

금속착물로부터 HCN 생성에 대한 촉매반응연구

박 홍 재

인제대학교 자연과학대학 환경학과
(1994년 9월 15일 접수)

Catalysis Reaction for the Formation of Hydrogen Cyanide from Metal Complex

Heung-Jae Park

*Dept. of Environmental Science, College of Natural Science, Inje University,
Kimhae 621-749, Korea*

(Manuscript received 15 September, 1994)

Abstract

In aqueous acid solution $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ aquates via a series of stepwise stereospecific reactions to give $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ as the final product. Some of the intermediate cyanoaquo complexes in the sequence have been isolated. These complexes aquate by both acid independent and acid dependent pathways, the latter involving protonation of the cyano ligands followed by aquation of the singly protonated species. The kinetic data for the aquation of $[\text{CrCN}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ are consistent with the transition state structure, $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{CN})-\text{OH}-\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$. Addition of Cr^{2+} to solutions of cyanocobalt(III) complexes produces the metastable intermediate $[\text{CrNC}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. This isomerizes to in a Cr^{2+} -catalyzed reaction which occurs by a ligand-bridged electron-change mechanism. From acid catalysis on these aquation reactions, it product HCN. Especially, HSO_3^- ions do the role of catalyst in the formation of HCN from CrCN^{3+} .

Key Words : Cyanoaquo complexes, HCN, HSO_3^-

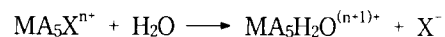
1. 서 론

산업화의 부산물로 생성되는 시안화물은 전형적으로 도금공장의 폐수에 많이 포함이 되며, 그외 구리의 표면처리공장, 도시가스 제조공장, 암모늄합성공장, 폴리아미드합성공장 등이 시안폐수를 많이 방류한다. 도금공장에서는 시안화나트륨, 시안화칼륨, 시안화아연, 시안화동, 시안화카드늄 등의 시안화합물이 사용된다. 또한 도금공정중 시안화니켈이나 시안화철등도 생성된다. 따라서 도금

공장 방출폐액에는 다소 고농도의 시안을 함유하며, 많은 도금공장은 시안의 환경오염원으로 매우 중요하다. 도금공장의 방류수중 90% 이상은 세정수로 사용되고 이중 1일 600 l의 동도금조의 경우 840-3600g의 NaCN이 방출된다고 한다. 구리 표면처리공장에서는 금속부품의 침강 표면변화 공정에서 다량의 시안화물함유 고형폐기물이 생성되며 이로인한 하천투기 오염의 위험 또한크다. 도시가스 제조공장에서는 시안함유 가스액과 가스응축수가 폐액으로 방출되어진다.

시안화물중 HCN이 가장 강하며 CN⁻의 독성도 아주 크다. 시안화물의 독성은 1/1000정도 약하다고 본다. 이러한 시안은 생체조직의 산화효소인 치토크롬옥시다제의 철에 반응하여 산화환원 기능을 파괴하여 조직호흡의 장애를 유발하고 과량섭취시 수초간에 사망하게 된다. WHO의 음료수에 대한 시안화물 기준은 0.05ppm이다. 그리고 일본의 환경보전법의 폐수배출허용기준은 1mg/l이다. 이 시안화물중 독성이 강하고 중독을 야기시키는 것은 HCN, KCN, NaCN이다. 이들은 수용액중에는 HCN과 CN⁻로 공존하나 중성이나 산성의 pH에서는 HCN으로, 알칼리성에서는 CN⁻형으로 존재한다. CN⁻는 안정하나 HCN은 휘발하기 쉽다. 단, CO₂를 흡수한 용액은 HCN으로 휘발한다. 이러한 시안화물들은 pseudohalogen 또는 pseudohalide와 같은 거동을 한다. HCN의 경우 NO₂와의 반응을 통해 cyanogen을 생성하며, Cu²⁺이온으로 CN⁻의 산화에 의해 또한 cyanogen이 생성된다. 비록 H₂S 보다는 강하진 않으나 독성이 강하고 무색의 HCN은 CN⁻에 강산을 가하여 만들거나 또는 1200도에서, 백금 촉매하에서 메탄과 암모니아를 반응시켜만들어진다. 시안은 각종의 중금속류와 공유결합에 의한 화합물을 만들지만 대부분 난용성으로 수질오염의 대상은 되지 않으나 수은, 카드뮴, 크롬 등의 시안화물은 강산에 용해시 HCN과 유해 중금속을 생성하게 된다. 그중 Chromium(III) 화합물은 거의 6배위를 하며, 수용액에서 이물질의 중요한 특징은 속도론적으로 비교적 비활성을 띤다. 리간드 교환반응에서 수시간에 걸쳐 Cobalt(III)보다 반감기로 10배 정도만 빠르다. 속도론적인 불활성으로, 많은 착화합물들이 고체로 분리되고 용액에서 비교적 오랜시간 동안 여하한 조건하에서도 안정되게 존재한다. 크롬의 6수화물은 정육면체로 수용액에서 생성되며, pK=4의 산성용액에서는 OH⁻ 다리중합화합물(dimeric hydroxo bridged species)가 된다. 주기율표 상으로 하나됨에서 코발트까지의 Hexacyano 착물에 대한 형성상수는 2가 이온의 경우 그순이 Mn < V < Cr < Fe 이고 3가 이온의 경우 그순은 Cr - Mn < Fe < Co 이다. 전체적으로 β₆는 10³⁵ - 10⁴⁴ 이다. 위 물질의 안정성은 low spin의 d₆ 계로 금속으로부터 리간

