

2-프로판올-물 혼합용매에서의 Tetraalkylammonium Chlorides 의 분몰랄 부피

인하공과대학 화학공학과
조 병 린
(1971. 3. 22 접수)

Partial molal volumes of tetraalkylammonium chlorides in isopropanol-water mixtures

by

Byung-Rin Cho

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

(Received March. 22, 1971)

ABSTRACT

The apparent molal volumes ϕ_v of a series of homologous tetraalkylammonium chlorides, Me₄NCl, Et₄NCl, Pr₄NCl, and Bu₄NCl, in a series of isopropanol-water mixtures have been determined at 30°C from precision density measurements using pycnometers. The values of ϕ_v extrapolated to infinite dilution give partial molal volumes \bar{V}° s which are almost additive for successive homologues and enable one to determine the absolute individual ionic partial molal volumes. The experimental results are discussed in terms of the varying size and surface charge of the ions and the structure of the binary solvent mixtures.

The results indicate that at 0.1 mole fraction isopropanol the maximum structuredness of water causes a minimum in the tetraalkylammonium-cation partial molal volumes, while at 0.2 mole fraction the solvent structure is such that the free volumes is a minimum and the electrostrictive effect of chloride ion is a maximum.

서 론

수용액 중에서 용질의 분몰랄 부피(partial molal volume) 및 그밖의 여러가지 물리적인 성질은 널리 연구되어 왔으며 이것은 용액 중에서의 전해질 자체의 상태, 용매-용질간의 상호작용뿐만 아니라 물의 구조를 이해하는데 많은 도움이 되었다.

물 안에서 크기가 작은 이온은 물분자를 끌어당겨 hydrophilic hydration 을 하고, 크기가 큰 유기 이온 및 분자는 둘레의 물분자간의 수소결합을 강화시키는 hydrophobic hydration 을 일으키며, 중간크기의 이온은 물구조를 파괴하는 것으로 인정되고 있다. 예컨대 Wen and Saito¹⁾, Conway 등²⁾은 수용액 중에서, symmetrical 한 tetraalkylammonium 이온을 택하여 그 halides R₄NX 의 partial molal volume 을 연구하였고,

individual ionic molal volume 을 정하여 물과의 상호작용을 논의한바 있다. 또, Kay³⁾ 등은 R_4NX 수용액의 점도를 연구하여 Bu_4N^+ 및 Pr_4N^+ 은 강한 hydrophobic structure maker 이고, Me_4N^+ 은 weak structure breaker 이며, Et_4N^+ 은 두효과의 border line 에 있다고 하였다. 물안에서 특이적인 행동을 하는 tetraalkylammonium salts 의 수용액에 대해서 그밖에도 여러사람들이 conductivity⁴⁾, osmotic and activity coefficient⁵⁾, enthalpy and entropy of dilution⁶⁾, molal heat capacity⁷⁾ 및 heat of mixing⁸⁾ 등을 연구하여 같은 결과를 얻은바 있다.

이와같이 주로 수용액을 대상으로 연구되어 오던 중, 근래에 와서 Lee and Hyne⁹⁾ 은 ethanol 물 혼합용매중에서 tetraalkylammonium chlorides 의 partial molal volume 을 연구하여 이온의 크기와 표면하전 및 혼합용매의 구조의 입장에서 논의한바 있다. 그후에 anilinium chloride ϕNH_3Cl 를 용질로 하여, Yoon and Lee¹⁰⁾ 는 methanol-물 안에서, Yoon¹¹⁾ 은 ethanol-물 혼합용매중, 그리고 본인과 Lee¹²⁾ 는 isopropanol-물 혼합용매중에서 각각 partial molal volume 을 연구하여 알코올 혼합에 따르는 물구조의 변화, 용매-용질 상호작용을 논의하였다.

사실상 여러사람들¹¹⁻¹³⁾ 이 tetraalkylammonium salts 를 용질로 택하였던 이유는 tetraalkylammonium cation 이 symmetrical 하고, 또 alkyl 의 탄소수증가에 따르는 크기의 증가가 현저한 homologues 이기 때문이다.

