DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 17, No. 4, 1973
Printed in Republic of Korea

Acetonitrile 에서 Mg-EBT⁻ 착물에 관한 연구

朴 斗 元·崔 遠 馨*·李 興 洛

경북대학교 문리과대학 화학과

(1973. 2. 12 접수)

Studies of Magnesium-Eriochrome Black T Complex in Acetonitrile

Doo Won Park, Won Hyung Choi* and **Heung Lark Lee**

Department of Chemistry, College of Liberal Arts & Sciences, Kyungbook National University, 630 Taegu, Korea

(Received Feb. 12, 1973)

요 약. Mg(II)과 Eriochrome Black T가 Acetonitrile 용액속에서 반응하여 만든 착물을 일정한 이온의 세기와 일정한 수소이온농도에서 분광광도법으로 연구했다. 유리전극과 Ag/0.1 M $AgNO_3$ 기준전극쌍을 써서 Acetonitrile 용액속에서 측정한 pH 값은 표준완충용액으로 검정했으며 그 결과는 다음과 같다.

Picric acid-10^{-3} M tetramethylammonium picrate 완충용액에 있어서는 은기준전극에 대한 유리 전극의 25°C 에서의 전위는 $E_{glass} = 716 + 59.1 \log A_{H^+}$ [mv]이고,

1,3-Diphenylguanidine-3×10^{-3} M 1,3-diphenylguanidine perchlorate 완충용액에서는 $E_{glass} = 1,193 + 59.1 \log A_{H^+}$ [mv]이다.

리간드 Eriochrome Black T의 산해리지수 $pK_{H_mEBT^-}$는 9.1이었으며, 반응

$$H_m EBT^{(3-m)-} + Mg^{2+} \rightleftharpoons Mg EBT^- + m H^+$$

으로 생성된 착물 $MgEBT^-$의 조건안정도상수를 log-ratio method 으로 구하니 m이 2일때는 $\log K_{MgEBT^-} = 3.97$이고, m이 1일 때는 $\log K_{MgEBT^-} = 5.02$이었다.

착물의 조성은 수용액에서 Schwarzenbach 씨 등이 구한 결과와 같이 비수용매 Acetonitrile 속에서도 한 종류의 착물 $Mg EBT^-$만이 생성됨을 알 수 있었다.

Abstract. Complex formation of magnesium-Eriochrome Black T at constant ionic strength and hydrogen ion concentration have been studied spectrophotometrically in acetonitrile solution.

The measured pH values were calibrated with standard buffer solutions by using a glass electrode-Ag/0.1 M $AgNO_3$ reference electrode couple. The results are as follows;

$E_{glass} = 716 + 59.1 \log A_{H^+}$ (in mv. *vs.* Ag reference electrode for picric acid-1.0×10^{-3} M tetramethylammonium picrate buffer), and

$E_{glass} = 1193 + 59.1 \log A_{H^+}$ (in mv. *vs.* Ag reference electrode for 1,3-diphenylguanidine 3.0×10^{-3} M 1,3-diphenylguanidine perchlorate buffer).

*Busan Custom's Laboratory

The acid dissociation exponent of ligand, pK_{H_2EBT} was found to be 9.1.

The conditional formation constants of Mg-EBT⁻ complex by log-ratio method were 3.97 (when $m=2$) and 5.02 (when $m=1$) as log K_n, respectively, for the reaction of $H_mEBT^{(3-m)-} + Mg^{2+} = MgEBT^- + mH^+$.

The present study showed that Mg-EBT⁻ has the composition of 1:1 which agrees with the result of Schwarzenbach et al. in aqueous solution.

서 론

물 아닌 용매 속에서의 화학반응에 대한 연구가 최근에도 활발히 진행되고 있으나 중화적정 반응을 제외한 기타의 정량적 반응에 대해서는 아직 충분한 연구가 수행되어 있지 않다. 특히 물아닌 용매 배위화학의 현재 이론에 의하면 착물생성 반응은 주로 금속이온에 대한 용매와 리간드 사이의 경쟁반응으로 간주되므로 금속착물의 안정도는 중심원자-리간드 사이의 상호 작용 파라미터와 용매의 성질 곧 유전상수, 편극율 및 양성자 주게—받게로서의 성질[1,2] 등에 영향을 받게 된다.

