

메탄올-물 혼합액에서의 n-Alkylamine

염산염의 분 몰랄 부피*

동아대학교 문리대 화학과

염태섭·윤상기

서울대학교 공대 응용화학과

이익춘

Partial molal volumes of n-alkylamine hydrochlorides in methanol-water mixtures

by

TAE-SUP UHM · SANG-KI YOON

Dept. of Chemistry, Dong-A University,

IKCHOON LEE

Dept. of Applied Chemistry, College of Engineering, Seoul National University

(Received Nov. 25, 1969)

ABSTRACT

The apparent molal volumes (ϕ_v) of the homologous salts RNH_2Cl , where R varies from methyl-(CH_3 -) to n-butyl-($\text{n-C}_4\text{H}_9$ -) in a series of methanol-water mixtures have been determined at 30°C by means of a float method to fifth decimal places down to 0.01 m.

The values of ϕ_v extrapolated to infinite dilution give partial molal volumes \bar{V}° which varies considerably in accordance with the solvent composition. that is, mole fraction of methanol.

The experimental results are discussed in terms of the varying size and charge effect, hydrophobic nature of the solute species, and also the additivity relationship between successive homologous and the structure of the binary solvent. The results indicate that at 0.1 mole fraction methanol the enhanced structuredness of water cause a minimum in the partial molal volumes of cations \bar{V}° , while at 0.4 mole fraction the solvent structure is such that the free volume is a minimum but the effect of electrostriction is a maximum.

요 약

Methyl에서 n-butyl까지의 n-alkylamine 염산염동족체(RNH_2Cl)의 “겉보기몰랄부피”(apparent molal volume) ϕ_v 를 30°C 에서 여러가지 조성의 methanol-물 혼합액을 써서 측정하였다. 아민염의 농도는 0.01M까지, 밀도는 부력법을 적용하여 소수점이하 5위까지 택하였다. 관측된 ϕ_v 값을 무한대의 묽은 농도 쪽으로 extrapolation하여 “분몰랄부피”(partial molal volume) \bar{V}° 를 구하였다.

실험 결과는 용질입자의 크기, charge 및 hydrophobic effect 등에 관하여 논의되었고 또한 동족체간에 일정한 몰랄부피차($\Delta\bar{V}^\circ$)를 갖는다는 사실과 아울러 혼합용매의 구조에 대하여도 검토하였다.

메탄올-물 0.1 몰분율(m. f.)에서는 물의 구조중대로 cation의 “분몰랄부피”(\bar{V}°)가 최소이고, 한편 0.4m. f.에서는 charge 효과에 의한 electrostriction effect의 최대와 free volume이 최소라는 사실들이 관찰되었다.

* 혼합 용매에서의 전해질의 분 몰랄 부피 제 3보

서 론

전해질, 때로는 비전해질의 수용액에 대한 molal volume의 연구결과는 오랜 시일과 연구장치, 방법 및 이론의 발전과 더불어 지금까지 온갖수 보고가 나와 있다. 그러나 非水溶液에 대한 것은 극히 드물고 물과 어떤 유기용매, 이를테면 알코올과의 二成分系혼합용매에 대한 것은 간혹 찾아볼 수 있으나 이것 역시 체계 적으로 연구되는 것은 별로 찾아볼 수 없다.

몇 例로서 Bateman⁽¹⁾은 SrCl₂, BaCl₂의 0~80% ethanol 용액에 대하여, Baron⁽²⁾은 NaBr의 methanol-물 혼합액, Minc⁽³⁾ 등은 염산의 methyl-, ethyl-, propylalcohol 용액에 대하여, Fillippova⁽⁴⁾ 등은 CH₃COONa의 ethanol-H₂O 혼합액에 대하여 관측한 자료들이 보고되어 있다.

Redlich, Rosenfeld⁽⁵⁾가 Debye-Hückel 說을 바탕으로 유도한 limiting law에 따라 molal volume이 논의 되고 있는데 이것이 內包하고 있는 물리적인 因子중 유기 또는 혼합용매에 대하여는 이론적으로, 또는 실험적으로 아직 규명되지 않은 因子가 있어서 이에 관한 연구는 앞으로 더욱 시일을 요할 것같이 생각된다.

근래에 Lee와 Hyne⁽⁶⁾은 유기염인 tetra-n-alkylamm-onium chloride을 시료로, 여러 조성의 ethanol-H₂O 혼합용매에 대하여, 또한 ϕNH₃Cl⁽⁷⁾을 써서 각종 alcohol의 여러 조성에 대하여 상당히 體系的으로 연구한 보고가 나와 있다. 이러한 보고들을 통하여 알 수 있는 것은 수용액에서보다 혼합용매계에서는 대단히 거리가 먼 특이한 현상이 나타나고 있다는 사실이다. 곧 limiting slope가 대단히 크다는가, 특정한 alcohol mole fraction에서 molal volume의 極點이 생긴다는가 하는 점 같은 것을 들 수 있는데 이러한 현상은 water-alcohol interaction, ion-solvent interaction 또는 ion의 charge effect 등과 밀접한 관계가 있다고 관측되는 바이다.

우리들은 이러한 점이 비교적 묽은 농도의 RNH₃Cl가 30°C에서 여러 조성의 methanol-H₂O mixture에서 어떻게 나타날 것인가에 관심을 가지고, 실험하여 그 결과를 보고하고자 한다.

