

Salicylaldoxime에 의한 금속 추출에 관한 연구

신 정 호 · 박 상 욱 · 박 대 원 · 이 경 수 · 정 갑 섭*

부산대학교 공과대학 화학공학과

*동명전문대학 공업화학과

(1992년 7월 10일 접수, 1992년 12월 10일 채택)

A Study on Solvent Extraction of Metal by Salicylaldoxime

Jeong-Ho Shin, Sang-Wook Park, Dae-Won Park, Kyung-Soo Lee, and Kap-Seop Jeong*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Dept. of Ind. Chem., Dongmyung Junior College, Korea

(Received July 10, 1992, Accepted December 10, 1992)

요 약 : salicylaldoxime에 의한 Cu의 용매추출에 있어서 추출평형 및 추출속도 등을 고찰하였다. 흡광도 측정으로부터 oxime의 분배정수와 해리정수를 구하고, oxime-Cu착화합물의 안정도 상수와 분배정수, 분자흡광계수 및 추출평형정수를 결정하였다. chloroform 및 benzene 용매하에 salicylaldoxime에 의한 Cu의 추출 화학종은 1:2의 형태인 $\overline{\text{CuR}_2}$ 였으며, 초기 추출속도실험으로부터 salicylaldoxime-chloroform에 의한 Cu의 총괄추출속도는 $R = k[\text{Cu}^{2+}][\overline{\text{HR}}]^{0.5}/[\text{H}^+]^{0.4}$ 로 표시되었다.

Abstract: The kinetic and equilibrium characteristics of copper extraction by salicylaldoxime in chloroform and benzene were investigated. Equilibrium constants such as dissociation constant, distribution coefficient of salicylaldoxime and stability constant, distribution coefficient and molar extinction coefficient of oxime-Cu chelate were determined from absorbance. Extracted species of Cu-chelate were found to be $\overline{\text{CuR}_2}$. Overall initial extraction rate of copper by salicylaldoxime in chloroform was expressed by the following equation: $R = k[\text{Cu}^{2+}][\overline{\text{HR}}]^{0.5}/[\text{H}^+]^{0.4}$.

1. 서 론

용매추출에 의한 금속의 분리는 산업폐수 또는 공업 폐기물로부터 독성 중금속의 분리 제거에 의한 환경오염 방지와 유효성분 회수에 의한 자원화의 견지에서 그 응용이 기대된다. 수용액으로부터 금속의 용매추출에 효과적인 킬레이트 추출제의 한 종류인 hydroxyoxime계 추출제로는 benzoin oxime, salicylaldoxime, LIX63, LIX64N, LIX65N, LIX70, SME529, SME530 등 많은 추출제가 개발되고 있으며, 이를 사용한 각종 금속의 추출기구 및 추출속도에 관한 많

은 연구가 보고 되고 있다.

Dansei 등[1]은 toluene 용매하에 2-hydroxy-5-octylacetophenoneoxime에 의한 Cu(II) 및 Fe(III)의 추출시 착화합물 형성기구 및 추출속도를 고찰하였고, Preston 등[2]은 수종의 hydroxyoxime을 합성하여 toluene 용매하에 Cu(II)의 추출기구 및 추출속도를 비교 검토하였으며, Szymanowski 등[3]은 2-hydroxy-5-nonylbenzaldehyde oxime과 escaid 100용매에 의한 구리의 추출로부터 추출등온선을 제안하여 교반식 및 향류식 추출 공정을 검토하였다. 또 Komazawa 등[4, 5]은 n-heptane 및 toluene 용

매하에 LIX65N을 사용한 Cu(II)의 추출기구를 밝히고, 추출속도는 Cu(II) 및 oxime 농도에 비례하고 수소이온농도에 반비례함을 구명하였다.

이외에도 hydroxyoxime에 의한 구리추출시 추출 속도에 미치는 확산저항의 영향[6], 방향족 hydroxyoxime에 대한 지방족 oxime의 추출공동효과[7], hydroxyoxime에 유기인산의 첨가에 따른 추출증대 효과 검토[8], LIX65N에 의한 각종 금속 추출에 계면활성제가 미치는 영향 검토[9] 등 많은 연구[10-17]가 보고되고 있다.

본 연구에서는 chloroform 및 benzene을 용매로 사용하고 hydroxyoxime계 킬레이트 추출제의 하나인 salicylaldoxime을 추출제로 사용하여 수상 중의 Cu와 Ni에 대한 추출실험을 행함으로써 추출제의 용매 특성, 추출에 미치는 pH, 추출제 및 금속농도 등의 영향을 검토하여, 추출 관련 정수인 추출제의 분배 및 해리정수, chelate 안정도상수 및 분배정수, 추출 평형정수 등을 구하고, 추출 화학종의 형태와 추출속도를 결정하였다.

