

E. M. F. 法에 의한 活性度係數의 測定과 Ion 水和에 對한 考察

司 空 烈* · 黃 正 儀**

(1962. 6. 15 受理)

The Measurements of the Activity Coefficients by E.M.F. Method and A Study of the Hydration

By Yull Sakong and Jung Euy Hwang

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Science,
Kyung Pook National University

In this study we have measured the activity coefficients of NaCl in solution by E. M. F. method, depending upon MacInnes' equation at 25 deg. The cell (electrodes) is same as MacInnes' except the cock which was designed by ourselves as figure 1.

Additionally, we have calculated the hydration number of NaCl from the activity coefficients using Robinson's equation and ionic hydration number according to our new formula $\frac{nM^+ + 0.8}{nA^- - 0.1} = nMA$, which was mentioned our former thesis.

We also have calculated the hydration number of some salts from the ionic hydration number using upper formula and have got reasonable series match with the other's value.

As the results of our studying, we conclude it as follow;

- 1) Liquid junction potential depend only on the bulk concentration of the both solution.
- 2) The formula $\frac{nM^+ + 0.8}{nA^- - 0.1} = nMA$ is reasonable one in deducing to ionic hydration number.
- 3) From upper relation, we can calculate the hydration number of unknown salts from it's ionic hydration numbers.

結 論

溶液中鹽의 活性度를 求하는 여러가지 方法中 液界 電池의 起電力을 測定하여 求하는 方法이 歷史적으로나 正確度等으로 보아서 優秀한 方法임은 周知의 事實이다. 그러나 이 方法이 많이 利用되지 않았다는 事實은 液界의 生成과 濃度에 따른 正確한 輸率을 알지 못한데 있다. 이와 같은 難關은 여러 研究者들에 依해서 漸次 解決되었거니와 特히 A.S. Brown & D.A. MacInnes 들¹⁾에 依한 實驗의 成功으로 많이 利用되고 있다. 電解質溶液의 活性度の 重要性은 再論의 餘地도 없이 重要 하거니와 活性度係數에서 水和數를 誘導하는 것은 興味 있는 일이며 일찌기 R.H. Stokes & R.A. Robinson,²⁾ D. G. Miller³⁾의 誘導式들은 有名하다. 著者들은 앞

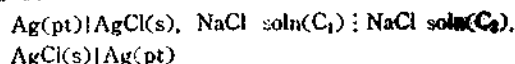
서 Isopiestic 法에 依해서 活性度係數를 求하고 R. A. Robinson의 式을 利用하여 水和數를 求하여 ion 水和에 對해서 考察한바 있거니와⁴⁾ 여기서는 E.M.F. 法으로 活性度係數를 求하고 ion 水和에 對해서 다시 考察하고 자 한다.

活性度係數는 MacInnes의 式¹⁾

$$d \log f = \log f_2 - \log f_1 = -\frac{E}{118.29 t_1} - (\log C_2 - \log C_1)$$

$$-\frac{1}{t_1} \int_1^2 dt \cdot d \log C - \frac{1}{t_1} \int_1^2 dt \cdot dE \log f \quad (1)$$

을 使用하여 求하였다. 여기서 E는 電池



의 起電力이고 f_1, f_2 는 各各 溶液 C_1, C_2 濃度の mean activity coefficients(rational), t_1 은 Na^+ 의 ion 輸率, dE 는 輸率의 差를 表示한다. 여기서 C_1 은 標準濃度로

* ** 慶北大學校 文理科大學 化學科.

서 일정하게 하여 C_1 濃度에서의 Na^+ 의 輸率 f_1 과 그의 activity coefficient f_1 을 알면 上 電池의 起電力 E 를 測定하여 (1)式에 依해서 f_2 를 求할 수 있다. 이와 같이 하여 活性度係數를 알면 Robinson의 式(後述)에 依해서 水和數는 求할 수 있으며 本研究에서는 水和數를 求하여 다시 ion 水和數로 分配하는 方法을 論議코자 한다.

裝置 및 試藥

本實驗에 使用한 electrode는 MacInnes들이 使用한 裝置의 液界部分만을 變形하여 回板回轉式을 cock 式으로 바꾸어 使用하였으며 Fig. 1과 같다. 여기서 A, A'

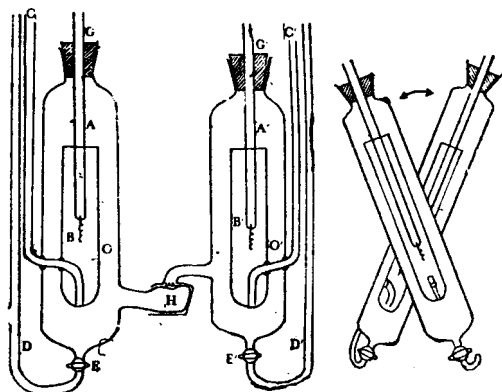


Fig. 1—The electrodes.

