

Alkyl β -Diketone에 의한 구리의 추출 평형

신정호 · 이회근* · 정갑섭** · 이상훈 · 김정희

부산대학교 공과대학 화학공학과

*부산공업대학교 화학공학과

**동명전문대학 공업화학과

(1993년 9월 8일 접수, 1993년 11월 16일 채택)

Equilibrium in the Extraction of Cu(II) by Alkyl β -Diketones

Jeong Ho Shin, Hwa Geon Lee*, Kap Seop Jeong**, Sang Hoon Lee and Jeong Hee Kim

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University

*Dept. of Chem. Eng., Pusan National University of Technology

**Dept. of Ind. Chem., Dongmyung Junior College

(Received 8 September 1993; accepted 16 November 1993)

요 약

금속의 용매추출에 대한 알킬 β -diketone의 추출제로서의 특성을 검토하기 위하여 2종의 diketone을 합성하고, 클로로포름 용매하에 구리의 용매추출 실험으로부터 추출 평형특성을 고찰하였다. Diketone의 상간 분배계수와 수용액상에서의 해리상수, diketone과 구리간 킬레이트의 안정도 상수, 추출 분배계수 및 추출 평형상수 등을 흡광도법으로 구하고, 수종의 알킬 β -diketone의 탄소연쇄 길이에 따른 추출 관련상수들의 특성을 비교하였다. 추출 평형식은 추출종이 CuR_2 형인 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HR} = \text{CuR}_2 + 2\text{H}^+$ 로 표시되었으며, β -diketone의 탄소연쇄가 길수록 분배계수와 해리상수는 감소하나 킬레이트의 안정도 상수 및 추출 분배계수 등은 증가하였다.

Abstract—Two kinds of alkyl β -diketones were synthesized from ketone and ester with sodium amide. The characteristics of extraction equilibria of copper by β -diketones diluted with chloroform were investigated. The dissociation constant and the distribution coefficient of β -diketones were determined by spectrophotometric measurements. The stability constant and the distribution coefficient of copper complex, and the equilibrium constant in the extraction of copper were also determined. The extracted species of copper complex was found to be CuR_2 with the equilibrium reaction of $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HR} = \text{CuR}_2 + 2\text{H}^+$. With increasing the length of carbon chain of alkyl β -diketones, the dissociation constant and the distribution coefficient of β -diketones were decreased, while the stability constant and the distribution coefficient of copper complex increased.

1. 서 론

수용액중 금속이온의 용매추출은 광물의 제련이나 유기 및 무기 화합물의 정제, 핵물질의 분리농축 및 2차 자원의 회수 등 여러 분야에 걸쳐 그 응용에 많은 관심이 고조되고 있다. 따라서 대상 금속에 효과적인 새로운

추출제의 개발과 금속의 용매추출 평형을 정확히 구명하는 것은 추출공정의 해석에 중요한 사항이다[1, 2].

금속과 킬레이트를 형성하는 β -diketone계 추출제는 acetylacetone, thenoylacetone, benzoylacetone 및 LIX 54 등 그다지 종류가 많지 않으며[3, 4], 구리의 추출에 관한 연구로서 Adachi 등[5]은 benzoylacetone-벤젠계

에 의한 구리의 추출과정을 단계별로 구분하여 각 단계별 평형상수를 구하였으며, Jaffe 등[6]은 thenoylacetone을 사용하여 구리를 비롯한 각종 금속의 추출시 추출기구와 추출속도를 고찰하였다. Kondo 등[7]은 benzoylacetone에 의한 구리 추출의 기구와 율속단계 및 추출속도를 결정하였고, Harada 등[8]은 Kondo 등과 동일한 계에 의한 추출시 추출기구를 구명하고, 추출속도에 대한 계면활성제의 영향을 검토하였으며, Shin 등[9, 10]은 6-methyl-2,4-heptadione과 2,4-heptadione을 합성하여 클로로포름 용매하에 구리 추출시의 각종 평형상수를 구하고, 추출속도를 제시한 바 있으나 알킬 β -diketone계 추출제에 의한 구리 추출의 자료는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 알킬 β -diketone 추출제로서 2,4-hexadione과 3,5-heptadione을 합성하여 추출제의 해리상수와 상간 분배계수를 구하며, 클로로포름을 용매로 사용한 구리의 추출 평형을 고찰함으로써 구리와 추출제간의 결합형태, 추출 평형식 및 평형상수 등을 결정하고, 수종의 β -diketone에 의한 추출비교로부터 추출제의 탄소연쇄 길이에 따른 평형상수들을 비교검토하여 지방족 β -diketone계 추출제에 의한 구리의 추출해석에 대한 기초자료를 마련하고자 한다.

2. 실험방법

2-1. Diketone의 합성

Ketone으로서 methylethyl ketone(Junsei Chemicals)을 사용하고, ester로서 ethyl acetate(Junsei Chemicals)와 ethyl propionate(Aldrich Chemical Co.)를 사용하여 sodium amide(Aldrich Chemical Co.)에 의한 Claisen 반응으로 알킬계 β -diketone인 2,4-hexadione(이하 24HDXD)과 3,5-heptadione(이하 35HTD)을 각각 합성하였다.

