

## n-Alkyl amine 鹽酸鹽의 水溶液 中 에서의 apparent 및 partial molal volumes 에 관한 研究

東亞大學校 文理科大學 化學科

尹 庠 基  
(1969. 5. 5 接受)

### A study on the apparent and partial molal volumes of n-Alkyl amine hydrochlorides in water.

by

Sang Ki Yoon

Department of Chemistry, Dong-A University

(Received May 5, 1969)

#### ABSTRACT

The apparent and partial molal volumes ( $\phi_v$  and  $\bar{V}^\circ$ ) of a series of homologous n-alkylamine hydrochlorides  $C_nH_{2n+1}NH_3^+Cl^-$ , where n varies from zero to four, have been determined by means of a float method at 30°C to the fifth decimal place down to 0.01M in aqueous solutions.

The experimental results indicate that the partial molal volumes of the salts are almost additive for successive homologues depending on the increment of molecular weight ( $CH_2$ ).

It has been observed that the concentration dependence of the  $\phi_v$  are linear in general and limiting slopes are positive and relatively close to the theoretical values. Anionic partial molal volume of chlorides anion  $\bar{V}^\circ_{Cl^-}$  is found to be 18.6 ml mole<sup>-1</sup>, which is in good agreement with the results of other workers.  $\phi_v$  data also show that in solution the hydrophobic effect of ions are in competition with the charge effect, but the latter, that is, electrostriction seemed to be considerably predominant.

#### 要 約

n-Alkylamine hydrochlorides  $C_nH_{2n+1}NH_3Cl$ 에서  $n=0$ 에서  $n=4$ 까지 이르는 低分子量 同族體의 apparent molal volume  $\phi_v$  및 partial molal volume  $\bar{V}^\circ$ 을 30°C 水溶液에서 測定하였다. 아민鹽의 濃度는 0.01M에서 0.3M까지, 密度測定은 浮力法(Float method)를 適用하여 少數點 以下 5位까지 取하였다.

實驗結果 同族體의 分子量이 一定量  $CH_2$ 씩 增加함에 따라  $\bar{V}^\circ$  값이 規則的인 差로서 增加한다는 事實이 觀測되었다. 또한 濃度增加에 따른  $\phi_v$  變化는 共通的으로 直線的이고 limiting slope는 positive이며 比較的 理論值에 가까웠다. 共通 anion인 鹽素이온  $Cl^-$ 의 partial molal volume,  $\bar{V}^\circ_{Cl^-}$ 은 18.6ml mole<sup>-1</sup>으로 他研究者들의 data와 大體的으로 一致하였다.  $\phi_v$  값의 變化로 보아 이온의 hydrophobic effect와 charge effect는 거의 競合狀態이나 charge effect 곧 electrostriction effect가 優勢를 보였다.

序 論

電解質·非電解質을 莫論하고 溶液 안에서 molal volume 의 變化가 일어난다는 것은 옛부터 잘 알려진 事實이고, 그 變化의 모양은 濃度增加에 따라 一般的으로 直線的이며 그 중에서도 電解質이 特히 顯著한 變化를 한다.<sup>(1)</sup>

電解質에 關한 Debye-Hückel 說(1923)이 나온 以來 비단 電解質 뿐만 아니라 非電解質에 이르기까지 그들 溶液內部에서 分子나 ion 들의 相互作用 及 그로 因한 結果에 對하여 많은 關心과 興味를 가지고 研究되어 왔다.

Masson<sup>(2)</sup>은 濃度變化에 따른 apparent molal volume  $\phi_v$  의 變化를 廣範圍하게 實驗觀察한 結果 그 volume 變化가 濃度の 平方根에 대하여 直線的 函數關係가 成立한다는 事實을 發見하였고, Redlich 와 Rosenfeld<sup>(3)</sup> (1931)는 Debye-Hückel 說을 바탕으로 한 다음과 같은 關係式 곧 limiting law 을 誘導하였다.

$$\phi_v = \phi_v^0 + KW^{\frac{1}{2}} C^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(1)$$

$\phi_v^0$  는 partial molal volume,  $KW^{\frac{1}{2}}$  ( $S_v$ ) 는 limiting slope 로서 理論的으로 또는 實驗的으로 求할 수 있고  $W$  는 原子價에 關한 因子이다.

濃도에 따른 molal volume 變化를 壓力에 關하여 微分하고 (1)을 보다 完全한 式으로 表示하면 (2)와 같다.

$$\phi_v - \phi_v^0 = \frac{S_v C^{\frac{1}{2}}}{1 + AC^{\frac{1}{2}}} + \frac{W_v C}{(1 + AC^{\frac{1}{2}})^2} + K_v C \dots(2)$$

(2)式을 다시 濃도에 關하여 整理하고 簡略하게 하면 (3)을 얻는다.

$$\phi_v - \phi_v^0 = S_v C^{\frac{1}{2}} + (K_v + W_v - S_v A) C \dots\dots\dots(3)$$

(3)에서  $S_v$  는 limiting case 의 slope (위의  $KW^{\frac{1}{2}}$ )이고 그 外의 parameter  $K_v$ ,  $W_v$ ,  $A$  는 溶液內의 諸因子에 依하여 評價되는 것으로 ref(4)에 記述되어 있다.

理論的으로 (2), (3)과 같은 式이 誘導되나 式에 나타난 여러 parameter 들이 實際로는 評價하기 어렵다. 따라서 Redlich 및 Meyer<sup>(5)</sup>는 (1)式을 그대로, 또는 (3)式을 簡略化하여 (4)式과 같이 變形된 式으로서 모든 實驗結果가 잘 說明된다고 하였다.

$$\phi_v - \phi_v^0(V^0) = S_v C^{\frac{1}{2}} + hC$$

$$\therefore \phi_v = \phi_v^0 + S_v C^{\frac{1}{2}} + hC \dots\dots\dots(4)$$

$h$  는 slope 로서 實驗 data 에 依하여 決定되는 任意의 定數이다.