2. 실험

2.1. 농도측정

salicylaldoxime(Aldrich사 제품, 분자량 137.4) 및 각종 금속의 농도는 UV(CECIL594, England)와 AA(Varian SpectraAA-30, Australia)를 사용하여 흡광도 검량선으로부터 측정하였다. salicylaldoxime의 흡광도는 $4 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 이하의 농도범위에서 직선관계가 잘 성립하였으며, 이 농도범위에서 시료의 농도를 측정하였다.

salicylaldoxime의 수용액에 대한 흡광도 측정과장은 294nm였고, chloroform 및 benzene 용액에 대한 흡광도 측정과장은 298nm에서 행하였다.

2.2. 추출평형실험

각종 금속 수용액으로부터 salicylaldoxime의 chloroform 및 benzene 용액에 의한 추출 평형특성을 고찰하기 위하여 추출 평형실험을 행하였다.

넓은 pH 범위에 걸쳐 각종 농도의 유기상 oxime 용액과 수상의 금속용액을 각각 100cc씩 등용적으로 혼합하고, 25°C에서 2시간 이상 맹렬히 교반하여 평형추출한 다음 원심분리기로 두 상을 분리하고 oxime은 UV를, 금속은 AA를 사용하여 각 농도를 측정하

였다. 특히 유기상의 농도는 시료 50cc를 취하여 1N HCl 수용액 50cc와 혼합 교반하며 역추출하여 측정하였다.

실험에 사용한 oxime의 농도는 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, 금속농도는 $1 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 의 범위로 하였으며, pH는 평형하의 값으로서 8이하의 범위에서 실험하였다. 이때 평형에 도달하는 시간을 확인하기 위하여 oxime농도 $1 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 의 chloroform 용액 100cc와 $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 의 Cu수용액 100cc를 혼합, pH 4에서 교반추출하며, 시간에 따른 각 상의 Cu 농도변화를 측정할 결과 교반시간 50분 경과 후에는 변화가 거의 없어 평형에 도달함을 알 수 있었고, 이로부터 반응시간은 평형에 충분하도록 2시간으로 하여 실험하였다.

2.3. 추출속도실험

추출속도를 구하기 위하여 추출시간에 따른 유기상 및 수상의 금속 농도변화를 각종 pH, oxime농도 및 초기 금속농도에 대하여 측정하였다. 유기상과 수상의 접촉 계면적이 일정한 항온 반응조를 사용하여, 일정온도하에 각종 농도의 유기상과 수상을 150cc씩 등용적으로 주입하여 교반 추출반응한 후 일정시간 간격으로 각 상의 시료를 채취, 농도를 측정하였으며, 실험온도는 25°C, 구리 및 oxime의 농도는 각각 $1 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-4} \text{mol/l}$, $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 의 범위로 하였으며, 두 상간의 접촉 계면적은 33.2cm^2 , 교반속도는 계면의 요동이 없는 최대교반 속도로서 150rpm으로 일정하게 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. salicylaldoxime의 분배

유기상 중의 salicylaldoxime이 유기상과 수상간에 분배될 때의 분배식은 식(1)로 나타낼 수 있다.

$$\overline{\text{HR}} \rightleftharpoons \text{HR} \quad K_{\text{HR}} = \frac{[\text{HR}]}{[\overline{\text{HR}}]} \quad (1)$$

oxime의 분배정수를 구하기 위하여 pH 4로 조절된 증류수 100cc에 각종 oxime농도의 유기상 100cc를 추가하고, 25°C에서 2시간 동안 맹렬히 교반한 다음 원심분리기로 두 상을 분리하여, 각 상을 UV검량선 농도범위로 회색한 후 oxime농도를 측정하였다.

대표적인 분배실험 결과를 Fig. 1에 도시하였고, 이

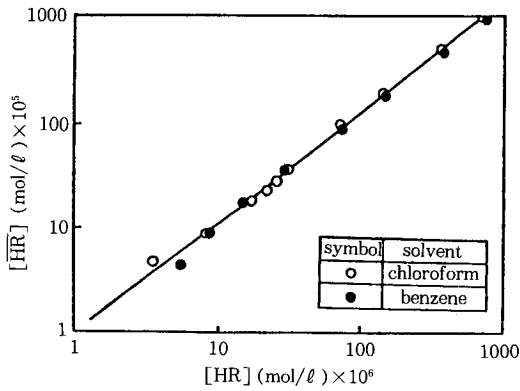
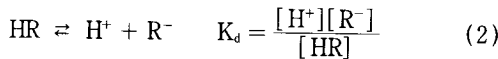


Fig. 1. Equilibrium distribution of salicyldoxime between aqueous and organic phase.