는 AgCl electrodes 이고 白金線에 銀鍍金을 하고 그 위에 AgCl 를 입힌 것이며 鍍金法은 A.S. Brown⁵⁾法에 依해서 하였다. C, C'는 內管 B, B'底面에 거의 닿을 程度의 것이고 D, D'는 外管 밑에 달려 있어서 液을 넣거나 뽑을 때 液을 通하거나 充氣體(窒素)를 通한

다. G, G'는 小孔이며 必要할 때 열거나 닫을 수 있고 유리막대(小)를 끼워 두었다. H가 液界를 만드는 cock이며 電極 A, A'를 連結하고 A, A'를 Fig. 2와 같이 反對方向에 돌리면 cock는 닫아져 兩極은 遮斷된다. 測定方法은 처음 Fig. 2와 같이 傾斜를 지게 세워서 兩極을 遮斷하고 精製窒素를 通하여 內部 空氣를 쫓아낸 다음 兩極에 C_1, C_2 NaCl 液을 넣고 一定溫度(約 10分)가 되었을 때 極을 바로 세워 液界를 生成시켜 그때 起電力을 읽는다. 勿論 實數은 恒溫槽內에서 하여야 하며 本實驗은 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 의 正確度를 가진 恒溫槽內에서 하였으며 槽液은 大豆油를 使用하였다.

Potentiometer는 島津製 K-2型, 標準電極은 C.S.C.型, Weston standard cell의 補正한 것, galvanometer는 西獨 Lange製 M.G-2型, 感度 $7.2 \times 10^{-10}\text{A}$ 로서 測定하였다. 電導度用水는 窒素充氣으로 空氣를 遮斷 3回 眞空 蒸發한 것을 ion exchange를 通하여 比電導度 10^{-7}mho 의 것을 使用, NaCl 은 E.P. grade 試藥을 鹽酸法으로 精製한 것을 溶解, 再結晶하여 使用하였다. 모든 實驗은 모두 空氣를 遮斷한 窒素氣體中에서 하여 酸素나 二酸化炭素의 溶解을 막았다.

結 果

以上과 같이하여 測定한 起電力(E)와 그때의 濃度(C), Na^+ 輸率(f_1 , 文獻 (1)에서)等을 (1)式에 代入하여 求한 活性度係數(f)를 Table I에 記載하였다. 表의 m (molal concentration)와 r (stoichiometrical activity coefficient)는 水和數를 求할 때 利用할 것이다. 이와같이 하여 求한 活性度係數를 다른 值과 比較하기 爲하여 Table I에 MacInnes value(f_1), Robinson's value (f_2), Miller's value(f_3)와 本實驗值(f_4)를 比較하였다.

TABLE I
The Computation of Activity Coefficients of NaCl at 25°C

Mole conc.(C)	Molal conc.(m)	E.M.F.(mv)	$\ln a^+$	$-\Delta \log f$	f	r
0.001001	0.001004	-85.44	0.3947	-0.09759	0.98500	0.98051
0.002002	0.002008	-81.75	0.3939	-0.09284	0.96531	0.96244
0.004004	0.004016	-67.82	0.3933	-0.06807	0.91178	0.90905
0.008008	0.008030	-52.52	0.3923	-0.06254	0.90024	0.89775
0.012012	0.012030	-43.28	0.3915	-0.05044	0.87544	0.87432
0.024142	0.024251	-29.65	0.3897	-0.03252	0.84012	0.83870
0.040236	0.040403	-19.20	0.3885	-0.02285	0.82161	0.81820
0.064377	0.064503	-9.65	0.3871	-0.01634	0.80946	0.80792
0.080472	0.080749	-4.90	0.3866	-0.00859	0.89508	0.79248
0.201204	0.201838	+14.21	0.3814	-0.00171	0.74950	0.74320
0.101140	0.101750	0	0.3853	0	0.77950	0.77480

TABLE I
The Comparison of the Activity Coefficients at 25°C

Conc.	f_1	f_2	f_3	f_4
0.0049849	0.9283	0.9281	0.9287	0.9188
0.0069786	0.9171	0.9171	0.9169	0.9031
0.0099676	0.9034	0.9036	0.9034	0.8943
0.0199344	0.8726	0.8726	0.8724	0.8529
0.029897	0.8513	0.8515	0.8515	0.8335
0.039855	0.8354	0.8354	0.8354	0.8213
0.049810	0.8221	0.8224	0.8224	0.8168
0.059762	0.8119	0.8110	0.8115	0.8118
0.079655	0.7940	0.7925	0.7938	0.7958
0.099533	0.7796	0.7796	0.7796	0.7807

本實驗值가 濃度가 높은 쪽에서 적은 값을 가지나, 그 順次에서는 一致하고 있고 그의 微差는 實驗誤差 即 濃度가 진한것 부터 實驗하고 容器를 完全히 씻지 못한에 있는것 같다. 그러나 電極을 여러개 準備하지 못하였기 때문에 不得已였으며 다음 機會에 充分히 研究하려고 한다.

