366.6 nm로 정하였다.

용매추출 속도식 및 평형. 착물 Ni(IAANB)₂가 물층과 유기층에서 생성·분배되는 과정은 Scheme 1로서 나타낼 수 있다².

Scheme 1에서 $K_{D,R} = [\text{HIAANB}]_o / [\text{HIAANB}]_w$ 는 유기용매층으로부터 수용액층으로 분포되는 추출시약 HIAANB의 분포계수이고, $K_o = [\text{H}^+][\text{IAANB}^-]$

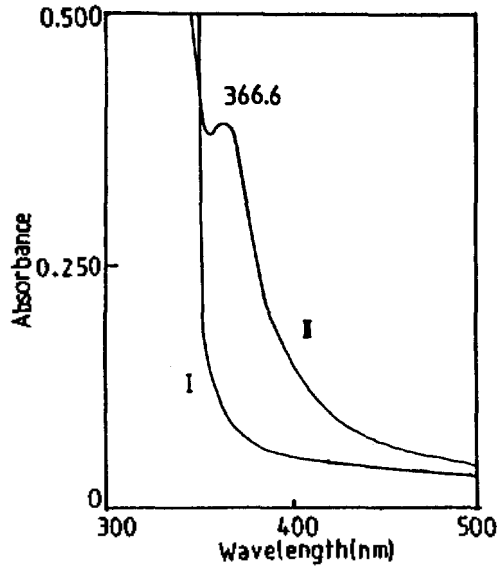
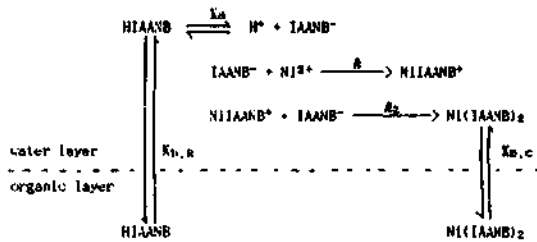


Fig. 1. Absorption spectra of $5.0 \times 10^{-4} M$ N-benzylisonitrosoacetone immine(HIAANB)(I) and $2.5 \times 10^{-5} M$ nickel(II) complex $Ni(\text{IAANB})_2$ chloroform solution after extraction at pH 9.0 and 30°C .



Scheme 1

$1/[\text{HIAANB}]$ 는 HIAANB의 산해리상수이며, $K_{D,C} = [\text{Ni}(\text{IAANB})_2]_0 / [\text{Ni}(\text{IAANB})_2]$ 는 금속킬레이트 $\text{Ni}(\text{IAANB})_2$ 의 분포계수이다. 또 k_1 와 k_2 는 제 1반응단계 및 제 2반응단계의 걸보기의 킬레이트 생성속도상수이다. 단, 여기에서 첨자로 나타낸 0는 유기층을 가리키며, 첨자가 없으면 수용액층에서의 값이다.

추출반응이 평형에 도달하는 속도는 추출종이 이동되는 속도와 반응속도에 관련된다. 그러나 추출종의 이동속도나 산해리반응속도는 충분히 빠르므로 추출평형 전체의 속도는 주로 물층에서 생성되는 금속킬레이트의 반응속도에 지배된다고 볼 수 있다. Irving 등³에 의하면 금속이온 1개에 리간드 1개가 결합하는 반응단계가 속도결정단계일 때의 속도식은

다음과 같이 된다

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{Ni}^{2+}]}{dt} &= k[\text{Ni}^{2+}][\text{IAANB}^-] \\ &= k' \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{HIAANB}]_0}{[\text{H}^+]} \end{aligned} \quad (1)$$

이 식에서 k' 은 $k K_a / K_{D,R}$ 이다³. (1)식을 변형하여 정적분하면 다음과 같다.

$$-\ln \frac{[\text{Ni}^{2+}]_t}{[\text{Ni}^{2+}]_0} = k' \frac{[\text{HIAANB}]_0}{[\text{H}^+]} t \quad (2)$$