합성장치 및 방법은 전보[9, 10]에 나타난 것과 동일하게 하였으며, 이 때 최종 생성물로서 24HDXD는 30 mmHg, 60-63°C에서, 35HTD는 43 mmHg, 78-79°C에서 각각 진공증류하여 율분을 얻었고, 중간 생성물인 diketone의 구리염과 최종 생성물인 diketone은 원소분석(Carlo Erba, EA1108) 및 질량분석(Hewlett Packerd, HP5970B)으로부터 그 화학적 조성 및 구조를 확인하였다.

2-2. 추출실험

합성한 β -diketone에 의한 구리 추출시 추출관련 상수를 구하기 위하여 추출제의 수상에서의 해리실험과 유기상과 수상간의 분배실험, 수상에서의 킬레이트의

생성실험 및 상간 분배실험, 그리고 구리 추출율 측정등으로 구분하여 실험하였다.

일정 농도의 diketone 수용액 또는 클로로포름(Junsei Chemicals)용액을 같은 부피의 증류수와 접촉시켜 추출제의 수상에서의 해리 및 상간 분배실험을 행하고, diketone과 구리를 용해한 수용액을 접촉시켜 킬레이트 생성실험을 행하였으며, 추출율 및 추출분배 측정은 diketone의 클로로포름 용액 100 ml와 구리 수용액 100 ml를 맹렬히 교반 추출하여 평형에 도달시킨 다음 원심분리기로 두 상을 분리하여 각 상의 diketone과 구리 농도를 측정함으로써 행하였다. 특히 유기상의 구리농도는 시료 50 ml를 1 N HCl수용액으로 1시간 역추출한 후 수상중의 구리농도로부터 측정하였다.

각 용액중의 추출제의 농도는 자외선 분광계(Cecil 594)를 사용하여 파장에 따른 흡광도 측정으로 구하였고, 구리의 농도는 원자흡수 분광계(Varian, SpectrAA-30)를 사용하여 측정하였다. 구리 수용액은 염화구리를 증류수에 용해시키고 0.1 N NaCl로 이온강도를 조절한 후 염산과 수산화나트륨으로 pH를 조정하여 사용하였다. 각 실험은 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 조정되는 항온조 속에 온도계와 pH meter가 부착된 삼각 플라스크를 설치하여 자석식 교반기로 교반하며 2시간 반응시켜 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 추출제의 합성

알킬 β -diketone계 추출제로서 sodium amide에 의한 ketone과 ester의 반응으로부터 24HDXD와 35HTD 및 각각의 구리염을 합성하고, 원소분석 및 질량분석한 결과 화학적 조성은 Table 1에, 구조는 Fig. 1에 각각 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 합성한 24HDXD 및 35HTD의 구리염의 원소분석결과 그 조성은 예상되는 구조에 대한 조성의 계산치와 측정치가 거의 일치함을 알 수 있으며, diketone 대 구리의 무게비가 2:1로서 추출제(HR로 표시)의 구리염은 CuR_2 로 표시됨을 알 수 있다. 또한 diketone-구리염의 황산 처리로 얻은 24HDXD 및 35HTD의 원소분석결과도 조성의 계산치와 측정치가 거의 일치함을 알 수 있다.

화학적 구조를 확인하기 위하여 24HDXD의 질량분광 분석결과를 대표적으로 도시한 Fig. 1에서 114의 선은 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (화학식량 114)를 나타내고 있고, 99의 선은 $\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (화학식량 99)를, 85의 선은 $\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 그리고 57의 선은 CH_2COCH_3 등으로 추정되어 24HDXD가 합성되었음을 알 수 있다.

3-2. 추출 평형

Table 1. Results of elemental analysis of 24HXD, 35HTD and their Cu salts

Element	24HXD-Cu salt		35HTD-Cu salt		24HXD		35HTD	
	Measured (wt%)	Cal. (wt%)	Measured (wt%)	Cal. (wt%)	Measured (wt%)	Cal. (wt%)	Measured (wt%)	Cal. (wt%)
C	49.78	49.66	53.02	52.83	63.08	63.16	65.78	65.62
H	6.17	6.21	6.89	6.92	8.87	8.77	9.51	9.38
O	22.21	22.07	20.08	20.13	28.05	28.07	24.71	25.00
Cu	21.84	22.06	20.01	20.12	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

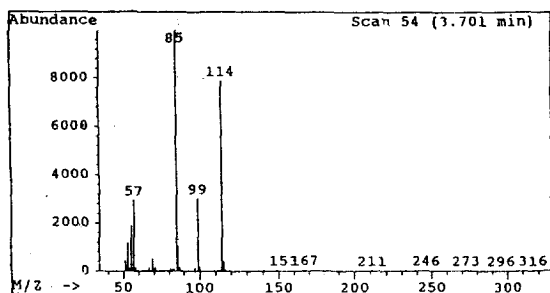
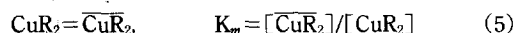
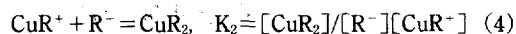
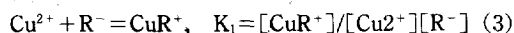
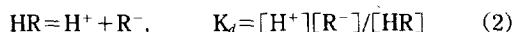
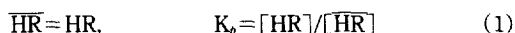
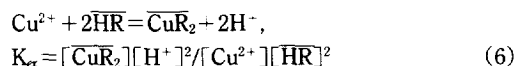


Fig. 1. Mass spectra of 24HXD.