실 험

1. 시 약

4종의 아민鹽 중 CH₃NH₃Cl와 EtNH₃Cl은 市販 일급시약(결정狀)을 ethanol-ethylacetate 혼합액(1:1 V/V)으로 2회에 걸쳐 재결정한 것을, n-propylamine,

n-butylamine 염산鹽들은 일반 실험실적 방법에 따라 각 amine의 ethanol 용액에 HCl gas를 약 1시간 통하고 냉각 교반하여 충분히 반응된 다음 증발 농축하여 석출된 amine 염들은 前者 두 amine 염들과 같은 처리를 하였다.

위와 같이 정제된 염산 amine들을 사용하기에 앞서 1주일 이상 갈색 진공 dessiccator에 넣어 충분히 건조시켰다.

2. 시료 용액

1) Methanol-H₂O mixtures

재증류된 시판 일급 methanol과 재증류수를 계산양대로 정확한 液量計로 혼합하여 0.1 mole fraction(m. f.)에서 0.5m. f.까지 만들고 최소한 24시간 경과한 것을 사용하였다.

2) 위에서 얻은 각 mole fraction methanol에 각 농도에 맞추어 정확히 평량된 amine 염들을 실온에서 농도 0.01M에서 0.3M에 이르기까지 10여종의 시료용액을 만들었다. 시료용액들은 thermostat에 넣기전 최소한 1시간 이상 실온에 방치하여 두었다.

3. 기구 및 장치, 밀도 측정 및 계산

semimicrobalance, super thermostat, float assembly 등의 기구장치는 물론, 浮力法에 의한 측정 및 밀도차 계산 등 모두 I. Lee, S. Yoon⁽⁷⁾⁽⁸⁾ 등이 시행한 방법을 그대로 따랐다.

즉 thermostat의 온도는 30.00±0.01°C로 유지되었으며 d값은 ±0.00005 정도의 재현성을 보여 주었다. Redlich 및 Bigeisen⁽⁹⁾의 誤差式

$$\delta\phi_0 = \frac{1000\delta d}{d_0 c} + \frac{1000(d-d_0)\delta c}{c^2 d_0} \dots (1)$$

에 의하면 $\delta\phi_0 = \pm 0.1 \text{ ml/mol}$ 이하였으며 V° 의 精確性은 대략 $\pm 0.5 \text{ ml/mol}$ 이하로 관측하였다.

결 과

실험으로 밝혀진 密度差를 써서 각 농도에 대한 apparent molal volume ϕ_0 는 다음 식⁽¹⁰⁾에 따라 계산하였다.

$$\phi_0 = \frac{M}{d_0} - \frac{1000(d-d_0)}{cd_0} \dots (2)$$

단 M: 각 용질의 분자량

d_0 : 용매의 밀도

d: 용액의 밀도

c: 용액의 농도(molarity)

여러 가지 농도에 대한 ϕ_0 를 다음 식 (3), 곧 limiting law에 따라 \sqrt{c} 에 대하여 plot하고 $c \rightarrow 0$ 쪽으로 extrapolation 할때 V° 는 intercept로서 나타난다.

$$\phi_v = V^0 + S_v \sqrt{c} \dots\dots\dots(3)$$

여기서 S_v 는 limiting slope로서 다음과 같이 주어진다.

$$S_v = kw^{3/2} = 1/2K(\sum \nu_i Z_i^2)^{3/2} \dots\dots\dots(4)$$

(4)식에서 ν_i 는 전해질 *i*의 ion 수, Z 는 原子價이고 K 는 주로 용매의 성질, 온도 등에 관계되는 계수로서 다음과 같다.

$$K = N^2 e^2 (8\pi / 1000 D^3 RT)^{1/2} (d \ln D / dp - \beta / 3) \dots\dots(5)$$

여기 D 는 용매의 媒電常數, β 는 그 壓縮率을 표시한다.

methanol-H₂O 혼합액 0.1m. f.에서 0.5m. f.까지에 대한 각 아민염의 농도 증가에 따른 ϕ_v 값을 Table 1에, 또한 그것을 \sqrt{c} 에 대하여 plot하고 $\sqrt{c}=0$ 쪽으로 extrapolation 한 그림이 Fig. 1에 표시되어 있다.

TABLE I. Apparent molal volumes of *n*-methylamine hydrochloride in methanol-water mixtures at 30°C.

| 0.1m. f. | | |
|------------------------------|---|--------------------------------------|
| C (mol. l ⁻¹) | 1000(d-d ₀) (g. ml ⁻¹) | ϕ_v (ml. mol ⁻¹) |
| 0.0102 | 0.16590 | 52.9 |
| 0.0153 | 0.25865 | 52.3 |
| 0.0206 | 0.34225 | 52.6 |
| 0.0252 | 0.40691 | 53.1 |
| 0.0301 | 0.48398 | 53.2 |
| 0.0502 | 0.75961 | 54.1 |
| 0.0707 | 1.10839 | 53.6 |
| 0.1005 | 1.55253 | 53.8 |
| 0.2008 | 3.03975 | 54.1 |
| 0.3000 | 4.44532 | 54.5 |
| 0.2m. f. | | |
| 0.0105 | 0.24493 | 46.8 |
| 0.0154 | 0.32396 | 49.2 |
| 0.0205 | 0.43108 | 49.2 |
| 0.0252 | 0.50488 | 50.3 |
| 0.0301 | 0.58130 | 51.0 |
| 0.0501 | 0.90134 | 52.4 |
| 0.0704 | 1.23967 | 52.8 |
| 0.1002 | 1.74651 | 53.0 |
| 0.2002 | 3.30950 | 53.9 |
| 0.3009 | 4.96326 | 54.0 |