이 식에서 $[\text{Ni}^{2+}]_0$ 및 $[\text{Ni}^{2+}]_t$ 는 반응시간 0 및 t 초 후의 니켈이온의 농도이다. 추출평형과 추출상수 K_{ex} 는 다음과 같이 나타낼 수 있다⁴.

$$\begin{aligned} \text{Ni}^{2+} + 2(\text{HIAANB})_0 &\rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{IAANB})_2]_0 + 2\text{H}^+ \\ K_{ex} &= \left\{ \frac{K_a}{K_{D,R}} \right\}^2 K_{D,C} \beta_n = \frac{[\text{Ni}(\text{IAANB})_2]_0 [\text{H}^+]^2}{[\text{Ni}^{2+}] [\text{HIAANB}]_0^2} \end{aligned} \quad (3)$$

여기에서 β_n 은 금속킬레이트의 총괄안정도상수이다. 수용액 중에서 $[\text{Ni}^{2+}] \gg [\text{Ni}(\text{IAANB})_2]$ 라고 하면 금속킬레이트의 분포비 D 는 다음과 같이 된다³.

$$D = \frac{[\text{Ni}(\text{IAANB})_2]_0}{[\text{Ni}^{2+}]} = K_{ex} \frac{[\text{HIAANB}]_0^2}{[\text{H}^+]^2} \quad (4)$$

교반시간에 따른 추출율의 변화. 교반시간에 따라서 용매추출의 백분율이 어떻게 변하는지를 조사하기 위하여 pH 9.0의 $1.25 \times 10^{-5} M$ NiCl_2 수용액 10.0 ml에 $5.0 \times 10^{-4} M$ HIAANB 클로로포름용액 5.0 ml를 넣고, 30°C 에서 교반시간에 따른 클로로포름층의 흡광도의 변화를 조사하여 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2로부터 알 수 있는 바와 같이 50분 이상 흔들어주어야 흡광도가 일정하게 되고, 추출이 완료된다. 따라서 정량실험에서는 70분 이상 물층과 유기층을 함께 흔들어주었다.

추출속도에 미치는 pH의 영향. 용매추출 반응속도에 미치는 pH의 영향을 조사하기 위하여 4가지의 일정한 HIAANB 농도에서 $-\ln\{[\text{Ni}^{2+}]_t / [\text{Ni}^{2+}]_0\}$ 값을 교반시간 t 에 대하여 도시하여 기울기를 구하였다. 이들 기울기의 log값 곧 $\log\{k'[\text{HIAANB}]_0 / [\text{H}^+]\}$ 을 pH에 대하여 도시하여 Fig. 3에 나타내

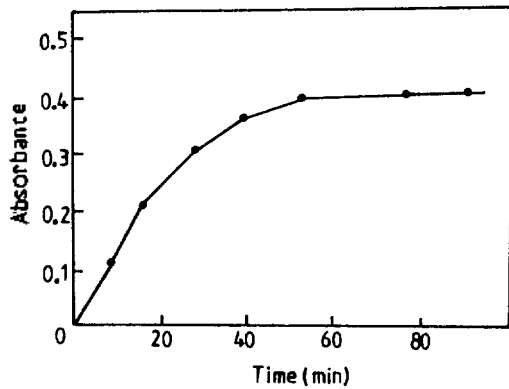


Fig. 2. Effect of shaking time on extractability.

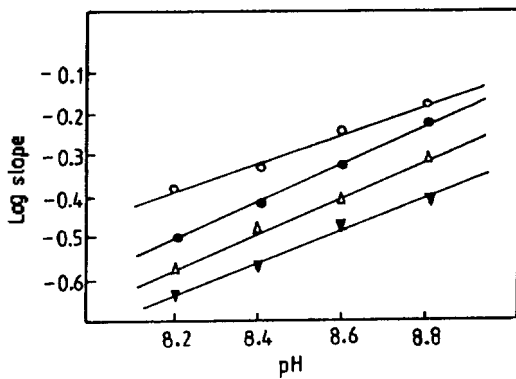


Fig. 3. Relationship between log slope and pH. Concentration of HIAANB: \circ $7.0 \times 10^{-4} M$, \bullet $6.0 \times 10^{-4} M$, \triangle $5.0 \times 10^{-4} M$, \blacktriangledown $4.0 \times 10^{-4} M$.

