

2-프로판올-물 혼합 용액에서의 염화아닐린늄의 분몰랄 부피*

인하공과대학 화공과
조 병 린 · 이 영 자
서울대학교 공과대학 응용화학과
이 의 춘
(1969. 9. 9 접수)

Partial Molal Volumes of Anilinium Chloride in Isopropanol-Water Mixtures

by

Byung Rin Cho · Young Ja Lee

Dept. of Chem. Eng., Inha Inst. of Technology

Ikchoon Lee

Dept. of Appl. Chem., College of Eng., Seoul National University

(Received September 9, 1969)

ABSTRACT

Determination of partial molal volumes of anilinium chloride in isopropanol-water mixtures at 30.00° showed a distinct minimum at 0.20 mole fraction isopropanol. This was interpreted as maximum in electrostriction effect and minimum in water structure. The depth in \bar{V}^0 for alcohol-water mixtures was in the order MeOH > *i*-PrOH > EtOH, which indicated the importance of microscopic structure around ions.

서 론

순수한 물 속에서의 전해질의 여러 가지 물리적인 성질에 관해서는 널리 연구되어 있으며 전해질 자체의 상태 뿐 아니라 물의 구조를 이해하는데도 많은 도움을 주고 있다. 그러나 물 외의 용매나 물과 유기용매가 혼합된 용액 속에서의 전해질의 성질에 관한 연구는 드물다.

우리는 이미 물-메탄올⁽¹⁾ 물-에탄올⁽²⁾⁽³⁾ 혼합 용액 속에서의 염화아닐린늄 및 각종 tetraalkylammonium chloride의 분몰랄 부피에 관하여 연구 보고한 바 있

며 전해질의 분몰랄 부피의 변화로부터 전해질의 전하 효과와 알코올 혼합으로 인한 물구조의 변화물 논의한 바 있다. 이와 같은 연구를 통하여 얻은 중요한 결론으로서 알코올 혼합에 따라 물구조가 거의 완전히 파괴되고 free volume이 최소로 되는 혼합 조성(알코올-물분율)이 생기며 (즉 MeOH-H₂O 0.4 분분율이고 EtOH-H₂O는 0.3 분분율) 이러한 조성에서는 electrostriction 효과가 최대로 되어 전해질의 분몰랄 부피가 최소로 된다는 것이었다.

본 연구에서는 2-프로판올-물 혼합 용액에서의 염화아닐린늄의 분몰랄 부피를 30.00°C에서 측정하여 다른 알코올-물 혼합 용액에서 얻은 위의 결론을 재확인하고 알코올 분자량의 증가가 물의 구조 또는 혼합 용액의 구조에 미치는 영향을 살펴 보고자 한다.

* 혼합 용액에서의 전해질의 분몰랄 부피 제 2보

실 실험

염화아닐린은 전보에서와 같이⁽²⁾ 계결정한 후 진공 건조하여 사용하였으며 2-프로판올은 CaO로 건조 후 증류하여 사용하였다. 각종 농도(mole l⁻¹)의 염 용액은 표준 용액을 점차 정확히 희석하여 만들었고 각 농도의 용액의 밀도는 25 ml Weld-형 비중병으로 측정하였다. 각 농도에 대한 밀도는 3개를 측정하여 그 평균값을 택하였으며 평균값의 재현성은 ±0.00003이었다. 항온조는 30.00±0.01°C로 유지하였으며 모든 무게는 공기의 부력 보정을 가하여 사용하였다.

겉보기 몰랄부피(apparent molal volume) ϕ_V 는 다음 식으로 계산하였다.

$$\phi_V = \frac{M_2}{d_o} - \frac{1000(d-d_o)}{d_o C} \quad (1)$$

여기서 M_2 는 염화아닐린의 분자량, C 는 mole l⁻¹로 표시한 농도, d 와 d_o 는 각각 염용액 및 용매의 밀도이다. 결과를 종합하여 보면 Table 1과 같다.

TABLE 1. Densities and apparent molal volumes of anilinium chloride in isopropanol-water mixtures at 30.00°

Solvent (mole fraction <i>i</i> -PrOH)	c (mole l ⁻¹)	d (g ml ⁻¹)	ϕ_V (ml. mole ⁻¹)	
0.05	0.3964	0.98463	103.3	
	0.3450	0.98323	103.1	
	0.2854	0.98139	103.4	
	0.2180	0.97950	103.2	
	0.1656	0.98712	102.3	
	0.1028	0.97620	102.7	
	0.07245	0.97532	102.4	
	0.03964	0.97431	103.3	
	0.03058	0.97406	102.2	
	0.02029	0.97378	101.0	
	0.01015	0.97352	96.6	
	0.10	0.4057	0.96312	105.1
		0.3428	0.96144	104.6
		0.2787	0.95953	104.5
		0.2232	0.95782	104.7
0.1645		0.95621	103.8	
0.1003		0.95423	103.9	
0.07198		0.95341	103.1	
0.04057		0.95248	101.0	
0.02985		0.95221	98.8	
0.02016		0.95197	93.1	
0.01008	0.95163	90.3		
0.15	0.3980	0.94177	106.0	
	0.3466	0.94033	105.5	

