

물-벤졸계에서 Re(VII) 이온회합체의 생성 및 분배에 관한 평형상수들의 결정

조광원, 김철성

물-벤졸계에서 브릴리안트록양이온(BG^+)과 과레니움산음이온(ReO_4^-)으로 이루어지는 Re(VII) 이온회합체의 생성 및 분배에 관한 평형상수들을 결정하면 레니움분석과 추출의 기초자료들을 얻을 수 있다.[1, 3]

우리는 BG^+ 을 리용하여 레니움을 정량한 선행연구[2]와는 달리 물-벤졸계에서 BG^+ 과 ReO_4^- 으로 이루어진 이온회합체의 생성 및 분배평형을 고찰하였다.

실험 방법

실험장치로는 자외가시선분광광도계(《UV-2201》, 석영큐베트 1cm)를 리용하였다.

레니움표준용액($10\mu\text{g/mL}$)은 과레니움산칼리움 15.54mg 을 증류수에 풀고 100.00mL 까지 물게 하여 리용하였으며 브릴리안트록양이온용액($1 \cdot 10^{-3}\text{mol/L}$)은 분석순인 브릴리안트록염화물 210.54mg 을 3mL 의 에틸알콜(98%)에 가열하면서 풀고 500.00mL 되게 증류수로 물게 하여 리용하였다. 기타 린산완충용액(pH 5.5)과 정제한 벤졸을 썼다.

실험방법을 보면 먼저 Re(VII) 이온이 $10\mu\text{g}$ 아래로 들어있는 분액깔때기에 1% NaCl 용액 3mL , 린산완충용액(pH 5.5) 5mL , BG 용액($1 \cdot 10^{-3}\text{mol/L}$) 4mL 를 두고 총체적이 25mL 되게 증류수로 맞춘다. 여기에 벤졸 5mL 를 첨가하여 1min동안 진탕시키고 3min동안 방치한 다음 갈라낸 유기상의 물기를 적은 량의 무수류산나트륨(또는 마른 러지)으로 없애고 공백을 비교측으로 하여 파장 643.5nm 에서 흡광도를 측정한다.

실험결과 및 고찰

물-벤졸계에서 Re(VII) 이온회합체의 분배평형을 고찰하기 위하여 먼저 추출되는 이온회합체의 조성을 각이한 방법으로 결정하고 대비하였다.(그림)

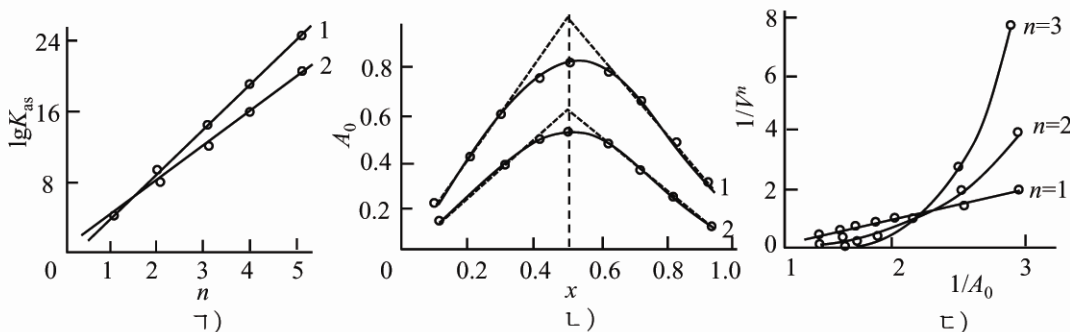


그림. 각이한 방법에 의한 이온회합체의 조성결정

1) 사궤법, 2) 등물계열법, 3) 직선법

1, 2는 BG 의 농도가 각각 10^{-5} , 10^{-4}mol/L 인 경우

그림에서 보는바와 같이 추출되는 이온회합체의 조성은 $\text{ReO}_4^- : \text{BG}^+ = 1 : 1$ 이다.

추출되는 이온회합체의 조성결정으로부터 $\text{Re}(\text{VII})$ 의 분배에 관한 평형식들은 다음과 같다.



여기서 밑첨자 <O>는 유기상을 의미한다.

과레니움산은 산이므로 수용액의 pH는 주어진 평형에 영향을 미치지 않는다.

