

Methanol-물 및 2-Propanol-물의 혼합용매에서의 Hydrogen Cupferrate의 酸解離常數의 決定*

高麗大學校 理工大學化學科

金始中 · 尹昌柱 · 張仁順

(1966. 7. 12. 受理)

Determination of Dissociation Constant of Hydrogen Cupferrate in Methanol-Water and 2-Propanol-Water Solution

by

Si-Joong Kim, Chang-Ju Yoon, In-Soon Chang

Dept. of Chemistry, Korea University

(Received, July 12, 1966)

Abstract

The glass electrode was empirically calibrated in methanol and 2-propanol-water mixed solvents, by means of which the pH-meter reading could be converted to stoichiometric hydrogen ion concentration.

The thermodynamic dissociation constants of hydrogen cupferrate in methanol and 2-propanol-water solution were potentiometrically determined with the changes in composition of organic solvents at 0.01 and 0.05 of the ionic strength and 25°C. The empirical formula of the constants with mole fraction (n) of the organic solvent are as follow:

methanol-water solution

$$pK_a = 2.24n + 4.29 \quad \text{at } \mu = 0.01 \quad n = 0.0476 \sim 0.642$$

$$pK_a = 2.35n + 4.38 \quad \text{at } \mu = 0.05 \quad n = 0.0446 \sim 0.642$$

2-propanol-water solution

$$pK_a = 5.50n + 4.48 \quad \text{at } \mu = 0.05 \quad n = 0.0253 \sim 0.259$$

The relationships between pK_a of acetic acid, propionic acid and HCup and dielectric constant of some mixed solvents were discussed.

It would be considered that the factors affecting pK_a value of weak acid in mixed-solvent are not only dielectric constants, but acid-base character and solvation effect of the solvent, etc.

I. 緒 論

Metal-cupferrate 錯化合物에 관하여 混合용매를 利用한 研究의 하나로서 著者들은 미이 물, dioxane-물 및 ethanol-물의 混合용매에서의 hydrogen cupferrate (HCup)의 酸解離常數를 電位差滴定法에 의하여 測定해서 報告⁽¹⁾한 바 있다. 계속하여 methanol-물 및

2-propanol-물의 混合용매에서도 HCup의 酸解離常數를 有機용매의 物分率에 따라 測定하고 實驗式을 얻었기에 報告하고자 한다.

II. 實 驗

實驗裝置는 이미 報告⁽¹⁾한 바와 같고 methanol 및 2-propanol은 再蒸溜法에 의하여 精製했으며 그 밖의 試藥이나 方法은 이미 報告⁽¹⁾한 바와 같다.

*Metal Cupferrate Complex에 관한 研究의 第六報로 함

III. 結果 및 考察

1. 유리電極의 補正: 鹽酸 또는 過鹽素酸(두 酸의 경우 同一한 結果임)의 여러가지 酸性溶液과 ionic 強度 0.1, 0.05, 및 0.01에서 methanol과 2-propanol의 組成에 따라 報告⁽¹⁾한 바와 같은 計算에 의하여 測定한 補正 값을 圖示하면 Fig. 1과 Fig. 2의 A, B, C와 같다.

酸性度가 다르더라도 有機溶媒의 組成과 總이온농도만 같으면 모두 一定한 補正값을 얻었으므로 補正값은 다만 溶媒組成과 總이온농도에만 의존한다고 할 수 있

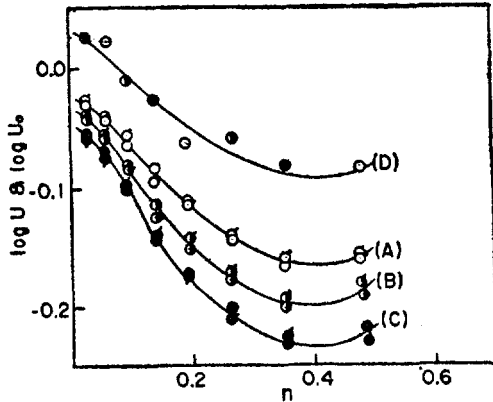


Fig. 1. Calibration factors of glass electrode in methanol-water solution at 25°C. (A) $\mu=0.01$ (B) $\mu=0.05$ (C) $\mu=0.1$, but different acid concn.