킬레이트 형성 추출제인 β -diketone에 의한 구리의 추출은 다음과 같은 과정으로 나타낼 수 있다[10].



여기서 HR 및 R^- 는 해리하지 않은 추출제와 해리한 추출제 이온을 각각 나타내고, 상첨자 -는 유기상을 표시하며, K_p 는 평형상수를 표시한다. 식 (1)-(5)로부터 총괄 추출 평형식은 다음식 (6)과 같이 표시할 수 있다.



K_{ex} 는 식 (6)으로 표시되는 총괄 추출반응의 평형상수로서, $(K_p K_d)^2 K_1 K_2 K_m$ 을 나타낸다.

3-2-1. 추출율

합성한 24HXD와 35HTD의 금속 추출제로서의 가능성을 검토하기 위하여 유기상 용매로서 클로로포름을 사용하여 각종 pH에서 구리 수용액에 대한 추출실험을 행하고, pH에 따른 추출율을 도식한 결과 구리농도 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 합성 diketone의 농도 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 로서 추

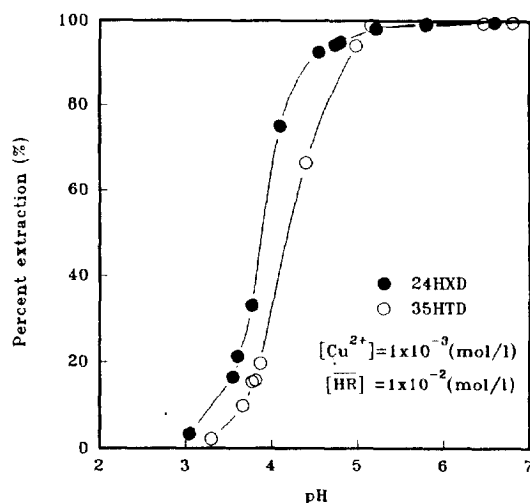
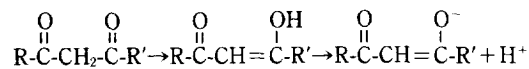


Fig. 2. Effect of pH on the percent extraction of copper by 24HXD and 35HTD-chloroform.

출제의 농도가 구리농도의 10배로 실험한 경우 대표적으로 Fig. 2와 같이 나타났다. $\text{pH} > 3$ 의 범위에서 35HTD의 경우보다 24HXD에 의한 추출율이 다소 높은 경향을 보였으며, $\text{pH} = 4$ 이하에서는 추출율이 낮으나 pH가 5 이상으로 증가하면 거의 90% 이상의 높은 추출율을 보이고 있어 합성한 diketone인 24HXD와 35HTD는 구리 추출제로 작용함을 알 수 있었다.

3-2-2. 추출제의 분배와 해리

유기상의 β -diketone이 수상으로 분배하여 해리할 때 수용액중에서 다음과 같이 해리하는 것으로 생각한다.



위의 해리과정과 해리식 (2)로부터 다음 식 (7)이 얻어진다.

$$\log([\text{R}^-]/[\text{HR}]) = -\log[\text{H}^+] + \log K_d \quad (7)$$

수용액중의 추출제가 R^- 와 HR의 형태로 존재할 때 수용액의 수소이온 농도에 따른 $[\text{HR}]$ 과 $[\text{R}^-]$ 를 측정

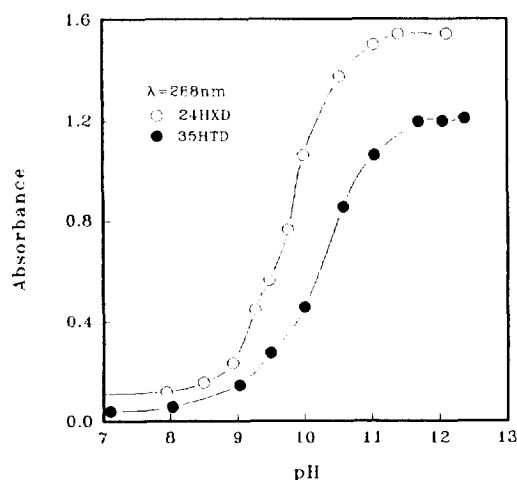


Fig. 3. The changes of absorbance of 24HDX and 35HTD in aqueous solutions with pH.

([24HDX] = 4.2×10^{-5} , [35HTD] = 5.3×10^{-5} mol/l)

하여 식 (7)에 따라 $\log[H^+]$ 대 $\log([R^-]/[HR])$ 을 도시하면 직선이 성립되고, 절편으로부터 추출제의 해리상수 K_d 를 구할 수 있다. 이 때 추출제에 대한 물질수지는 $C_{HR} = [HR] + [R^-]$ 로 쓸 수 있고, 추출제 수용액의 흡광도 A 는 R^- 와 HR 의 기여의 합으로서 각각의 분자흡광계수(molecular extinction coefficient)를 ϵ_R 및 ϵ_{HR} 로 나타내면 흡광도 측정용 cell의 두께를 l 로 표시할 때

$$A = \epsilon_R \cdot l[R^-] + \epsilon_{HR}l[HR] \quad (8)$$

로 나타낼 수 있으므로 흡광도와 흡광계수에 의해 $[R^-]$ 와 $[HR]$ 를 구할 수 있다.