본 연구에서는 이와같은 점에 착안하여 tetraalkylammonium chlorides Me_4NCl , Et_4NCl , Pr_4NCl 및 Bu_4NCl 의 partial molal volume 을 여러 조성의 isopropanol-물 혼합용매중에서 계통적으로 연구하여 그 결과를 이온의 크기, 표면하전 및 혼합용매 구조의 입장에서 해석해 보고자 한다.

실험 및 결과

시료: Tetraalkylammonium Chloride 는 KISHIDA G. R, 급을 Conway 등¹⁴⁾ 이 사용할 재결정법

으로 정제하고, 이것을 60—80°C 에서 최소한 일주일동안 진공건조하여 사용하였다. 용매성분으로서 isopropanol 은 KISHIDA C. P. 급을 CaO 첨가 증류한 것을, 그리고 물은 재증류수를 사용하였다. 각조성의 혼합용매에 대해서 일정농도의 stock solution 을 만들고 이것을 희석하여 10 중농도(0.3~0.005 mole·l⁻¹)의 용액을 얻었으며, 모두 실온에서 중량법으로 조제하였고, 밀도측정후에 mole·l⁻¹ 단위로 환산하였다.

밀도측정: 용액의 밀도측정에는 25ml 의 Weld-형 비중병을 사용하였으며 30.00±0.01°C 로 항온유지한 항온수조(Yamoto BKR-3A) 안에서 최소한 30 분이상 경과한 후에 꺼내서 실온에서 30 분 동안 냉각한 다음 평량하였다. 모든 병량은 Mettler H20T balance 로 소수이하 5 위까지 읽었으며 공기의 부력보정¹⁵⁾을 가하여 사용하였다. 그리고 각 용액마다 3 개씩 밀도를 측정하여 그 평균값을 취하였으며, 평균값의 재현성은 ±0.00003 이었다.

겉보기몰랄부피의 결정: 각농도 용액에 대해서 그 밀도로 부터 다음식¹⁶⁾으로 겉보기몰랄부피(Apparent molal volume) ϕ_v 를 결정하였다.

$$\phi_v = \frac{M_2}{d_0} - \frac{1000(d-d_0)}{Cd_0} \quad (1)$$

여기서 M_2 는 용질의 분자량, C 는 mole·l⁻¹ 의 농도, d 및 d_0 는 각각 용액 및 용매의 밀도(g·ml⁻¹)이다. 이때의 ϕ_v 값의 정밀도 $\delta\phi_v$ 는 식(1)로부터 얻어지는 다음의 Redlich and Bigeleisen¹⁵⁾ 의 식에 의하면 $c=0.05$ 에서 ± 0.1 ml·mole⁻¹ 이었다.

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

본실험에서 얻은 밀도 및 apparent molal volume 의 결과를 Me_4NCl 의 경우를 대표로 table 1 에 종합하였다.

고 찰

실험적으로 apparent molal volume ϕ_v 가 희박한 농도 범위에서 $C^{1/2}$ 에 대하여 직선관계가 성

Table 1 Densities and apparent molal volumes of Me_4NCl in isopropanol-water mixtures at $30.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ (as typical one)

Solvent (mole fraction) i-PrOH	C (mole·l ⁻¹)	d (g·ml ⁻¹)	ϕ_v (ml·mole ⁻¹)
0.00 ($d_0=0.995646$)	0.4521	0.996356	168.50
	0.3588	0.996264	108.36
	0.2960	0.996256	108.01
	0.2324	0.996182	107.76
	0.1696	0.996037	107.76
	0.0905	0.995867	107.63
	0.0404	0.995768	107.70
	0.0301	0.995694	107.29
0.0070	0.995690	107.50	
0.05 ($d_0=0.971911$)	0.2496	0.973879	104.67
	0.1598	0.973209	104.42
	0.0895	0.972664	104.11
	0.0607	0.972430	103.98
	0.0399	0.972245	104.14
	0.0298	0.972185	103.28
	0.0200	0.972134	101.29
	0.0100	0.972055	97.84
	0.0097	0.972046	98.35
	0.0049	0.971991	95.75
0.10 ($d_0=0.950716$)	0.2617	0.953373	104.61
	0.1675	0.952522	103.95
	0.0938	0.951778	103.38
	0.0654	0.951448	103.52
	0.0419	0.951210	102.88
	0.0417	0.951221	102.56
	0.0314	0.951171	100.05
	0.0312	0.951166	100.14
	0.0209	0.951066	97.71
	0.0105	0.950946	92.18
0.0052	0.950861	86.15	
0.15 ($d_0=0.928925$)	0.2499	0.932114	104.26
	0.1599	0.931039	103.77
	0.0896	0.930195	103.31
	0.0625	0.929771	103.41
	0.0399	0.929489	102.81
	0.0299	0.929436	99.65
	0.0200	0.929310	99.26
	0.0100	0.929185	89.97

