

“메탄올-물 혼합액에서의 염화 아닐린늄의 분몰랄부피”*

동아대학교 화학과
윤 상 기
서울대학교 공과대학 응용화학과
이 의 춘
(1969. 1. 13 수리)

“Partial Molal Volumes of Anilinium Chloride
in Methanol-Water Mixtures”*

by

SANG-KI YOON

Dept. of Chem., Dong-A Univ.

IKCHOON LEE

Dept. of Applied Chem. College of Eng., Seoul National Univ.

(Received January 13, 1969)

Abstract

Partial molal volumes of anilinium chloride in several methanol-water mixtures have been determined at 30.0°C. The maximum in limiting slopes and the minimum in partial molal volumes at 0.4 mole fraction have been interpreted as the result of maximum electrostriction of the solvent with the minimum free volume.

서 론

최근 Lee and Hyne⁽¹⁾은 tetraalkylammonium chloride의 분몰랄부피를 메탄올-물 혼합액속에서 측정하였으며 메탄올 함량이 증가하는데 따르는 물 구조의 변화를 논의하였다. 즉 물 구조는 0.1 메탄올몰분율 부근에서 그 정사면꼴 수소결합에 의한 입체구조가 가장 강해지며 따라서 free volume⁽²⁾도 최대가 된다. 그러나 메탄올의 양이 더 증가하면 물 구조는 파괴되기 시작하여 free volume은 줄어든다. 이러한 물구조의 파괴는 0.3 몰분율까지 계속되며 여기서는 물 구조가 거의 완전히 파괴되어 free volume이 최소이며 일면 또 이온의 electrostriction 효과도 가장 강해진다고 하였다. 이러한 효과는 염화아닐린늄으로도 같은 결과를 얻었다.⁽³⁾ 그런데 메탄올-물 혼합액에서는 다른 실험결과로⁽⁴⁾ 이루어보아 이러한 최소 free volume 및 최대 electro-

striction 효과가 0.4 메탄올몰분율에서 일어나리라고 기대되며 본실험에서는 이것을 확인하고자 한다.

실험 및 결과

시약 : 염화아닐린늄($\phi\text{NH}_3\text{Cl}$)은 아세톤으로 2회 이상 재결정하고 건조시킨후 사용하였다. 메탄올은 Merk G. R. 시약을 그대로 사용하였다.

분몰랄부피 측정 : Desnoyers⁽⁵⁾등이 사용한 부력밀도 측정장치로 $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ 의 농도 c 에 대한 밀도 d 를 측정하고 겉보기 몰랄부피(apparant molal volume) ϕ_V 를 다음 식으로 계산하였다.

$$\phi_V = \frac{1000(d_0 - d)}{cd_0} + \frac{M_2}{d_0}$$

여기서 d_0 는 용매의 밀도이고 M_2 는 $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ 의 분자량이다. 다음에 그림 1에서 보느냐와 같이 ϕ_V 를 \sqrt{c} 에 대하여 plot하고 limiting law,

$$\phi_V = \bar{V}^0 + S\sqrt{c}$$

에 의하여 직선부분을 infinite dilution으로 extrapolate

* 혼합용액에서의 전해질의 분몰랄부피. 제 I 보.

한 ϕ_V 값 즉 \bar{V}° 를 구하였다. ϕ_V 값은 표 1에 요약하였으며 또 limiting slope, S 와 \bar{V}° 값은 표 2에 요약되어있다.

항온조의 온도는 $30.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며 d 값은 ± 0.00005 정도의 재현성을 보여주었다. Redlich

and Bigeleisen⁽⁶⁾의 오차식

$$\delta\phi_V = \frac{1000\delta d}{d^2c} + \frac{1000(d-d_0)\delta c}{c^2d_0}$$

에 의하면 $\delta\phi_V = \pm 0.1 \text{ ml/mol}$ 이하였으며 분몰랄 부피 \bar{V}° 의 정확성은 대략 $\pm 0.5 \text{ ml/mol}$ 이하로 추산된다.