溶液의 密度를 測定하여  $\phi_v$  값을 定하고 (1)式 또는 (4)式에 따라 이것을  $\sqrt{C}$  또는  $C$  에 대하여 plot 한 다음  $C=0$  쪽으로 extrapolation 하므로써  $\phi_v^0(V^0)$  가 實驗

的으로 얻어진다.

物質의  $\phi_v$  또는  $\phi_v^0$  를 求함으로써 溶液內에 存在하는 여러 粒子 即 ion, 分子들의 相互作用, 그들의 形態, 크기 液體構造 등 여러 가지 事實을 深知할 수 있다.<sup>(6)</sup> 여기서 가장 重要的 問題는 주어진 物質의 溶液 密度를 極히 稀은 濃도에 이르기까지 精確하게 測定하는 일이다. 溶液이 묽을수록 測定值의 誤差는 크게 되기 마련이고 따라서 計算結果의  $\phi_v$  도 正確性을 잃게 되기 때문이다. 많은 研究者들이 이 密度測定의 精確을 期하게 爲하여 心血을 기울이고 있고 또한 그만큼 成果를 올리고 있는 現實이다.

密度測定에는 pycnometry, float method 등이 많이 利用되는 데 近來에는 電磁揚을 利用한 方法으로서 F. J. Millero et. al<sup>(6)</sup>, F. Frank et. al<sup>(7)</sup>, 등은 特殊하게 考案된 magnetic float densitometer 를 使用하여 極히 稀은 濃도에 이르기까지의 精確한 data 를 發表하고 있다. 또한 研究對象이 되는 物質은 可溶性인 物質인 限 別다른 制限이 없겠지만 可能하다면 charge effect 나 size effect, hydrophobic effect 등이 큰 物質이 效果의이고 實際的으로도 그러한 物質들이 잘 採擇되고 있다.

이러한 物質들은 溶液內에서 여러作用, 例컨대 solute-solvent interaction 또는 solvent-solvent interaction 등을 通하여  $\phi_v$  에 銳敏한 反應을 보이기 때문이다. 할로젠化合物, 酸鹽, 아민鹽 등에 關한 研究報文을 흔히 볼 수 있다. 本研究에서는 아직 發表된 바가 없는 *n*-alkyl amine hydrochloride 中  $C_1(CH_3NH_3Cl)$ 에서  $C_n$  ( $n-C_4H_9NH_3Cl$ )에 이르는 네 가지 同族體에 대하여 30°C 水溶液에 對한  $\phi_v$  및  $\phi_v^0$  data 를 求하여 그 結果를 解析하여 보려고 한다. 같은 系統인  $RNH_3Br$ 에 대하여는 Desnoyers et. al.<sup>(8)</sup>의 25°C 水溶液에 對한 것이 또한  $RNH_3Cl$ 에 대하여는 唯獨  $CH_3NH_3Cl$ 에 關한 Verrall<sup>(9)</sup> 등의 data 가 나와 있다. 또한  $NH_4Cl$ 에 對하여도 H. S. Harned et. al. (1941)<sup>(10)</sup> 및 F. J. Millero 등<sup>(11)</sup> (1968)의 研究結果가 發表되어 있다.

實 驗

(1) 試藥 및 試料溶液

① *n*-alkyl amine hydrochlorides  
 $CH_3NH_3Cl$  와  $C_2H_5NH_3Cl$  는 부피로서 1:1 比의 ethanol-ethylacetate 混合液으로 再結晶한 것을, 또한 *n*-propyl amine 과 *n*-butyl amine 의 鹽酸鹽들은 一般實驗室의 方法에 依하여 만든 것을 各各 使用하였다. 前者 2種은 適當量의 amine 을 ethanol 에 녹이고, 그 溶液中에 乾燥된 HCl gas 를 冷却 攪拌하면서 約 1時

間 以上 通한 다음 蒸發濃縮하여 析出된 amine 鹽을 前者와 같은 溶媒로서 2 회에 걸쳐 再結晶하였다.

以上과 같이 精製된 鹽酸아민들은 使用하기에 앞서 最少限 一週日 以上 褐色眞空 desiccator 에 넣어 充分히 乾燥되었다고 認定된 것을 使用하였다.

② 試料溶液

위에서 만든 試藥들을 計算量대로 正確히 秤量하고 이것을 잘 補正된 液量計를 通하여 再蒸溜된 蒸溜水의 一定量에 녹여, 0.01 M 에서 0.3 M 에 이르기까지 10 餘種의 試料溶液을 室溫에서 만들었다.

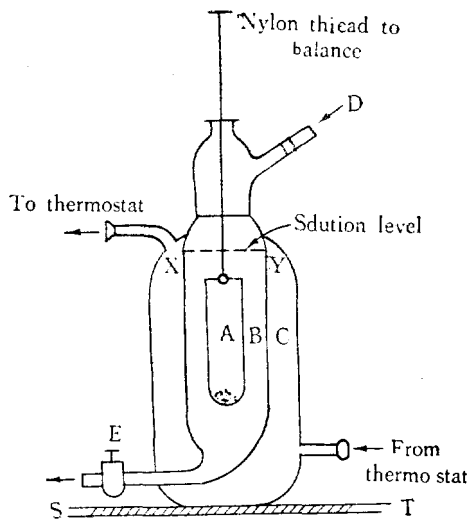


Fig. 1 Float assembly for accurate measurement of densities of solutions

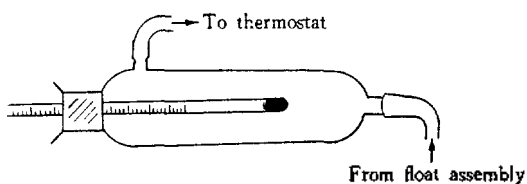


Fig. 2. Thermometer between the float assembly and thermostat for checking temperatures

試料溶液을 넣은 容器(200cc messflask)들은 다개를 채워 thermostat 에 넣기 前에 最少限 1 時間 室溫下에

放置하여 두었다.