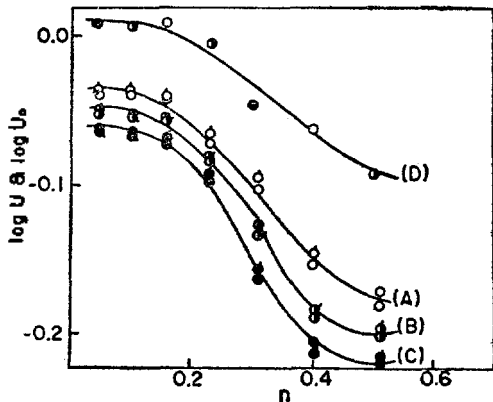


Fig. 2. Calibration factors of glass electrode in 2-propanol-water solution at 25°C. (A) $\mu=0.01$ (B) $\mu=0.05$ (C) $\mu=0.1$, but different acid concn.

으며, 더욱 總이온농도가 영인 경우의 補正값 $\log U_0$ 를 溶媒分率에 따라 圖示하면 Fig. 1과 Fig. 2의 곡선 D와 같이 어떤 ionic 強度의 경우나 補正값들이 거의 같은 $\log U_0$ 의 函數로 表示된다는 事實을 알 수 있으므로, 이는 앞의 가정을 뒷받침한다고 할 수 있다.

그러나 ionic 強度가 커지고 有機溶媒의 組成이 클수

록 補正값들이 곡선상에서 若干 벗어나며 그 벗어나는 程度는 methanol-물의 경우 methanol이 80% 이상인 경우이고, 2-propanol-물의 경우는 60% 이상의 경우이다. 또 $\log U_0$ 函數에서 벗어나는 程度는 methanol-물의 경우는 그리 크지 않으나, 2-propanol-물의 경우에는 좀 크게 나타났는데, 이것은 活動度係數에 관한 값이 報告된다 바 없으므로 Debye-Hückel의 式⁽²⁾을 써서 近似計算했기 때문이라고 생각된다. 그리고 特別 methanol-물의 경우에 관해서는 80% 이상인 溶媒에서는 수소이온의 活動度係數의 一様性이 없어서 著者들의 豫備實驗의 結果에서도 처음에 가한 수소이온농도보다 pH 미터로써는 보다 큰 수소이온 농도가 얻어졌으며, 따라서 유리電極으로 化學量論的인 수소이온농도를 측정하기 곤란하다고 생각한다.

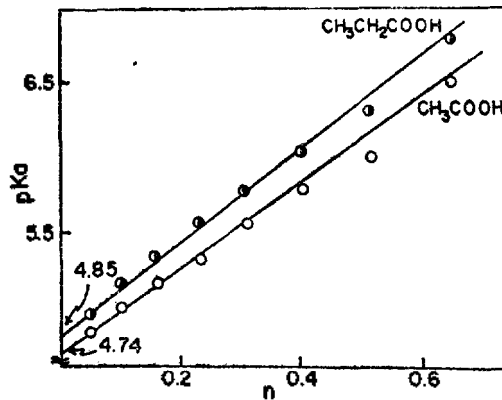


Fig. 3. pK_a versus mole fraction of methanol in methanol-water solution at $\mu=0.05$ and 25°C.

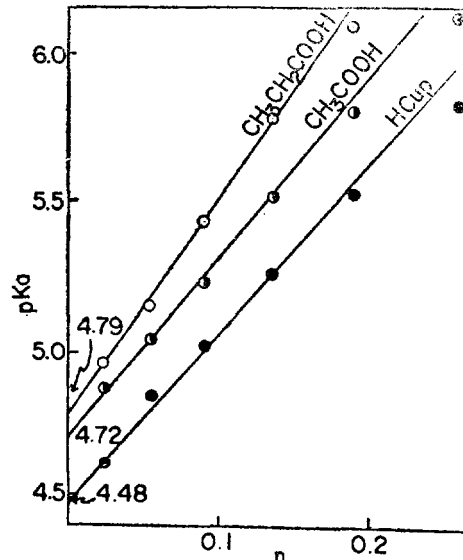


Fig. 4. pK_a versus mole fraction of 2-propanol in 2-propanol-water solution at $\mu=0.05$ and 25°C.

하련 이와 같이 얻은 補正값의 正當性을 證明하기 위하여 이온強度 0.05에서 溶媒組成에 따라 초산과 프로피온酸의 酸解離常數를 구했는데, 그 結果는 Fig. 3과 Fig. 4와 같고, 報告된 값⁽³⁾과 比較하면 Table 1과 같다.