Table 1. Apparent molal volumes of anilinium chloride at 30.0°C in methanol-water mixtures (m. f. = mole fraction)

Water		0.1 m. f.		0.2 m. f.		0.3 m. f.		0.4 m. f.		0.5 m. f.	
\sqrt{c}	ϕ_V	\sqrt{c}	ϕ_V	\sqrt{c}	ϕ_V	\sqrt{c}	ϕ_V	\sqrt{c}	ϕ_V	\sqrt{c}	ϕ_V
0.447	104.5	0.316	100.3	0.317	100.6	0.317	98.7	0.316	102.0	0.316	98.6
0.387	103.8	0.283	98.8	0.283	98.8	0.283	97.6	0.283	102.3	0.283	97.0
0.316	104.0	0.264	98.1	0.264	98.5	0.265	96.1	0.264	100.8	0.264	97.9
0.283	103.8	0.245	97.6	0.245	97.1	0.246	94.0	0.245	100.5	0.245	97.0
0.264	103.8	0.224	97.0	0.224	96.4	0.224	94.4	0.224	100.5	0.224	97.5
0.245	103.9	0.200	96.4	0.200	94.5	0.200	92.1	0.200	100.4	0.200	97.3
0.224	103.2	0.187	96.1	0.187	93.9	0.187	91.5	0.187	99.5	0.187	97.2
0.200	103.7	0.173	94.0	0.173	92.2	0.173	91.0	0.173	100.4	0.173	95.6
0.183	104.2	0.158	90.3	0.159	89.5	0.159	87.6	0.158	97.4	0.158	90.2
0.158	103.9	0.141	88.1	0.141	83.6	0.141	79.6	0.141	92.9	0.141	89.4
0.141	103.7	0.130	87.0	0.131	80.9	0.131	78.8	0.131	87.2	0.131	85.1
0.130	103.8	0.114	83.5	0.115	79.3	0.115	73.1	0.116	79.4	0.114	86.0
0.100	103.5	0.100	80.7	0.100	72.7	0.100	68.9	0.100	77.5	0.100	82.2

Table 2. Limiting slopes, S , and partial molal volumes, \bar{V}° (ml/mole), for anilinium chloride in methanol-water mixtures at 30.0°C (m. f. = mole fraction)

	water	0.1 m. f.	0.2 m. f.	0.3 m. f.	0.4 m. f.	0.5 m. f.
S	1.8	177	257	290	385	190
\bar{V}°	103.5	62.8	47.5	40.0	36.0	62.7

토 의

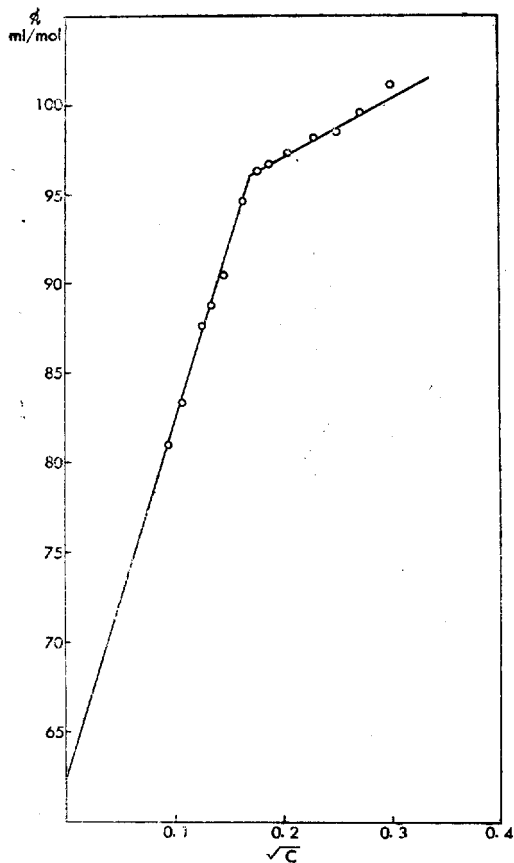
겉보기 몰랄부피 대 \sqrt{c} 그림은 그림 1에서 보는바와같이 거이 두 직선부분이 $\sqrt{c}=0.2$ 부근에서 접합된 모양이다. 이것은 몰속의 알칼리 할로젠화물의 경우 1.0 부근에서⁽⁷⁾ 또 에탄올-물 혼합액속의 $\phi_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ 의 경우 0.35 부근에서⁽⁸⁾ 나타나는 것과 같은 현상이다. 두 직선의 접합점은 용매계에 따라 다르나 이러한 현상은 같은 물리적인 의의를 가지리라고 생각된다. 더 자세한 실험결과가 있기전에는 그 원인을 구명하기 어려우나 Vaslow⁽⁷⁾가 논의한대로 이것은 이온 주위의 용매분자들의 미시적인 구조의 변화와 밀접한 관계가 있을 것이라 생각된다. 기울기 S 는 limiting law에 의하여 다음과 같이 주어진다.⁽⁶⁾