	0.0050	0.929087	83.25	
0.20 ($d_0=0.909442$)	0.2879	0.913950	104.96	
	0.2539	0.913291	103.85	
	0.1625	0.912065	102.77	
	0.0910	0.911044	101.15	
	0.0631	0.910559	101.07	
	0.0406	0.910235	99.03	
	0.0303	0.910008	99.96	
	0.0203	0.909909	9579	
	0.0202	0.909895	9585	
	0.0051	0.909608	84.36	
	0.0051	0.909617	8241	
	0.25 ($d_0=0.891891$)	0.2497	0.896184	103.62
		0.1548	0.894629	103.07
0.0867		0.893413	103.22	
0.0624		0.893034	102.84	
0.0387		0.892577	103.02	
0.0299		0.892529	99.06	
0.0289		0.892520	98.47	
0.0200		0.892332	98.20	
0.0097		0.892162	91.49	
0.0050		0.892051	86.97	
0.30 ($d_0=0.876512$)		0.2498	0.881064	104.26
	0.1599	0.879474	10369	
	0.0895	0.878234	102.70	
	0.0625	0.877739	102.05	
	0.0398	0.877337	101.46	
	0.0300	0.877133	101.45	
	0.0200	0.876942	100.56	
	0.0100	0.876753	97.51	
	0.0050	0.876655	92.36	

립합을 알고 Redlich and Rosenfeld¹⁶⁾는 Debye-Hückel 설로 부터 다음과같은 limiting law 를 유도 하였다.

$$\phi_v = \phi_v^0 + kw^{3/2}C^{1/2} = \phi_v^0 + S_v C^{1/2} \quad [3]$$

여기서 ϕ_v^0 (또는 V^0_s)는 partial molal volume, $kw^{3/2}(=S_v)$ 는 limiting slope로서 다음과 같은 이론식으로 구할 수있다.

$$w = \frac{1}{2} \sum_i \nu_i Z_i^2 \quad [4]$$

$$k = N^2 e^3 (8\pi / 1000 D^3 R T)^{1/2} (\partial \ln D / \partial p - \beta / 3) \quad [5]$$

단, ν_i : 전해질 한분자로 부터 생성되는 이온

의 수

Z_i : 이온의 하전

N : Avogadro 수

e : 전자의 하전

D : 용매 의 매절정수

P : 압력

β : 용매의 compressibility

식(3)에 따라 본실험에서 얻은 ϕ_v 값을 $C^{1/2}$ 에 대하여 plot 하고 $c=0$ 로 외삽하여 partial molal volume $\phi_v^0(V^0_s)$ 를 구한 결과를 table 2에, 그

리고 실험적인 limiting slope S'_l 들 table 3에 중
합하였으며, ϕ_v vs $C^{1/2}$ plot를 Me_4NCl 의 경
우를 대표로 Fig. 1에 나타냈다.

1. Apparent molal volumes 의 농도 의존성

Fig.1의 ϕ_v vs. $C^{1/2}$ plot 및 table 3의 S'_l

값을 보면 세가지 점에 관심을 갖게 된다. 즉,
(a) 순수한 물안에서는 ϕ_v vs. $C^{1/2}$ plots가
직선이고 그 기울기가 Me_4NCl 의 경우만이 정의
값이고, 그 나머지는 모두 부의 값이며, Et_4N^+
 Pr_4N^+ Bu_4N^+ 의 순서로 R_4N^+ cation의 크기가
증가할 수록 부의 기울기가 커진다.