로부터 유기상과 수상의 oxime농도간에 직선 관계가 만족됨을 알 수 있으며, 기울기로부터 분배비를 구한 결과 pH 4, 유기상의 oxime농도 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 이하의 실험 농도범위에서 chloroform 및 benzene용액과 수용액간의 분배정수는 8×10^{-2} 이었다.

3. 2. 해리정수

수상으로 분배된 salicyldoxime이 해리할 때 해리한 oxime을 R^- , 해리하지 않은 oxime을 HR라 하면 해리식은 식 (2)로 나타낼 수 있다.



HR와 R^- 의 단위 농도당, cell 단위 두께당 분자 흡광 계수를 각각 ϵ_{HR} , ϵ_{R^-} 로 하고, oxime 수용액의 흡광도를 cell의 두께 l 과 HR 및 R^- 의 농도로 나타내면 흡광도 A는 HR과 R^- 의 기여의 합으로서 식 (3)과 같다[10].

$$A = \epsilon_{R^-} l [R^-] + \epsilon_{HR} l [HR] \quad (3)$$

oxime에 대한 물질수지 $[HR]_t = [R^-] + [HR]$ 과 식 (2), (3)으로부터 식 (4)가 얻어진다.

$$\frac{[H^+]}{K_d} = \frac{\epsilon_{R^-} l [HR]_t - \{A - \epsilon_{HR} l [HR]\}}{A - \epsilon_{HR} l [HR]} \quad (4)$$

여기서 $[HR]_t$ 는 oxime의 총농도로서 oxime이 완전히 해리하여 흡광도에 대한 HR의 기여가 무시되는 조건에서는 $[HR]_t = [R^-]$ 및 $\epsilon_{R^-} \gg \epsilon_{HR}$ 로 되어 $\epsilon_{HR} [HR] = 0$ 이 되고, 흡광도가 최대가 되므로 식 (4),

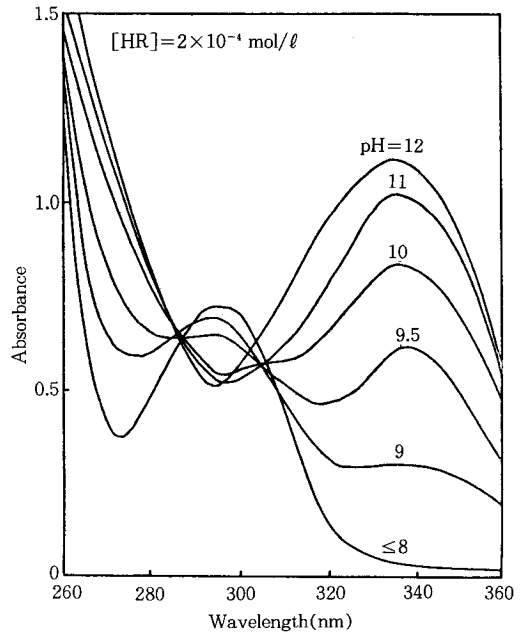


Fig. 2. Absorbance changes of salicyldoxime in aqueous solution.

(3)으로부터 각각 식 (5), (6)이 얻어진다.

$$A^* = \epsilon_{R^-} l [R^-] = \epsilon_{R^-} l [HR]_t \quad (5)$$

$$\frac{[H^+]}{K_d} = \frac{\epsilon_{R^-} l [HR]_t - A}{A} \quad (6)$$

위 두식으로부터 pH와 최대흡광도 및 흡광도의 비 (A^*/A)와의 관계인 식 (7)을 얻을 수 있다.

$$\log(A^*/A - 1) = \log[H^+] - \log K_d \quad (7)$$

식 (7)로부터 oxime 수용액의 흡광도와 pH는 직선관계가 성립하고, 절편으로부터 oxime의 해리정수를 구할 수 있다.

oxime농도 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 인 수용액에 대하여 흡수 파장 및 pH변화에 따른 흡광도 변화를 측정된 결과 Fig. 2, 3과 같았다. 여기서 Fig. 3은 Fig. 2에 나타난 두 파장 294, 335nm의 흡광도 peak에서의 pH에 따른 흡광도변화를 도시한 것이다.