$$S = \frac{1}{2}k(\sum v_i z_i^2)^{3/2}$$

여기서 $k = N^2 e^2 (8\pi/1000\kappa^3 RT)^{1/2} (\partial \ln \kappa / \partial \rho - \beta/3)$ 이며 25°C 의 물에 대하여 계산된 이론값은 1-1가 전해질

인 경우 $k=1.868 \text{ ml, mole}^{-3/2} l^{1/2}$ 이고 1-2 혹은 2-1가 전해질에 대해서는 9.706이며 3-1가 전해질에 대해서는 27.453이다. 전하가 커지면 표면전하밀도가 커지고 electrostriction 효과도 커진다. 이것은 k 값의 증가를 동반하며 따라서 기울기 S 도 커진다. 즉 기울기 S 의 크기는 electrostriction 효과의 크기를 나타내주는 한가지 척도가 될수있다. 그렇다면 알코올-물 혼합액속에서의 커다란 S 값은 electrostriction 효과의 커다란 증가로 볼 수가 있으며 혼합액에서는 물에서보다 표면전하의 효과가 훨씬 커짐을 알수 있다. 그러나 불행이도 이러한 혼합액에서의 k 의 이론값은 $\partial \kappa / \partial \rho$ 값이 알려져 있지 않은 관계로 계산이 불가능하다.

그림 2에서 보면 염화아닐린의 분몰랄부피는 0.4 메탄올-물분율에서 최소점을 나타내고 있다. 분몰랄부피가 최소값을 가지는 원인으로서는 다음 두가지를 생각할 수 있다. 첫째는 free volume이 가장 크며 용질분자가 그 free volume 속에 가장 효과적으로 들어갈 수 있을때 용질의 분몰랄부피는 최소로 된다.⁽⁹⁾ 둘째는

Figure 1 Typical plot of ϕ_v vs. \sqrt{c} . (o. l. m. f.)