Table 2 Partial molal volumes of various salts at $30.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$

Solvent (mole fraction i-PrOH)	$V^{\circ}_s (= \phi_v^{\circ})$ (ml·mole ⁻¹)			
	Me_4NCl	Et_4NCl	Pr_4NCl	Bu_4NCl
0.00	107.0	167.2	232.2	290.2
0.05	90.0	148.5	212.0	270.0
0.10	88.0	140.0	201.5	260.5
0.15	75.0	134.5	198.5	258.2
0.20	71.0	132.0	195.0	258.0
0.25	77.5	137.0	200.5	262.0
0.30	86.5	145.5	207.0	267.0

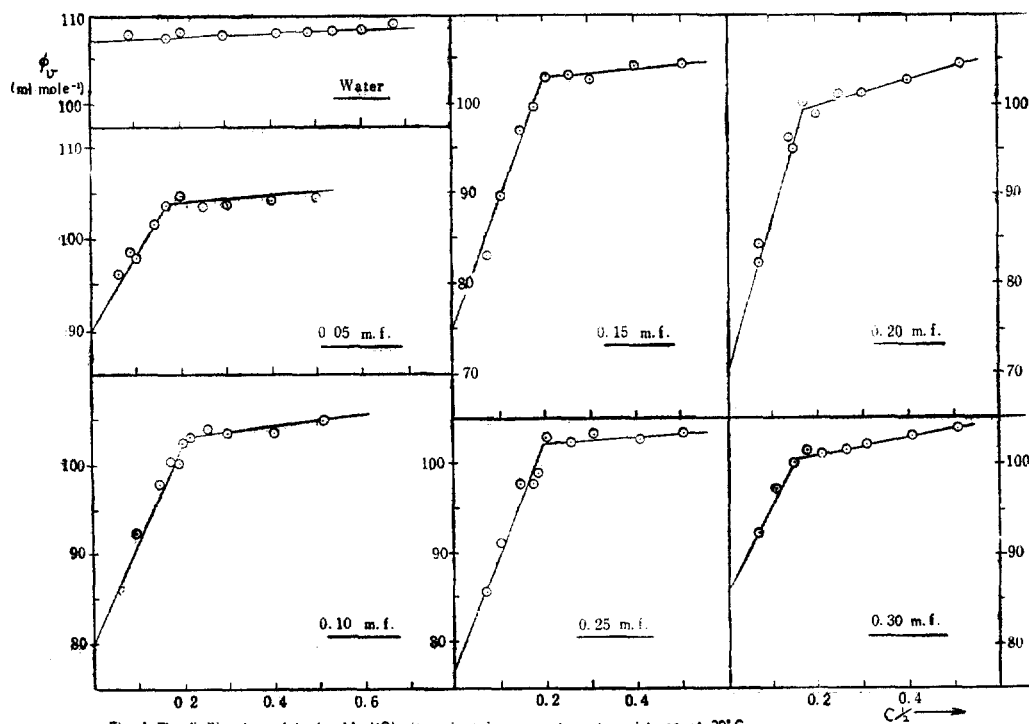


Fig. 1 The limiting law plots for Me_4NCl in various isopropanol-water mixtures at 30°C
(m f.=mole fraction isopropanol)

Table 3 Limiting slope S'_v for various salts at $30.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$

Solvent (mole fraction i-PrOH)	S'_v (ml·mole ⁻¹ ·C ^{-1/2})			
	Me ₄ NCl	Et ₄ NCl	Pr ₄ NCl	Bu ₄ NCl
0.00	1.9	-3.0	-8.5	-11.7
0.05	78.7	100.0	64.0	80.0
0.10	112.5	140.0	137.0	153.0
0.15	138.8	180.0	161.0	113.0
0.20	165.0	210.0	193.0	151.0
0.25	132.5	190.0	140.0	113.0
0.30	102.5	110.0	97.0	90.0

(b) 혼합용매의 경우에는 모두 ϕ_v 가 농도에 대해서 positive dependence 를 가지며, 농도가 극히 묽은 영역에서는 $C^{1/2}$ 증가에 따르는 ϕ_v 의 증가율 즉 S'_v 가 대단히 크다.