| 0.3m. f. | | |
|----------|---------|------|
| 0.0108 | 0.37883 | 35.2 |
| 0.0150 | 0.49770 | 37.2 |
| 0.0206 | 0.62441 | 40.3 |
| 0.0255 | 0.67927 | 44.3 |
| 0.0301 | 0.78247 | 45.0 |
| 0.0504 | 0.96666 | 52.4 |
| 0.0701 | 1.30825 | 53.0 |
| 0.1008 | 1.85363 | 53.3 |
| 0.2004 | 3.59035 | 53.8 |
| 0.3006 | 5.19056 | 54.5 |
| 0.4m. f. | | |
| 0.0106 | 0.35727 | 37.5 |
| 0.0151 | 0.46308 | 40.9 |
| 0.0205 | 0.53101 | 46.2 |
| 0.0252 | 0.61200 | 47.9 |
| 0.0302 | 0.68189 | 49.8 |
| 0.0503 | 0.99148 | 53.0 |
| 0.0708 | 1.43888 | 52.3 |
| 0.1001 | 1.99863 | 52.7 |
| 0.2011 | 3.89994 | 53.4 |
| 0.3002 | 5.71830 | 53.8 |
| 0.5m. f. | | |
| 0.0115 | 0.39319 | 37.8 |
| 0.0173 | 0.54734 | 40.7 |
| 0.0207 | 0.64008 | 41.5 |
| 0.0267 | 0.79488 | 42.8 |
| 0.0302 | 0.85889 | 44.3 |
| 0.0488 | 1.22269 | 48.2 |
| 0.0713 | 1.73868 | 48.9 |
| 0.1002 | 2.38986 | 49.5 |
| 0.1995 | 4.51716 | 50.9 |
| 0.2979 | 6.44003 | 52.1 |

그리고 methanol-H₂O 혼합조성, 곧 mole fraction 변화에 따른 amine 염 및 ion들의 partial molal volume (V°_s ; salts, V°_+ ; cation, $V^{\circ}_{Cl^-}$; anion) 값을 Table 2와 Fig. 2, Fig. 4 및 Fig. 5에, 또한 Table 3에 limiting slope(S) 값을 표시하였다.

methanol-H₂O 조성에 관계없이 각 염마다 공통적인 사실을 발견할 수 있다.

TABLE 2. Partial molal volumes of various salts and ions as a function of solvent composition (mole fraction methanol) at 30°C.

| m. f. (MeOH) | 0.0* | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |
|----------------------------------|-------|------|------|-------|-------|------|
| \bar{V}° (ml/mol) | | | | | | |
| MeNH ₃ Cl | 53.8 | 50.5 | 40.6 | 21.0 | 18.5 | 29.5 |
| EtNH ₃ Cl | 70.4 | 66.5 | 56.3 | 37.0 | 34.4 | 45.0 |
| n-PrNH ₃ Cl | 85.9 | 81.6 | 72.0 | 53.0 | 50.5 | 60.8 |
| n-BuNH ₃ Cl | 101.7 | 97.0 | 87.2 | 68.7 | 66.4 | 76.0 |
| $\bar{V}^\circ_{Cl^-}$ (ml/mol) | 18.6 | 15.5 | 5.0 | -15.0 | -17.7 | -6.2 |
| \bar{V}°_+ (ml/mol) | | | | | | |
| MeNH ₃ ⁺ | 35.2 | 35.0 | 35.6 | 36.0 | 36.2 | 35.7 |
| EtNH ₃ ⁺ | 51.8 | 51.0 | 51.3 | 52.0 | 52.1 | 51.2 |
| n-PrNH ₃ ⁺ | 67.3 | 66.1 | 67.0 | 68.0 | 68.2 | 67.0 |
| n-BuNH ₃ ⁺ | 83.1 | 81.5 | 82.2 | 83.7 | 84.1 | 82.2 |

* \bar{V}° values for water are taken from Ref(8).

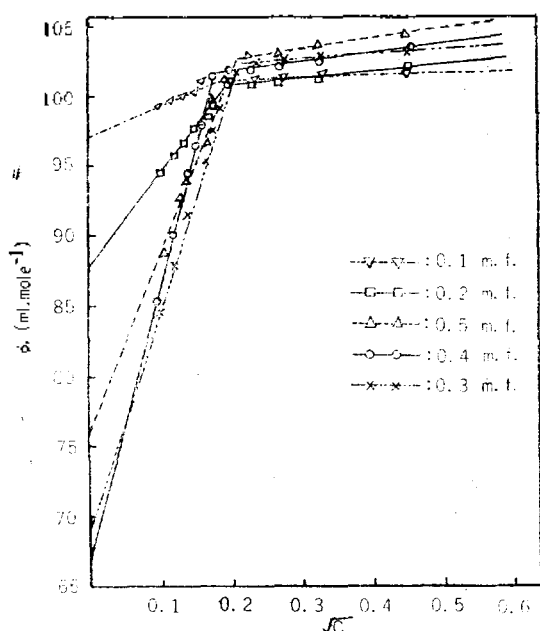


Fig. 1. The limiting law plots for n-butylamine hydrochloride in various solvent composition (mole fraction methanol) at 30°C, extrapolation of ϕ_v with respect to \sqrt{c} .