그림이나 표에 나타난 바와 같이 有機溶媒의 組成이 크면 잘 맞지 않고, 또 直線의인 一様性에서 벗어난다는 앞의 考察과 맞는다고 할 수 있고, 또 표에서와 같이 有機溶媒의 組成이 작은 범위에서는 報告된 값들과 아주 잘 맞으므로 補正값은 正當한 값이라고 結論지을 수 있

Table 1. Dissociation constants in methanol-water solution at $\mu=0.05$ and 25°C.

Mole fraction	Dissociation constants (pK _a)			
	CH ₃ COOH		CH ₃ CH ₂ COOH	
	Observed	Literature*	Observed	Literature*
0.0476	4.84	4.88	5.04	5.01
0.101	5.01	5.02	5.16	5.16
0.162	5.16	5.17	5.35	5.34
0.230	5.35	5.34	5.54	5.55
0.310	5.58	5.57	5.77	5.78
0.403	5.80	5.74	6.04	6.02
0.512	6.16	6.08	6.30	6.36
0.643	6.55	6.40	6.80	6.75

* Interpolated values with the data from Ref. (3)

다. (2-propanol-물에 관해서는 報告가 없으므로 比較 不可能했음).

또 Fig. 3과 Fig. 4를 보면 酸解離常數의 값들이 直線에 있으므로, 이것에 最少自乘法를 적용하여 溶分率에 따르는 酸解離常數에 관한 實驗式을 얻을 수 있다(n 은 溶分率).

Methanol-물 混合溶媒

CH₃COOH pK_a=2.67n+4.74 at $\mu=0.05$

CH₃CH₂COOH pK_a=3.02n+4.85 at $\mu=0.05$

2-Propanol-물 混合溶媒

CH₃COOH pK_a=5.74n+4.72 at $\mu=0.05$

CH₃CH₂COOH pK_a=7.26n+4.79 at $\mu=0.05$

여기서 $n=0$ 즉 水溶液에서의 pK_a의 값과 이미 報告된⁽⁴⁾ 0.05의 이온強度에서의 pK_a의 값을 比較하면 實驗誤差범위 內에서 좋은 一致를 보이고 있으므로, 著者들이 假定한 條件은 正當하며, 또 유리電極을 混合溶媒에서 補正하여 電位差測定法을 適用할 수 있음이 分明하다.

2. HCup의 酸解離常數; 이미 報告한 計算⁽¹⁾에 의하여 각 溶分率마다 測定한 酸解離常數의 값을 圖示하

면 Fig. 4와 Fig. 5와 같고 그 값들이 直線에 있으며 最少自乘法를 적용하여 다음과 같은 實驗式을 얻었다 (n 은 溶分率).

Methanol-물 混合溶媒

pK_a=2.24n+4.29 at $\mu=0.01$ $n=0.0476$

pK_a=2.35n+4.38 at $\mu=0.05$ 0.512

2-Propanol-물 混合溶媒

pK_a=5.50n+4.48 at $\mu=0.05$, $n=0.0253\sim 0.189$

이 實驗式은 methanol-물의 경우는 methanol 80% 以下인 溶媒에서, 그리고 2-propanol-물의 경우는 2-propanol 50% 까지의 混合溶媒에서 엄격히 적용되며 有機溶媒의 組成이 그 以上인 경우에는 補正값의 測定에서 言及한 바와 같이 수소이온의 活動度係數의 一様性이 없으며, 또 透電常數가 40 以下인 溶媒에서는 ion 雙

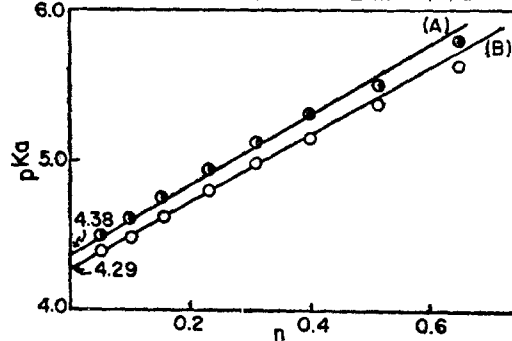


Fig. 5. pK_a of HCup versus mole fraction of methanol in methanol-water solution at 25°C (A) $\mu=0.05$ (B) $\mu=0.01$