0.20	0.2789	0.93818	105.6	
	0.2189	0.93625	105.8	
	0.1664	0.93474	105.0	
	0.1004	0.93260	105.4	
	0.07278	0.93169	105.9	
	0.03980	0.93071	104.6	
	0.02995	0.93049	101.5	
	0.02039	0.93025	95.1	
	0.01019	0.92991	87.1	
	0.25	0.3918	0.92243	106.1
		0.3405	0.92084	105.8
		0.2760	0.91859	106.2
		0.2155	0.91677	105.3
		0.1633	0.91509	104.8
		0.09934	0.91293	104.5
0.07151		0.91195	104.6	
0.03918		0.91101	101.2	
0.02957		0.91048	94.2	
0.02003		0.91045	90.8	
0.01002	0.91002	80.2		
0.25	0.4042	0.90731	103.7	
	0.3381	0.90528	102.3	
	0.2825	0.90307	102.3	
	0.2223	0.90075	102.9	
	0.1623	0.89878	100.9	
	0.1017	0.89620	100.9	
	0.07100	0.89515	100.5	
	0.04042	0.89397	100.2	
	0.03027	0.89352	98.0	
	0.01989	0.89329	93.3	
0.00995	0.89292	83.5		

분몰랄 부피 V° 는 다음 식으로 ϕ_V 대 \sqrt{C} 를 plot하여 영 농도로 외연장한 ϕ_V° 를 구하여 사용하였다.

즉 $V^\circ = \phi_V^\circ$ 이다.

$$\phi_V = \phi_V^\circ + SC^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

여기서 S 는 외연장선의 기울기이며 각 혼합 용액에 대한 V° 값과 S 값을 종합하면 Table 2와 같다. 여기에 적은 S 값은 도표에서 읽어낸 근사값이며 V° 값의 정확도는 ±0.5 ml mole⁻¹ 정도이다.

토 의

대표적인 겉보기 몰랄 부피 대 \sqrt{C} 의 plot은 그림 1에서 보는 바와 같다. 이 도표의 특징은 $\sqrt{C} = 0.2$ 부근에서 두 직선이 접합한 꼴을 가진 것이다. 이와 같은 현상에 관해서는 전보에서 이미 논의한 바와 같이⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ 이온 주위의 용매 분자들의 미시적인 구조의 변화와 밀

접한 관계를 가졌으리라 생각 된다. 외연장선의 기울기 S 는 Table 2 에서 보는 바와 같이 0.20 몰분율에서 최

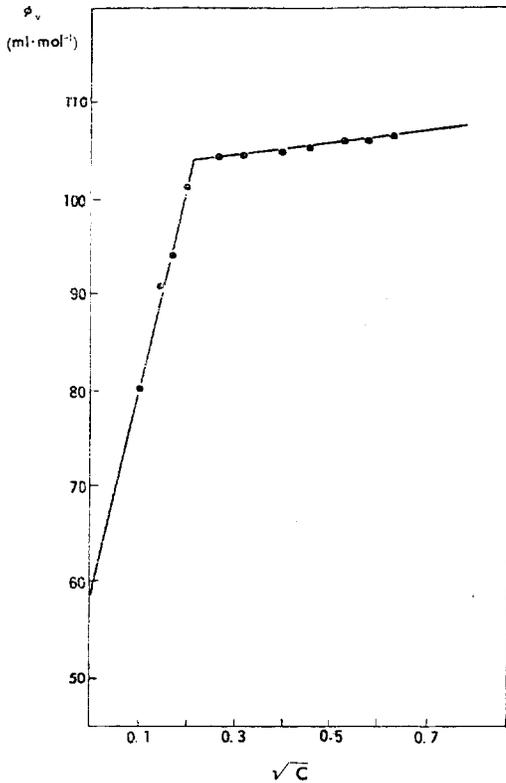


Fig. 1. Typical plot of ϕ_V vs \sqrt{C} (0.20 m. f)

대값을 갖는다. 따라서 우선 S 값을 기초로⁽¹⁾⁽³⁾ 0.20 몰분율에서 electrostriction 효과가 최대이고 또한 전보에서의 논의에 의하면 이 몰분율에서 물 구조가 거의 완전히 파괴된 상태라고 결론지을 수 있다⁽¹⁾⁽³⁾. 다른