이들 결과 294nm에서는 pH 8 이하에서 흡광도 변화가 거의 없으나 그 이상 증가하면 약간 감소하고, 335nm에서는 pH 8 이상 증가함에 따라 급격히 상승하여 pH 11~12 부근에서 최대치로의 접근성을 보이다가 다시 크게 증가하고 있다. 이것은 pH 8 이하에

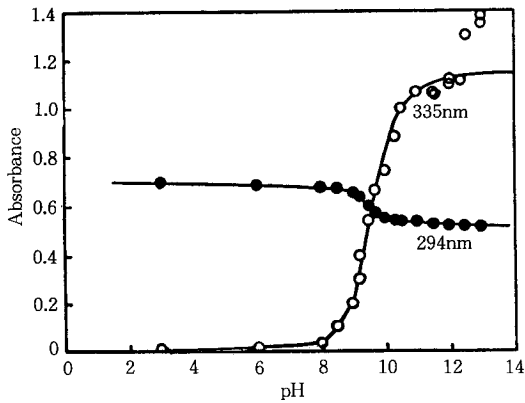


Fig. 3. Absorbance variation of salicylaldoxime with pH in aqueous solution.

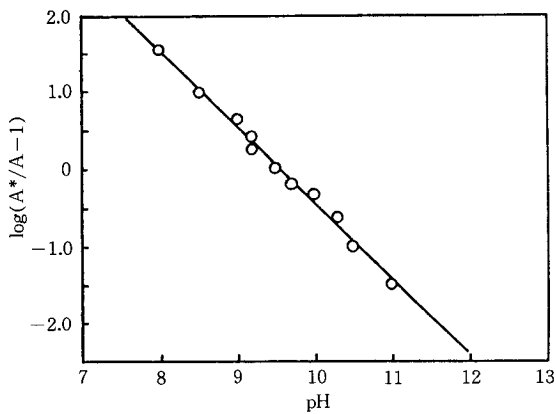


Fig. 4. $\log(A^*/A-1)$ vs. pH for salicylaldoxime in aqueous solution.

서는 수소이온 농도가 커서 oxime이 해리하기 어려우므로 294nm의 흡광도는 HR의 기여라 생각되고, 그 이상에서는 수소 이온농도가 감소하여 oxime이 해리함에 따라 최대흡광도가 335nm의 파장으로 이동하므로 이 흡광도는 R⁻의 기여로 볼 수 있다.

또한 pH 11~12 이상에서 흡광도 증가가 큰 것은 높은 pH에서는 oxime이 화학적으로 불안정하기 때문인 것으로 생각된다.

335nm에서 pH 12까지의 실측흡광도 연장곡선으로부터 구한 최대 흡광도는 1.10이고, 이 값과 실측 흡광도 값을 이용하여 식 (7)에 따라 도정한 결과 기울기가 -1인 Fig. 4를 얻었다. pH 11~12 이하에서는 식 (7)과 실험결과가 잘 일치하여 pH증가에 따른 335nm에서의 흡광도 증가는 R⁻의 기여임을 알

수 있으며, 식 (7)과 Fig. 4의 직선식으로부터 구한 salicylaldoxime의 해리정수값은 3.63×10^{-10} 이었다.

3.3. 분자흡광계수

salicylaldoxime의 수용액 및 chloroform용액은 검량선 작성 결과 각각 294, 298nm의 파장에서 oxime 농도와 흡광도가 직선관계를 나타내었다. 흡광도 측정용 cell의 두께는 1cm였으므로 $A = \epsilon_{HR} [HR]$ 이 성립하고, 직선의 기울기로부터 물 및 chloroform에 대한 salicylaldoxime의 분자 흡광계수를 구한 결과 그 값은 각각 $\epsilon_{HR} = 3.90 \times 10^6$, $\epsilon_{HR} = 4.15 \times 10^6 \text{cm}^2/\text{mol}$ 이었다.

금속 추출 후 유기상 중에 유리 oxime과 킬레이트 화합물이 공존할 때의 흡광도는 생성 킬레이트를 $\overline{CuR_2}$ 라 가정할 때 다음과 같이 두 화학종의 기여의 합으로 생각할 수 있다[13].

$$A = \epsilon_{HR} [HR] + \epsilon_{CuR_2} [\overline{CuR_2}] \quad (8)$$

pH 6에서 oxime농도 $3 \times 10^{-4} \text{mol}/\ell$, Cu농도 $1 \times 10^{-4} \text{mol}/\ell$ 의 조건으로 추출실험한 결과 유기상의 흡광도 변화가 Fig. 5와 같았고, 이 농도와 식(8)의 두 화학종의 기여의 합에 의해 계산한 킬레이트의 분자 흡광계수는 298nm에서 $3.9 \times 10^6 \text{cm}^2/\text{mol}$ 이었다. 그런데 Fig. 5에서 추출시간의 경과에 따라 흡광도가 298nm에서는 감소하고 335nm에서는 증가하고 있어 식 (8)로부터 계산한 킬레이트 분자흡광계수(ϵ_{CuR_2})는 정당한 값으로 볼 수 없고, 반응진행에 따라 킬레이트의 농도가 증가하므로 335nm에서의 흡광도가 킬레이트의 기여로 볼 수 있어, 이 파장의 분자흡광계수가 정당한 값이 된다.