드로의 최대 back-donation 현상이 일어남으로서 착물의 안정화가 이루어지고 안정한 착물을 형성하게 된다. 시아노펜타아쿠오크롬(II)착이온은 아쿠오화 반응을 통해 HCN을 생성하나 느린반응으로 이루어진다. 그러나 4가유황(HSO₃⁻이온)의 촉매작용에 의해 빠른 생성을 이룬다. HCN 생성속도는 낮은 4가유황의 농도에서는 일차반응으로, 0.1M 이상의 농도조건에서는 근사적으로 영차반응으로 나타났다. 본 연구에서는 안정한 시아노크롬 착물로부터 HCN 생성에 4가유황의 촉매반응에 대한 반응기구를 추정하고자한다. 수화반응에 대한 전형적인 식은



이다.

2. 실험

용액에 사용된 물은 2차 증류수를 사용하였고, Potassium hexacyanochromate(III)는 Biglelow법으로 제조하였다. 물 1l에 중크롬산칼륨 50g을 녹여, 그용액에 이산화황을 통과시켜 중크롬산칼륨을 환원시켰다. 반응이 완결된후 과량의 이산화황을 제거하였다. 끓는 용액에 서서히 수용성 암모니아를 가하여 수산화크롬(III)을 침전시킨다. 흡인여과를 한후 뜨거운물로 세척하고 증발접시로 옮긴다. 건조된 시약을 빙초산 200ml정도에 녹이고, 여기에 물 300ml을 가한다. 이 용액을 KCN 75g을 물 600ml에 녹인 끓는 용액에 넣는다. 용액을 여과하고 농축, 냉각시켜 연노랑 결정을 얻는다. 재결정하여 암냉소에 보관한다. 이 결정이 Potassium Hexacyanochromate(III)이다.

Cyanopentaaquochromium(III) Perchlorate를 Wakefield and Schaap's법으로 만들었다. 실온의 암소에서 약 44시간 방치후 0°C로 냉각시켜 짙은 붉은 용액을 얻는다. 이 용액을 여과하여 Potassium Perchlorate를 제거하고 이온교환 수지를 통과시켜 시아노펜타아쿠오크롬(II)을 구한다. Chromium complex의 농도는 Alkaline peroxide에 의해

Table 1. Rate data for the sulfur(IV) catalyzed formation of HCN at 25° and ionic strength 1.00M