水和

活性度係數에서 水和數를 求하는 關係式은 R.H.Stokes & R.A. Robinson³⁾의 式과 D. G Miller⁴⁾의 式들이 있고 著者들이 앞서 Robinson 式에서 水和數를 誘導한 것도 있으나 本實驗에서도 여기서 求한 活性度係數를 利用하여 水和數를 求하고 다시 ion 水和數에 對해서 論議하고자 한다. 即 Robinson 의 式

$$\log r = \frac{0.5085\sqrt{m}}{1+0.3281\sqrt{m}[(0.2386(30m+V_+)]^{1/2}+r_--0.7]} - \frac{\nu}{n} \cdot \log a_w - \log[1-0.018(n-\nu)m] \quad (2)$$

- 但 r : stoichiometrical activity coefficient
- m : molal concentration
- n : hydration number of salt
- V_+ : appalent molar volume of cation
- r_- : radius of anion
- ν : number of the ions from the salt
- a_w : activity coefficient of water constituents

에 以上の 값(表 其他 文獻)^{3, 4)}을 代入하여 n 을 求하면 約 3.6을 얻는다. 이 값은 Robinson에 依한 값이나 著者들의 앞서 求한 값과 거의 같고 따라서 이 값과 앞서 求한 값에서 ion 水和數를 생각하여 본다. 이와 같이 하여 求한 n 값은 鹽의 水和數이고 構成 ion의 水和數로 서 되어 있다. ion 水和數를 안다는 것을 重要하나 直接으로 測定할 수는 없으며 鹽의 水和數에서 分配한다.

分配方法으로서 代數和法이나 和田氏⁷⁾에 依한 平方根法이 있으나 어느것이나 完全하지 못하여 著者들이 앞서 提案한 分配式

$$\frac{nM^++0.8}{nA^--0.1} = nMA \quad (3)$$

을 利用하여 ion 水和數를 求하고 그 逆이 成立함을 證明하고자 한다.

여기서 nMA , nM^+ , nA^- 은 各各 鹽, 陽 ion, 陰 ion의 水和數 0.1, 0.8은 penetrating effect⁶⁾를 考慮한 補正值이다. 至今 水和數 LiCl 6.5, NaCl 3.6, KCl 1.8, RbCl 1.25, CsCl 1.2, KBr 2.1, KI 2.45 값을 (3)을 利用하여 分配하면 다음과 같다.

Ion	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	Rb ⁺	Cs ⁺
nM^+, nA^-	6.545	2.05	1.23	1.23	1.12	1.02	0.613	0.596

逆으로 鹽의 水和數를 求하면 Table II과 같다.

TABLE II
Hydration Number of Salts at 25°

	Li	Na	K	Rb	Cs
Cl	6.5	3.6	1.8	1.25	1.2
Br	7.2	4.1	2.1	1.38	1.33
I	7.98	5.2	2.45	1.54	1.47

(但 下線이 있는 것은 實驗值)

이 值를 다른 值와 比較하여 보면 Table III와 같다.

TABLE III
The Comparison of the Hydration Numbers

Salts	n -Value	本法	Robinson 氏法	Miller 氏法	(Miller式) 和田氏法
LiCl		6.5	6.5	12.3	12.0
LiBr		7.2	7.1	13.8	13.8
LiI		7.98	10.0	15.1	13.6
NaCl		3.6	3.5	7.3	6.7
NaBr		4.1	4.15	8.2	7.7
NaI		5.2	5.05	8.9	9.1
KCl		1.8	1.9	4.2	4.2
KBr		2.1	2.05	4.7	4.4
KI		2.45	2.45	5.1	4.8
RbCl		1.25	1.2	3.5	4.0
RbBr		1.38	0.9	3.9	3.4
RbI		1.54	0.6	4.3	3.7
CsCl		1.2	—	2.8	4.2
CsBr		1.33	—	3.2	4.0
CsI		1.47	—	3.4	1.6

Table에서 보면 Miller式에서 求한 값과 Robinson式에서의 값이 顯著히 다르지만 水和數란 原來 그 數의 比이며 絕對值가 아니므로²⁾ 順次만이 重要하여 큰 差異는 없고 (3)式에서 求한 값이 正當함을 말하여 준다. 이와 같이 하면 測定不可能한 鹽의 水和數도 그 構成 ion의 水和數를 求하여 計算할 수 있을 것이다.

結 論

以上の 것을 綜合하면

1) 液界電池의 起電力은 液界의 生成由來에 無關하고 兩液中(bulk)濃도에만 依存되어 液界는 쉽게 만들 수 있다.

2) (3)式이 ion 水和數를 求하는 式이 될 수 있다.

3) (3)式에서 水和數 未知鹽의 水和數를 그의 ion 水

和數에서 求할 수 있다.

引用文獻

- 1) A.S. Brown and D.A. MacInnes: *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1356(1935)
- 2) 司空烈·黃正儀: 慶大論文集, **4**, 411(1960)
- 3) R.H. Stokes and R.A. Robinson: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1370(1948)
- 4) D.G. Miller: *J. Phys. Chem.*, **60**, 1296(1956)
- 5) A.S. Brown: *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 646(1934)
- 6) H.S. Frank: *ibid.*, **63**, 1789(1941)
- 7) 和田梧郎: 日化, **78**, 1219(1957)
- 8) H.S. Harned and B.B. Owen: *The Physical Chemistry, of Electrolytic Solution*, Third edition.