2. 器具 및 裝置

西獨 Karlkolb 社製 Semimicrobalance 와 亦是 同社製이며  $\pm 0.01^\circ\text{C}$  精密度를 가진 Superthermostat 를 使用하였다. float assembly 는 J. E. Desnoyers et. al. (6)의 裝置를 改良하여 Fig 1 과 같이 使用에 便利하게 pyrex glass 로 만들었다. 浮全體의 높이 約 11cm, 外部 mantle 의 直徑 5.4cm, float A 의 부피는 約 5.3 ml, 水銀이 封入된 float 의 全體 무게는 空氣中에서 約 19g 이었다. 이것을 直徑 0.15mm 인 nylon 糸로써 天秤에 매어 달고, 全體를 支持台 ST 위 에 固定시켜 天秤의 pan 에는 全然 닿지 않게 하였다. 한편 float assembly 와 thermostat 內의 溫度가 一定하게 維持되어 있는가 를 確認하기 위하여 두 裝置사이에 Fig. 2 와 같이 溫度計를 設置하고 隨時로 check 하였다.

3. 密度測定 및 計算

試料溶液은 最少限 1 時間 以上 thermostat 에 넣어 둔 다음 float assembly 의 D 를 通하여 level XY 까지 채워 E 를 通하여 排出시켜 內部 B 를 試料溶液으로 一旦 洗滌한다. 이어서 같은 操作으로 同一한 溶液을 再次 XY 까지 채워 그 密度度를 秤量하였다. 卽 溶液內에 잠겨 있는 float 의 무게를 다는 것이다. 同一溶液에 對한 秤量을 3 回 되풀이하여 그 平均値를 秤量値로 하였다. 이때 nylon 糸가 空氣中 및 液體中에서 表面張力, 浮力 等에 因하여 測定値에 影響을 미칠 것이나 極히 微少할 것이기 때문에 이것은 無視하였다. 또한 nylon 糸는 金屬糸보다 優秀하다는 事實이 他研究者(8)에 依하여 實驗의으로 立證되어 있기 때문에 特히 이것을 擇하였다. 모든 測定値는  $\pm 0.00005$  의 信憑性을 지닌다고 믿는다.

以上과 같은 實驗을 通하여 여러 가지 濃度의 溶液中에서 float 의 무게를 測定하고 다음 式(5)에 依하여 溶媒(물)와 溶液의 密度差를 구하였다  $30^\circ\text{C}$  의 물의 密度는  $0.99564(\text{g/ml})$ 을 擇하였다.

$$d - d_0 = \frac{W_0 - W}{V} \dots \dots \dots [5]$$

但  $d_0 \dots 30^\circ\text{C}$   $\text{H}_2\text{O}$  의 密度( $0.99564\text{g/ml}$ )

$d \dots 30^\circ\text{C}$  의 溶液의 密度

$W_0 \dots$  溶媒中에서의 float 의 무게 ( $30^\circ\text{C}$ )

$W \dots$  溶液中에서의 float 의 무게 ( $30^\circ\text{C}$ )

$V \dots$  float 의 부피 ( $\text{ml}$ , at  $30^\circ\text{C}$ )

結 果

實驗으로서 溶媒(물)와 溶液의 密度差( $d-d_0$ )가 判明됨으로  $\phi_v$ 는 다음 (6)式<sup>(4)</sup>에 依하여 算出된다.

$$\phi_v = \frac{M}{d_0} - \frac{1000(d-d_0)}{Cd_0} \dots\dots\dots [6]$$

但,  $C$ 는 溶液의 濃度(molarity)

$M$ 는 溶質의 分子量

여러 가지 濃度에 對한  $\phi_v$  값을 求하고 이것을 (1)式  $\phi_v = \phi_v^0(\bar{V}^0) + S_v C^{\frac{1}{2}}$ 에 따라  $\sqrt{C}$ 에 對하여 plot 하고,  $C=0$  即, 無限大로 稀은 濃度 쪽으로 extrapolation 함으로써 partial molal volume,  $\bar{V}^0$ 가 判明된다. 同時에 limiting slope 도 實驗 data에 依하여 밝혀지는 것이다. 方便 (4)式을 利用하려면 理論的인 limiting slope 값을 (4)式에 代入하여  $\bar{V}^0$  및  $h$  값을 求할 수 있는 것이다. 即  $S_v$ 의 理論值는 1:1鹽에 對하여 30°C에서 1.955<sup>(5)</sup> 이므로 (4)式은 다음과 같이 表示된다.

$$\phi_v = \bar{V}^0 + 1.955 \cdot \sqrt{C} + hC$$

$$\phi_v - 1.955 \sqrt{C} = \bar{V}^0 + hC \dots\dots\dots [7]$$

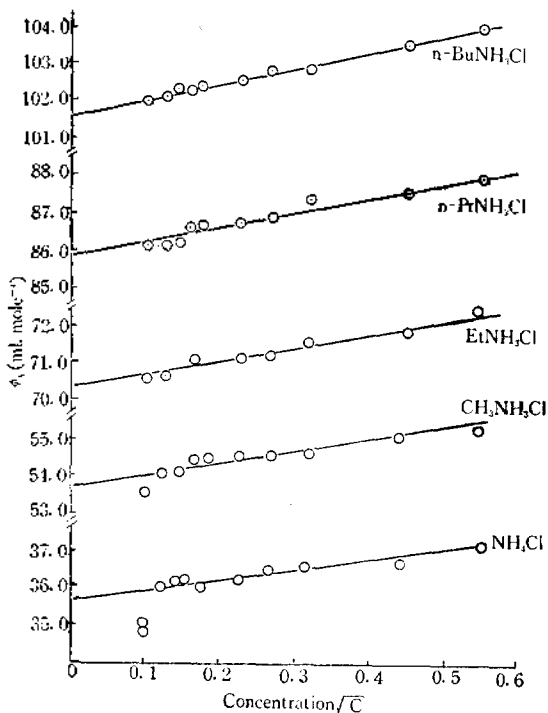


Fig 3. The limiting law plots for n-alkyl amine hydrochlorides in water at 30°C, extrapolation of  $\phi_v$  with respect to  $\sqrt{C}$

(1)에 依하여 濃度  $C$ 에 對하여 ( $\phi_v - 1.955 \sqrt{C}$ ) 값을 plot 하고  $C=0$ 에 對하여 extrapolation 하여  $\bar{V}^0$ 를 求하는 것이다.