(c) 혼합용매의 경우, ϕ_v vs. $C^{1/2}$ plots는 농도의 한 한계점에서 기울기가 다른 두직선이 결합된 모양이며, 이농도이상에서는 ϕ_v 증가율이 완만해진다.

(a) 의현상에 대해서 고찰해 보면, Me₄NCl의 S'_v 값 1.9는 30°C의 물에 대하여 1-1가 전해질의 경우 식(3), (4), (5)로 계산된 limiting slope의 이론치 $S_v=1.955^{17)}$ 에 가까운 값을 보여주고 있다. 그러나 그밖의 경우는 S'_v 가 부의 값으로서 이론치와는 큰 편차를 갖는다. 이와같은 ϕ_v 의 농도에 대한 negative dependence의 결과는 Wen and Saito¹³⁾와 Lee and Hyne¹⁰⁾이 얻은 결과와 같다. 이것은 크기가 큰 Et₄N⁺, Pr₄N⁺ 및 Bu₄N⁺ 이온의 hydrophobic hydration effect가 chloride ion의 charge effect 보다 우세하기 때문이라고 해석된다. 즉 물구조를 파괴하는 chloride ion의 electrostriction effect (solute-solvent interaction) 보다 물구조를 강화하는 R₄N⁺ ion의 hydrophobic hydration(solvent-solvent

intercation)이 우세하면 물분자간의 수소결합이 강화되고 free volume이 증대되며 이효과는 농도 증가와 더불어 줄어들으므로, apparent molal volume은 농도증가에 따라 감소하게 되는 것이다. 이와같은 편차를 고려하여 Redlich and Meyer¹⁷⁾는 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\phi_v = \phi_v^0 + S'_v C^{1/2} + hc \quad (6)$$

본실험중 수용액의 경우 30°C에서의 $\phi_v = \phi_v^0 + 1.955C^{1/2} + hc$ 로부터 얻어진 h 값을, Conway 등¹⁰⁾이 25°C에서 R₄NCl 수용액 ($S_v=1.868$)에 대해서 얻은 값을 ϕ_v^0 값과 함께 table 4에 비교 표시 하였다.

다음으로 앞에서 지적한 (b), (c)의 현상은 ethanol-물안에서의 R₄NCl¹⁰⁾ 및 알코올-물 안에서의 $\phi_{\text{NH}_3\text{Cl}}^{10)11)12)}$ 에 대해서도 관찰되었다. 식(3), (4), (5)에서 보면 이온의 하전이 클수록 limiting slope의 값은 커진다. 또 이온의 하전이 클수록 electrostriction effect도 커질 것이다. 따라서 limiting slope의 크기는 electrostriction effect의 크기를 나타내는 한가지 척도라고 할 수있다. 그렇다면 알코올-물 혼합용매중에서 용질의 농도가 묽은 영역에서 나타나는 대단히 큰 S'_v 값은 electrostriction effect의 커다란 증가로

Table 4 Comparison of ϕ_v^0 and h values from the equation $\phi_v = \phi_v^0 + S'_v C^{1/2} + hc$ for R₄NCl in water

Salt	Present work (30°C)		Conway et al. (25°C) ¹⁰⁾	
	ϕ_v^0 (ml·mole ⁻¹)	h (ml ² ·l·mole ⁻²)	ϕ_v^0	h
Me ₄ NCl	107.0	-3.0	107.4	-2.5
Et ₄ NCl	167.2	-18.0	167.0	-16.0
n-Pr ₄ NCl	232.2	-25.6	232.9	-23.8
n-Bu ₄ NCl	290.2	-38.7	294.3	-35.5

볼 수 있다. 즉, 알코올 분자의 존재로 물구조가 파괴되어 물에서보다 이온의 표면하전의 효과가 훨씬 커진다고 해석된다. (혼합용매에 대해서는 불행히도 $\partial \ln D / \partial p$ 가 알려져있지 않으므로 limiting slope의 이론값의 계산이 불가능하다) 또, 농도가 묽을때는 ion-ion interaction 보다 ion-solvent interaction이 오히려 강하게 작용하며 표면하전이 큰 chloride ion은 강한 electrostriction을 일으키므로써 물구조를 파괴하여 free volume이 감소한다. 결과적으로 ϕ_s 는 농도증가에 따라 급격히 증가하고 대단히 큰 S'_1 값을 나타내는 것이다.

