Daehan Hwahak Hwoejee
Volume 9, Number 2, 1965
Printed in Republic of Korea.

Polarography 에 依한 Titanium Oxalato 및 Oxalatous Complex 에 關한 研究

成均館大學校 文理科大學 化學科

金 黃 岩·韓 東 鎭

(1964. 5. 27. 受理)

Polarographic Study of Titanium Oxalato and Oxalatous Complex.

by

Hwang Am Kim and Dong Jin Han

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,

Sung Kyun Kwan University

(Received May 27, 1964)

Abstract

Reduction of Ti(Ⅳ)-oxalate complex on dropping mercury electrode has been studied as a function of oxalate concentration and of pH varied with HCl.

Assuming there are equilibrium

$$TiO(C_2O_4)_2^{=} + 2H^+ = Ti^{+4} + 2\ C_2O_4^{=} + H_2O, \qquad K_4$$

in addition to

$$TiO(C_2O_4)_2^{=} = TiO^{++} + 2\ C_2O_4^{=}, \qquad K_2$$

$$Ti(C_2O_4)_2^{-} = Ti^{+3} + 2\ C_2O_4^{=}, \qquad K_3$$

in the system cathodic wave has been well explained for that pH is higher than 0.5. The equilibrium constants K_2, K_3 and K_4 have been to be 2×10^{-12}, 5×10^{-13} and 10^{-11}, respectively.

The reduction of Ti(Ⅳ)-oxalate system is

$$Ti^{+4} + e \longrightarrow Ti^{+3}$$

in the concentration of hydrochloric acid, higher than 3*M*.

緖 論

옥살酸(Oxalic acid)溶液에서 Ti(Ⅳ)가 水銀滴下電極에서 還元될 때

$$TiO(C_2O_4)_2^{=}+2H^++e\rightarrow Ti(C_2O_4)_2^{-}+H_2O \qquad [1]$$

인 電極反應이 일어나고 이때 可逆的 半波電位는 $E^1/_2 = E_o - 0.118$ pH 로 表示되지만 實驗式은

$$E^1/_2 = E_o - 0.08\ pH + 0.02 \log(H_2C_2O_4)_{TO} \qquad (E.1)$$

로 表示된다고 Pecsok 는 報告하였다[1]. 式 (E.1)에서 $(H_2C_2O_4)_{TO}$ 는 옥살酸과 옥살酸鹽의 全 濃度를 表示한다. Pecsok 가 이와같은 實驗式이 얻어지는 理由를 說明하기를

$$TiO(C_2O_4)_2^{=} = TiO^{++} + 2\ C_2O_4^{=}, \quad K_2 \qquad [2]$$

$$Ti(C_2O_4)_2^{-} = Ti^{+3} + 2\ C_2O_4^{=}, \quad K_3 \qquad [3]$$

의 두 平衡이 일어나고 K_2의 값이 K_3의 값보다 크기 때문일 것이라고 報告하였다. Pecsok 가 K_2와 K_3값을 測定하지 못한 것은 $(H_2C_2O_4)_{TO}$ 가 0.2 *M*인 한가지 濃度에서만 實驗을 하였기 때문이고 萬一 濃度를 달리

하면서 $E^1/_2$ vs. pH plot 을 얻으면 K_2 와 K_3 값을 同時에 求할 수 있음을 著者는 着眼하였다. Pecsok 가 한 實驗을 되풀이 해 본 結果 pH 가 1 보다 작은 範圍內에서는 $E^1/_2$ 가 (E. 1)式으로 表示되는 것과 같이 pH 에 對해 直線關係가 되지 않음을 發見하였다. 이 事實을 說明할 수 있는 한가지 方法으로 平衡 [2], [3] 以外에

$TiO(C_2O_4)_2^{=}+2H^+=Ti^{+4}+2C_2O_4^{=}+H_2O$, K_4 [4]

인 平衡을 追加하였다.