흡광도 측정으로부터 추출제 수용액의 $[R^-]$ 와 $[HR]$ 를 구하기 위하여 농도 4.2×10^{-5} mol/l인 24HDX 수용액과 5.3×10^{-5} mol/l의 35HTD 수용액에 대하여 각종 pH에서의 흡광도 변화를 측정한 결과 Fig. 3과 같았다.

288 nm에서 pH=8 이하에서는 흡광도가 거의 일정하나 그 이상의 pH에서는 흡광도가 급격히 증가하다가 pH=12 이상에서는 일정해짐을 알 수 있다. 이것은 낮은 pH에서는 추출제인 diketone의 해리가 작아 흡광도가 낮으나, pH=8 이상으로 증가할수록 해리의 증가에 따른 $[R^-]$ 의 증가로 흡광도가 증가하는 것으로 생각된다.

pH가 12 이상으로 충분히 높은 경우에는 diketone이 거의 해리함으로써 흡광도에 대한 HR 의 기여는 무시되어 R^- 만의 기여로 볼 수 있으므로 $C_{HR} = [R^-]$ 로 되고, 해리한 추출제 이온의 흡광계수(ϵ_R)가 해리하지 않은

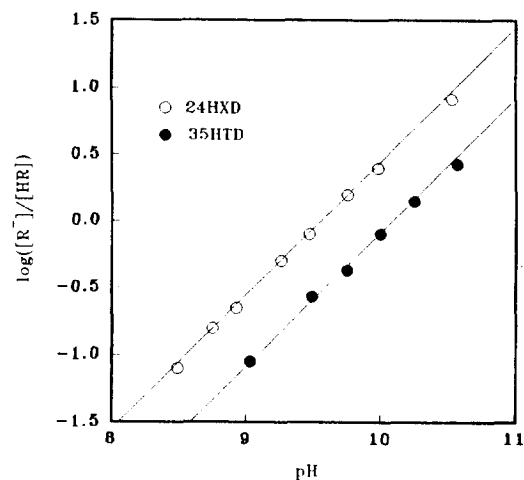


Fig. 4. $\log([R^-]/[HR])$ vs. pH for 24HDX and 35HTD in aqueous solution.

분자의 흡광계수(ϵ_{HR})보다 충분히 커서 $\epsilon_R > \epsilon_{HR}$ 라 하면 흡광도는 최대로 된다. 최대 흡광도를 A^* 로 나타내면 식 (8)은 식 (9)로 된다.

$$A^* = \epsilon_R \cdot l[R^-] = \epsilon_R \cdot lC_{HR} \quad (9)$$

Fig. 3의 24HDX에 대한 최대 흡광도 1.54와 $l=1$ cm를 식 (9)에 대입하면 수상에서의 24HDX 이온의 흡광계수는 288 nm에서 3.67×10^7 cm²/mol로 얻어지고, 낮은 pH에서의 흡광도 0.08로부터 24HDX의 분자 흡광계수는 1.90×10^6 cm²/mol로 얻어진다. 또한 35HTD 수용액에 대한 최대 및 최소 흡광도는 각각 1.21, 0.02로 나타나, 이를 이용한 35HTD의 흡광계수는 $\epsilon_R = 2.28 \times 10^7$, $\epsilon_{HR} = 3.77 \times 10^5$ cm²/mol로 얻어졌다.

이들 값과 각종 pH에서의 흡광도 측정값 및 추출제에 대한 물질수지로부터 $\log([R^-]/[HR])$ 를 구하여 pH에 따라 도시한 결과 Fig. 4와 같이 기울기 1의 직선으로 나타나 식 (7)이 성립됨을 알 수 있고, 절편으로부터 24HDX 및 35HTD의 해리상수를 구한 결과 각각 3.16×10^{-10} mol/l와 1.12×10^{-10} mol/l로 얻어졌다.

이 값들과 전보[10]에서 구한 acetylacetone(이하 AA)의 해리상수 1.05×10^{-9} mol/l를 비교한 결과 35HTD < 24HDX < AA의 순으로 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 탄소연쇄가 짧아 분자량이 작을수록 수상에서의 β -diketone 추출제의 해리가 증가하고, 따라서 해리상수가 증가하는 것으로 생각된다.