$[\text{CrCN}^{2+}]_a$ 10^{-3} M	$[\text{SO}_2]_{aq}$ M	$[\text{HSO}_3^-]$ M	$[\text{H}^+]$ M	$k_{obsd.} \times 10^4$	$k_{corr.} \text{ sec}^{-1}$	k_{calcd}	Source of Sulfur(IV) _b
1.08	0.021	0.004	0.150	2.77	2.14	1.64	A
1.22	0.014	0.014	0.410	5.25	3.81	4.20	B
1.08	0.230	0.117	0.020	4.30	4.10	4.80	B
1.08	0.074	0.026	0.100	6.93	6.46	6.23	A
1.22	0.270	0.027	0.430	9.12	7.63	6.42	B
1.08	0.047	0.044	0.044	7.53	7.23	8.22	B
1.08	0.250	0.045	0.250	8.35	7.43	8.30	B
1.08	0.140	0.060	0.100	11.30	10.80	9.33	A
1.22	0.088	0.062	0.062	11.50	11.30	9.45	B
0.18	0.130	0.073	0.072	9.50	9.10	10.00	B
1.08	0.170	0.084	0.084	10.70	10.30	10.60	A
1.08	0.210	0.090	0.100	12.30	11.80	10.80	A
1.22	0.210	0.094	0.094	13.90	13.40	10.80	B
1.08	0.140	0.120	0.500	10.30	9.98	11.50	A
1.08	0.160	0.140	0.049	12.90	12.60	11.90	A

a. The concentration shown here is actually the total chromium(III) concentration. The true CrCN^{2+} concentration may be smaller than these values if aquation of CrCN^{2+} concentration may be smaller than these values if aquation of CrCN^{2+} happened during and after the preparatin and before the kinetic runs.
 b. A= Na_2SO_3 , B=aqueous SO_2

Chromate로 전환되고, UV-Vis Spectrophotometer로 그 농도를 구하였다. 측정파장은 372nm이고, 분광기는 항온셀로 이루어져있고 반응속도를 측정할 수있게 되어있다. 기기에 연결된 항온조에서 수온은 0.05°이하의 변화폭을 가지며, 0.01°로 눈금 그어진 열량계용 온도계로 측정하였다. 진한 과염소산으로 과염소산나트륨과 과염소산리튬을 만들어 농축시키고, 침전시켜, 재결정 하였다. 모액은 수산화나트륨 용액으로 페놀프탈렌의 변색점을 잡아 농도를 결정하였다. 수용성 이산화황은 혐기성 상태에서 재증류하여 구하였다. 이산화황을 가하는 동안 얼음조에서 기구를 냉각시키며, 기체를 용해시키기 위해 격렬히 흔들어준다. 아황산나트륨 용액을 혐기성 상태로 만든다. 요오드 적정법으로 이산화황용액과 아황산용액을 정량한다.

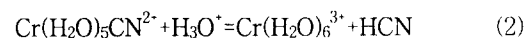
반응속도 측정

전 반응조건은 25℃, 이온강도 1.00M에서 행해졌다. 이온강도는 과산화나트륨과 과산화리튬으로 조절하였다. 이산화황과 아황산나트륨을 제외한

모든 시약들을 2-neck 10cm 실리카셀에 봉하여 보관하였다. 봉한후, 각용액을 시린저로 15-20 분간 흔들어가며 질소가스를 주입하여 산소를 제거하였다. 산소 제거후 보정된 시린저로 필요량의 4가유황 용액을 취하여 반응혼합물에 가하였다. 적정파장으로 고정하여 반응혼합물의 농도변화를 시간마다 계속 관측하였다. 시아노크롬 3가착물은 파장을 525nm에 고정하여 소멸속도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

산성용액에서 시안화크롬 3가 이온은 Wakefield와 Schaap의 연구결과에 따르면 산이 촉매로 작용하여 HCN을 발생하고 크롬의 수화를 일으킨다.

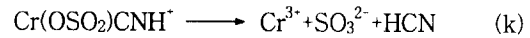
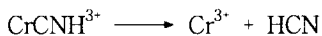
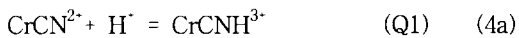


수소이온 농도가 0.05 - 1.6M일때 위 반응경로는 2단계이다. 한 속도항은 수소이온 농도와 관계없고, 다른항은 수소이온 농도에 좌우되며, 빠르고