그러나 농도가 더 증가하면 ion-ion interaction이나, R_4N^+ 이온의 용매에 대한 hydrophobic structural effect를 무시못하게 될 것이고 따라서 일방적으로 우세하였던 ion-solvent interaction (즉 charge effect)도 제약을 받게 될 것이다. (c)에서 말한바와 같이 ϕ_s vs. $C^{1/2}$ plot에서 두 직선이 접합된 모양의 transition이 일어나는 점은 바로 그러한 제약을 받게 되는 점으로 생각된다. 이와같은 transition이 일어나는 점은 용매계에 따라 다르나, 같은 물리적인 의의를 가지리라 믿어진다. Vaslow¹⁸⁾는 알칼리할로젠화물의 수용액의 경우 $C^{1/2}=1.0$ 부근에서 이와같은 transition이 일어남을 알았으며, methanol-물안에서의 ϕNH_3Cl 의 경우¹⁹⁾는 0.2, ethanol-물안에서의 R_4NCl 의 경우²⁰⁾는 0.35 부근, 그리고 본실험의 isopropanol-물계에서는 Me_4NCl 은 0.2, 그 나머지는 0.1 부근에서 나타난다. 이 transition이 일어나는 현상에 대해서 Vaslow¹⁸⁾는 그의 원인이 확실하지는 않으나 용질농도 증가에 따라 이온돌레의 용매분자들이 어떤 미시적인 구조변화를 일으키기 때문일 것이라고 하였다.

또, table 3에서 보면 0.2 mole fraction isopropanol 용매조성에서 S'_1 가 최대이다. 이것은 이조성에서 S'_1 값을 크게 해주는 electrostriction effect가 최대로 작용할 수 있는 혼합용매구조가 형성되기 때문일 것으로 믿어진다. 이 문제는 뒤의 3에서 논의하겠다.

2. 이온의 분몰랄 부피

Homologous Series의 partial molal volume이

일정한 차이를 가지고 증가하는 규칙성으로 부터 그의 additivity를 인정하고, 근래에 여러사람들^{21), 22), 19), 20), 21)}이 이온의 분몰랄 부피 (ionic partial molal volume)를 결정하여 이것으로 부터 ion-solvent interaction을 논의하고자 하였다.

본실험에서도 공통된 chloride ion을 가진 tetraalkylammonium salts의 V° 값이 다음과같은 관계식으로 주어질 것이 기대된다.

$$V^{\circ}_{R_4N^+Cl^-} = V^{\circ}_{R'_4N^+Cl^-} - b(\Delta m. w.)$$

$$V^{\circ}_{R''_4N^+Cl^-} = V^{\circ}_{R'_4N^+Cl^-} - b(\Delta m. w.) \quad (7)$$

여기서 R, R', R'' 는 순차적인 alkyl radical이며 $\Delta m. w.$ 는 염의 분자량차, b 는 상수이다. 본실험 결과로부터 식(7)로 구한 b 의 값을 table 5에 나타냈으며 거의 일정한 값을 보여주고 있다. 이결과는 V° 를 R_4N^+ 이온의 분자량에 대해서

Table 5 Values of b from equation(7)