두 상간 접촉에 따라 추출제가 수상으로 분배하여 해리할 때, 최초 유기상의 추출제 농도는 수상으로 분배하여 해리한 이온과 수상 및 유기상의 잔류 농도의 합이므로 이 관계와 식 (1) 및 (2)로부터 다음 식 (10)이

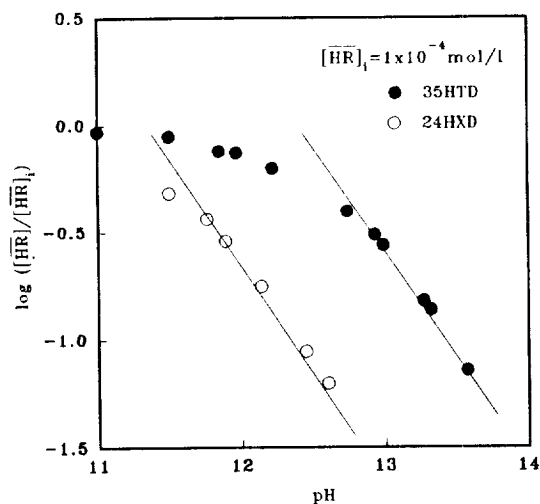


Fig. 5. $\log([HR]/[HR]_0)$ vs. pH for 24HDX and 35HTD in chloroform.

얻어진다.

$$[HR]/[HR]_0 = 1/(1 + K_p + K_p K_d/[H^+]) \quad (10)$$

만약 $K_p K_d \gg [H^+]$ 로서 pH가 높은 경우에는 식 (10)은 다음 식 (11)로 변형된다.

$$\log([HR]/[HR]_0) = -pH - \log K_p K_d \quad (11)$$

식 (11)에서 pH에 따른 $\log([HR]/[HR]_0)$ 를 도시하면 기울기 -1의 직선관계가 성립하고, 절편으로부터 분배계수를 구할 수 있다.

1×10^{-4} mol/l 농도의 24HDX 및 35HTD의 클로로포름 용액 50 ml와 증류수 50 ml를 2시간 교반반응하고 두 상을 원심분리한 후, 유기상의 흡광도와 수상 pH를 측정하여 pH에 따른 $\log([HR]/[HR]_0)$ 를 도시한 결과 Fig. 5와 같았다. pH가 아주 높은 경우 기울기 -1의 직선이 성립하고, 직선의 연장선과 이미 구한 해리상수를 이용하여 식 (11)로부터 구한 24HDX 및 35HTD의 분배계수는 각각 1.41×10^{-2} , 3.39×10^{-3} 으로 얻어졌다.

전보[10]에서 AA에 대한 분배계수 측정값은 4.17×10^{-2} 로서 이들 세 diketone의 분배계수를 비교한 결과 $35HTD < 24HDX < AA$ 의 순으로 증가하였다. 이것은 탄소연쇄가 많아 분자량이 큰 β -diketone일수록 수상에 대한 용해도가 작아 분배계수의 값이 감소하는 것으로 생각된다.

3-2-3. 킬레이트의 생성

수용액중에서 해리한 추출제 이온과 구리 이온이 식 (3)에 따라 반응하여 킬레이트를 형성할 때 수상에서의

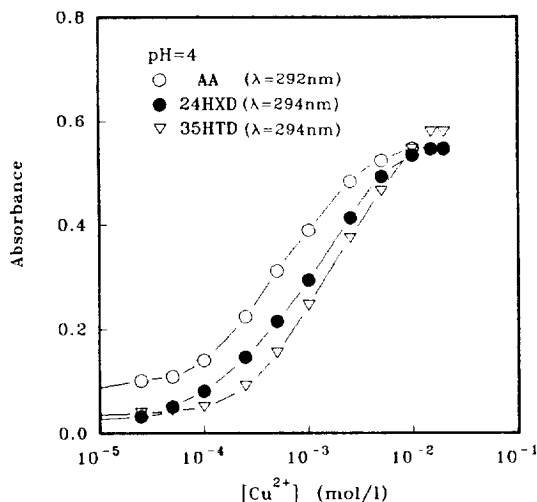


Fig. 6. Absorbance changes of diketones in aqueous solution with concentration of copper.

($[AA] = 7.59 \times 10^{-5}$ mol/l, $[24HDX] = 6.74 \times 10^{-5}$ mol/l, $[35HTD] = 8.93 \times 10^{-5}$ mol/l)

추출제의 총 농도는 $C_{HR} = [HR] + [CuR^+] + [CuR_2] + [R^-]$ 이나 낮은 pH의 추출초기에는 추출제의 해리가 작고 추출제와 구리간에 1차 킬레이트의 생성이 지배적이라 볼 수 있으므로 $[CuR^+] \gg [CuR_2]$ 및 $[HR] \gg [R^-]$ 가 성립하여 $[HR] = C_{HR} - [CuR^+]$ 로 둘 수 있다. 따라서 이들 화학종에 의한 흡광도는 식 (12)로 표시된다.

$$A = \epsilon_{HR} l [HR] + \epsilon_{CuR^+} l [CuR^+] \quad (12)$$

수용액의 흡광도와 HR 및 CuR^+ 의 흡광계수를 측정하여 식 (12)로부터 $[HR]$ 및 $[CuR^+]$ 를 구하고, 수상에서의구리의물질수지 $C_{Cu} = [Cu^{2+}] + [CuR^+] + [CuR_2]$ 로부터 $[Cu^{2+}]$ 를 구하여 식 (2)와 함께 식 (3)에 대입하면 1차 킬레이트 안정도상수 K_1 에 대한 다음식 (13)이 얻어진다.