가역적인 반응으로 양성자 첨가반응이 이루어지며, 율속단계가 된다. 이 실험에서는 4가 유험의 존재하에서 시아노크롬(III)이온의 수화와 HCN의 발생에 대해서 연구하였다. 여기서 4가유험, 즉 HSO_3^- 는 촉매로서 작용되었다. 각 실험에 대한 k_{obs} 는 $\log(A-A_\infty)$ 와 시간에 대한 최소자승의 기울기로 구하였으며, 그 결과는 반감기까지 직선으로 좋은 결과를 나타내었다. Table 1에 k_{corr} 에 따른 k_{obsd} 를 구하여 놓았다. k_{corr} 값은 k_1 에서 $k_2[\text{H}^+]$ 를 빼어 k_{obsd} 를 구하여 계산하였다. 25°C , 1.00M 의 이온강도에서 $k_1=1.6 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ 이고 $k_2 = 3.1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 이었다.

$$k_{\text{corr}} = a[\text{HSO}_3^-] / (b + [\text{HSO}_3^-]) \quad (3)$$

최소자승의 계산결과, $a=(1.5 + 0.2) \times 10^{-3}$ 이고, $b=(35 \pm 10) \times 10^{-3}$ 이었다. $1/k_{\text{corr}}$ 과 $1/[\text{HSO}_3^-]$ 간의 최소자승 계산에 의한 플롯결과, 실험값들은 직선성을 가졌고 절편은 $1/a$ 이고 기울기는 b/a 이다(그림 2 참조). 아황산 이온은 금속에 결합된 다른 배위자들을 떨어지기 쉽게하는 작용을 하였다. $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3^{7-}$ 과 $\text{Co}(\text{CN})_5\text{SO}_3$ 에 대한 연구에서는 아황산 이온이 금속에 황으로 결합하는 결과를 가졌으며, Carlyle 와 King의 연구에 따르면, 아쿠아크롬 3가이온은 CrOSO_2^+ 로 아황산 착물을 형성하고 크롬과 산소간의 결합이 깨어지지 않으며 빠르고 가역적인 lability를 가짐을 보였다. 그리고 아황산은 크롬착물에 치환속도를 증가시킴을 보여주었다. 본연구에 사용된 반응 혼합물 속의 4가유험은 $\text{SO}_2(\text{aq})$ 와 HSO_3^- 의 형태이다. SO_2 는 최대흡광도 280nm 을 가지며, HSO_3^- 는 최대흡광도 190nm 이다. 파장을 400nm 이상에서 관측하여 HCN 생성반응의 4가유험에 대한 파장간섭은 배제하였으며, 다른형태의 $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 의 농도는 무시할 정도의 값을 가졌다. 4가유험의 존재하에서 CrCN^{2+} 의 수화에 따른 HCN 생성반응의 반응기구는 식 4와 같다.



25°C 에서 $Q1=0.0185\text{M}^{-1}$ 이고, $Q2=282.2\text{M}^{-1}$ 이므로, $Q2 \gg Q1$ 이라고 가정하면, 식 5의 결과를 얻을수있다.

$$-d[\text{CrCN}^{2+}]/dt = k[\text{HSO}_3^-][\text{CrCN}^{2+}]/(1/Q2 + [\text{HSO}_3^-]) \quad (5)$$

즉, 시아노크롬착물의 HCN 생성반응은 식 4의 반응기구에 따라 식 5의 반응속도식을 가지며, 4가유험은 수소이온과 같이 반응에서 양성자 전달을 하여 HCN을 생성하는데 중요한 역할을 함을 알 수 있었다.

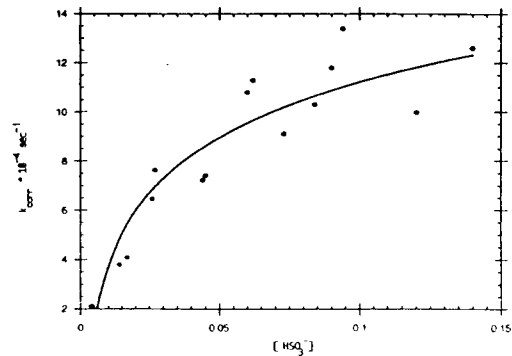


Fig. 1. A plot of k_{corr} VS. $[\text{HSO}_3^-]$ for reaction 26 using data presented in Table 1.