實驗結果의 測定值 及 式(5), (6)에 依하여 計算된  $\phi_v$  值를 Tab.1에 記載하였고 (1)式에 따라  $\phi_v$ 를  $\sqrt{C}$ 에 對하여 plot 하고 다음 extrapolation 한 것을 Fig.3에 또한 그 結果 얻은  $\bar{V}^0$  및  $S_v$  값을 Table 2에 表示하였다.

TABLE I  
APPARENT MOLAL VOLUME OF n-ALKYL AMINE HYDROCHLORIDES IN WATER AT 30°C

Salt	C (moles·l <sup>-1</sup> )	1000 (d-d <sub>0</sub> ) (g·ml <sup>-1</sup> )	$\phi_v$ (ml mole <sup>-1</sup> )
NH <sub>4</sub> Cl	0.0101	0.18941	34.9
	0.0150	0.26452	36.0
	0.0203	0.35662	36.1
	0.0252	0.44087	36.2
	0.0302	0.52774	36.2
	0.0502	0.87587	36.2
	(0.06970)		(36.24) <sup>1)</sup>
	( " )		(36.36) <sup>2)</sup>
	0.0701	1.20506	36.5
	0.1001	1.71190	36.6
MeNH <sub>2</sub> Cl	0.2001	3.35652	36.9
	0.3002	4.96718	37.1
	0.0101	0.14369	53.5
	0.0152	0.21227	53.8
	0.0202	0.27563	54.1
	0.0251	0.33637	54.4
	0.0300	0.40103	54.4
	0.0499	0.65968	54.5
EtNH <sub>2</sub> Cl	0.0701	0.94184	54.5
	0.1000	1.31021	54.7
	0.2002	2.55185	55.0
	0.3001	3.75494	55.2
	0.0101	0.11365	70.6
	0.0151	0.16917	70.6
	0.0259	0.28608	70.8
	0.0301	0.32788	71.0
n-BuNH <sub>2</sub> Cl	0.0506	0.54930	71.0
	0.0702	0.74655	71.2
	0.1004	1.03785	71.5
	0.1992	2.01300	71.8
	0.2997	2.96790	72.0

Salt	C (mole $\cdot$ l $^{-1}$ )	1000 (d-d $_0$ ) (g ml $^{-1}$ )	$\phi_v$ (ml mole $^{-1}$ )
n-PrNH $_3$ Cl	0.0101	0.09928	86.1
	0.0151	0.13781	86.1
	0.0200	0.19398	86.2
	0.0250	0.23317	86.6
	0.0300	0.27955	86.6
	0.0500	0.46373	86.7
	0.0700	0.63551	86.9
	0.1000	0.86869	87.3
	0.2001	1.68185	87.5
	0.3000	2.40358	87.9
n-BuNH $_3$ Cl	0.0100	0.08034	102.0
	0.0151	0.11953	102.1
	0.0201	0.15545	102.3
	0.0250	0.17439	102.3
	0.0300	0.17766	102.4
	0.0501	0.37817	102.5
	0.0701	0.50488	102.8
	0.1000	0.72042	102.8
	0.2001	1.30499	103.5
	0.3000	1.85363	103.9

1) Data of F. J. Millero et al  
2) Data of H. S. Harned et al

測定値中 NH $_3$ Cl에 관한 H. S. Harned et. al F. J. Millero et al의 data 또한 CH $_3$ NH $_3$ Cl에 대한 R. E. Verrall et. al의 data를 Tab. I 及 2에 比較삼아 附記하였다. 이러한 data와 實驗誤差範圍內에서 一致하고 있다는 事實을 알 수 있다.

TABLE 2. VALUES OF  $\bar{V}^\circ$  AND  $S_v$  FROM THE EQ (1) FOR RNH $_3$ Cl IN WATER AT 30°C

Salts	$\bar{V}^\circ$ ml. mole $^{-1}$	$S_v$ ml. mole $^{-1}$ C $^{1/2}$
NH $_3$ Cl	35.5	2.30
CH $_3$ NH $_3$ Cl	53.8(53.81)*	2.68
EtNH $_3$ Cl	70.4	3.01
n-PrNH $_3$ Cl	85.9	3.40
n-BuNH $_3$ Cl	101.7	4.45

\* Values of Verrall and Conway

考 察

[1] n-RNH $_3$ Cl 同族列에서  $\bar{V}^\circ$  增加의 規則性  
現在까지 많은 研究者들이 實驗結果를 通하여 繼續

된 同族體가 一定한  $\bar{V}^\circ$  差로 partial molal volume 이 늘어나는 規則性이 있다는 것을 立證하고 있다. 이를 예면 C $_n$ H $_{2n+2}$  로 表示되는 脂肪族 飽和炭化水素가 C=1 即 CH $_4$  에 시작하여 繼續되는 同族體들의 分子量이 CH $_2$  差로서 늘어나가는 事實과 잘 맞은 現象이다. Tab. 2 에 表示된 RNH $_3$ Cl 同族體의  $\bar{V}^\circ$  값을 보면 다음과 같은 關係가 대충 成立되어 있는 것을 알 수 있다.

$$\bar{V}^\circ_{EtNH_3^+Cl^-} - \bar{V}^\circ_{CH_3NH_3^+Cl^-} = \bar{V}^\circ_{PrNH_3^+Cl^-} - \bar{V}^\circ_{EtNH_3^+Cl^-} = \bar{V}^\circ_{BuNH_3^+Cl^-} - \bar{V}^\circ_{PrNH_3^+Cl^-} = (\Delta\bar{V}^\circ_{R+X}) = \text{constant. [8]}$$

但  $\bar{V}^\circ_{R+X}$  -는 계속되는 同族體間의 partial molal volume 차. 一般의으로 또한 다음과 같이 表示할 수 있다.  $\bar{V}^\circ_{R+X} = \bar{V}^\circ_{R_1^+X^-} - b(\Delta m, w) = \bar{V}^\circ_{R_1^+} + \bar{V}^\circ_{X^-} - b(\Delta m, w)$  [9].  $\bar{V}^\circ_{R_2^+X^-} = \bar{V}^\circ_{R_2^+X^-} - b(\Delta m, w) = \bar{V}^\circ_{R_2^+} + \bar{V}^\circ_{X^-} - b(\Delta m, w)$  ..... [10]

但 [9] [10]에서  $\bar{V}^\circ_{R_1^+X^-}$ ,  $\bar{V}^\circ_{R_2^+X^-}$ ,  $\bar{V}^\circ_{R_3^+X^-}$ .....는 계속되는 同族體 곧 R $_1$ X, R $_2$ X, R $_3$ X...들의 각 partial molal volume  $\Delta m$ .  $w$ . 는 分子量差를 表示하고,  $b$  는 methylene 基 CH $_2$  의 比容 即 CH $_2$  의 ml g $^{-1}$  이다.

