

Ni-Monoethanolamine 錯鹽의 폴라로그라피—

成均館大學校 理工大學 化學科

孫炳榮 · 梁在炫

(1965. 7. 6 受理)

A Polarographic Study of Nickel-Monoethanolamine Complex.

by

Byung Yung Son and Jae-Hyun Yang

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University

(Received July 6, 1965)

Abstract

Polarographic studies of Ni(II) ion complexed with monoethanolamine, MEA, in aqueous solution have been carried out using sodium perchlorate as a supporting electrolyte.

With use of D.C. and A.C. polarograms polarographic behaviors of the complex have been discussed. The wave obtained from basic solutions are found to be well defined and reversible, while reduction of the complex at pH smaller than 8.8 seems to be kinetic controlled with different complex species.

Reducing species of the complex on the mercury electrode is determined to be Ni(MEA)₃OH instead of Ni(MEA)₂(OH)₂ which is reported by other workers. Overall stability constant of Ni(MEA)₃OH is obtained to be 10²⁰.

要　　約

Ni(II)-Monoethanolamine(MEA)錯鹽의 水銀電極表面에 있어서의 還元反應의 反應機構를 폴라로그라프法을 써서 解明하였다. 이 錯鹽의 電極還元의 可逆程度를 直流 및 交流 폴라로그램으로 檢討하였더니 pH 가 9.0 보다 낮은 範圍에서는 錯鹽의 反應電流로 推測되는 非可逆性波를 나타내고 pH 9.5~11.0 사이에서는 Cd(II)波에 相當하는 比較的인 well defined wave를 얻었다. MEA의 濃度와 pH를 變함으로서 얻은 波를 檢討한 結果 還元波는 이를 ligands와 빠른 平衡에 있는 Ni錯鹽에 基因하고 이 錯鹽의 化學式은 Ni(MEA)₃OH 이고 總安定度常數는 約10²⁰ 임을 밝혀내었다.

緒　　言

Nickel 的 滴下水銀電極에서의 還元反應은 錯鹽을 形成하였을 때 可逆의으로 進行하는 경우가 많으며 그 可逆程度는 錯形成劑의 種類에 따라 다르다. Monoethanolamine(MEA)은 分子內에 $-NH_2$ 와 OH 基를 가졌기 때문에 Ni-MEA 錯鹽의 還元反應은 複雜할 것이 豫想

되는데 Subrahmanyam⁽¹⁾는 NaOH 와 Na₂CO₃ 溶液中에서 pH 6.50~13.50 의 全領域에 걸쳐 可逆의인 還元波를 나타내고 NH₄Cl + NH₄OH 溶液에서는 準可逆波를 나타낸다고 하였고 이 때 電極反應에 關與하는 錯鹽은 Ni(MEA)₂(OH)₂라고 報告하였다. 著者들은 NaClO₄ 支持電解質溶液(이온 強度=0.5)에 있어서 Ni-MEA 錯鹽은 pH 6.50~13.50 의 全領域에 걸쳐 可逆의인 還元反

應을 하지 않고 可逆反應을 하는 範圍가 대단히 좁으며 이때 反應에 關與한 錯鹽이 $\text{Ni}(\text{MEA})_2(\text{OH})_2$ 가 아님을 밝혀냈다. 直流 플라로그램과 交流 플라로그램을 써서 電極反應의 可逆性, 電極反應機構를 밝히고 錯鹽의 安定常數를 求하였다.

實驗

Nickel(II)의 標準溶液은 2回 再結晶하여 精製한 질산나트륨을 0.1M로 만들어 Stock solution으로 하고 濃度는 重量 및 Chelatometry로 標定하였다.

MEA은 “E. Merck reinst”試藥을 나트륨을 加해서 脫水蒸溜하여 精製하였다. Gelatin과 其他 藥品은 “E. Merck reinst”試藥을 使用하였다. 直流 플라로그램 測定은 島津 RP-2型 Polarograph를 使用하고 交流 플라로그램은 BF-1型을 써서 自動記錄하였다. Ni-MEA錯鹽의 直流 플라로그램은 gelatin으로 抑制되는 第1種의 極大波를 나타내었으므로 0.002%로 極大를 抑制시켰고 交流 플라로그램 測定時에는 gelatin을 添加하지 않았다. 電解 cell은 H型 cell에 飽和甘汞電極을 對極으로 하여 使用하고 測定溫度는 $25^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 行하였다. 滴下水銀電極의 特性은 -0.90V 加電壓에서 $m=1.82$, $t=4.70$, $m^{2/3} t^{1/6}=1,929\text{ mg sec}^{2/3}$ 이다. 溶存酸素의 除去는 電解水素 가스를 使用하고 pH 測定은 Beckman Model-G pH meter로 하였다.