Schwarzenbach 등[3]이 처음으로 사용한 아조염료의 일종인 Eriochrome Black T(이하 EBT 또는 H_2EBT^-로 줄임)는 EDTA를 쓰는 킬레이트적정의 금속지시약으로서 널리 쓰이고 있다. 그러나 EBT와 Mg(II) 또는 Ca(II)과의 착물의 조성에 대해서는 여러 사람들의 연구결과[3,4,5,6]에 의하면 1:1, 2:1 또는 3:1 등으로 논란의 대상이 되어 왔다.

물아닌 용매에서의 금속착물 생성에 대한 정확한 정량적 데이터는 아직 未洽한 상태에 있으므로 본연구자들은 물아닌 용매의 일종인 Acetonitrile 속에서 Mg(II)과 EBT지시약이 만드는 착물의 결합비와 안정도 상수 등에 대한 연구결과를 보고한다.

실 험

Acetonitrile은 정제방법이 여러 가지[7,8,9,10]가 있으나 Forcier-Olver[11]의 Step 2b와 Step 3을 병용하여 정제하였다. 수분함량은 Karl Fischer법으로 구하니 $10^{-3}M$이하였다.

$Mg(NO_3)_2$는 시약의 순도를 EDTA로 정하여 $5.0\times10^{-4}M$ Acetonitrile 저장용액을 매일 만들어 쓸 때마다 적당히 묽혔다.

EBT는 E. Merck 제 분석용 품위급 시약을 Diehl-Lindstrom법[6]으로 순도를 구하니 65.7%였는데, $1.0\times10^{-4}M$ Acetonitrile 용액을 매일 새로 만들었다.

수산화테트라메틸암모늄은 E. Merck 제 분석용 품위급 시약 $(CH_3)_4NBr$을 셀 염기형 양이온 교환수지에 통과시켜[12] 만들었다. 피크린산은 Kolthoff-Chantooni법[16]으로, 또 과염소산테트라메틸암모늄은 Kolthoff-Coetzee법[14]으로 제조, 정제하였다.

피크린산테트라메틸암모늄, 1,3-디페닐구아니딘 Ag/0.1 M $AgNO_3$기준전극 (이하 Ag ref. el.로 줄임)은 Coetzee-Padmanabahn법[13]으로 제조, 정정제, 제작하였다.

pH미터는 Perkin Elmer, Coleman pH meter, Model 39와 Tripurpose shielded glass electrode를 썼다.

Multipurpose Recording Spectrophotometer는 Shimadzu MPS-50L에 10mm 실리카 Cuvet을 쓰고, 공기는 N_2기체를 채워 배기하였다.

결과와 고찰

1. 유리전극의 검정. 피크린산—$1.0\times10^{-3}M$ 피크린산테트라메틸암모늄 완충용액과 1,3—디페닐구아니딘—$3.0\times10^{-3}M$ 1,3—과염소산디페닐구아니딘 완충용액에 두 전극 곧 유리전극과 은기준전극을 담그고 서로 연결하여 전위를 측정한 결과를 *Fig.* 1과 *Fig.* 2에 나타내었다.

실험결과를 보면 두 완충용액이 산해리 평형식과 Nernst식에 잘 맞으므로 유리전극은 이러한 농도범위에서 Acetonitrile 용매속에서도 수소이온에 대하여 가역성이 성립함을 알 수 있다.