곧 농도 증가에 따른 ϕ_v 값이 positive 인 선형 增大를 보이고 일정한 농도點 $\sqrt{c} \approx 0.2$ 부근에서 새로운 slope 가 예리하게 交叉하는 사실과, 양과 anion 의 partial molal volume 이 0.4 m. f. 에서 minimum 을 보이는 사실이다. 이러한 사실과 같은 현상은 이미

TABLE 3. Limiting slope (S) for various salts as a function of solvent composition (m. f. methanol) at 30°C.

| m. f. (MeOH) | S (ml. mol ⁻¹ . C ^{-1/2}) | | | |
|--------------|--|----------------------|------------------------|------------------------|
| | MeNH ₃ Cl | EtNH ₃ Cl | n-PrNH ₃ Cl | n-BuNH ₃ Cl |
| 0.1 | 15.00 | 12.50 | 17.50 | 21.88 |
| 0.2 | 60.00 | 60.70 | 72.22 | 67.86 |
| 0.3 | 138.24 | 158.82 | 160.71 | 166.67 |
| 0.4 | 182.14 | 197.50 | 186.67 | 189.44 |
| 0.5 | 84.21 | 125.00 | 121.33 | 128.95 |

alcohol-물 혼합계에 대한 다른 amine 염들의 실험에서도 관찰된바 있다. (6)(7)

고 찰

이미 지적한 바와 같이 alcohol-물 혼합액에 대한 amine 염의 ϕ_v 및 \bar{V}° data 는 amine 염 및 alcohol 의 종류와 관계없이 많은 共通性을 특히 지적하는 동시에 amine 염의 종류에 따른 차이점을 밝히면서 검토하고자 한다.

1. 농도 증가에 따른 ϕ_v 변화

Table 1 및 Fig. 1 에서 n-alkylamine 염의 종류에 관계없이 염의 농도 증가에 따라 ϕ_v 값이 급격히 增大할을 공통적으로 볼 수 있다. 그 增大率은 methanol mole fraction 에 따라 차이가 있다. 이것은 Table 3 의 limiting slope 를 보면 알 수 있는 사실이다. 곧 n-alkylamine 염의 종류와는 별도로 0.4 m. f. 에서 maxi-

mum 을 나타낸다. 또하나의 공통적인 현상은 각 amine 염마다 $\sqrt{c} \cong 0.2$ 부근(0.03M~0.05M)에서 예리하게 잦갯되는 새로운 slope 가 나타나는 사실이다.

이러한 현상은 이미 Vaslow⁽¹¹⁾는 KCl 수용액이 1N 농도부근에서, Lee, Hyne⁽⁶⁾은 tetra-n-alkylammonium chloride(R_4NCl)가 ethanol-H₂O 혼합액에 있어서 $\sqrt{c} \cong 0.35$ 에서, 또한 Lee et. al.⁽⁷⁾은 ϕNH_3Cl 의 methanol, ethanol, iso-propanol 의 각 혼합용액이 본 실험결과와 같이 $\sqrt{c} \cong 0.2$ 부근에서 일어난다고 보고한바 있다.

2. Charge effect 및 limiting slope(S_0)

대체적으로 농도 증가에 따라 ϕ 의 증가를 보이는 경우는 ion의 charge effect가 優勢함을 뜻하고 이와 반대인 경우는 hydrophobic effect의 優勢를 뜻한다.⁽¹²⁾ 그렇다면 n-alkylamine 염산염이 methanol-H₂O 혼합액에서 이상하게 큰 S_0 값을 지니고 있다는 것은 수용액에서보다 한층 더 큰 charge 효과를 발휘하고 따라서 용매에 큰 electrostriction 을 미치고 있다는 증거이다.⁽⁶⁾ Table 3의 S_0 값으로 미루어 보아 이러한 효과는 amine 염의 종류에 관계없이 혼합용매인 限 0.4m. f. 때가 가장 크다. 수용액인 경우는 혼합용매에 때와는 비교되지 않을 정도로 작은 물론이다. 결국 이것은 0.4m. f. 때 ion의 表面荷電效果가 가장 크고 또한 가장 큰 electrostriction 을 용매에 미친다는 것인데 그 결과는 \bar{V}° 와 밀접한 관계가 있는 것이다. ethanol-H₂O 혼합계에서는 용질의 종류와 관계없이 이러한 현상이 0.3m. f.에서 일어난다는 사실을 볼때 좋은 對照가 될 뿐 아니라 액체의 내부구조에 관하여 특이한 물리적因子가 숨어 있다고 推測되는 것이다.