結果 및 考察

電極反應의 可逆性: 金屬 ion의 플라로그ラ프法에 依한 研究에 있어서 電極反應이 可逆일 때 그 解析이

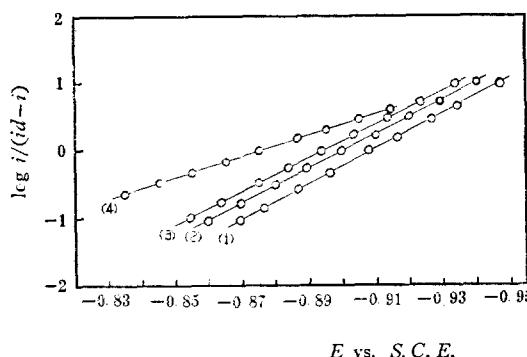


Fig. 1 Plots of E versus $\log i/(id-i)$ for the reduction of nickel monoethanolamine complex.

(1) pH=11.0 (2) pH=10.0
 (3) pH=9.5 (4) pH=8.8

容易하므로 Ni-MEA錯鹽에서 그 可逆性을 먼저 檢討하였다. 0.1M MEA溶液에 있어서 pH 11.5以上에서는 Nickel가 水酸化物을 만들어 沈澱이 生成되기 때문에 이 範圍에서는 檢討하지 않았다. pH 9.0~11.0 範圍에 있어서는 直流 플라로그램의 曲型的인 電流電壓曲線이 顯어지고 id vs. \sqrt{h} 曲線은 原點을 通過하는 直線이었다. E vs. $\log i/(id-i)$ 曲線(Fig. 1)의 (1), (2), (3)은 그 slope가 37mV로서 2電子還元인 값에 거의一致하였다. 以上과 같은 結果에 依해서 Ni-MEA錯鹽의 電極還元은 擴散律速인 還元反應임을 짐작할 수 있다. 交流 플라로그램에 對한 電極反應의 可逆程度는 館等⁽²⁾의 式

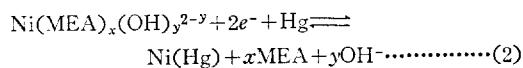
$$K = \frac{ip}{id} - \frac{1}{n\sqrt{\tau}} = \frac{K_{A,C.}}{K_{D,C.}} (10^3 \Omega / A \cdot \text{sec}^{1/2}) \dots (1)$$

으로 얻은 K 값, 0.196($10^3 \Omega / A \cdot \text{sec}^{1/2}$)이 可逆度가理想的일 때의 값 0.361 보다 적으나 Ni-MEA錯鹽의 還元은 Cd^{2+} ($K=0.29_9 \sim 0.14_3$, KCl支持電解質溶液中에서⁽³⁾)가 나타내는 可逆度와 類似하거나 還元의 反應速度가 比較的 느린 0.6 cm/sec ⁽²⁾ 程度임을 짐작할 수 있다. 式(1)에서 ip ($\mu\Omega$)는 交流 플라로그램의 peak 電流, id (μA)는 直流의 擴散電流, τ (sec)는 滴下時間, n 는 電極反應에 關與한 電子數다. 勿論 館等도 指摘했듯이 K 값은 裝置에 따라서도 變하는 값이니 이것으로 Ni-MEA錯鹽의 可逆度를 단정할 수는 없다. 그러나 以上 直流와 交流를 並用해서 그 還元波를 考察할 때 Ni-MEA錯鹽은 상당히 可逆性이 좋다고 볼 수 있다.

pH 5.0~9.0의 範圍에서는 id vs. \sqrt{h} 曲線은 原點을 通過하지 않으며 Fig. 1의 曲線 (4)에서 E vs. $\log i/(id-i)$ 의 slope가 58mV로서 이것은 오히려 1電子還元反應에 가까운 값을 보여 주지만은 限界電流는 鹽基性溶液에서의 그것과 實驗誤差以內에서同一한 波高를 나타내는 것으로 보아 電極反應을 이르키는 Ni錯鹽이 鹽基性溶液에서의 것과 다름을 짐작할 수 있다. 이 現象의 可能한 한가지 說明은 Ni錯鹽이 Ni(I)을 거치는 2段階還元을 이르키되 그中 한段階는 대단히 빠른 speed로 일어난다고 볼 수 있다. 이에 關한 단정은 앞으로 實驗을 더 해 보아야 할 수 있을 것이다. 흥미 있는 事實은 Ni-MEA系에서 pH 7近傍에서 限界電流는 減少하기始作하여 6.2에서는 鹽基性溶液 때의 波高의 26%가 減少되었고 pH가 8.8에서 減少함에 따라 $E^{1/2}$ 가 負側으로 移動하였다. 交流 플라로그램은 式(1)의 K 값이 $n=2$ 로 하였을 때 0.01인 작은 값이 顯어지니 直流와 交流 플라로그램을 綜合하여 考察하면 非可逆의 反應電流임을 알 수 있다. 酸性溶液에서의 이런 性質이 或時 MEA自體에서 온 것이 아닐까 하고 Ni만 加하지 않은 溶液의 플라로그램

을 얻었더니 水素波以外는 얻어지지 않았다.