이온의 세기 1.0×10^{-3}에서 피크린산음이온의 활동도계수[13]는 0.89이고, 산해리상수[16,17]가

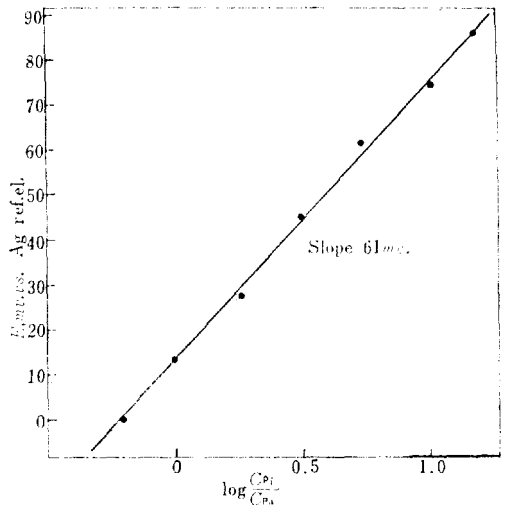

Fig. 1. Response of glass electrode in picric acid-1.0×10^{-3} *M* picrate buffer at $\mu=1.0\times10^{-3}$ and 25°C.
C_{Pi}: Analytical concentration of picric acid
C_{Pa}: Analytical concentration of tetramethylammonium picrate

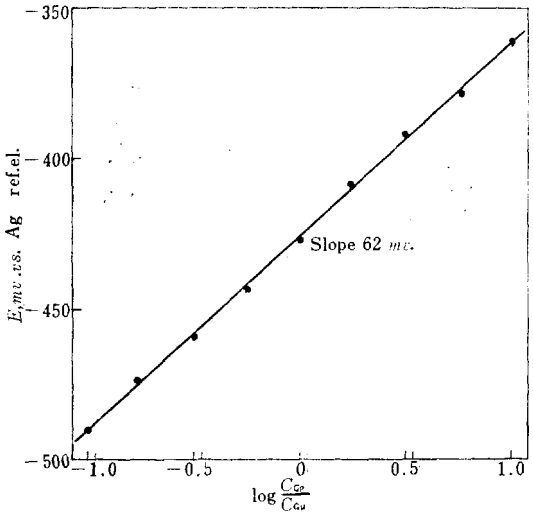

Fig. 2. Response of glass electrode in 1,3-diphenylguanidine-3.0×10^{-3}*M* 1,3-diphenylguanidine perchlorate buffer at $\mu=3.0\times10^{-3}$ and 25°C.
C_{Gp}: Analytical concentration of 1,3-diphenylguanidine perchlorate
C_{Gu}: Analytical concentration of 1,3-diphenylguanidine

1.26×10^{-11}이므로 은기준전극과 짝지은 유리전극과 수소이온 사이에 형성되는 전위는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$A_{H^+} = 1.42\times10^{-11}\, C_{Pi}/C_{Pa} \qquad (1)$$

$$E_{glass}\ (\text{in mv. } vs. \text{ Ag ref. el.}) = 716 + 59.1 \log A_{H^+} \qquad (2)$$

또 이온의 세기 3.0×10^{-3}에서 1,3-디페닐구아니듐 양이온의 활동도계수[13]는 0.81이고, 산해리상수[13]가 1.6×10^{-16}이므로 피크린산--피크린산 테트라메틸암모늄 완충용액에서와 같이 유리전극과 수소이온 사이에 이루어지는 전위의 크기는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$A_{H^+} = 1.98\times10^{-16}\, C_{Gp}/C_{Gu} \qquad (3)$$

$$E_{glass}\ (\text{in mv. } vs. \text{ Ag ref. el.}) = 1193 + 59.1 \log A_{H^+} \qquad (4)$$