었다.

Fig. 3에 나타난 것처럼 pH가 커질수록 log slope 값이 커지며, 기울기가 (+)인 직선이 나타나므로 이 반응은 $[H^+]$ 에 -1차임을 알 수 있다.

추출속도에 미치는 HIAANB 농도의 영향. 용매 추출 반응속도에 미치는 HIAANB 농도의 영향을 조사하기 위하여 4가지의 일정한 pH에서 $-\ln([Ni^{2+}]_t/[Ni^{2+}]_0)$ 값을 교반시간 t 에 대하여 도시하여 기울기를 구하였다. 이들 기울기값을 HIAANB 농도에 대하여 도시하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에 나타난 것처럼 slope값과 시약 HIAANB의 농도 사이에는 직선관계가 성립하고, HIAANB의 농도가 커질수록 slope값이 커지므로 추출반응속도는 HIAANB에 대하여 1차임을 알 수 있다.

이상의 두 실험결과로부터 $-\ln([Ni^{2+}]_t/[Ni^{2+}]_0)$

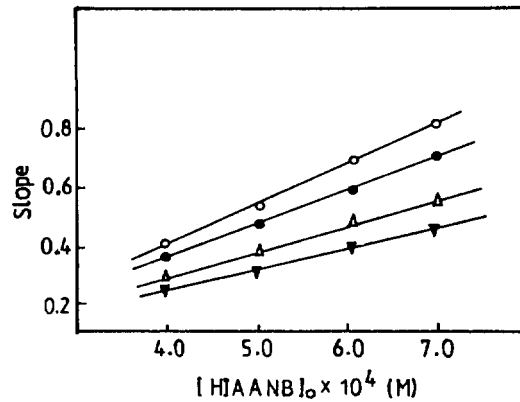


Fig. 4. Relationship between slope value and concentration of HIAANB. Concentration of H^+ : \circ $1.59 \times 10^{-9} M$, \bullet $2.51 \times 10^{-9} M$, \triangle $3.98 \times 10^{-9} M$, \blacktriangledown $6.31 \times 10^{-9} M$.

값은 $[H^+]$ 에 반비례하고, $[HIAANB]$ 에 비례하는 직선관계가 성립함을 알 수 있었다. 이것은 금속이온 하나에 리간드가 한개 결합하는 단계가 속도결정 단계일 때의 속도식 (2)식을 만족시킨다. 만약 금속이온에 리간드가 두번째 결합하는 단계가 속도결정 단계라면 (2)식의 우변값이 2차항으로 바뀌어야 한다. 그러므로 용매추출의 반응메카니즘은 금속이온 하나에 리간드가 한개 결합하는 단계가 속도결정 단계인 것으로 추정할 수 있다.

추출물에 미치는 pH의 영향. 수용액층의 니켈(II)이온이 클로로포름층으로 추출될 때, pH에 따른 추출율의 변화를 조사하기 위하여 용매추출실험에서 설명한 방법으로 실험하여 pH에 따른 추출율의 변화를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 단, 이때 용액의 pH는 여러 가지로 바꾸었으며, 그 pH는 추출한 후의 수용액층의 pH를 나타내고, HIAANB의 농도는 니켈(II)이온 농도의 40배이었다.

Fig. 5에 나타난 것처럼 수용액층의 pH가 8.8~9.2일 때에 최대의 흡광도를 나타낸다. 따라서 이후의 실험에서는 pH가 9.0이 되도록 조절하였다. pH 8.8 이하에서나 pH 9.9 이상에서 추출율이 떨어지는 것은 식 (3)으로서 설명할 수 있다.