한편 벤졸과 같은 비극성용매에서 이온회합체의 해리는 무시할수 있으므로 $\text{Re}(\text{VII})$ 의 분배비 D 는 다음과 같이 표시할수 있다.

$$D = [\text{BG} \cdot \text{ReO}_4]_\text{O} / ([\text{ReO}_4^-] + [\text{BG} \cdot \text{ReO}_4]) \quad (4)$$

한편 레니움의 초기농도를 C_{Re} 라고 하면 다음과 같이 쓸수 있다.

$$C_{\text{Re}} = ([\text{ReO}_4^-] + [\text{BG} \cdot \text{ReO}_4]) \cdot (1 + D) \quad (5)$$

만일 이온회합-용매추출평형이 이루어진 상태에서 $[\text{BG} \cdot \text{ReO}_4] \ll [\text{BG} \cdot \text{ReO}_4]_\text{O}$, $[\text{BG} \cdot \text{ReO}_4] \ll [\text{ReO}_4^-]$ 이면

$$[\text{ReO}_4^-] = C_{\text{Re}} / (1 + D) \quad (6)$$

로 된다. 이제 한 종의 이온회합체가 생기는 조건에서 레니움과 브릴리안트록의 초기농도를 같게 취하면 식 (3)은 다음과 같이 쓸수 있다.

$$K_{\text{ex}} = D \cdot (1 + D) / C_{\text{Re}} = A_0^S \cdot A_0^{100} / (C_{\text{Re}} \cdot \Delta A_0^2) \quad (7)$$

여기서 $\Delta A_0 = A_0^{100} - A_0^S$, A_0^S 는 포화흡광도, A_0^{100} 은 100% 추출되었을 때의 흡광도이다.

이온회합상수 K_{as} 는 그림으로부터 구하고 대비하였으며 추출상수 K_{ex} 는 식 (7), 분배상수 K_{D} 는 식 (3)의 관계를 리용하여 계산하였다. 한편 추출률 $E\%$ 는 흡광도비법으로 구하였다. 결정한 평형상수값들은 표와 같다.

표. 결정한 평형상수값들(20°C)

$K_{\text{as}}/10^4$				K_{D}	$K_{\text{ex}}/10^5$	$E\%$
사검법	등물체렬법	직선법	평균			
2.14	2.42	2.08	2.21	19.64	4.3	94.6

표에서 보는바와 같이 $K_{\text{as}} = 2.21 \cdot 10^4$ 으로서 pH 5.5인 린산완충용액에서 이온회합반응이 잘 일어나고 $K_{\text{D}} = 19.64$, $K_{\text{ex}} = 4.3 \cdot 10^5$, $E\% = 94.6$ 으로서 물상에서 형성된 $\text{Re}(\text{VII})$ 이온회합체가 벤졸상에 추출도 잘되며 추출된 이온회합체가 비교적 안정하다는것을 보여준다. 이로부터 이 이온회합-용매추출계가 레니움분석과 추출에 쓸모있다고 볼수 있다.

맺는 말

물-벤졸계에서 브릴리안트록양이온과 과레니움산음이온으로 이루어진 이온회합체의 생성 및 분배평형을 고찰한데 의하면 $K_{\text{as}} = 2.21 \cdot 10^4$ 으로서 pH 5.5인 린산완충용액에서 이온회합반응이 잘 일어나고 $K_{\text{D}} = 19.64$, $K_{\text{ex}} = 4.3 \cdot 10^5$, $E\% = 94.6$ 으로서 물상에서 형성된 $\text{Re}(\text{VII})$ 이온회합체가 벤졸상에 추출도 잘되며 추출된 이온회합체는 비교적 안정하다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성 종합대학학보(자연과학), 63, 8, 117, 주체106(2017).
- [2] 김일성 종합대학학보(자연과학), 46, 3, 83, 주체89(2000).
- [3] 杨文建 等; 石油炼制与化工, 48, 4, 87, 2017.

주체110(2021)년 4월 5일 원고접수

Determination of Equilibrium Constant for Formation and Distribution of Re(VII) Ion Association Complex in Water-Benzene System

Jo Kwang Won, Kim Chol Song

In water-benzene system, formation and distribution equilibrium of ion association complex composed with brilliant green cation and ReO_4^- anion were considered and the extracted chemical amounts were determined. As a result K_D is 19.64, K_{ex} is $4.3 \cdot 10^5$ and $E_{\%}$ is 94.6.

Keywords: ion association complex, distribution