2. EBT와 $Mg\text{-}EBT^-$ 착물의 광흡수스펙트럼. 2.0×10^{-5} *M*의 EBT 용액(77 mv. *vs.* Ag ref. el.)I과 용액 I에 수산화테트라메틸암모늄을 넣

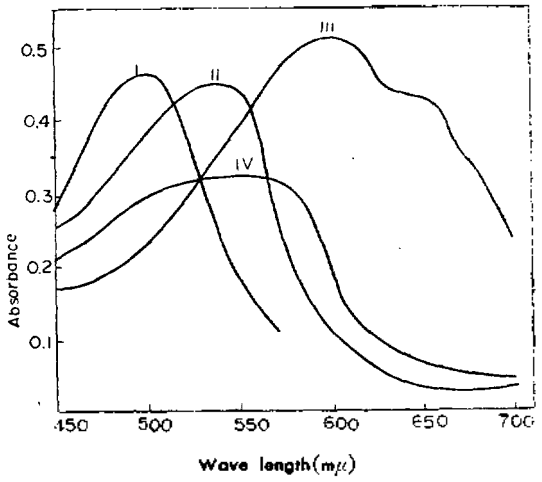

Fig. 3. Absorption spectra of EBT reagents and $Mg\text{-}EBT^-$ complex at $\mu=5.0\times10^{-3}$ and 25°C.
I; 2.0×10^{-5} *M* EBT solution at 77 mv. *vs.* Ag reference electrode
II; 2.0×10^{-5} *M* EBT and 2.0×10^{-4} *M* Mg (II) solution at −348 mv. *vs.* Ag reference electrode
III; 2.0×10^{-5} *M* EBT solution at −348 mv. *vs.* Ag reference electrode
IV; 2.0×10^{-5} *M* EBT and 2.0×10^{-5} *M* Mg (II) solution at −348 mv. *vs.* Ag reference electrode

어 −348 mv. *vs.* Ag ref. el.의 전위를 나타내는 용액 III, 용액 III에 동량의 Mg(II)을 넣은 Mg-EBT⁻ 착물용액 IV와 용액 III에 10배량의 Mg(II)을 넣어 만든 Mg-EBT⁻ 착물용액 II의 흡광도를 파장 450~700 mμ 사이에서 측정한 결과는 *Fig.* 3과 같다. 바탕용액으로서는 Acetontrile에 과염소산테트라메틸암모늄으로 이온의 세기를 5.0×10^{-3}으로 조절한 용액을 썼다.

시약 EBT 용액에 $HClO_4$ Acetonitrile 용액을 넣어 300 mv. *vs.* Ag ref. el. 이상에서는 I과 다른 흡수 피이크가 나타나지 않으나, 수산화테트라메틸암모늄 용액을 넣어 −650 mv. *vs.* Ag ref. el. 이하에서는 III과는 다른 흡수 피이크가 나타나므로 그림에서 보면 EBT의 한 화학종인 H_2EBT^-는 500 mμ에서, $HEBT^{2-}$는 600 mμ에서, 또 $MgEBT^-$ 착물은 550 mμ에서 최대흡광도를 나타내고 있다. 수용액에서 H_2EBT^- (pH≈5)와 $MgEBT^-$(pH≈10) 및 $HEBT^{2-}$(pH≈8)이 나타내는 흡수스펙트럼과 *Fig.* 3의 I, II, III을 비교하여 보면 몰흡광계수와 최대흡수파장은 각각 다르지만 이들 세 화학종이 나타내는 최대흡수 파장의 순서는 서로 같음을 알 수 있다.

3. 산해리상수의 측정. EBT 속의 술폰산원자단은 센산으로 작용하기 때문에 이 원자단의 양성자는 금속지시약으로서의 중요한 역할을 나타내지 못한다. 따라서 여기서는 금속이온과 시약 EBT의 상호작용을 알아보기 위하여 페놀성수산기의 수소원자가 해리하는 것을 조사했다. 곧 일정한 이온의 세기에서 수산화테트라메틸암모늄을 적당량 넣은 여러가지 E_{glass} mv. *vs.* Ag ref. el.를 나타내는 일련의 2.0×10^{-5} *M* EBT 용액에 대하여 흡광도를 600 mμ에서 측정한 결과는 *Fig.* 4와 같다.

그림의 변곡점에 해당하는 전위(−181 mv. *vs.* Ag ref. el.)에서 이 용액의 pH 값을 (2) 식으로부터 구하면 $pK_{H_2EBT^-}$가 얻어지며 그값은 9.1이다. 이 $pK_{H_2EBT^-}$ 값을 보면 수용액에서의 값[3]인 6.2보다 2.9 더 큰데, 이러한 차이는 acetornitrile 용매자체가 물에 비해 보다 약한 산으로, 또 매우 약한 염기로 작용하는 성질상의 차이에 기인한다. 곧 물과 acetonitrile의 autoprotolysis 상수[13]인 1.0×10^{-14}과 3×10^{-27}의 차이 및 유전상수인 $D_{H_2O}=80.4$, $D_{Acetonitrile}=36.0$의 차이 때문일 것으로 해석된다.