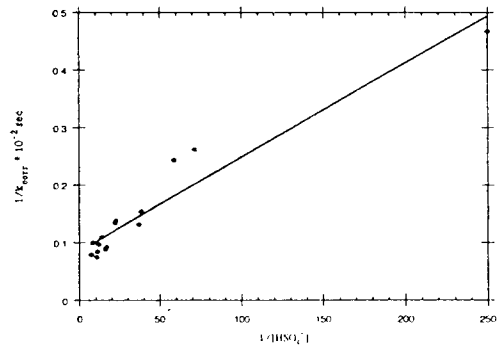


Fig. 2. A plot of $1/k_{\text{corr}}$ VS. $1/[\text{HSO}_3^-]$ for reaction 26 using data presented in Table 1.

4. 결론

전이금속 시안착물은 그특성상 금속에 시안의 역주게 결합에 의해 수용액에서 안정한 물질로 존

제하여 수화에 따른 HCN 생성이 용의치 않으며, 그 유해성이 크지않다. 그러나 강산의 존재하에서 대다수의 전이금속시안착물은 HCN을 생성하고, 수용액에서 금속이온으로 해리된다. 이 금속이 Hg, Cd, Cr 등과 같은 유해중금속 일경우 대기에서의 HCN과 수질에서의 중금속의 오염에의해 심각한 피해를 줄수있다. 강산이 아닌 4가유황의 존재하에서도 산존재하에서와 똑같은 HCN 생성과 금속이온의 용해 현상을 볼수있었다. 이는 4가유황이 $\text{Cr}(\text{OSO}_2)\text{CNH}^+$ 의 중간생성물 상태에서 SO_3^{2-} 형태로 되돌아 가며 HCN을 형성하는데 촉매역할을 함에 기인함을 알수있다.

참 고 문 헌

- Toth, Z., *et al.*, 1986, *Inorg., Chim. Acta*, 113, 67.
- Spiccia, L., *et al.*, 1987, *Inorg. Chem.*, 24, 474.
- Rai, D., *et al.*, 1987, *Inorg. Chem.*, 26, 345.
- Griffith, W.P., 1975, *Coord. Chem. Rev.*, 17, 177.
- Beck, W., 1971, *Organomet. Chem. Rev.*, 7, 159.
- Rehder, D., 1972, *J. Organomet. Chem.*, 37, 303.
- Davies, J.A., F.R. Hartley, S.G. Murray and M.A. Pierce, 1983, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1305.
- Jorgenson, E.J. and J.B. Bjerrum, 1958, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1047.
- Olson, D.C. and C.S. Garner, 1963, *Inorg. Chem.*, 2, 414.
- Matts, T.C. and P. Moore, 1971, *J. Chem. Soc.*, 9, 1632.
- Guastalla, G. and T.W. Swaddle, 1973, *J.C.S. Chem. Comm.*, 61.
- Zinato, E., C. Furlani, G. Lanna, and P. Ricciari, 1971, *Inorg. Chem.*, 10, 761.
- Felix, F. and A. Ludi, 1978, *Inorg. Chem.*, 17, 1782.
- Williams, J.M., 1983, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 26, 245.
- Coles, G.S.V., A.E. Underhill and K. Carneiro, 1983, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 192.
- Caryle, D.W., 1971, *ibid.*, 10, 761.
- Bigelow, J.H., 1946, *Inorg. Syn.*, 2, 203.
- Espenson J.H. and J.P. Birk, 1968, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 2268.
- Fehrmann R.A. and C.S. Garner, 1961, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1276.
- Burnett, M.G., 1983, *Chem. Soc. Rev.*, 12, 267.
- Basile, L.J., J.R. Ferraro, M. Choca and K. Nakamoto, 1974, *Inorg. Chem.*, 13, 496.
- Terzis, A., K.N. Raymond and T.G. Spiro, 1970, *Inorg. Chem.*, 13, 496.
- Laing, M., G. Gafner, W.P. Griffith and P.M. Kiernan, 1979, *Inorg. Chem. Acta*, 33, L119.
- Hayon, E., A. Treinin and J. Wilf, 1972, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 47.
- Golding, R.M., 1960, *J. Chem. Soc.*, 3711.
- Jones, L.H. and B.J. Swanson, 1976, *Acc. Chem. Res.*, 9, 128.
- Hancock R.D. and A. Ever, 1976, *Inorg. Chem.*, 15, 995.