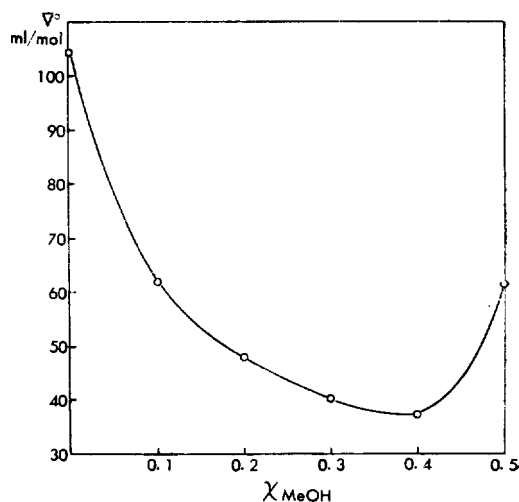
free volume의 크기와는 별로 관계없이 용질의 표면전하의 작용으로 인한 electrostriction 효과가 가장 강하게 일어나는 경우이다. (1) 염화아닐린염은 꽤 강한 표면전하를 가지고 있으며 (2) 이 염의 분몰랄부피가 최소점을 가지는 원인은 후자에 속할 것이다. 즉 electrostriction에 의한 부피의 감소 V' 는 0.4몰분율에서 가장 크며 이것은 S 의 크기에 관한 위의 논의와 잘 일치하는 결과이다. S 의 크기는 electrostriction의 크기의 척도가 될수 있다고 하였으며 0.4몰분율에서 S 의 크기가 가장 크다는 것은 곧 electrostriction이 가장 강하고 따라서 부피가 가장 크게 줄어들어 분몰랄부피가 최소로 된다고 할 수 있다. 실제로 $\phi\text{NH}_2\text{Cl}$ 와 유사한 크기 및 구조를 가진 비전해질인 염화벤질($\phi\text{CH}_2\text{Cl}$)의 분몰랄부피는 $\phi\text{NH}_2\text{Cl}$ 와는 정반대로 같은 (0.4)몰분율에서 분몰랄부피가 최대로 된다. (3) 이것은 그 원인으로 볼때 위에서 논의한 첫째경우에 해당할 것이며 따라서 0.4몰분율에서는 free volume이 최소임을 뜻한다. 즉 open structure를 이루고 있는 물구조는 이 몰분율에서 거의 완전히 파괴되어 free volume이 최소가되며(최소라 할

지라도 아주 없는것은 아니다.) 표면 전하에 의한 electrostriction이 강하여 부피는 최소가 된다. 어떤 이온이 electrostriction으로 soft-ice⁽¹⁰⁾ 구조를 형성하기 위해서는 주위의 기존 구조(물의 경우 수소결합 입체구조)를 파괴해야 되므로 같은 전하로 electrostriction이 잘 일어날려면 주위에 구조가 없을 수록 좋을 것이므로 물구조가 가장 완전하게 파괴된 용매조성에서 분몰랄부피가 최소가 된다는 점을 어느정도 합리화 시킬 수 있을 것이다. 또 electrostriction으로 줄어드는 부피 V' 는 보통

$$V' = Az^2/r$$

라 표현된다. (11) 여기서 z 은 전하, A 는 상수, r 은 이온과 첫 용매층의 용매분자의 dipole-center 간의 거리이다. 따라서 물구조가 파괴되어 free volume이 줄어들면 r 이 적어지고 V' 는 커지리라 기대된다. 곧 free volume의 최소와 V' 의 최대점이 같으리라는 것을 정성적으로나마 설명이 가능하다.

본 연구에서 우리는 에탄올-물 혼합계에서의 0.3몰분율의 극점이 메탄올-물 혼합계에서는 0.4몰분율에서 나타남을 확인한 것이다.

Figure 2. Plot of \bar{V} vs mole fraction methanol. X_{MeOH}

인용 문헌

- (1) Ikchoon Lee and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.* **46**, 2333 (1968)
- (2) J. H. Hildebrand and R. L. Scott, *Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955, Chapter V.

- (3) Ikchoon Lee, 미발표 연구결과 (1966)
- (4) H. S. Golinkin, Ikchoon Lee and J. B. Hyne, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1307 (1967)
- (5) a) J. E. Desnoyers and M. Arel, *Can. J. Chem.*, **45**, 359 (1967)
 b) Sang-ki Yoon, 동아논총, 제 5집, 동아대학교 출판사
- (6) O. Redlich and J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 758 (1942)
- (7) F. Vaslow, *J. Phys. Chem.* **70**, 2286 (1966)
- (8) L. A. Dunn, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 2348 (1966)
- (9) F. Franks and D. J. G. Ives, *Quart. Rev. London*, **20**, 1. (1966) E. M. Arnett, W. G. Bentrude, J. J. Burke, and P. M. Duggleby, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1541 (1965)
- (10) J. L. Kavanau, *Water and Solute-Water Interactions*, Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964, p22.
- (11) E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 914 (1965)