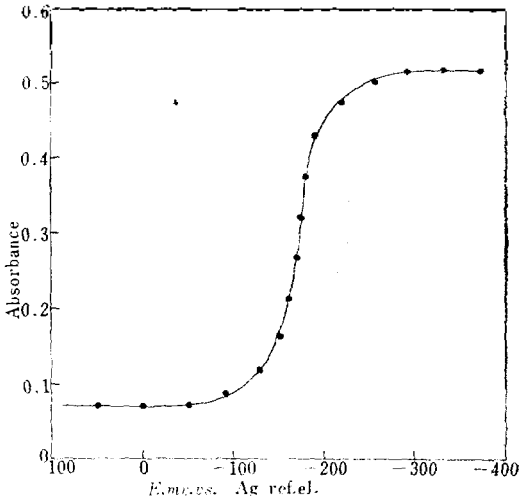

Fig. 4. Absorbance-potential curve of EBT at 600 mμ, $\mu=5.0\times10^{-3}$ and 25°C.

4. Mg−EBT⁻ 착물의 안정도상수와 결합비. 반응 $H_mEBT + nMg = Mg_nEBT + mH$에서 H_nEBT는 −348과 77 mv. *vs.* Ag ref. el.에서 착물을 이루지 않은 지시약음이온을, Mg는 Mg(II)을, H는 H^+을, 또 Mg_nEBT는 착물을 나타내며 반응식에는 하전을 생략했다. 위 반응의 평형상수 K를 $[H]^m$으로 나눈 K_n은 착물의 겉보기 안정도상수이다. K_n에 대한 표현식을 정리하여 상용대수로 나타내면

$$\log\frac{[Mg_nEBT]}{[H_mEBT]} = n\log[Mg] + \log K_n \quad (5)$$

여기서

$$\frac{[Mg_nEBT]}{[H_mEBT]} = \frac{A_{H_mEBT}-A}{A-A_{Mg_nEBT}} \quad (6)$$

으로 나타낼 수 있으므로[6] (5)식과 (6)식으로부터

$$\log\frac{A_{H_mEBT}-A}{A-A_{Mg_nEBT}} = n\log[Mg] + \log K_n \quad (7)$$

(7)식의 A_{H_mEBT}는 지시약 EBT 만의 흡광도이며, A_{Mg_nEBT}는 착물만의 흡광도이고,

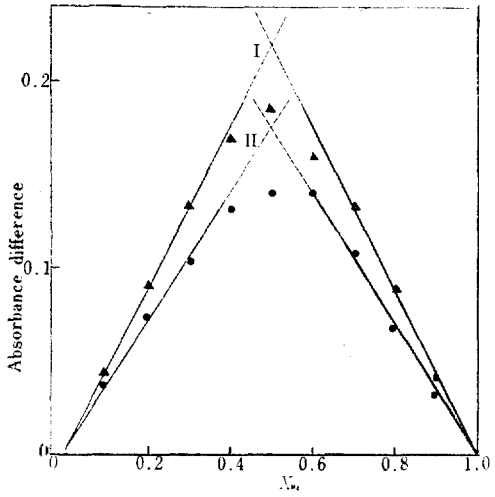

Fig. 5. Log-ratio plots of Mg-EBT⁻ complex at $[HEBT^{2-}]=2.0\times10^{-5}M$ and $\mu=5.0\times10^{-3}$.
I ; 650 mμ, −348 mv. *vs.* Ag reference electrode
II ; 500 mμ, 77 mv. *vs.* Ag reference electrode