3. Partial molal volumes

1) n-alkylamine 염산염

Table 2와 Fig. 2에서 \bar{V}° 는 amine 염의 종류에 관계없이 공통적으로 0.4m. f. 때 minimum 을 보여 준다. 이것은 S_0 가 이 조성일에서 maximum 이라는 것, 또한 electrostriction effect가 最大라는 사실과 밀접한 관계가 있다. electrostriction으로 용매의 既存 구조가 파괴되는데 이것이 0.4m. f.에서 최대에 이른다. 이 결과는 액체 내부의 물-cluster가 파괴되고 free water가 많아 생기게 되므로 free volume은 그 만큼 줄어들기 마련이다. electrostriction으로 줄어드는 부피 V_e 는 ϵ^2/\bar{r} 에 비례⁽¹³⁾하므로 \bar{r} 가 줄어들면 상대적으로 V_e 가 커지고 따라서 \bar{V}° 가 감소되는 것이다. 단 여기서 \bar{r} 는 ion과 용매분자의 dipole center간의 길이이다.

용매는 비록 다르나 좋은 비교가 되는 것은 R_4NCl 을 ethanol-H₂O 혼합계에 대하여 50, 25°C에서 시행한

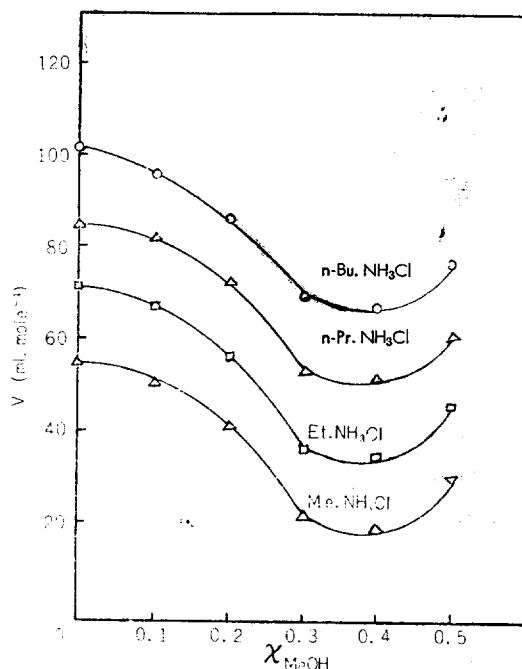


Fig. 2. Plots of \bar{V}° of R_4NH_3Cl vs. mole fraction methanol, X_{MeOH} at 30°C.

Lee, Hyne의 연구결과⁽⁶⁾이다.

즉 $(n-C_nH_{2n+1})_4NCl$ 의 n-alkyl 염 중에서 methyl 염은 \bar{V}° 가 0.3m. f.에서 뚜렷한 minimum 을 나타내는데 ethyl 염은 이 조성에서 분명히 minimum 임은 사실이나 다른 조성, 예컨대 0.2, 0.3m. f. 때와 근소한 차로 minimum이 성립될뿐이고 이것이 n-propyl 염부터는 0.3m. f.에서 \bar{V}° 증가현상을 보이고 maximum으로 변하고 있다.

이것은 tetra-n-propyl- 및 tetra-n-butylammonium cation들이 size가 크고 또한 hydrophobic effect가 강하기 때문에 ion의 charge effect를 相殺하고도 남음이 있기 때문이다. 그러나 methyl- 및 ethyl 염의 cation은 그 size 및 hydraphobic effect가 비교적 작고 n-alkylamine鹽과 유사한 점이 있는 것으로 생각된다.

위와같은 현상은 tetra-n-alkylammonium bromide의 水溶液에 대한 Wen 및 Saito⁽¹²⁾의 보고에도 지적되어 있다.

2) molal volume 增加의 규칙성

일정한 분자량차 $\Delta m. w. (CH_2)$ 로 분자량이 늘어가는 同族體간에 \bar{V}° 의 차 $\Delta \bar{V}^\circ$ 가 수용액에 대하여 일정하다는 것은 이미 다른 연구자들⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾이 보고하고 있다.

TABLE 4. Increases in \bar{V}° between successive homologues of various salts in methanol-water mixtures at 30°C.

| m. f. (MeOH) salt | 0.0(water)@ | | | 0.1 | | | |
|------------------------------------|--|----------------------------|----------|--|----------------------------|----------|--|
| | \bar{V}° (ml. mol ⁻¹) | $\Delta\bar{V}^\circ$ R+X- | b | \bar{V}° (ml. mol ⁻¹) | $\Delta\bar{V}^\circ$ R+X- | b | |
| CH ₃ NH ₂ Cl | 53.8 | 16.6 | 1.186 | 50.5 | 16.0 | 1.142 | |
| EtNH ₂ Cl | 70.4 | 15.5 | 1.107 | 66.5 | 15.1 | 1.078 | |
| n-PrNH ₂ Cl | 85.9 | 15.8 | 1.128 | 81.6 | 15.5 | 1.107 | |
| n-BuNH ₂ Cl | 101.7 | | | 97.0 | | | |
| | | | (1.140)* | | | (1.109)* | |
| | | 0.2 | | | 0.3 | | |
| | \bar{V}° | $\Delta\bar{V}^\circ$ R+X- | b | \bar{V}° | $\Delta\bar{V}^\circ$ R+X- | b | |
| | 40.6 | 15.7 | 1.121 | 21.0 | 16.0 | 1.142 | |
| EtNH ₂ Cl | 56.3 | 15.7 | 1.121 | 37.0 | 16.0 | 1.142 | |
| n-PrNH ₂ Cl | 72.0 | 15.2 | 1.085 | 53.0 | 15.7 | 1.121 | |
| n-BuNH ₂ Cl | 87.2 | | | 68.7 | | | |
| | | | (1.109)* | | | (1.135)* | |
| | | 0.4 | | | 0.5 | | |
| | \bar{V}° | $\Delta\bar{V}^\circ$ R+X- | b | \bar{V}° | $\Delta\bar{V}^\circ$ R+X- | b | |
| CH ₃ NH ₂ Cl | 18.5 | 15.9 | 1.135 | 29.5 | 15.5 | 1.107 | |
| EtNH ₂ Cl | 34.0 | 16.1 | 1.150 | 45.0 | 15.8 | 1.128 | |
| n-PrNH ₂ Cl | 50.5 | 15.9 | 1.135 | 60.8 | 15.2 | 1.085 | |
| n-BuNH ₂ Cl | 66.4 | | | 76.0 | | | |
| | | | (1.140)* | | | (1.107)* | |