물비법에 의한 착물의 조성. 수용액층의 니켈(II)이온을 HIAANB 클로로포름 용액층으로 추출 분리할 때에 킬레이트제인 HIAANB의 농도에 따른 추출율의 변화를 다음과 같이 조사하였다¹⁵. 곧 용

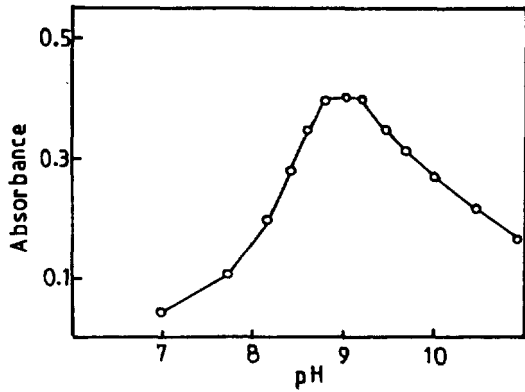


Fig. 5. Effect of pH on extractability.

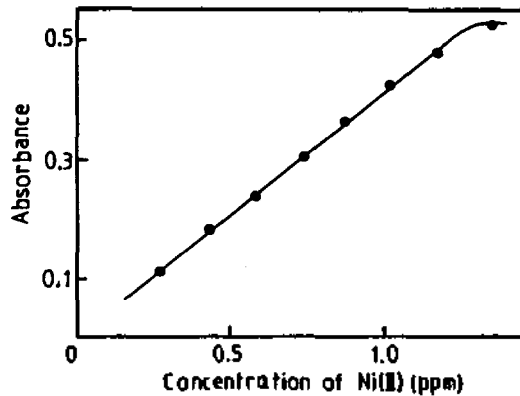
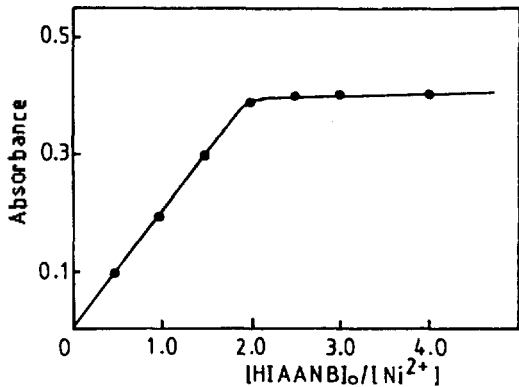


Fig. 7. Calibration curve for spectrophotometric determination of nickel(II) ion.

Fig. 6. Relationship between extractability of $1.25 \times 10^{-5} M$ $Ni(IAANB)_2$ complex and mole ratio $[HIAANB]_0/[Ni^{2+}]$.

매추출실험에서 설명한 방법으로 실험하되, $1.25 \times 10^{-5} M$ $NiCl_2$ 수용액의 pH를 9.0으로 조절하고, 몰비 $[HIAANB]_0/[Ni^{2+}]$ 가 0.5~4.0이 되도록 클로로포름층의 HIAANB 농도를 변화시키면서 흡광도를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에 나타난 것처럼 몰비가 2 이상이 되면 흡광도가 거의 일정하여지므로 니켈(II)이온 하나에 HIAANB가 2개 결합하여 금속킬레이트가 생성됨을 알 수 있다. 따라서 이후의 실험에서는 HIAANB의 농도를 니켈(II)이온 농도의 40배가 되도록 넣어 추출하였다.