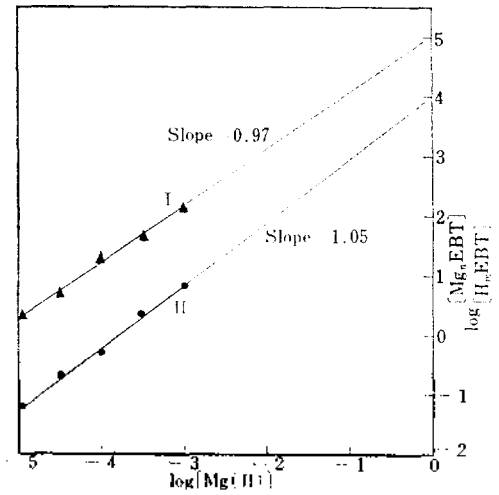

Fig. 6. Continuous variations plots of Mg-EBT⁻ complex at $\mu=5.0\times10^{-3}$, −348 mv. *vs.* Ag reference electrode, and $[Mg(II)]+[HEBT^{2-}]=4.0\times10^{-5}M$.
I ; 650 mμ, II ; 600 mμ

A는 H_mEBT와 Mg_nEBT가 혼합되어 있는 용액의 흡광도를 나타낸다. 따라서 (7)식을 *Fig.* 5와 같이 나타내면 기울기에서 착물의 결합비를, 또 절편에서 겉보기 안정도 상수를 구할 수 있다.

먼저 A_{H_mEBT}를 구하기 위하여 −348과 77mv. *vs.* Ag ref. el.에서 EBT를 $2.0\times10^{-5}M$ 되도록 넣은 용액에 과염소산테트라메틸암모늄으로 이온의 세기를 5.0×10^{-3}으로 조절한 다음 650 mμ과 500 mμ에서 흡광도를 측정하였다. A_{Mg_nEBT}는 위와 같은 실험조건에서 Mg(II)을 EBT 농도의 10배량 넣은 용액의 흡광도를 측정하여 정하였고, Mg(II)의 농도는 $1.0\times10^{-5}\sim1.0\times10^{-3}M$로 변화시켰으며, 이러한 여러가지 Mg(II)의 농도에서 혼합용액의 흡광도 A를 측정하여 (7)식의 왼편 항을 계산하였다.

Fig. 5에서 보면 n이 1에 가까우므로 Mg(II)과 H_mEBT는 1:1로 반응하며, Mg(II)과 H_2EBT^-이 반응하여 생성된 착물의 겉보기 안정도 상수 $\log K_n$은 3.97이고, $HEBT^{2-}$이 반응할 때에는 $\log K_n$은 5.02임을 알 수 있다. 이들 두 값이 모두 pH≈10의 수용액[6]에서의 값 3.60보다 큰 것은 Mg(II)의 Acetonitrile 용매화보다 수화가 더 잘 일어나는 용매의 성질에 기인한다. 곧 물이 acetonitrile 보다 분자자신의 편극율이 크고, 염기성이 세므로 전자쌍주게로서의 성질이 더 세기 때문인 것으로 해석된다.

5. 착물의 조성 결정.

연속변화법. 일정한 전위(−348 mv. *vs.* Ag ref. el.)와 이온의 세기 5.0×10^{-3}의 Acetonitrile 용액에서 Mg(II)과 $HEBT^{2-}$의 농도합을 $2.0\times10^{-5}M$로 유지하면서 여러가지 비율로 혼합한 용액의 흡광도차를 파장 500 mμ과 650mμ에서 이온의 세기 5.0×10^{-3}으로 조절한 과염소산테트라메틸암모늄의 Acetonitrile 용액을 바탕용액으로 하여 측정하였다. 조성을 1:1로 가정하여 혼합용액의 조성에서 흡광도의 차를 구한 결과는 *Fig.* 6과 같다. 어느 파장에서 보더라도 1:1의 조성을 가지는 착물임을 알 수 있다.