$$K_1 = \frac{A - \epsilon_{HR} l C_{HR}}{\frac{K_d}{[H^+]} (\epsilon_{CuR^+} l C_{HR} - A)} \left\{ C_{Cu} - \frac{A - \epsilon_{HR} l C_{HR}}{(\epsilon_{CuR^+} - \epsilon_{HR}) l} \right\} \quad (13)$$

식 (13)의 분자항 대 분모항을 도시하면 기울기가 1차 킬레이트 안정도 상수 K_1 인 직선이 성립한다. 흡광도 측정으로부터 K_1 을 구하기 위하여 pH=4, 파장 294 nm에서 24HDX농도 6.74×10^{-5} mol/l인 수용액과 35HTD농도 8.93×10^{-5} mol/l인 수용액 및 파장 292 nm에서 농도 7.59×10^{-5} mol/l인 AA 수용액에 대하여

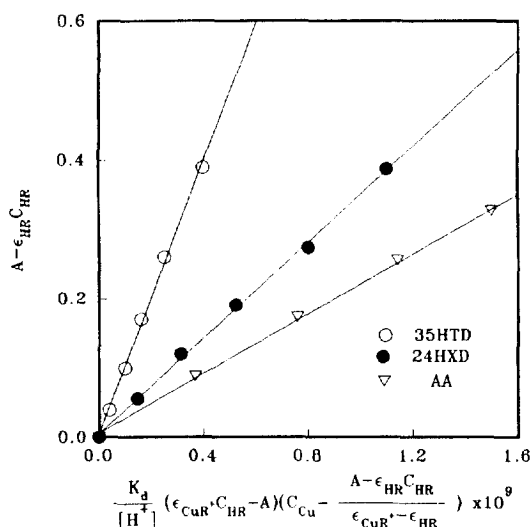


Fig. 7. Plot of numerator vs. denominator of Eq. (13) for the determination of stability constant.

구리농도에 따른 흡광도 변화를 측정한 결과 Fig. 6으로 도시되었고, 이로부터 구리농도가 증가함에 따라 흡광도가 증가하여 24HDX와 35HTD 및 AA에 대하여 구리의 농도가 모두 2×10^{-2} mol/l 이상에서는 최대 일정하였다. 이것은 pH=4에서 최대 흡광도의 구리농도에서는 수상중의 추출제가 구리와의 반응으로 1차 킬레이트를 형성하여 HR은 모두 CuR^+ 로 되고, $[\text{CuR}^+] = C_{\text{HR}}$ 이 됨을 나타낸다.

따라서 $A = \epsilon_{\text{CuR}} + I[\text{CuR}^+] = \epsilon_{\text{CuR}} - I C_{\text{HR}}$ 로 쓸 수 있고, Fig. 6에서 24HDX에 대하여 최대흡광도 0.547을 이용하여 1차 킬레이트의 분자 흡광계수를 구하면 $\epsilon_{\text{CuR}^+} = 8.12 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 이 얻어지며, 구리농도가 0일 때의 수용액의 흡광도 0.021로부터 ϵ_{HR} 은 $3.11 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 로 얻어진다.

35HTD 수용액의 최대 및 최소 흡광도 0.58과 0.032 및 AA 수용액의 최대 및 최소 흡광도 0.548 및 0.052를 이용하여 24HDX와 동일한 방법으로 구한 흡광계수는 35HTD의 경우는 각각 $\epsilon_{\text{CuR}^+} = 6.49 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 및 $\epsilon_{\text{HR}} = 3.58 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 로, AA의 경우는 각각 $\epsilon_{\text{CuR}^+} = 7.22 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 및 $\epsilon_{\text{HR}} = 6.85 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 로 얻어졌다. 계산된 ϵ_{CuR^+} , ϵ_{HR} 값들과 일정 추출제 농도하에 구리농도 변화에 따른 측정 흡광도를 이용하여 식 (13)의 분모, 분자항을 계산하고 이를 Fig. 7에 도시한 결과 식 (13)의 분모 분자간에 직선관계가 잘 성립됨을 알 수 있었다. 직선의 기울기로부터 구리와의 1차 킬레이트의 안정도 상수를 구하면 24HDX와 35HTD 및 AA에 대한 K_1 은 각각 $3.4 \times 10^8 \text{ l/mol}$, $9.0 \times 10^8 \text{ l/mol}$ 및 $2.1 \times$

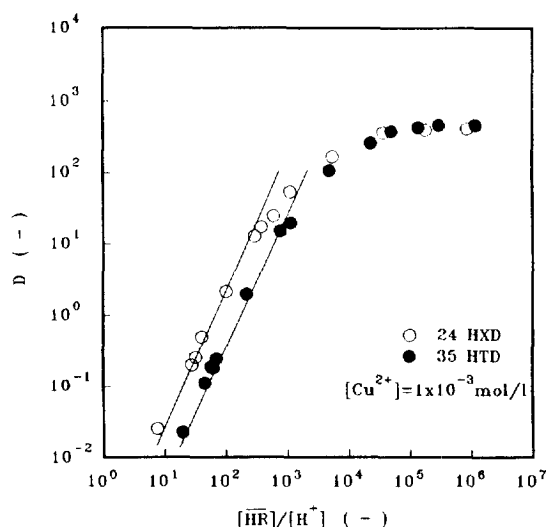


Fig. 8. Distribution ratio vs. $[\text{HR}]/[\text{H}^+]$ in the extraction of copper by 24HDX and 35HTD.