TABLE 2. Limiting slope, S , and partial molal volume, \bar{V}_0° , for anilinium chloride in *i*-propanol-water mixtures (m. f. = mole fraction *i*-PrOH) at 30.00°

	0.05m. f	0.10mf	0.15m. f	0.20m. f	0.25m. f
S	105	135	205	215	195
\bar{V}°	84.5	74.0	65.0	58.5	65.0

TABLE 3. Comparison of S values for various alcohol-water mixtures at 30.00°

m. f	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
MeOH	177	257	290	385	190
EtOH*	76	137	190	139	—
<i>i</i> -PrOH	135	215	—	—	—

*Ref(4)

알코올-물 혼합 용액에서의 S 값과 비교하여 보면 Table 3 에서 보는 바와 같다. 일반적으로 같은 몰분율에서는 2-프로판올의 값이 메탄올의 값보다는 작고 에탄올의 값보다는 크다. 그러나 S 값이 최대가 되는 몰분율은 메탄올, 에탄올, 2-프로판올의 순으로 점차 줄어들어 더 많은 물을 포함하는 조성 쪽으로 이동하고 있다.

다음에 분몰랄 부피를 용매 조성에 대하여 plot 하면 그림 2 와 같으며 0.20 몰분율에서 최소값을 가짐을 알 수 있다. 이것은 위에서 S 값을 기초로 논의한 최대의 electrostriction 효과와 일치하는 결과로서 electrostriction 에 의한 부피의 감소가 가장 커지며 따라서 분몰랄 부

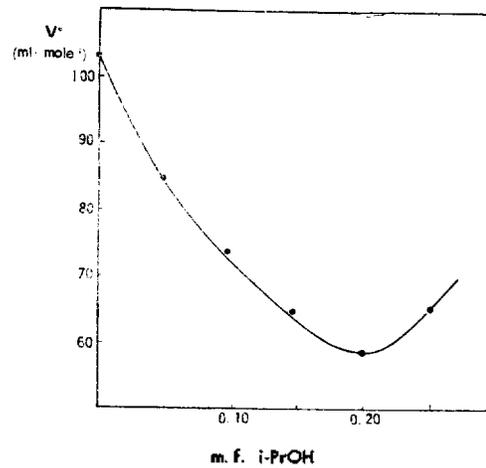


Fig. 2. Plot of \bar{V}° vs. mole fraction *i*-PrOH

피 \bar{V}° 는 최소가 된다고 할 수 있다. 다른 알코올 혼합 용액에서처럼 S 값의 최대점과 \bar{V}° 값의 최소점은 일치하고 있다. 다만 이 극점이 메탄올의 경우 0.40 몰분율에⁽¹⁾ 에탄올의 경우 0.30 몰분율에⁽⁴⁾ 있었으므로 메탄올의 메틸기의 수소가 하나씩 메틸기로 치환됨에 따라 극점이 순수한 물 쪽으로 0.1 몰분율씩 이동하는 셈이다. 물론 0.1이라는 것에 정밀한 의의를 결부시킬 수는 없겠으나 알코올 분자량의 증가로 극점이 순수한 물 쪽으로 이동한다는 것은 움직일 수 없는 사실이다. 이와 같은 현상은 여러 가지 다른 성질에서도 볼 수 있으며 가장 잘 알려져 있는 예로는 알코올 자체의 분몰랄 부피가 최소값이 되는 알코올-물 혼합 조성이 알코올 분자의 크기와 더불어 더 작은 몰분율(순수한 물) 쪽으로 이동하며 그 값이($\bar{V}^\circ_{H_2O} - \bar{V}^\circ_{min}$)도 점차 깊어진다는 것이다⁽⁵⁾. 이러한 알코올의 분몰랄 부피의 최소점은 알코올 분자가 비전해질이라는 점에서 위에서 논의한 전해질의 분몰랄 부피의 최소점과는 본질적으로 다른 현상이며 물 구조 또는 free volume 의

최대를 나타내는 것이라 해석되고 있다⁽⁶⁾. 이 밖에도 음파 흡수의 최대점⁽⁷⁾, 혼합 엔탈피 ΔH^M 의 최소점⁽⁸⁾ 등도 알코올 분자의 크기와 더불어 동일한 방향으로의 이동을 보여주고 있다. 또 한 가지 특이한 예로서는 염화벤질의 분몰랄 부피 \bar{V}°_{BC} 에 관한 것이다⁽⁸⁾. \bar{V}°_{BC} 값의 최대점은 메탄올-물의 경우 0.40 몰분율이고, 에탄올-물의 경우 ~ 0.25 몰분율이며 2-프로판올-물의 경우 ~ 0.15 몰분율이다. 이것은 염화아닐린의 \bar{V}° 값의 최소점과 대략 일치한다. 전보에서 논의한대로⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ 이러한 극점에서 물 구조가 거의 완전하게 파괴되어 있다고 생각한다면 비전해질인 염화벤질 분자 자체가 차지하는 부피가 가장 크게 나타날 것이므로 본 연구에서 얻은 결론과 부합되는 결과라 할 수 있다.