[9], [10]式은 RNH $_3$ X 에는 바로 適用되나 tetraalkyl ammonium halides 에는 4CH $_2$  로 分子量이 늘어나므로 [11]式과 같이 ( $\Delta m, w$ )의 값을 4분한 것 곧  $b(\Delta m, w/4)$ 를 代入하여야 한다.

$$\bar{V}^\circ_{R_2^+X^-} = \bar{V}^\circ_{R_2^+X^-} - b(\Delta m, w, /4) \dots \dots \dots [11]$$

또한 [8], [9], [10]關係式에서 anion X $^-$ 는 共通이므로 (coanion)結局 cation 의 partial molal volume 差가 規則的으로 變함을 뜻한다.

n-Alkyl amine hydrobromide 의 C $_1$ 에서 C $_8$ 까지의 同族體에 대한 J. E. Desnoyers et. al. 의 data<sup>(9)</sup> 및 1級 2級, 3級 alkylamine 의 鹽酸鹽에 관한 R. E. Verrall et. al<sup>(10)</sup>의 data를 比較하기 위하여 本實驗結果와 더불어 Tab. 3에 引用하여 본다.

TABLE 3  
INCREASING RELATIONSHIP IN  $\bar{V}^\circ$  BETWEEN SUCCESSIVE HOMOLOGUES OF VARIOUS AMINE SALTS IN WATER.

Salt (I) <sup>1)</sup>	$\bar{V}^\circ$ ml. mole $^{-1}$	$\Delta\bar{V}^\circ_{x+x-}$	$b$
NH $_4$ Br	42.57	18.25	1.303
CH $_3$ NH $_3$ Br	60.82	16.83	1.201
EtNH $_3$ Br	77.65	16.52	1.178
n-PrNH $_3$ Br	94.15	16.05	1.146
n-BuNH $_3$ Br	110.20	15.95	1.139
n-PenNH $_3$ Br	126.15	15.89	1.138
n-HexNH $_3$ Br	142.04	15.90	1.136
n-HepNH $_3$ Br	157.94	15.92	1.137
n-OctNH $_3$ Br	173.86		

Salt (II) <sup>2)</sup>	$\bar{V}^\circ$ ml. mole <sup>-1</sup>	$\Delta\bar{V}^\circ_{R^+X^-}$ ml. mole <sup>-1</sup>	$b$
NH <sub>4</sub> Cl	35.5		
MeNH <sub>3</sub> Cl	53.8	18.3	1,307
EtNH <sub>3</sub> Cl	70.4	16.6	1,186
<i>n</i> -PrNH <sub>3</sub> Cl	85.9	15.5	1,107
<i>n</i> -BuNH <sub>3</sub> C	101.7	15.8	1,128
Salt (III) <sup>3)</sup>			
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Cl	53.81	18.66	1,330
Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl	72.47	18.03	1,292
Me <sub>3</sub> NHCl	90.50	16.03/CH <sub>2</sub>	1,141
Et <sub>3</sub> NHCl	138.6	16.07/CH <sub>2</sub>	1,145
( <i>n</i> -Pr) <sub>3</sub> NHCl	186.8		

1) Data of J. E. Desnoyers et. al. where coefficient of  $b$  is calculated by author

2) Present data.

3) Data of R. E. Verrall et. al.

Tetra-*n*-alkyl ammonium halide 에 대한 B. E. Conway et. al. 및 其他 研究者들의 結果를 보아도 cation 의 partial molal volume 이 CH<sub>2</sub> 差에 대하여 거의 一定함을 Tab. 4 를 통하여 알 수 있다.

TABLE 4

VALUES OF COEFFICIENT  $b$  IN EQ (II) FOR TETRA-*n*-ALKYL AMMONIUM CATION DETERMINED BY VARIOUS WORKERS

Salts	Cation				Reference
	Me <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	<i>n</i> -Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	<i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	
R <sub>4</sub> NCl	...1.062	...1.167	...1.108	...	(12)
" 1)	...1.107	...1.200	...1.139	...	(13)
R <sub>4</sub> NBr	...1.069	...1.164	...1.094	...	(12)
" 2)	...1.078	...1.171	...1.114	...	(14)
R <sub>4</sub> NI	...1.064	...1.164	...1.094	...	(12)

1) Calculated from I. Lee and J. B. Hyne's data at 50.25°

2) Calculated from W.-Y. Wen and S. Saito's data at 25°

CH<sub>2</sub> 增加에 對한 partial molal volume 增加의 規則性은 ethane, propan 의 水溶液에 대한 W. L. Masterton 의 data<sup>(15)</sup> 를 통하여도 알 수 있다<sup>(13)</sup>. 但, 이 data 는 세 가지 溫度에 對한 研究結果이나 partial molal volume 의 溫度에 따른 變化는 微少하므로 比較에는 支障이 없을 것이다.

Table. 3 을 보면 *n*-alkyl amine. HX 卽 C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>3</sub>X 에서 어느 物質을 莫論하고 C=0 와 C=1 間, C<sub>2</sub> 와 C<sub>3</sub> 間의  $b$  값이 非正常的으로 크게 나타나고 있고 그 以上の 同族體間은 거의 一定한 값이다. 그러나 J. E. Desnoyers 의 data 에는 *n*-PrNH<sub>3</sub> Br 와 EtNH<sub>3</sub>Br

間도 亦是 比較的 큰  $b$  값을 보여 주고 있다. 이와 反對로 tetra-*n*-alkyl ammonium halides 에 對한 B. E. Conway 其他 研究者<sup>(12)(13)(14)</sup> 들의 data 는 Table. 4 에서와 같이 Me<sub>4</sub>NX 와 Et<sub>4</sub>NX 間의  $b$  値는 작고 其他는 거의 一定하다.