* mean values

@ Taken from Ref(8).

즉

$$\bar{V}^\circ_{R_1NH_2Cl} - \bar{V}^\circ_{R_1NH_2Cl} = \bar{V}^\circ_{R_2NH_2Cl} - \bar{V}^\circ_{R_2NH_2Cl} = \dots = \text{const.} \dots \dots \dots (6)$$

또는

$$\bar{V}^\circ_{R_1NH_2Cl} = \bar{V}^\circ_{R_1NH_2^+} + \bar{V}^\circ_{Cl^-} = \bar{V}^\circ_{R_2NH_2Cl} - b(\Delta m. w.) \dots \dots \dots (7)$$

식 (6)(7)에서 $R_1, R_2 \dots$ 는 계속되는 同族體의 alkyl 基 b 는 specific volume(ml. g⁻¹)이다. Table 4에서 $\Delta\bar{V}^\circ$ 및 b 는 거의 일정한 값을 보이고 있다. 측정이 精密하고 正確할수록 $\Delta\bar{V}^\circ$ 또는 b 는 더욱 일정한 값을 가질 것이다. 그러나 수용액이 아닌 혼합용매에서 이러한 규칙성이 엄밀히 성립하느냐 하는 문제는 앞으로 더 많은 연구 결과에 기대하는 바이다. 여기서 하나 지적하여 두고 싶은 것은 b(ml. g⁻¹)값의 평균값이 근소한 차이기는 하나 0.4m. f.에서 1.140으로 最大이고 그 다음이 0.3m. f. (1.135), 그 나머지는 수용액인 경우를 제

외하고는 거의 일정하다. 이 현상은 앞에서 논의한대로 methanol-H₂O 혼합계에서 0.4m. f. 때 물의 구조가 최고로 파괴되어 minimum의 free volume 및 \bar{V}° 을 갖는다는 일련의 사실과 밀접한 관계가 있다고 본다. 또한 0.4m. f.에서 동족체가 모두 minimum의 \bar{V}° 를 가지므로 그 差 $\Delta\bar{V}^\circ$ 가 자연 커져리라는 것은 분명하다. 同族體間의 $\Delta\bar{V}^\circ$ 가 일정하다는 것은 $\bar{V}^\circ_{Cl^-}$ 이 일정한 조성비에서는 동일하므로 cation의 partial molal volume \bar{V}°_+ 에 그대로 적용된다.

$$\bar{V}^\circ_{R_2NH_2^+} - \bar{V}^\circ_{R_1NH_2^+} = \bar{V}^\circ_{R_3NH_2^+} - \bar{V}^\circ_{R_2NH_2^+} = \dots = \text{const.} \dots \dots \dots (8)$$

cation의 분자량에 대해 \bar{V}° 를 plot 한 그림이 Fig. 3에서와 같이 여러 가지 조성의 혼합액에서 직선 관계가 성립함을 볼 수 있다.

3) Ionic partial molal volumes ($\bar{V}^\circ_+, \bar{V}^\circ_{Cl^-}$)

Conway⁽¹⁴⁾등의 방법에 따라 Fig. 3에서와 같이 cation

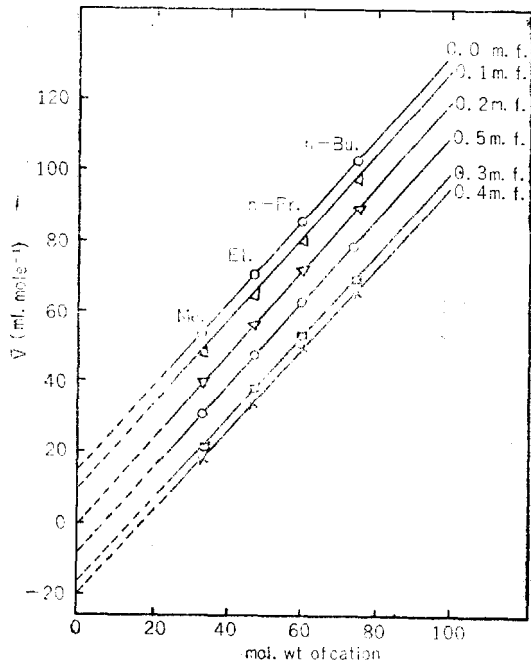


Fig. 3. Partial molal volumes of four salts of *n*-alkylamine hydrochlorides (RNH_3Cl) as a function of the molecular weight of cation in methanol-water mixtures at 30°C .