實驗과 結果

Polarographic wave 를 얻는데 島津 RP-2 型 自記 Polarograph 와 外部飽和甘汞電極이 달린 H-cell 을 使用하였다. Cell 을 담근 恒溫槽는 25±1°C 로 維持하고 水素氣體로 酸素를 除去하였다. Ti(Ⅳ) 의 stock solution 은 Merck 製 TiO_2 2 g 과 焦性황산소오다 12 g 를 같이 熔融하고 3*N* 鹽酸에 溶解시켜 만들었다. pH 測定은 Beckman model G, pH meter 를 使用하여 polarogram 을 얻은 後 測定하였다. Titanium-oxalato complex ion 의 還元波는 Pecsok 의 境遇와 同一한 良好한 波形을 얻었다. 半波電位와 pH 와의 關係는 Fig. 1 과 Fig. 2 에서 보는 바와 같다. 이때 ionic strength 는 鹽酸과 鹽化나트륨으로 調節하였다. 鹽化나트륨의 濃度가 커지면 옥살酸나트륨의 沈澱이 生기기 때문에 Fig. 2 의 $\mu=1.45$ 인 境遇 (×標)는 pH 를 0.8 보다 더 크게 할 수 없었다. 一般으로 pH 가 增加하거나 $(H_2C_2O_4)_{TO}$ 이 減少할 수록 波形이 나빠졌다.

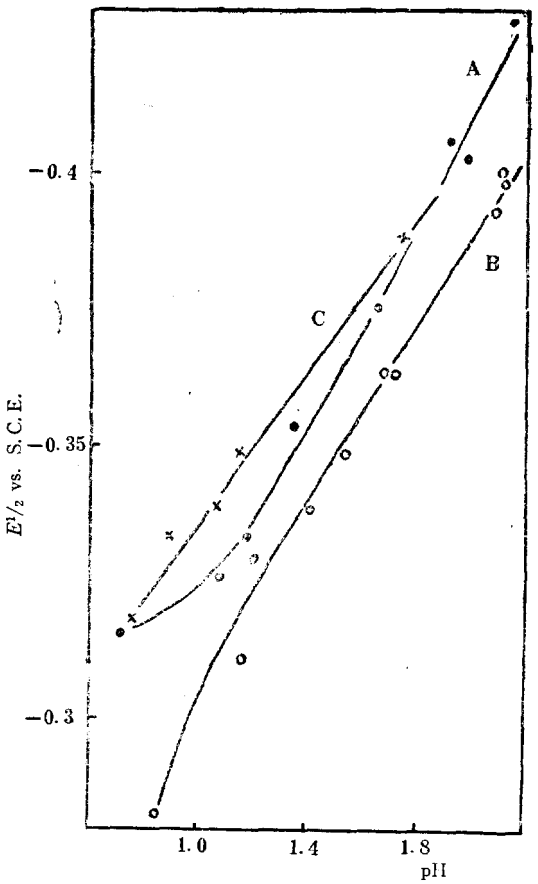

Fig. 1 Effect of pH on $E^1/_2$. Concentration of Ti^{+4}, $1\times10^{-4}M$; ionic strength, 0.2; temp., 25°C.
—·—·— $(H_2C_2O_4)_{TO}=0.02M$; —o—o— $(H_2C_2O_4)_{TO}=0.2M$; —×—×— Recsok's data obtained at $(H_2C_2O_4)_{TO}=0.2M$

옥살酸溶液에서 Ti(Ⅳ)의 還元波의 半波電位

電極反應[1]이 可逆的이라면 電極電位는 Nernst 式에 依하여

$$E_1=E_1^\circ-0.118\text{pH}-0.059\log\frac{[Ti(C_2O_4)_2^-]}{[TiO(C_2O_4)_2^=]} \quad \text{(E. 2)}$$

로 되고 E_1° 는 [1]의 標準酸化還元電位를 表示한다.