*n*-alkylamine 의 할로젠 酸鹽에 이와 같은 共通的인 現象을 나타내는 理由는 分子構造上의 問題와 이에 따른 溶媒 溶質間의 相互作用에 起因하는 것이다. C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>3</sub>X 에서 C=3 以上の 同族體에 比하여 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>X 에서는 炭素原子가 窒素原子에 直結되어 있고 (C-N), EtNH<sub>3</sub>X 는 CH<sub>2</sub> 基를 사이에 두고 C 와 N 가 結合되어 있다. C=0 卽 NH<sub>3</sub>X 는 C 를 가지지 않기 때문에 solute-water interaction 에 있어서 單 amine 鹽보다 作用이 同一하지 않을 것이므로 이것은 別問題이다.

위의 두 物質 곧 C<sub>1</sub> 과 C<sub>2</sub>-amine 鹽에서 보는 構造는 그 위의 同族體에서는 볼 수 없다. 따라서 이러한 構造 때문에 solute-solvent interaction 에 差異가 있고 이 結果는 partial molal volume 와  $b$  값에 影響을 주는 것이다. 그들 構造 때문에 나타내는 現象으로서는 다음과 같은 것이라 생각된다.

① methyl 基의 電子反撥性 때문에 CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>H<sub>3</sub> ion 의 窒素原子는 單 同族體의 N 보다 작은 表面電荷를 갖고 있다. CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub> ion 의 N 도 比較的 작은 荷電을 가진다.

② Ethyl ammonium cation 에서는 CN 間에 끼어 있는 methylene 基가 兩便에 結合되어 있는 CH<sub>3</sub> 와 N H<sub>3</sub> 때문에 물 分子에 接近할 機會가 적고 따라서 hydrophobic hydration 을 받는 機會가 줄어들다.

③ 結局 물의 接近能은 NH<sub>4</sub>X > CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>X > EtNH<sub>3</sub>X 의 順이 되기 다련이다.

Tetra-*n*-alkyl ammonium halides 는 이와 反對 現象을 나타내는 데 이것은 構造的인 問題도 있지만 오히려 charge effect 에 依한 結果로 해석된다.

## [2] Ion 의 partial molal volume

溶液中에서 ion 이 溶媒에 대하여 어떠한 寄與를 하며 影響을 주는가 하는 點은 주로 그 ion 의 hydrophobic effect, charge effect 또는 structural effect 등에 起因하므로 그 partial molal volume 을 알아 보는 것은 極히 重要한 일이다. ion 의 partial molal volume 은 式 [8], [9] 에서와 같이 共通 ion 인 anion 의 partial molal volume  $\bar{V}^\circ_{Cl^-}$  을 알면 cation 의 partial molal volume  $\bar{V}^\circ_{RNH_3^+}$  는 (10) 式에서 直時 求하여진다.

$$\bar{V}^\circ_{RNH_3^+Cl^-} = \bar{V}^\circ_{RNH_3^+} + \bar{V}^\circ_{Cl^-} \dots\dots\dots (10)$$

Conway 와 그 共同研究者<sup>(12)</sup> 는 溶液中에서 coanion partial molal volume (例로서  $\bar{V}^\circ_{Cl^-}$ ) 을 求하는데 便利

한 방법을 제시하였다. 곧 Fig. 4에서와 같이 각鹽의 partial molal volume을 分子量에 대하여 plot하고, cation의 分子量이 zero가 되는 쪽으로 extrapolation할 때 나타나는 intercept가 anion의 partial molal volume이 되는 것이다.

위에 말한 原理에 따라  $\text{RNH}_3\text{Cl}$ 에 대하여 求한  $V_{\text{Cl}^-}^\circ$ 는  $18.6 \text{ ml mole}^{-1}$ 이었다. 現在까지 여러 研究者들에 의하여 報告되어 있는  $V_{\text{Cl}^-}^\circ$  값은  $25^\circ\text{C}$ , 水溶液에서  $18.0$ 에서  $37.0 \text{ ml mole}^{-1}$  이라 報告되어 있다. 이것을 比較삼아 Tab. 5에 引用하여 본다.

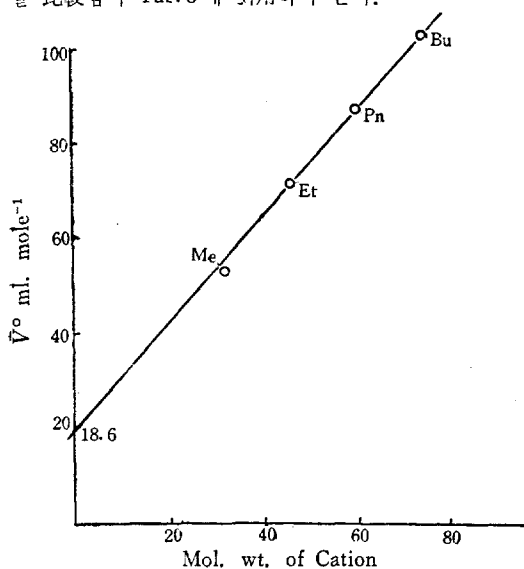


Fig. 4. Partial molal volumes of four salts of  $\text{RNH}_3\text{X}$  as a function of the molecular weight of cation in water at  $30^\circ\text{C}$

TABLE 5  
COMPARISON OF THE IONIC PARTIAL MOLAL VOLUMES OF CHLORIDE ANION IN WATER AT  $25^\circ\text{C}$  DETERMINED BY VARIOUS WORKERS.