이를 확인하기 위하여 유기상의 Cu를 1N HCl로 역추출하고 Cu농도를 측정된 다음 이 농도와 335nm에서의 흡광도 관계를 Fig. 6에 도시한 결과 원점을 지나는 직선으로 표시되어 335nm에서의 흡광도는 킬레이트의 기여임을 알 수 있다. 따라서 킬레이트의 농도는 335nm에서 측정 가능하며, Fig. 6의 기울기와 $A = \epsilon_{CuR_2} [\overline{CuR_2}]$ 로부터 구한 chloroform에 대한 킬레이트 화합물 $\overline{CuR_2}$ 의 분자 흡광계수는 $8.9 \times 10^6 \text{cm}^2/\text{mol}$ 이다.

3.4. 추출평형특성

3.4.1. 추출기구

킬레이트 추출제에 의한 금속 추출과정은 유기상의

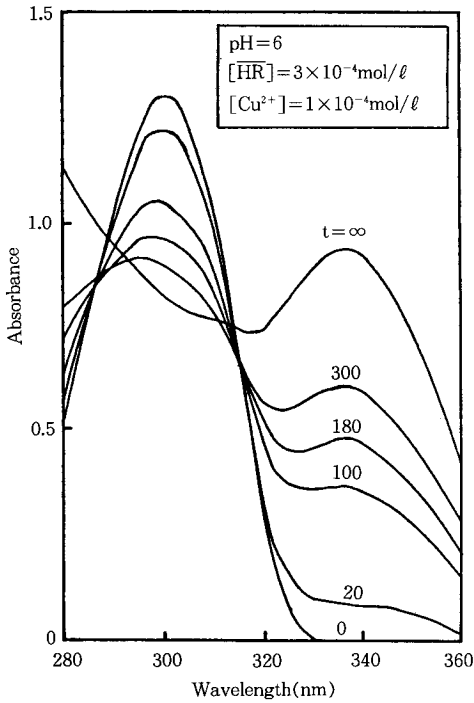


Fig. 5. Absorbance change of organic phase with extraction time.

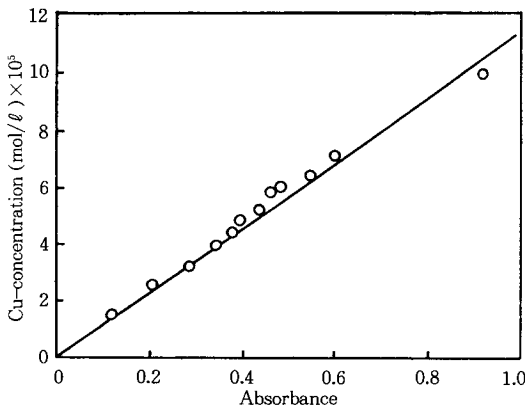


Fig. 6. Absorbance vs. Cu-concentration in organic phase after extraction by salicylaldoxime-chloroform.

추출제가 계면을 통하여 수상으로 분배 해리하고, 수상중의 금속이온과 반응하여 킬레이트를 형성한 다음 생성 킬레이트가 유기상으로 분배되는 과정으로 이동 추출 [15] 되므로, salicylaldoxime을 추출제로, 구리를

금속으로 하였을 때의 추출과정은 Fig. 7과 같이 나타낼 수 있다.

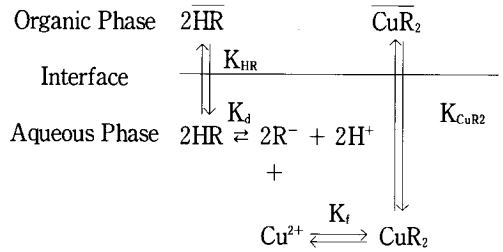


Fig. 7. Reaction scheme, between Cu and salicylaldoxime in aqueous phase and at the interface.