다음에 염화아닐린의 물에서의 분몰랄 부피 $\bar{V}^\circ_{H_2O} = 103.5 \text{ ml mole}^{-1}$ 와 각 알코올 혼합 용액에서의 분몰랄 부피의 최소값 \bar{V}°_{\min} 와의 차이 $\delta\bar{V}^\circ$ 를 보면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{MeOH-H}_2\text{O} \quad \delta\bar{V}^\circ &= \bar{V}^\circ_{H_2O} - \bar{V}^\circ_{\min} \\ &= 103.5 - 36.0 = 67.5 \\ \text{EtOH-H}_2\text{O} \quad \delta\bar{V}^\circ &= 34.0 \\ i\text{-PrOH-H}_2\text{O} \quad \delta\bar{V}^\circ &= 45.0 \end{aligned}$$

최소점의 길이는 메탄올, 2-프로판올, 에탄올의 순으로 줄어 들며 최소점을 이루는 조성에서의 S 값의 크기 순과 같다. 이와 같은 $\delta\bar{V}^\circ$ 의 크기 순은 동일한 몰분율에서 비교하여 보아도 성립한다. 즉 물과 알코올 분자수의 비율이 같은 혼합 용액을 놓고 생각하여도 같다는 것이다. 혼합 용액에서의 전해질에 의한 electrostriction은 우선 물 분자에 의한 것을 생각할 수 있으나 반드시 물 분자만이 attract 될 것은 아니므로 이러한 부피 감소의 크기 순은 (1) 알코올 분자가 커지면 알코올 분자 자체가 이온에 의하여 electrostrict 되는 경향이 달라지거나, (2) 이온 주위에 커다란 분자가 존재하면 물의 specific solvation 을 방해한다고 해석할 수 있을 것이다. 매전상수(dielectric constant) D 를 보면 20°C 에서 MeOH 32.5, EtOH 25.0, i -PrOH 15.7 이므로 이온 주위의 solvent-ordering 효과는 $\text{MeOH} < \text{EtOH} < i\text{-PrOH}$ 의 순으로 점점 원거리까지 미친다⁽⁹⁾. 이것만으로는 electrostriction 효과도 이러한 순으로 커져야

할 것이다. 그러나 알코올 분자 자체의 Polarization 은 $P = \frac{D-1}{D+2} \left(\frac{M}{P} \right)$ 이므로 D 에 비례하여 커지므로 위의 역순으로 이온의 영향이 미치게 되어야 한다. 따라서 두 가지 효과가 서로 결합하여 작용하고 있다. 그러나 물론 (1)만이 중요한 요소는 아니다. 즉 이온 주위의 미시적인 구조가 커다란 요소의 하나가 된다는 사실에는 틀림이 없다⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.

결론으로 2-프로판올-물 혼합 용액에서의 염화아닐린의 분몰랄 부피는 0.20 몰분율에서 최소가 되며 이 몰분율에서 물 구조가 거의 완전하게 파괴되어 electrostriction 효과가 최대로 된다. 또 알코올 분자의 크기가 커지면 한 분자당의 물 구조의 파괴 효과가 커지며 적은 수의 알코올 분자로서 완전한 물 구조의 파괴를 초래할 수가 있다.

인용문헌

- 1) Sang-Ki Yoon and Ikchoon Lee, *This Journal*, **13**, 9 (1969)
- 2) Ikchoon Lee and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **47**, 1437(1969)
- 3) Ikchoon Lee and J. B. Hyne, *ibid.*, **46**, 2333(1968)
- 4) Sang-Ki Yoon, *동아 논총*, 제 5집 동아대학교 출판부, (1969)
- 5) K. Nakanishi *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 793 (1960)
- 6) F. Franks and J. G. Ives, *Quart. Revs.* **XX**, 1 (1966)
- 7) C. J. Burton, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **20**, 186 (1948)
- 8) H. S. Golinkin, Ikchoon Lee and J. B. Hyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** 1307 (1967)
- 9) C. H. Rochester and B. Rossall, *Trans. Faraday Soc.*, **65** 1004 (1969)
- 10) E. Grunwald, R. L. Lipnick and E. K. Ralph, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4333 (1969)
- 11) F. J. Millero, *J. Phys. Chem.*, **73** 2417 (1969)