※ Take from Ref. (8)

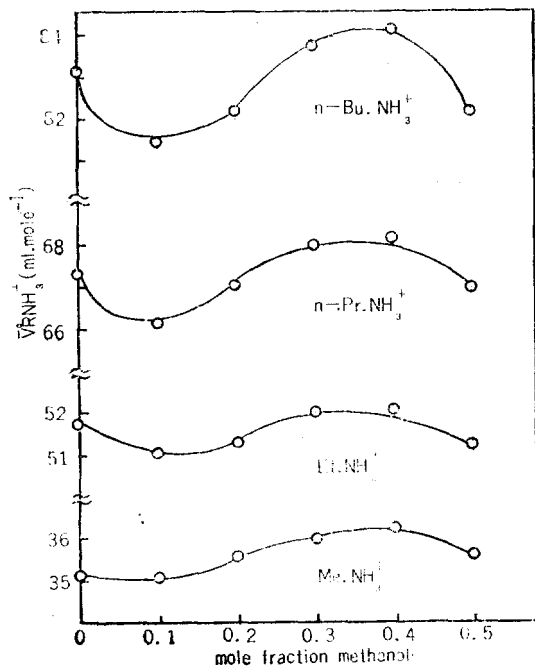


Fig. 4. Ionic partial molal volumes of the *n*-alkylammonium cations as a function of solvent composition (mole fraction methanol) at 30°C .

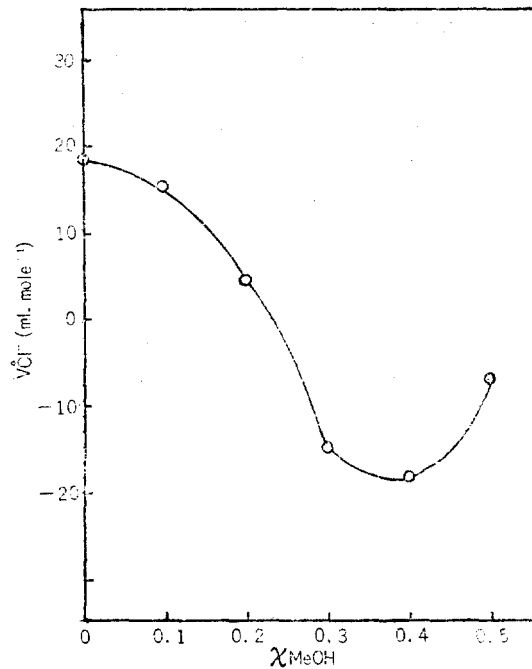


Fig. 5. Ionic partial molal volumes of chloride anion as a function of solvent composition (mole fraction methanol) at 30°C .

의 분자량에 대하여 각 mole fraction마다 관측된 amine 염들의 \bar{V}° 값을 plot 하면 additivity의 規則性 때문에(또는 $\Delta\bar{V}^\circ$, b 가 일정하기 때문) 직선관계가 성립한다. 이것을 extrapolation 함으로 각 조성에 대한 Co-anion인 염화 ion의 partial molal volume $\bar{V}^\circ_{\text{Cl}^-}$ 값이 관측된다. Table 2와 Fig. 5에 표시되어 있는 것을 보면 수용액에 $18.6\text{ml}\cdot\text{mole}^{-1}$ 이고 각 mole fraction에 따라 큰 차이를 보이며 0.4m. f.에서 negative인 minimum 값을 보여 준다.

한편 cation의 partial molal volume $\bar{V}^\circ_{\text{RNH}_3^+}$ (\bar{V}°_+)은 다음 (9)식으로 계산된다.

$$\bar{V}^\circ_{\text{RNH}_3^+} = \bar{V}^\circ_{\text{RNH}_3\text{Cl}} - \bar{V}^\circ_{\text{Cl}^-} \dots\dots\dots (9)$$

methanol- H_2O 여러 혼합조성에 대한 각 amine 염들의 \bar{V}°_+ 가 Table 2와 Fig. 4에 표시되어 있다. \bar{V}°_+ 값은 각 amine 염이 공통적으로 0.1m. f.에서는 minimum, 0.4m. f.에서는 maximum을 보이고 있다. 이것은 tetra-*n*-alkylammonium 염이 ethanol- H_2O 혼합계에서 0.1m. f.와 0.3m. f.에서 같은 현상을 보이는 것과 대조적이다. 그러나 \bar{V}°_+ 값이 *n*-alkylamine 염은 tetra-*n*-alkylammonium 염에 비하여 minimum과 maximum 사이의 depth가 매우 緩慢하다. 이것은 염의 분자량이나 ion의 size의 차이가 크게 관계될 것이나 결정적인 인자는 ion의 charge effect와 hydrophobic effect의 強力한 競争

효과에 있을 것이다. 低分子량의 *n*-alkyl-amine염에서는 charge effect가 一方向的으로 우세를 보이는 반면 tetra-*n*-alkylammonium 염은 혼합용매 조성에 따른 V° 변화에서 말한대로 분자량 증가에 따라 hydrophobic effect가 상당히 강하게 나타나기 때문이다.