10^8 l/mol 로 얻어진다. 이들 결과로부터 구리와의 1차 킬레이트 생성시의 안정도 상수는 $35\text{HTD} > 24\text{HDX} > \text{AA}$ 의 순으로 감소하여, 탄소연쇄가 긴 β -diketone일수록 수상에서의 추출제의 해리상수는 감소하나 1차 킬레이트의 안정도 상수는 증가하였다. 이 결과는 AA, thenoyltrifluoroacetone 및 hexafluoroacetylacetone에 의한 구리의 추출시 1차 킬레이트의 안정도 상수는 해리상수에 반비례하는 다른 연구의 결과[12]와도 잘 일치하였다.

3-2-4. 추출계수 및 추출평형상수

수상에서 구리와 diketone 추출제간의 반응으로 생성된 킬레이트의 수상과 유기상간의 분배는 식 (5)로 표시된다. 킬레이트의 생성에 따라 수용액중의 구리는 Cu^{2+} , CuR^+ 및 CuR_2 형으로 존재하고 유기상으로 추출되는 구리는 CuR_2 형으로만 존재한다면 수상과 유기상간의 구리의 분배비 D는 식 (14)로 나타낼 수 있다.

$$D = [\text{CuR}_2] / ([\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuR}^+] + [\text{CuR}_2]) \quad (14)$$

식 (14)에 식 (1)-(5)를 대입하면 구리의 분배비는 유기상의 추출제 농도와 수상의 수소이온 농도의 비로써 다음과 같이 표시된다.

$$D = K_{ex} ([\text{HR}]/[\text{H}^+])^2 / \{1 + K_1 K_p K_d ([\text{HR}]/[\text{H}^+]) + K_1 K_2 (K_p K_d)^2 ([\text{HR}]/[\text{H}^+])^2\} \quad (15)$$

식 (15)의 분모중 2항, 3항의 값이 충분히 작을만큼 $[\text{HR}]/[\text{H}^+]$ 가 낮으면 식 (15)는 식 (16)으로 된다.

Table 2. Equilibrium constants for the extraction of copper by AA, 24HDX and 35HTD in chloroform

HR	$K_p \times 10^3$ (-)	$K_d \times 10^{10}$ (mol/l)	$K_1 \times 10^{-8}$ (l/mol)	$K_2 \times 10^{-8}$ (l/mol)	$K_m \times 10^{-2}$ (-)	$K_{ex} \times 10^4$ (-)
AA	41.7	10.5	2.10	0.6	2.5	6.3
24HDX	14.1	3.16	3.43	1.0	4.0	2.8
35HTD	3.39	1.12	9.00	8.4	4.6	0.5

$$\log D = \log K_{ex} + 2 \log ([\overline{HR}]/[H^+]) \quad (16)$$

$[\overline{HR}]/[H^+]$ 가 크면 식 (15)는 식 (17)로 된다.

$$D = K_m \quad (17)$$

따라서 $\log([\overline{HR}]/[H^+])$ 에 따른 $\log D$ 를 도시하면 $[\overline{HR}]/[H^+]$ 값이 작은 영역에서는 식 (16)에 의해 기울기 2인 직선이 성립하므로 절편으로부터 추출평형상수 K_{ex} 를 구할 수 있으며, $[\overline{HR}]/[H^+]$ 가 큰 영역에서는 식 (17)에 따라 구리의 분배비가 일정해지므로 이 때의 분배비 D 로부터 추출 분배계수 K_m 을 구할 수 있다.

일정 구리농도 1×10^{-3} mol/l와 각종 수소이온 농도 하에서 1×10^{-2} mol/l 농도의 24HDX와 35HTD의 클로로포름 용액에 의한 구리의 추출 평형실험으로부터 구리 분배비에 미치는 pH의 영향을 측정하고, 그 결과를 $[\overline{HR}]/[H^+]$ 에 따른 분배비로 도시한 결과 Fig. 8로 나타났다.

$[\overline{HR}]/[H^+]$ 가 작은 영역에서는 두 추출제에 대하여 모두 기울기가 2인 직선이 성립하여 식 (16)이 잘 만족됨을 알 수 있다. 이것은 두 추출제에 의한 구리의 추출시 추출되는 화학종은 구리 대 diketone이 1:2인 $\overline{CuR_2}$ 형임을 표시하는 것으로서, 24HDX와 35HTD의 합성 과정에서의 Cu염의 조성비 확인 결과와도 일치하고 있고, 또한 전보[9, 10]의 6-methyl-2,4-heptadione과 AA 및 2,4-heptadione에 대한 결과와도 잘 일치하여 β -diketone의 클로로포름 용액에 의한 구리의 추출시 추출 화학종은 $\overline{CuR_2}$ 형으로 표시할 수 있었다. 직선의 절편으로부터 추출 평형상수 K_{ex} 를 구한 결과 24HDX의 경우는 2.8×10^{-4} 로, 35HTD의 경우는 5.0×10^{-5} 로 얻어졌다.