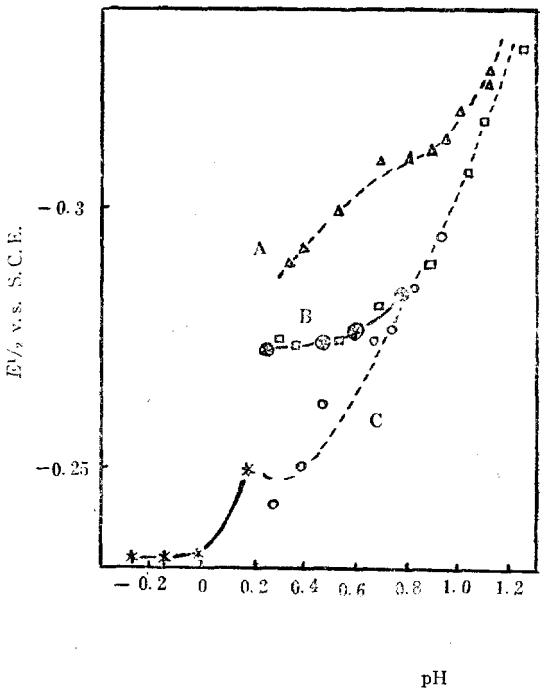

Fig. 2 Effect of pH on $E^1/_2$. Concentration of Ti^{+4}, $1\times10^{-3}M$; ionic strength(μ), 0.65; temp., 25°C.
···△··· $(H_2C_2O_4)_{TO}=0.02M$; ···□··· $(H_2C_2O_4)_{TO}=0.06M$; ···○··· $(H_2C_2O_4)_{TO}=0.2M$; ···•··· $(H_2C_2O_4)_{TO}=0.2M$ and $\mu=1.45$. Dotted lines indicate corresponding theoretical values obtained by equation (E. 10).

萬一 電極反應

$$TiO^{++}+2H^{+}+e \rightarrow Ti^{+3}+H_2O \quad [5]$$

와 $$Ti^{+4}+e \rightarrow Ti^{+3} \quad [6]$$

의 標準酸化還元電位 $E_5°$ 와 $E_6°$ 를 各各 0.1과 0.06 volts[2] 이라고 하면

$$TiO^{++}+2H^{+} = Ti^{+4}+H_2O, \quad K_7 \quad [7]$$

의 平衡恒數, K_7은 0.17로 計算된다.

反應(2), 와 [7]에서 平衡

$$TiO(C_2O_4)_2^{=}+2H^{+}=Ti^{+4}+2C_2O_4^{=}+H_2O, K_8 \quad [8]$$

을 生覺할 수 있고 反應 [3], [1]과 [6]에서

$$K_8=K_3 \exp\left[\frac{E_1°-E_6°}{0.059}\right] \quad (E.3)$$

인 式이 얻어진다. 反應 [2]와 [7]에서

$$[TiO^{++}]/[TiO(C_2O_4)_2^{=}]=K_2/[(C_2O_4)^{=}]^2,$$

$[Ti^{+4}]/[TiO^{++}]=K_7[H^{+}]^2$ 인 關係가 얻어지니

$$\frac{[Ti^{+4}]+[TiO^{++}]+[TiO(C_2O_4)_2^{=}]}{[TiO(C_2O_4)_2^{=}]}=$$

$$\frac{[\Sigma Ti^{+4}]}{[TiO(C_2O_4)_2^{=}]}=\frac{K_2\{1+K_7[H^{+}]^2\}+[C_2O_4^{=}]^2}{[C_2O_4^{=}]_2} \quad (E.4)$$

로 表示할 수 있고 같은 方法으로 Ti(Ⅲ)에 對해서는 反應[3]에 依해

$$\frac{[Ti^{+3}]+[Ti(C_2O_4)_2^{-}]}{[Ti(C_2O_4)_2^{-}]}=\frac{K_3+[C_2O_4^{=}]^2}{[C_2O_4^{=}]^2} \quad (E.5)$$

인 關係式이 얻어진다. (E.4)와 (E.5)에서 求한 $[Ti(C_2O_4)_2^{=}]$와 $[Ti(C_2O_4)_2^{-}]$를 (E.2)에 代入하면

$$E_1=E_1°-0.118\ pH-0.059 \log\frac{[\Sigma Ti^{+3}]}{[\Sigma Ti^{+4}]}\times$$

$$\frac{K_2\{1+K_7[H^{+}]^2\}+[C_2O_4^{=}]^2}{K_3+[C_2O_4^{=}]^2} \quad (E.6)$$

로 된다.