Author	$V_{\text{Cl}^-}^\circ$ (ml mole <sup>-1</sup> )	Reference
Present work	18.6 <sup>1)</sup>	—
Lee and Hyne	22.0 <sup>2)</sup>	(13)
Fajans and Johnson	18.0	(16)
Padova	18.6	(17)
Mukerjee	22.3	(18)
Glueckauf	22.3	(19)
Conway et. al.	23.6	(12)
Zana and Yeager	23.7	(20)
Stokes and Robinson	25.3	(21)
Bernal and Fowler	37.0	(22)

1) at  $33^\circ\text{C}$ , 2) at  $50.25^\circ\text{C}$

Tab. 5에서 보는 바와 같이 本研究에서 얻은 結果는 Padova<sup>(17)</sup>의 data와 一致하고 있다. 勿論 測定溫度에 若干의 差는 있으나 이것은 Tab. 5에서 보는 바와 같이 問題가 되지 않는다.

Tab. 5에서  $V_{\text{Cl}^-}^\circ$  값이 研究者에 따라 많은 差異가 있음을 볼 수 있으나 Cation의  $V_{\text{RNH}_3^+}^\circ$ 가 同族體에서 一定한 差로서 늘어간다는 事實, 卽 b 값이 거의 一定하다는데 對하여 anion의 partial volume 間에도 비슷한 點을 볼 수 있다. 卽, 鹵素 anion의 partial molal volume中  $V_{\text{Br}^-}^\circ$  값이 같은 條件下에서 測定된 Conway et. al.<sup>(12)</sup>은  $30.9 \text{ ml mole}^{-1}$ , Padova<sup>(17)</sup>는  $25.68 \text{ ml mole}^{-1}$  이라 文獻에 나와 있다. 이것을 引用하여 ( $V_{\text{Br}^-}^\circ - V_{\text{Cl}^-}^\circ$ ) 값을 計算하여 보면 測定者에 關係없이 그 差가 거의 一定하다. 여기서 그 差 卽  $V_{\text{Br}^-}^\circ - V_{\text{Cl}^-}^\circ = \Delta V_{\text{X}^-}^\circ$  이라 하면 Tab. 5의  $V_{\text{Cl}^-}^\circ$ 을 引用하여 다음과 같은 結果를 얻는다.

$$\Delta V_{\text{X}^-}^\circ \begin{cases} \text{Conway et. al.} \dots\dots\dots 7.3 \\ \text{Padova} \dots\dots\dots 7.08 \end{cases}$$

(3)  $\phi_v$ 의 濃度影響

Fig. 3에서 보는 바와 같이 네 가지의 n-alkyl amine 鹽酸鹽들이 濃度增加에 따라  $\phi_v$ 가 共通的인 直線的 變化를 하고 있으며, 그 slope도 理論值에 比較的 가까운 正數를 나타내고 있다.

이러한 現象은 分子量이 작은 電解質의 稀은 溶液에 對하여 共通的으로 觀察되는 現象이다. 分子量이 크고 獨特한 構造를 가진 tetraalkylammonium 鹽 또는 n-alkyl amine 鹽이라도 사슬이 길고 分子量이 큰 物質들은 濃度變化에 따라  $\phi_v$ 도 特異한 變化를 한다. 卽 어떤 濃度點에서 minimum  $\phi_v$ 를 나타내는 것이다. Wen과 Saito<sup>(14)</sup>는 tetra-n-butyl ammonium bromide가 1-M附近에서  $\phi_v$ 가 minimum value를 나타내는 데 이것은 溶液 안에서 Clathrate에 담은 構造가 形成되기 때 문이라고 하였다. 또한 Desnoyers와 Arel<sup>(9)</sup>은  $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_2\text{Br}$ ,  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2\text{Br}$ 와 같은 긴 사슬의 n-alkyl amine이 濃度增加에 따라  $\phi_v$ 變化가 Minimum 點을 가진 Curve로 나타나는 데 이것은 溶液內에서 micelle 形成에 起因한다고 하였다.

一般的으로 溶液內에서 濃度變化에 따라  $\phi_v$ 에 影響을 주는 要素는 溶液內의 分子 또는 ion들의 ① size ② charge ③ hydrophobic property와 ④ 分子 또는 ion들의 相互作用 등으로 要約된다. 例로서 萬一 ion의 charge가 크면 그 表面荷電이 크므로 electrostriction 效果가 크고 結果적으로 물의 構造를 破壞하고 液體內部的 free space가 減少된다. 이러한 境遇  $\phi_v$ 는 濃度增加에 따라 positive인 增加를 보인다. 反面 ion의

size가 크고 hydrophobic property가 크면 ion 들래의 물분자들은 水素結合이 強化되고 solvent間的 相互作用에 依하여 hydrophobic hydration이 일어나고 結果의므로 液體內에는 얼음에 닮은 構造(ice-likeness structure; ice-berg)가 增大한다. 이러한 境遇  $\phi_v$ 는 減少하고  $\phi_v$ 對  $\sqrt{C}$  plot는 negative slope을 가진다.

*n*-alkylamine의 鹽酸鹽 중에서 低分子畧의 同族體인 네 가지 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)鹽의 性質은 위에서 말한 事實과 實驗 結果를 對照하여 볼 때 大略 다음과 같이 해석이 된다. 卽 濃度增加(0.3M 以下)에 따른  $\phi_v$ 의 變化가 共通의므로 直線의 變化를 하고, 各物質의 limiting slope도 거의 理論值에 가까운 事實로 보아 ion의 hydrophobic effect와 charge effect는 서로 競爭의이나 slope로 미루어 볼 때 charge effect 예컨대 electrostriction 效果가 比較的 強한 便이다. 또한 사슬이 긴 高級同族體에서 보는 限界 micelle 濃度도 觀測할 수 없고 鹽의 鹽析 效果가 強하게 나타나고 있는 셈이다.