Solvent (mole fraction i-PrOH)	b (ml·g ⁻¹ ·CH ₂)			
	Me ₄ N ⁺	Et ₄ N ⁺	Pr ₄ N ⁺	Bu ₄ N ⁺
0.00	1.073	1.158	1.034	
0.05	1.043	1.132	1.034	
0.10	1.069	1.096	1.052	
0.15	1.060	1.141	1.064	
0.20	1.087	1.123	1.123	
0.25	1.060	1.132	1.096	
0.30	1.052	1.096	1.069	

plot한 Fig. 2에서 보는 바와 같은 거의 평행인 직선들을 얻게끔 한다. 이 b 의 값은 CH₂ group의 specific volume이며 Conway 등²¹⁾이 수용액중의 R_4NCl , R_4NBr 및 R_4NI 의 각 series에 대하여 얻은 값들의 평균치 1.11이나, Yoon²²⁾이 RNH_3Cl 에 대하여 얻은 1.182와 잘 일치하고 있다.

Conway 등²¹⁾이 제시한 ionic partial molal volume의 결정방법에 따르면 Fig. 2와 같은 R_4N^+ 분자량과 $V^{\circ}_{R_4NCl}$ 과의 관계직선을 R_4N^+ 분자량 0으로 외삽하므로써 $V^{\circ}_{Cl^-}$ 을 결정할 수 있다. 그결과를 Fig. 3과 같으며, 문헌에서 볼 수 있는 수용액에서의 $V^{\circ}_{Cl^-}$ 값을 비교삼아 table 6에 종합하였다. 본실험에서의 결과는 Conway, Zana and Yeager 등의 결과와 비슷하다.

Fig. 3을 보면 0.2 mole fraction isopropanol

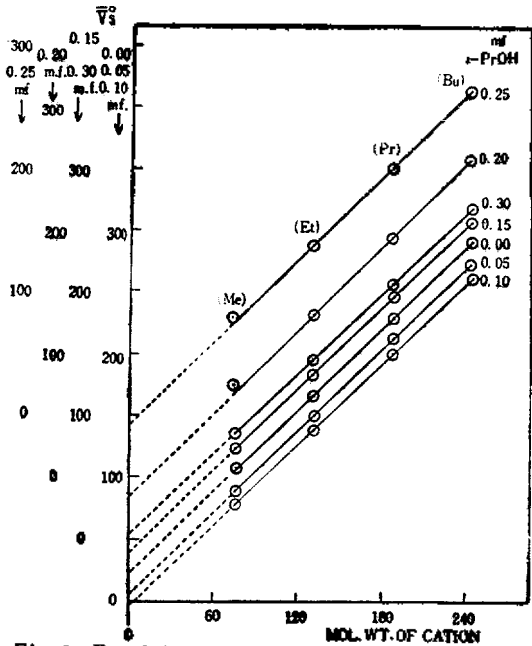


Fig. 2. Partial molal volumes of tetraalkylammonium chlorides as a function of the molecular weight of Cation in various isopropanol-water mixtures at 30°C

조정에서 V_{Cl}° 이 최소이며, 또 0.1~0.25 mole fraction 조성에서는 부의 값을 갖는 것을 알 수 있다. Lee and Hyne⁹⁾은 ethanol-물안에서는 0.3 mole fraction ethanol 조성에서 V_{Cl}° 이 최소임을 보고 하고 있다. Chloride ion은 표면전하가

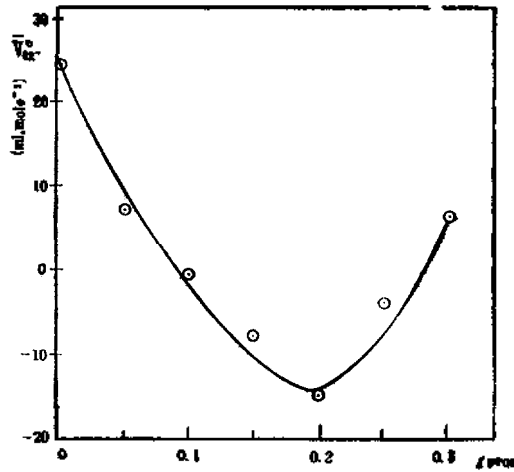


Fig. 3. Ionic partial molal volumes of chloride ion as a function of solvent composition (mole fraction isopropanol) at 30°C

Table 6 Comparison of the ionic partial molal volumes of chloride anion in water at 25°C determined by various workers