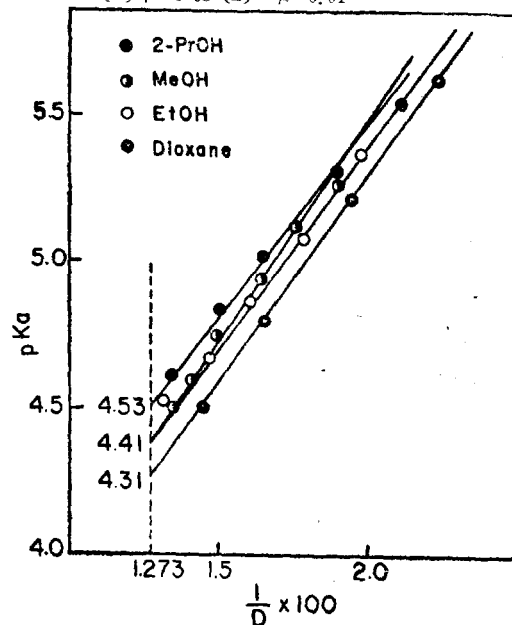


Fig. 6. Dielectric constant dependence of pK_a of HCup in some mixed solvents at $\mu=0.05$ and 25°C.

이 形成⁽⁵⁾되어 弱電解質의 行動이 복잡해지기 때문에 直線에서 벗어나다고 생각한다. 한편 이 식에서 $n=0$ 으로 extrapolation한 값들을 0.05 및 0.01의 이온強度에서 水溶液에서 얻은 값⁽⁴⁾과 比較하면 約 4% 程度의 誤差를 보이고 있으므로 比較的 잘 一致한다고 볼 수 있다.

3. 몇가지 弱酸의 酸解離常數와 透電常數와의 關係; 이온 強度 0.05에서 몇 가지 混合溶媒의 透電常數⁽⁶⁾에 따른 HCup의 pK_a 의 變化를 圖示하면 Fig. 6과 같고 이들은 直線上에 있으며 초산이나 프로피온산의 경우

에도 마찬가지로 임으로 最少自乘法을 써서 實驗式을 구하면 Table 2와 같다.

즉 總이온 濃도가 같고, 透電常數가 같다고 하더라도 한 산의 pK_a 값은 조금씩 차이가 있으며, 더욱 한 가지 酸의 경우 混合溶媒의 種類에 따라 直線의 기울기가 다르다는 結果를 얻었는데 이것은 아마도 酸解離常數를 決定하는 要因으로서 混合溶媒의 透電常數 以外에 다른 要因들, 例컨데 酸-鹽基性이나, 溶媒和現象⁽⁷⁾들이 關여하기 때문이라고 생각되며 이것은 앞으로 더 研究 考察해야 할 課題인 것으로 생각한다.

Table 2. Empirical formula for pK_a of some weak acids with dielectric constants of mixed solvents at $\mu=0.05$ and 25°C . $x = \frac{1}{D} \times 100$

Mixed solvents	CH ₃ COOH	CH ₃ CH ₂ COOH	HCup
Dioxane-water	————	————	$pK_a = 1.32x + 2.63$
Ethanol-water	$pK_a = 1.23x + 3.22$	$pK_a = 1.27x + 3.33$	$pK_a = 1.32x + 2.73$
Methanol-water	$pK_a = 1.65x + 2.68$	$pK_a = 1.86x + 2.52$	$pK_a = 1.45x + 2.56$
2-propanol-water	$pK_a = 1.31x + 3.08$	$pK_a = 1.49x + 2.93$	$pK_a = 1.26x + 2.92$

IV. 結 論

Methanol-물 및 2-proanol-물의 混合溶媒에서 유리電極을 補正하여 化學量論的 수소이온濃도를 測定할 수 있음을 立證하고, hydrogen cupferrate의 酸解離常數를 濃分率에 따라 測定하여 實驗式을 얻었으며, 초산, 프로피온酸, 그리고 HCup의 酸解離常數와 여러가지 混合溶媒의 透電常數와의 關係를 얻어서 混合溶媒에서의 弱酸의 解離常數를 決定하는 要因으로 透電常數 以外에 다른 要因이 關여함을 알았다.

V. 參 考 文 獻

(1) S. Kim, C. Yoon, and I. Chang, *This Journal* 10 (1966),

- (2) S. Glasstone, "Introduction to Electrochemistry," p 44, D. van Nostrand Co. (1942).
 (3) T. Shedlovsky and R. L. Kay, *J. Phys. Chem.*, 60 151 (1956).
 (4) E. Grunwall and B. J. Berkowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 4939(1941).
 (5) E. Grunwall, *Anal. Chem.*, 26 1696 (1954).
 (6) H. S. Harned and B. B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions," 3rd. ed. p. 161(1958).
 (7) E. E. Sager, R. A. Robinson, R. G. Bates, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 68A 305(1964).