#### [4] Slope, S 및 H

limiting slope의 實驗值는 Tab. 2에 表示한 것과 같이 大體的으로 理論值에 가까운 것이라 할 수 있다. 그러나 여러 研究 data를 보면 理論值에서 크게 벗어나는 수가 많다. 이것은 Debye-Hückel의 limiting law가 묶은 溶液의  $\phi_v$ 를 定하는데 特別 重要한 口實을 하는 solute-solvent interaction을 考慮에 넣지 않았기 때문에 일어나는 結果이다<sup>(10)</sup>. [1]式  $\phi_v = \phi_v^0 + kw^{\frac{1}{2}}\sqrt{C}$ 에서 原子價因子인 *w*와 恒數 *k*는 各各 다음 式으로 주어진다<sup>(9)</sup>.

$$w = 0.5 \sum v_i z_i^2 \dots \dots \dots (12)$$

$$R = N^2 e^3 (8\pi / 1000 \epsilon^2 RT)^{\frac{1}{2}} (d \ln \epsilon / d p - \beta / 3) \dots (13)$$

[11]에서 *v<sub>i</sub>*, *z<sub>i</sub>*는 各各 ion 電解質의 數及 原子價, *e*는 電子의 荷電量,  $\epsilon$ 은 溶媒의 媒電常數  $\beta$ 는 溶媒의 壓縮率, *N*는 Avogadro 數이다. 25°C 물에 대하여 計算된 slope의 理論值는 1-1 電解質이 1.868, 1-2 또는 2-1 電解質이 9.706, 3-1은 27.44이다. 但, 30°C 물에 대한 1-1 電解質은 1.955이다. Tab. 3에서 實驗的으로 求한 slope는 理論值에 가까운 +2에서 +4 內外임을 볼 수 있다.

이와 같이 limiting slope가 理論值에 가까운 僅少한 값을 가지는 것은 RNH<sub>2</sub>X의 C<sub>4</sub> 以下の 低分子物質들이 그렇게 獨特한 特徵을 가지고 있지 않다는 證據이다. 卽 RNH<sub>2</sub>X의 ion들이 나타내는 charge effect나 hydrophobic effect가 tetra alkylammonium鹽과 같은 物質에 比하여 特記할만한 것이 없고 다만 두 作用이 서로 競爭狀態에 있든가 오히려 charge effect가 優勢

하게 나타난 것이라 할 수 있다. 또한 [4]式에서 S<sub>0</sub>의 理論值은 1.955(30°C 물)를 代入하여  $\phi_v - 1.955\sqrt{C}$ 對 *C*를 plot하면 *h*의 slope 값이 判明된다. J. E. Desnoyers 및 M. Arel<sup>(11)</sup>에 依하면 RNH<sub>2</sub>Br에 대하여 25°C 水溶液에서 얻은 *h*가 모두 negative인 값을 보여주고 있다.

本實驗에서 얻은 密度秤量值는 少數點以下 5位까지 取하였고 이것으로  $\phi_v$  값이 算出되었기 때문에 [4]式의 適用이 多少 無理인 것 같고 正確한 結果가 念慮되기 때문에 이것은 위의 S<sub>0</sub> 값과 아울러 今後의 研究問題로 남기는 바이다.

## 結 論

이 研究를 통하여 *n*-alkylamine의 鹽酸鹽에 대하여 다음과 같은 事實이 判明되었다.

- ① 繼續된 同族體들이 거의 一定한 partial molal volume 差 16.0 ml mole<sup>-1</sup>를 가진다.
- ② Coanion의 V<sub>Cl<sup>-</sup></sub>가 18.6 ml mole<sup>-1</sup>으로 Padova의 data와 一致한다.
- ③ limiting slope는 理論值에 가까운 +2에서 +4 內外이다.
- ④ 濃度增加에 따른  $\phi_v$  變化는 모두 共通의므로 直線的이다.
- ⑤ 溶液內에서 ion의 charge effect와 hydrophobic effect는 서로 競爭的의이나 charge effect가 優勢함을 보인다.

끝으로 本研究에 대하여 始終一貫하여 指導와 助言을 하여 주신 서울大學校 應用化學科 李益春 博士, 實驗裝置方法에 對하여 助言과 實驗結果에 對하여 恒常念慮하여 주신 釜山大學校 化學科 朴玉鉉 教授, 그리고 實驗을 도와 준 本大學校 化學科 專任講師 嚴泰燮君, 助教 朴鍾烈君 諸位에게 深甚한 謝意를 表하는 바이다.

## REFERENCE

- 1) O., Redlich, and H., Klinger, *Montash. Chem* 65, 137 (1934)
- 2) D. O., Masson, *Phil. Mag.* [7], 8, 218 (1929)
- 3) O. Redlich, and P. Rosenfeld, *2. Physik Chem.* A155, 61 (1931)
- 4) H. S. Harned and E. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions.* 3rd ed. Reinhold publ. Co. N. Y. (1958) Chap. 3



- 5) O. Redlich and E. Meyer, *Chem. Rev.* **64**, 221 (1964)
- 6) F. J. Millero, *Rev. Sci. Instr.*, **38**, 1441 (1967)
- 7) F. Frank and H. T. Smith, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 2586 (1967)
- 8) J. E. Desnoyers and Marcel Arel, *Can. J. Chem.* **45**, 359 (1967)
- 9) R. E. Verrall and E. E. Conway, *J. Phys. Chem.* **70**, 3961 (1966)
- 10) H. S. Harned and B. B. Owen, *Chem. Rev.* **29**, 461 (1941)
- 11) F. J. Millero, and W. Dronst-Hansen, *J. Phys. Chem.* **72**, 1758. (1968)
- 12) B. E. Conway, R. E. Verrall and J. E. Desnoyers, *Trans Faraday Soc.*, **62**, 2738(1966)
- 13) Ikchoon. Lee and. J. B. Hyne, *Can J. Chem.* **46**, 2333 (1968)
- 14) W. Y. Wen and S. Saito, *J. Phys Chem.* **68**, 2639 (1964)
- 15) W. L. Masterton, *J. Chem. Phys.* **22**, 1830 (1954)
- 16) K. Fajans and O. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 668, (1942)
- 17) J. Padova, *J. Chem. Phys.* **39**, 1552. (1963)
- 18) P. Mukerjee, *J. Chem. Phys.* **65**, 740 (1961), **65**, 744(1961)
- 19) E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 914. (1965)
- 20) R. Zana and E. Yeager, *J. Phys Chem.* **71**, 521 (1967)
- 21) R. Stokes and R. Robinson, *Trans. Faraday Sec.* **53**, 301(1957)
- 22) J. Bernal and R. Flower, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933)