수용액상에서는 Cu^{2+} 로, 유기상에서는 $\overline{CuR_2}$ 의 킬레이트 형태로만 존재한다면 분배비 D는 다음과 같다.

$$D = \frac{[\overline{CuR_2}]}{[Cu^{2+}]} \quad (9)$$

수상에서 Cu^{2+} 와 R^- 의 반응으로 킬레이트 CuR_2 가 생성될 때 킬레이트 생성반응정수 K_f 와 두 상간 CuR_2 의 분배정수 K_{CuR_2} 는 각각 식 (10), (11)과 같다.

$$Cu^{2+} + 2R^- \rightleftharpoons CuR_2 \quad K_f = \frac{[CuR_2]}{[Cu^{2+}][R^-]^2} \quad (10)$$

$$CuR_2 \rightleftharpoons \overline{CuR_2} \quad K_{CuR_2} = \frac{[\overline{CuR_2}]}{[CuR_2]} \quad (11)$$

식 (1), (2), (10) 및 (11)을 식 (9)에 대입하면 수소 이온농도와 유기상의 oxime농도 및 분배비의 관계인 식 (12)를 얻을 수 있다.

$$\log D = \log K_{ex} + 2 \log \frac{[\overline{HR}]}{[H^+]} \quad (12)$$

여기서 K_{ex} 는 $K_f K_{CuR_2} K_d^2 K_{HR}^2$ 을 대표하는 값으로서 다음과 같은 총괄 추출반응의 평형정수이다.

$$Cu^{2+} + 2\overline{HR} \rightleftharpoons \overline{CuR_2} + 2H^+ \quad K_{ex} = \frac{[\overline{CuR_2}][H^+]^2}{[Cu^{2+}][\overline{HR}]^2} \quad (13)$$

salicylaldoxime에 의한 Cu의 추출기구를 고찰하기 위하여 온도 25°C에서 chloroform 및 benzene을 용매로 하여 oxime농도 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, Cu 농도 $1 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 8 이하의 평형 pH 범

위에 대해 추출 평형실험을 행하여 대표적인 결과를 pH에 따른 분배비의 도시로서 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에서 pH 3 이하에서는 기울기가 2인 직선이 성립하여 식 (12)가 만족됨을 알 수 있고, 따라서 수상에서 구리는 Cu^{2+} 로만 존재하고 1:2형의 CuR_2 가 유기상으로 이동추출되어 Fig. 7의 추출 반응기구가 성립됨을 알 수 있다. 그러나 pH 3 이상에서는 직선관계가 성립되지 않는데 이는 높은 pH영역에서는 수용액중의 CuR_2 , CuR^+ 등의 존재도 무시할 수 없어 Cu^{2+} 만을 가정한 식 (12)를 따르지 않기 때문이라 생각된다.

수용액 중의 $[\text{Cu}^{2+}]$ 는 유기상으로부터 분배된 oxime과 반응하여 킬레이트를 형성함에 따라 점차 감소하여 $[\text{Cu}^{2+}] \ll [\text{CuR}_2]$ 가 되며, 생성 킬레이트가 유기상으로 분배하여 충분히 추출된 후에는 CuR_2 의 분배비 D는 $[\text{CuR}_2]/([\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuR}_2]) = [\text{CuR}_2]/[\text{CuR}_2]$ 로 일정하게 되어 분배계수 K_{CuR_2} 와 같아진다. Fig. 8의 chloroform용매에 대한 곡선으로부터 일정 D값, 즉 K_{CuR_2} 는 350을 얻고 직선부분에서 D에 대응되는 pH를 식 (12)에 대입하면 총괄 추출평형정수 $K_{\text{ex}}=22$ 가 얻어진다. 이 값과 $K_{\text{CuR}_2}=350$, $K_d=3.63 \times 10^{-10}$ 및 $K_{\text{HR}}=8 \times 10^{-2}$ 를 사용하여 $K_{\text{ex}}=K_f \cdot K_{\text{CuR}_2} \cdot K_d^2 \cdot K_{\text{HR}}^2$ 로부터 oxime-Cu킬레이트의 안정도상수 K_f 를 계산하면 $K_f=7.5 \times 10^{19}$ 이다.

3. 4. 3. 추출제의 용매특성

chloroform과 benzene을 용매로 하여 salicylaldoxime에 의한 금속추출시 추출제의 용매특성을 고

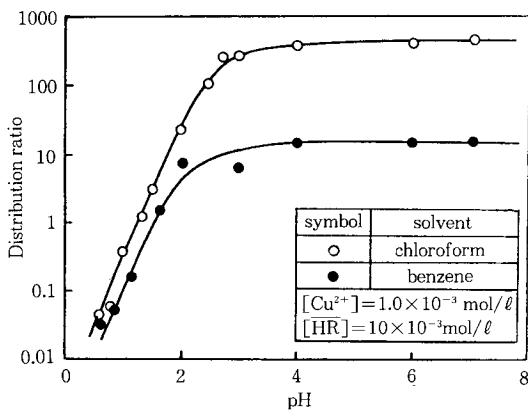


Fig. 8. Distribution ratio for Cu extraction by salicylaldoxime-chloroform and benzene.