니켈(II)이온 정량용 검정곡선. 앞에서 구한 최적실험조건에서 수용액층의 니켈(II)이온을 HIAANB 클로로포름층으로 추출분리하여 분광광도법으로 정

량할 수 있는 농도범위를 구하기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 곧 용매추출실험에서 설명한 방법으로 실험하였으나, $5.0 \times 10^{-5} M$ $NiCl_2$ 용액을 0.25~5.0 ml 넣고, pH는 9.0으로 조절하였으며, HIAANB는 $5.0 \times 10^{-4} M$ 로 하였다. 추출된 금속킬레이트가 들어 있는 클로로포름층의 흡광도를 측정하여 니켈(II)이온의 검정곡선을 구하여 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에 나타난 것처럼 몰층의 니켈(II)이온이 1.17 ppm 이하의 농도에서는 검정곡선의 직선성이 성립하였다 이 그림으로부터 $Ni(IAANB)_2$ 의 몰흡광계수를 구하면 $32000 \text{ cm}^{-1} M^{-1}$ 이다.

공존이온의 영향. 시료용액 중의 니켈(II)이온을 정량할 때에 어떤 이온이 공존하면 방해하는가를 조사하였다. 곧 $1.25 \times 10^{-5} M$ 의 니켈(II)이온이 포함되어 있는 표준시료용액에 대하여 앞에서 구한 최적실험조건에서 흡광도를 구한다. 니켈(II)이온이 들어있는 수용액에 공존이온이 같은 농도로 들어있을 때에 위에서 설명한 방법으로 추출하여 흡광도를 측정한 다음, 이들 두 측정값의 상대오차를 구하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1로부터 알 수 있는 바와 같이 니켈(II)이온과 공존이온이 같은 농도로 들어있을 때에는 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , CrO_4^{2-} 이 방해하지 않았으나, Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} 은 어느 정도 방해하며, Cr^{3+} 은 매우 방해하는 것으로 나타났다. 이들 방해하는 이온은 HIAANB에 대하여 니켈(II)이온과 경쟁적으로 반응하기 때문¹⁶⁾인 것으로 생각된다.

Table 1. Effect of diverse ion for the spectrophotometric determination of nickel(II) ion

Diverseion	Absorbance	Relative error(%)
Ni ²⁺	0.40	-
Ca ²⁺	0.40	0
Cd ²⁺	0.37	-7.5
Cr ³⁺	0.14	-65
Cu ²⁺	0.44	10
Fe ³⁺	0.37	-7.5
Mg ²⁺	0.40	0
Pb ²⁺	0.40	0
Zn ²⁺	0.40	0
CrO ₄ ²⁺	0.40	0

Concentration of nickel(II) ion and diverse ion is same. [Ni²⁺] and [HIAANB]₀ are 1.25×10⁻⁵M and 5.0×10⁻⁴M, respectively.

본 연구는 문교부 학술조성비에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. H. Freiser, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 126 (1984).
2. A. Walkley, *Proc. Aust. Chem. Inst.*, **9**, 29 (1942).
3. H. Irving and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1841 (1949).
4. I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, *J. Am. Chem.*

- Soc.*, **63**, 1906 (1941).
5. C. B. Honaker and H. Freiser, *J. Phys. Chem.*, **66**, 127 (1962).
6. W. Yu and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **61**, 1621 (1989).
7. K. S. Bose, B. C. Sharma, and C. C. Patel, *Inorg. Chem.*, **12**, 120 (1973).
8. S. H. Kim, *Ph. D. Thesis*, Kyungpook National University (1983).
9. B. K. Lee, *Ph. D. Thesis*, Kyungpook National University (1986).
10. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, and D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd ed., p. 168, Pergamon Press, Oxford, England, 1980.
11. B. K. Lee, D. S. O, and H. L. Lee, *This Journal*, **32**, 536 and 549 (1988).
12. 李興洛, "分析化學", p. 658, 螢雪出版社, 大邱, 1979.
13. J. S. Oh and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **39**, 295 and 1671 (1967).
14. H. A. Laitinen and W. E. Harris, "Chemical Analysis, an advanced text and referennc", 2nd ed., p. 443~445, McGraw-Hill, New York, U.S.A., 1975.
15. K. Momoki, J. Sekine, H. Sato, and N. Yamaguchi, *Anal. Chem.*, **41**, 1286 (1969).
16. B. K. Lee, D. S. O, and H. L. Lee, *This Journal*, **30**, 201 (1986).