4. Methanol-물 혼합액의 성질과 구조

methanol-H₂O 혼합액(0.1m. f. ~ 0.5m. f.)에 대하여 4가지 amine 염이 보이는 molal volumes, S_v 등으로 이루어져 보아 二成分系 용매가 특이한 구조를 가진다고 해석된다. 물과 alcohol의 혼합용매가 가지는 물리적인 성질에 대해서는 Frank⁽¹⁷⁾, Scheraga⁽¹⁸⁾ 등이 광범위하게 연구한바 있다.

첫째 물과 혼합하므로 부피의 축소, 즉 molal volume의 변화가 일어난다는 사실은 잘 알려진 사실이다. 이것은 cosolvent가 hydrophobic hydration을 받게되고 물의 구조 增大와 용액의 밀도감소를 초래하기 때문이다.

n-alkylamine 염의 종류와는 관계없이 V° 가 공통적으로 0.1m. f.에서 minimum, 0.4m. f.에서 maximum을 보여준다. 즉 0.1m. f. methanol에서는 비록 약하기는 하나 methanol, 물 사이의 hydrophobic interaction 때문에 iceberg⁽¹⁹⁾ 구조 형성이 助長되는 단계일 것이다.

이것이 methanol의 물분율을 증가에 따라 물의 상대량이 줄어들기에 따라 hydrophobic hydration은 줄어들고, 반면 ion의 charge effect로 인한 electrostriction이 점차 강력하게 나타나 0.4m. f.에서 maximum에 이르게 된다. 염화 anion의 V°_{id} 가 이 조성에서 minimum인 사실과 일치하는 현상이다.

물 minimum의 partial molal volume을 가진 염화 anion이 0.4m. f. methanol에서 가장 강력한 表面電荷効果를 가지고 maximum의 electrostriction 효과를 나타내는 단계이다. 이것으로 인하여 0.1m. f.에서 형성된 iceberg는 최대로 파괴되어 free space는 극도로 줄어들어 minimum의 free volume⁽²⁰⁾을 가지게 되는 셈이다.

결국 methanol이 관여함으로써 0.1m. f. 조성에서는 hydrophobic interaction에 의한 물의 structure promotion⁽²¹⁾이, 또한 0.4m. f.에서는 반대로 물의 구조가 극도로 파괴되어 free water 화합으로 minimum의 free volume을 가진 치밀한 구조로 변한 셈이다. 기타 조성의 혼합용매에 대해서는 Fig. 2, 4, 5를 통하여 해석되는 바 요컨대 용질입자의 상반되는 兩大作用 즉 hydrophobic effect와 charge effect가 競合하여 어느 한쪽이 우세를 보이는가 하는 點인데 이것은 0.1m. f.,

0.4m. f. 때와 같은 극단적인 경우를 감안한다면 쉽게 납득할 수 있을 것이다.

인 용 문 천

- 1) B. L. Bateman, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2291 (1949), **74**, 5516 (1952)
- 2) N. M. Baron, *Tr. Leninger Technol. Inst. in Den soveta*, **37**, 10, 19(1957); *Chem. Abstr.*, **53**, 2751a (1959), **52**, 11531i (1958)
- 3) J. Sobkoski and S. Minc, *Roczniki Chem.*, **35**, 1127(1961)
- 4) N. S. Filippova, I. S. Tartakowski and M. E. Mansheley, *Acta. Physicochemi. URSS*, **14**, 257 (1941)
- 5) O. Redlich and P. Z. Rosenfeld, *Elektrochem.*, **37**, 705 (1931); *ibid.*, *Physik. Chem. A* **61**, 155 (1931)
- 6) I. Lee and J. B. Hynes, *Can. J. Chem.*, **46**, 2333 (1968)
- 7) S. Yoon and I. Lee, *This Journal*, **13**, 9(1969); S. Yoon, 동아농촌 5, 동아대학교 출판사 B. R. Cho, Y. J. Lee and I. Lee, *This Journal*, **13**, 195 (1969)
- 8) S. Yoon, *This Journal*, **13**, 121 (1969)
- 9) O. Redlich and J. Biegeleisen, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 758 (1942)
- 10) H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chem. of Electrolyte in solution. 3rd. ed.*, Reinhold Publishing Corp. N. Y. p. 79 (1958)
- 11) F. Vaslow, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2286 (1966)
- 12) W-Y. Wen and S. Saito, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2639 (1964)
- 13) E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 914 (1965)
- 14) B. E. Conway, R. E. Verrall and J. E. Desnoyers, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2738 (1966)
- 15) F. H. Spedding, M. J. Pikal and B. O. Ayers, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2440 (1966)
- 16) J. E. Desnoyers and M. Arel, *Can. J. Chem.*, **45**, 359 (1967)
- 17) F. Franks, **125**, 277 (1965)
- 18) M. E. Friedman and H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3795 (1965)
- 19) J. L. Kavanau, *Water and solute-water interactions. Holden-Day, Inc., San Francisco* p. 22-28

- (1964)
- 20) J. H. Hildebrand and R. L. Scott, *Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold Publishing Corp., New York 1955, chapter 5
- 21) H. S. Frank and W-Y. Wen, *Discussion Faraday Soc.*, **24**, 133 (1957)