Fig. 8에서 $[\overline{HR}]/[H^+]$ 가 큰 영역에서는 구리의 분배비가 일정하여 식 (17)이 만족됨을 알 수 있고, 일정 분배비로부터 얻은 추출 분배계수값은 24HDX에 대하여는 4.0×10^2 , 35HTD에 대하여는 4.6×10^2 로 나타나 전보[10]의 AA에 대한 값 2.5×10^2 과 비교하면 그다지 차이는 없으나 탄소연쇄가 많을수록 추출 분배계수는 $AA < 24HDX < 35HTD$ 의 순으로 약간 증가하였다.

이들 결과로부터 총괄 추출반응은 식 (6)으로 표시되고, 추출화학종은 $\overline{CuR_2}$ 형이며 추출기구는 식 (1)-(5)

로 표시됨을 알 수 있다. 또 $K_{ex} = K_1 K_2 K_m (K_p K_d)^2$ 이므로 이 관계와 앞서 구한 값들을 이용하여 24HDX 및 35HTD에 대한 구리의 2차 킬레이트 안정도 상수 K_2 를 계산한 결과 각각 1.0×10^8 및 8.4×10^8 l/mol로 얻어졌다.

이상의 실험결과 및 고찰로부터 클로로포름 용매하의 AA, 24HDX 및 35HTD에 의한 구리의 추출 평형상수 값들은 Table 2와 같이 요약되었다.

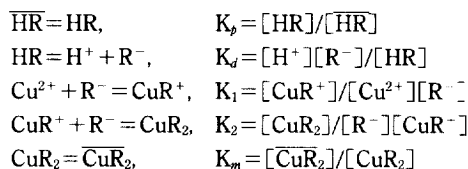
4. 결 론

킬레이트 추출제로서 2,4-hexadione(24HDX)과 3,5-heptadione(35HTD)을 합성하여 클로로포름 용매하에 구리의 추출 평형실험을 행하고, 수종의 알킬 β -diketone계 킬레이트 추출제에 의한 추출 평형의 비교 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 흡광도 측정으로부터 24HDX 및 35HTD의 분배계수와 해리상수를 구하고, 추출물의 분배계수와 안정도 상수를 각각 구하였다.

(2) 24HDX 및 35HTD-클로로포름에 의한 구리의 추출시 추출 화학종은 $\overline{CuR_2}$ 형이고, 추출 평형상수는 각각 2.8×10^{-4} , 5.0×10^{-5} 이었다.

(3) 알킬 β -diketone계 킬레이트 추출제의 클로로포름 용액에 의한 구리의 추출과정은 다음과 같이 나타낼 수 있었다.



(4) 알킬 β -diketone계 추출제의 클로로포름 용액에 의한 구리의 추출시 추출제의 탄소연쇄의 증가에 따라 분배계수와 해리상수는 감소하나, 킬레이트의 안정도 상수 및 추출 분배계수는 증가하였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비 지원(과제번호 90-

03-00-09)으로 수행된 연구의 일부로서 한국과학재단에 감사드립니다.

사용기호

- A : absorbance [-]
 C_{Cu} , C_{HR} : total concentrations of copper and extractant [mol/l]
D : distribution ratio [-]
 HR , \overline{HR} : extractants in aqueous and organic phase
 K_1 , K_2 : stability constants of 1st and 2nd Cu-chelate [l/mol]
 K_d : dissociation constant of extractant [mol/l]
 K_{ex} : overall equilibrium extraction constant [-]
 K_m , K_p : distribution coefficients of Cu-chelate and extractant [-]
 l : thickness of UV cell [cm]
 R^- : extractant ion
 ϵ_{HR} , ϵ_{R^-} : molecular extinction coefficients of extractant and its ion [cm²/mol]
 ϵ_{CuR^+} : molecular extinction coefficient of chelate [cm²/mol]
i : initial state

참고문헌

- Inoue, K. and Nakashio, F.: 化學工學, **46**, 164 (1982).
- McDowell, W. J.: *Sep. Sci. and Technol.*, **23**, 1251 (1988).
- Nakashio, F., Inoue, K. and Kondo, K.: 化學工學, **42**, 182(1978).
- De, A. K., Khopkar, S. M. and Chalmers, R. A.: "Solvent Extraction of Metals", Van Nostrand Reinhold, New York, 46(1970).
- Adachi, M., Yamamoto, H., Harada, M. and Eguchi, W.: *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 109(1983).
- Jaffe, M. R., Fay, D. P., Cefalo, M. and Sutin, N.: *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2878(1971).
- Kondo, K., Takahashi, S., Tsuneyuki, T. and Nakashio, F.: *J. Chem. Eng. Japan*, **11**, 193(1978).
- Harada, M., Mori, M., Adachi, M. and Eguchi, W.: *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 193(1983).
- Shin, J. H., Jeong, K. S., Kim, H. J., Park, S. W. and Park, D. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 466(1993).
- Shin, J. H., Jeong, K. S., Lee, S. H., Park, S. W. and Park, D. W.: *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **4**, 672 (1993).
- Adams, J. T. and Hauser, C. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1220(1944).
- 赤岩英夫: "抽出分離分析法", 講談社, 東京, 71(1972).

- Inoue, K. and Nakashio, F.: 化學工學, **46**, 164