Ni-MEA 錫鹽의 安定度常數：Ni-MEA 錫鹽의 可逆的인 波를 나타내는 pH範圍에서 pH變化에 따라 半波電位가 變하고 또한 一定한 pH 값에서 MEA의 濃度變化에 對하여서도 半波電位가 變하는 것으로 보아 Ni-MEA 錫鹽의 電極反應은 鹽基性溶液에서



라 생각 할 수 있다. Ni-MEA 錫鹽은 그 成分 ion과 平衡狀態로 있다고 가정하면 Kolthoff 와 Lingane⁽⁴⁾에 따라 다음 關係式을 얻는다.

$$(E^{1/2})_c - (E^{1/2})_s = \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_c k_s}{k_c f_s} - \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} x \ln [\text{MEA}] - \frac{RT}{nF} y \ln [\text{OH}^-] \dots\dots\dots(3)$$

여기서 $(E^{1/2})_c$ 는 金屬錯鹽의 半波電位, $(E^{1/2})_s$ 는 金屬單ion의 半波電位, f_c 및 f_s 는 각各 電極表面에 있 어서의 金屬錯 ion 및 單 ion의 活量係數, k_c 및 k_s 는 각各 金屬錯 ion 및 單 ion의 擴散係數의 平方根에 比例하는 常數, K 는 錫 ion의 解離常數이다. $k_c \approx k_s$, $f_c \approx f_s$ 라 하면 25°C에서의 解離常數는

$$\log K = (14 - \text{pH})y - x \log [\text{MEA}] - \frac{n}{0.0591} (4E^{1/2}) \dots\dots\dots(4)$$

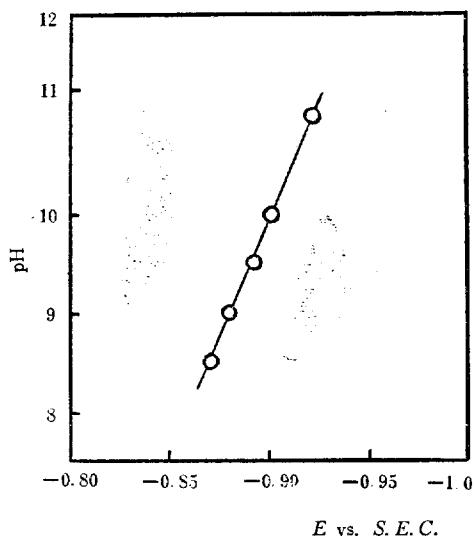


Fig. 2 Half-wave potential of nickel monoethanolamine as a function of pH.

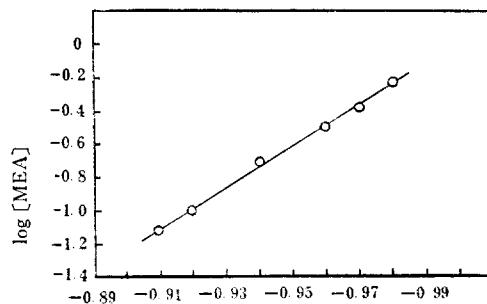


Fig. 3 Half-wave potential of nickel monoethanolamine as a function of log [MEA].

가 얻어진다. 可逆의인 電極反應을 하는 pH範圍內에서 pH變化에 따르는 半波電位의 變化는 Fig. 2에서 $\Delta E^{1/2}/\Delta \text{pH} = 0.023 \text{ V}$ 로서 $y=1$ ($n=2$)에 該當하는 값이 얻어진다. MEA濃度變化에 따르는 半波電位의 變化를 나타낸 Fig. 3에서 $\Delta E^{1/2}/\Delta \log[\text{MEA}] = 0.09 \text{ V}$ 로서 $x=3$ 에 該當하는 값과 잘一致됨을 알 수 있다. 따라서 鹽基性溶液에서 電極反應을 이로기는 Nickel의 MEA錯鹽은 $\text{Ni}(\text{MEA})_3\text{OH}$ 임을 알 수 있다. 式(4)의 $(E^{1/2})_s$ 로 $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}$ 標準電位 -0.50 V vs. S.C.E [$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}$]의 $E^{1/2}$ 는 -1.1 V vs. S.C.E 임⁽⁵⁾를 使用하면 $\text{Ni}(\text{MEA})_3\text{OH}$ 의 總安定度常數로 10^{20} 이 얻어진다.

附 記：本研究를 補에 있어 財政의인 後援을 하여 준 文教部當局에 感謝드린다.

引 用 文 獻

- (1) R. S. Subrahmanya, *Proc. Indian Acad. Sci.* **45 A**, 184~94 (1957).
- (2) 千田, 千田, 館, *Denkikagaku*, **27**, 83 (1959).
- (3) 千田, 千田, 館, *Denkikagaku*, **27**, 86 (1959).
- (4) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, *Polarography*, 2nd ed., (Interscience, New York, 1952) p. 214
- (5) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, *ibid.*, p. 486