찰하기 위하여 각종 oxime 및 금속농도에 대하여 추출실험한 결과 pH변화에 따른 용매별 추출율을 대표적으로 Fig. 9에 도시하였다. Fig. 9로부터 salicylaldoxime은 추출율이 다소 낮은 benzene보다는 chloroform을 용매로 사용하면 Cu의 효과적인 추출제로 작용함을 알 수 있다. 이것은 chloroform이 극성용매로서 Cu이온과의 결합이 benzene보다 용이하기 때문이라 생각된다. 그러나 Ni의 경우에는 유기상 용매를 chloroform을 사용한 경우에도 Cu에 비하여 상당히 낮은 추출율을 보이고 있다.

3. 5. 추출속도

salicylaldoxime-chloroform에 의한 Cu의 추출속도식을 구하기 위하여, 각종 조건에서의 추출속도 실험에 의한 수상 및 유기상의 시간 변화에 따른 Cu농도변화 도시로부터 초기접선에 따라 초기 추출속도 $R = -\frac{V}{S} \frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{V}{S} \frac{d[\text{CuR}_2]}{dt} \Big|_{t=0}$ 값을 구한 다음 $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{HR}]$ 및 $[\text{H}^+]$ 의 변화에 따라 추출속도를 도시한 결과 Fig. 10~12로 나타났다.

Fig. 10으로부터 추출속도 R는 $[\text{Cu}^{2+}]$ 에 직선적으로 비례하고, Fig. 11로부터 R는 $[\text{HR}]$ 의 1/2승에 비례함을 알 수 있으며, Fig. 12로부터 R는 $[\text{H}^+]^{0.4}$ 에 반비례하는 것으로 나타났다. 따라서 추출속도에 미치는 $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{HR}]$ 및 $[\text{H}^+]$ 의 영향을 검토한 결과 총괄 초기 추출속도식은 실험적으로 다음 식 (14)와 같이 표시되었다.

$$R = k[\text{Cu}^{2+}][\text{HR}]^{0.5}/[\text{H}^+]^{0.4} \quad (14)$$

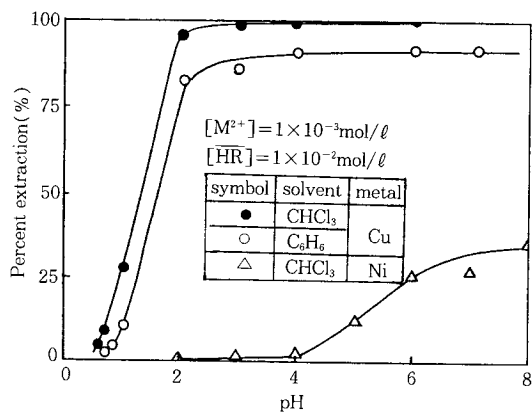


Fig. 9. Percent extraction of Cu and Ni by salicylaldoxime.

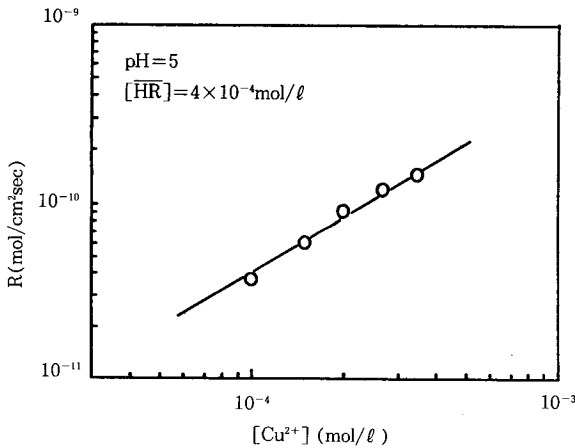


Fig. 10. Extraction rate vs. Cu-concentration.

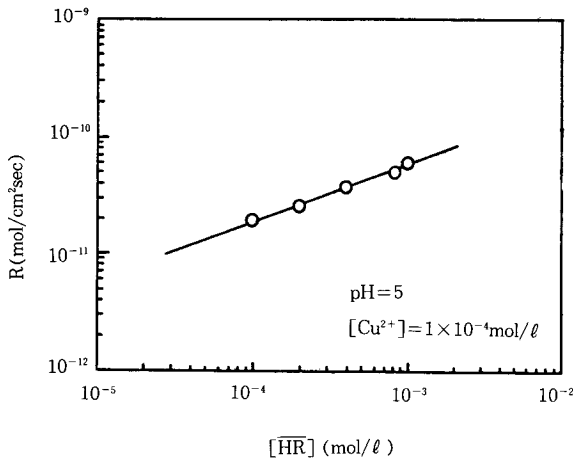


Fig. 11. Effect of salicylaldoxime concentration on Cu extraction rate.