옥산酸 ion의 濃度는 第1, 第2의 解離常數[4]를 使用하여 다음 式으로 表示된다.

$$[C_2O_4^{=}]=\frac{(H_2C_2O_4)_{TO}}{1+1.92\times10^{4}[H^{+}]+3.85\times10^{6}[H^{+}]^2}$$

$$\equiv\frac{(H_2C_2O_4)_{TO}}{Q} \quad (E.7)$$

여기 Q는 $[H^{+}]$의 函數로 되어 있는 右邊分母를 表示한다. 그러면 위 式은

$$E_1=E_1°-0.118\ pH-0.059 \log\frac{[\Sigma Ti^{+3}]}{[\Sigma Ti^{+4}]}$$

$$\times\frac{K_2Q^2\{1+K_7[H^{+}]^2\}+(H_2C_2O_4)^2_{TO}}{K_3Q^2+(H_2C_2O_4)^2_{TO}} \quad (E.8)$$

이 된다. 電極反應이 進行하는 途中 電極表面에서의 水素 ion과 옥살酸의 全濃度가 變化하지 않는다고 假定하면 $i=id/2$ 때의 半波電位를 中心으로 電流 對 電壓曲線은 對稱을 이루어 典型的인 polarographic wave를 나타낼 것이다.

式(E.8)을 activity를 써서 表示하면

$$E1/2=E'_0-0.118\ pH-$$

$$0.059 \log\frac{K_2Q^2\{1+K_7a_{H^+}^2\}+\bar{f}^2(H_2C_2O_4)^2}{K_3Q^2+\bar{f}^2(H_2C_2O_4)^2_{TO}} \quad (E.9)$$

이 되고 여기 E_0'는 (E.8)의 右邊第1項과 第3項을 合친 量이고 $\bar{f}$는 옥살酸 ion과 蓚酸의 全濃度에 對한 weighted mean acitvity coefficient를 나타낸다. Ti(Ⅳ)의 還元波가 (E.1)式을 따른다면 $E^1/_2$ vs. pH plot는 直線이 되어야 하나 平衡 [4]도 同時에 일어난다고 해서 얻어진 (E.9)의 Q는 pH의 函數이므로 log項內의 各項의 相對的 크기에 따라 $E^1/_2$는 pH와 複雜한 關係를 나타내어야 한다.

考 察

Fig. 1에서 $(H_2C_2O_4)_{TO}$이 $0.02M/l$인 경우 (B) pH가 클 때는 直線(中性溶液 가까히까지 實驗을 하였으나 直線에 點이 놓이므로 그림에 表示하지 않았다)의 傾斜가 −0.08이고 이部分에서 $(H_2C_2O_4)_{TO}$를 10倍로 틈혔을 때의 半波電位는 $0.2M$ 때에 比해 平均 20mV가 負方向으로 移動하였다. 이 事實은 Pecsok가 黃酸溶液에서 實驗한 結果와 같다. 그러나 (E.1)과 (E.9)의 差異는 强酸溶液에서 顯著히 나타날 것이다. Ti(Ⅳ)還元이 어느 機構에 따라 일어나건간에 그 電極反應이 可逆的이어야 Nernst式이 成立함으로 强酸性溶液에서의 $\log[i/(id-i)]$을 加電壓變化에 對해서 調査(Fig. 3)하