몰비법. $HEBT^{2-}$의 농도는 $2.0\times10^{-5}M$로 또 이온의 세기는 5.0×10^{-3}으로 일정하고, 전위도 −348 mv. *vs.* Ag ref. el.로 일정한 용액에서 Mg(II)의 농도를 변화시키므로서 용액의 몰조성비를 여러가지로 바꾸어 흡광도 차를 파장 600 mμ과 650mμ에서 이온의 세기 5.0×10^{-3}의

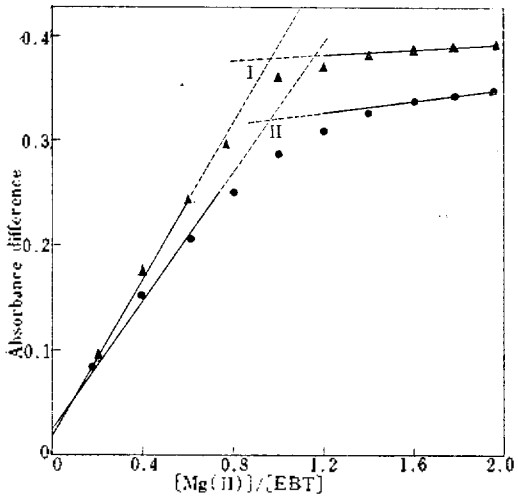

Fig. 7. Molar ratio plots of Mg-EBT⁻ complex at $\mu = 5.0\times10^{-3}$ and -348 mv. *vs.* Ag reference electrode.
I; 650 mμ, II; 600 mμ

acetonitrile을 바탕용액으로 하여 구한 결과는 *Fig.* 7과 같다. 착물 Mg-EBT⁻의 몰비 곧 조성비는 1:1임을 그림으로부터 쉽게 알 수 있다.

Harvey 등[4]은 EBT를 정제하지도 순도를 결정하지도 않은체 그대로 사용하였기 때문에 pH =10.1에서 $HEBT^{2-}$와 Mg(II)이 수용액에서 2:1의 착물을 만든다고 하였으며, Young 등[5]도 시약의 순도를 정하지 않고 그대로 사용하여 pH = 8.41의 수용액에서는 1:1, pH=9.52에서는 2:1, 또 pH=11.70에서는 3:1의 착물이 생성된다고 하였으나 본연구자들이 행한 실험조건에서는 이상의 세가지 실험결과를 보면 Mg(II)과 EBT는 Schwarzenbach 등[3], Diehl 등[6]의 결과와 같이 1:1의 결합비로만 결합한 착물을 만드는 것이 확실하다.

References

1. B. Kratochvil and R. Long, *Canadian J. Chem.*, **48**, 1414 (1970).
2. V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", p. 12-20, Springer-Verlag, Wien, Austria, 1968.
3. G. Schwarzenbach and W. Biederman, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 678 (1948); G. Schwarzenbach, "Die Komplexometriche Titration," 2nd ed., p. 29, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1956.
4. A, E. Harvey, Jr., J. M. Kormarmy, nnd G. M. Wyatt, *Anal. Chem.*, **25**, 498 (1953).
5. A. Young and T. R. Sweet, *ibid*, **27**, 418(1955).
6. H. Diehl and F. Lindstrom, *ibid.*, **31**, 414(1959).
7. E. O. Sherman and D. C. Olson, *ibid.*, **40**, 1174 (1968).
8. S. Wawzonek and M. E. Runner, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 457 (1952).
9. J. F. O'Donell, J. T. Ayres, and C. K. Mann, *Anal. Chem.*, **37**, 1161 (1965).
10. B. Kratochvil and R. Long, *ibid.*, **42**, 43(1970).
11. G. A. Forcier and J. W. Olver, *ibid.*, **37**, 1447 (1965).
12. W. Huber, "Titrations in Nonaequeous Solvents", P. 100, Academic Press, New York, 1967.
13. J. F. Coetzee and G. Padmanabhan, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1708 (1962).
14. I. M. Kolthoff and J. F. Coetzee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 870 (1957).
15. I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein, and M. K. Chantooni, Jr., *ibid.*, **83**, 3927 (1961).
16. I. M. Kolthoff and M. K. Chantooni, Jr., *ibid.*, **87**, 1004, 4428 (1965).
17. I. M. Kolthoff and M. K. Chantooni, Jr., *J. Phys. Chem.*, **70**, 856 (1966).