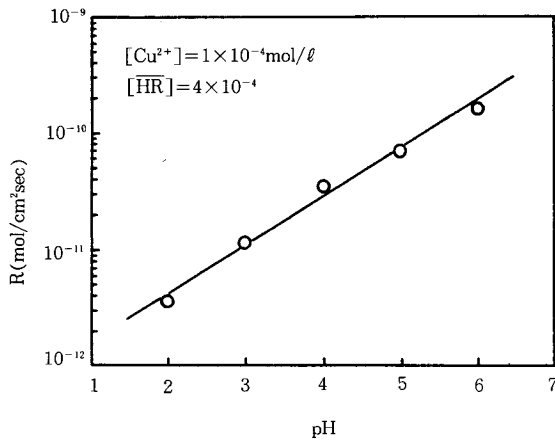


Fig. 12. pH effect on Cu extraction rate by salicylaldoxime-chloroform.

4. 결 론

salicylaldoxime에 의한 금속 추출실험 및 고찰로부터 본 연구의 실험 범위에서 얻은 결론을 종합하면 다음과 같다.

1. salicylaldoxime의 해리정수와 분배정수는 각각 3.6×10^{-10} , 8×10^{-2} 이었고, oxime-Cu착화합물의 안정도상수와 분자흡광계수는 각각 7.5×10^{19} , 8.9×10^6 이었다.

2. chloroform 및 benzene 용매하에 salicylaldoxime에 의한 Cu의 추출 화학종은 1:2의 형태인 $\overline{\text{CuR}_2}$ 이었다.

3. salicylaldoxime-chloroform계에 의한 Cu의 용매추출에서 추출평형정수는 22였으며, 초기 추출속도식은 다음과 같이 표시되었다.

$$R = k[\text{Cu}^{2+}][\overline{\text{HR}}]^{0.5}/[\text{H}^+]^{0.4}$$

감 사

본 연구는 한국과학재단이 지원하는 '90년도 목적 기초 연구비에 의하여 이루어진 연구의 일부입니다. 본 연구를 후원한 한국과학재단에 감사드립니다.

Nomenclature

- A = absorbance[-]
- A* = maximum absorbance defined by Eq.(5)[-]
- D = distribution ratio[-]
- K_{CuR_2} = distribution constant of CuR_2 [-]
- K_d = dissociation constant of salicylaldoxime [mol/l]
- K_{ex} = extraction constant[-]
- K_f = chelate formation constant[ℓ^2/mol^2]
- K_{HR} = distribution constant of salicylaldoxime[-]
- ℓ = thickness of UV cell[cm]
- R = initial extraction rate[mol/cm² · sec]
- S = interfacial area[cm²]
- t = time[sec]
- V = volume of phase[cm³]
- ϵ_i = molar extinction coefficient of species [cm²/mol]
- [] = concentration[mol/l]

<subscripts>

$\text{CuR}_2 = 1:2$ complex of copper and oxime

HR = salicylaldehyde

R^- = dissociation species of salicylaldehyde

<superscript>

— = organic phase

참고 문헌

1. P. R. Dansei, R. Chiarizia and G. F. Vandegrift, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3455(1980).
2. J. Preston and Z. B. Luklinska, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 431(1980).
3. J. Szymanowski and P. Jeszka, *I&EC. Pro. Des. Dev.*, **24**, 244(1985).
4. I. Komasa, T. Otake and A. Yamada, *J. Chem. Eng. Japan*, **13**, 130(1980).
5. I. Komasa, T. Otake and T. Muraoka, *J. Chem. Eng. Japan*, **13**, 204(1980).
6. I. Komasa, T. Otake and A. Yamada, *J. Chem. Eng. Japan*, **13**, 209(1980).
7. J. Preston, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 441(1980).
8. I. Komasa and T. Otake, *I&EC Fund.*, **22**, 122(1983).
9. M. Goto, K. Kondo and F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Japan*, **22**, 79(1989).
10. Y. Miyake et al., *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 117(1986).
11. D. J. Chaiko and K. Osseo-asare, *Sep. Sci. Tech.*, **23**, 1423(1988).
12. B. Pandey, V. Kumar, D. Bagchi and D. D. Akerkar, *I&EC Res.*, **28**, 1664(1989).
13. M. Adachi et al., *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 109(1983).
14. J. C. Agarwal, N. Beecher and G. L. Hubred, *AIChE Sym.*, **76**, 35(1979).
15. Y. Miyake, Y. Takenoshita and M. Teramoto, *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 203(1983).
16. N. Kawabata, K. Sumiyoshi and M. Tanka, *I&EC Res.*, **29**, 1989(1990).
17. K. Kondo, J. Oishi and F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Japan*, **23**, 365(1990).