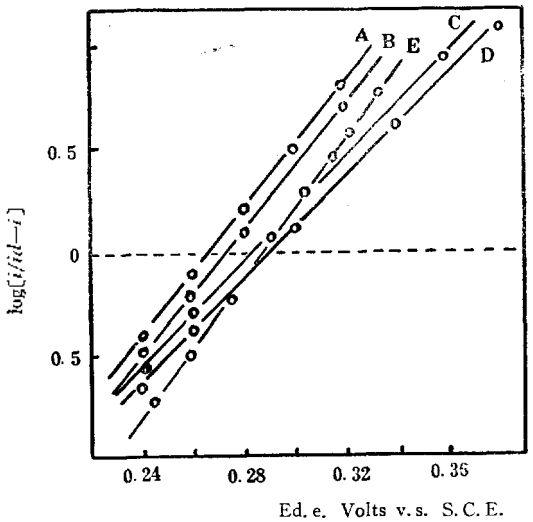

Fig. 3 $\log[i/(id-i)]$ against applied potential, Ed. e. $(H_2C_2O_4)_{TO}$ used and pH of the solution are, respectively. A: $0.2M$, 0.77; B: $0.06M$, 0.84 ; C: $0.02M$, 0.89 ; D: $0.02M$, 0.58. "E" is the Pecsok's data obtained with $(H_2C_2O_4)_{TO}=0.25M$ at pH=0.5.

였다. 여기 $(H_2C_2O_4)_{TO}$ 이 0.02M일 때는 그 傾斜가 0.076인데 比해 0.06M와 0.2M인 경우는 一電子反應의 理論値인 0.059에 가까운 0.066을 나타내었다. 이와같이 옥살酸의 全量이 減少함에 따라 還元波의 非可逆性이 커지는 理由는 [5] 또는 [6]에 依한 還元보다 [1]의 還元이 더 可逆的이고 平衡[2]에 依하여 $(H_2C_2O_4)_{TO}$ 이 減少할 수록 $TiO(C_2O_4)_2^{=}$ 의 濃度가 적어지기 때문이라고 說明할 수 있다. 式(E. 10)의 신빙성을 調査하기 爲해 Fig. 2의 $(H_2C_2O_4)_{TO}$ 이 0.06M (B)일 때의 實線部分 4個의 • 點에 該當하는 값을 (E. 9)에 代入하고 $\bar{f}=0.8$로 假定하여 K_2, K_3값을 求하면 2×10^{-12}와 5×10^{-13}이 各各 얻어진다. 이 두 값을 使用하여 $(H_2C_2O_4)_{TO}$ 이 다른 條件에 對하여 計算한 값을 (A)와 (B)의 點線으로 表示하였다. 이 理論値와 實驗値사이는 大端히 좋은 一致를 보여준다. 理論的으로는 (A), (B)의 두 點線이 pH가 約 1以上에서는 겹쳐야 하는데 −7mV程度 差가 있는 것은 (A)가 (B)보다 若干 非可逆的 電極反應을 나타내기 때문이라고 볼 수 있다. 萬一 平衡[7]이 이 system에서 일어나지 않는다고 하면 半波電位式은 (E. 9)에 $K_7a_{H^+}^2$을 없앤 것이 되는데 이 式으로 K_2를 計算하면 負値가 나오므로 [7]을 考慮해야만 한다. 鹽酸의 濃度가 約 3M以上이 되면 옥살酸이 存在해도 波形은 옥살酸이 없는 境遇의 波形과 같게 되고 非可逆波로 된다. 따라서 이 部分에서는 Ti(Ⅳ)는 [6]에 依해서 大部分이 還元한다고 볼 수 있을 것이다. pH가 約 1.2以上에서는 $E^1/_2$ vs. pH plot의 傾斜가 理論的으로 −0.118이 되어야 하나 實驗的으로 −0.08이 얻어지므로 이 範圍에서의 硏究를 더 하여야 完全한 Ti(Ⅳ)還元機構를 찾아낼 수 있을 것이라고 生覺한다.

本硏究를 함에 財政的 후원을 해 준 文敎部當局에 謝意를 表하며 始終 助言을 주신 梁在炫博士와 助力해 준 秦昌熙氏에게 感謝한다.

引用文獻

1) R. L. Pecsok, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1304 (1951)
2) W. M. Latimer, *Oxidation Potential* (Prentice-Hall, New York, 1952)
3) F. Daniels and R. A. Alberty, *Physical Chemistry*, Seventh Printing (Modern Asia Edition, 1962), p. 423
4) S. Glasstone, *The Elements of Physical Chemistry*, Ninth Printing (D. Van Nostrand, Frinceton, N. J., 1954), p. 504