Author	V_{Cl}° (ml. mole ⁻¹)	Reference
Present work ¹⁾	24.0	—
Fajans and Johnson	18.0	(24)
Yoon ¹⁾	18.6	(21)
Padova	18.6	(22)
Lee and Hyne ⁹⁾	22.0	(9)
Glueckauf	22.3	(20)
Mukerjee	22.3	(19)
Conway et al.	23.6	(2)
Zana and Yeager	23.7	(23)
Stokes and Robinson	25.3	(25)
Bernal and Fowler	37.0	(26)

1) at 30°C 2) 50.25°C

크므로 이와같은 V_{Cl}° 이 최소인 용매조성에서 electrostriction effect가 최대일 것으로 생각된다. 이것은 앞에서(고찰 1) limiting slope가 최대인 용매조성이 같은 0.2 mole fraction으로서 이 조성에서 electrostriction effect가 최대로 작용할 수 있는 용매구조일 것이라고 해석한 것과 부합

된다.

앞에서 말한 바와 같이 partial molal volume은 additivity가 성립하므로 R_4N^+ 의 ionic partial molal volume $V_{R_4N^+}^{\circ}$ 은 다음식으로 구해진다.

$$V_{R_4N^+}^{\circ} = V_{R_4NCl}^{\circ} - V_{Cl}^{\circ} \quad [8]$$

본실험에서 구한 $V_{R_4N^+}^{\circ}$ 값들을 용매조성에 대하

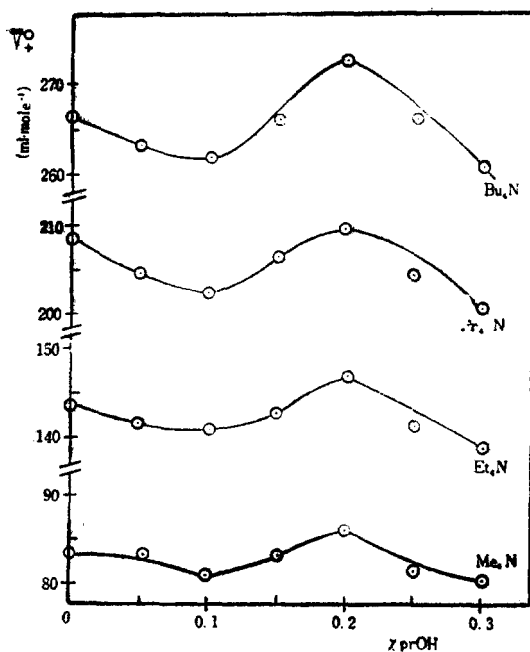


Fig. 4. Ionic partial molal volumes of the tetraalkylammonium cations as a function of solvent composition (mole fraction isopropanol) at 30°C

여 나타내면 Fig. 4와 같다. 여기서 보면 isopropanol-물 안에서 $\bar{V}_{R_4N^+}^0$ 들은 isopropanol의 mole fraction이 0.1인 조성에서 극소치를 그리고 0.2인 조성에서 최대치를 나타내는 공통된 경향이 있다. 이와같은 공통성은 혼합용매 구조의 어떤 공통된 요인이 R_4N^+ 의 ionic partial molal volume에 대해서 작용함을 암시한다. 그리고 그 작용은 Me_4N^+ 로부터 Bu_4N^+ 의 방향으로 더 뚜렷함을 그림에서 볼 수 있으므로 그 요인이란 hydrophobic interaction과 이온의 크기일 것으로 생각된다. 이들에 관해서는 뒤에서 2성분혼합용매의 구조의 입장에서 고찰하고자 한다.

용액안에서 전해질용질의 partial molal volume은 그 cation과 anion의 두 ionic partial molal volume의 합일 것이다. 다시말해서 R_4NCl 의 경우는 R_4N^+ 이온의 hydrophobic effect 및 size effect와 Cl^- 이온의 electrostriction(charge) effect가 서로 경쟁적으로 작용하여 $\bar{V}_{R_4NCl}^0$ 을 결정해 줄 것이다. 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 마침

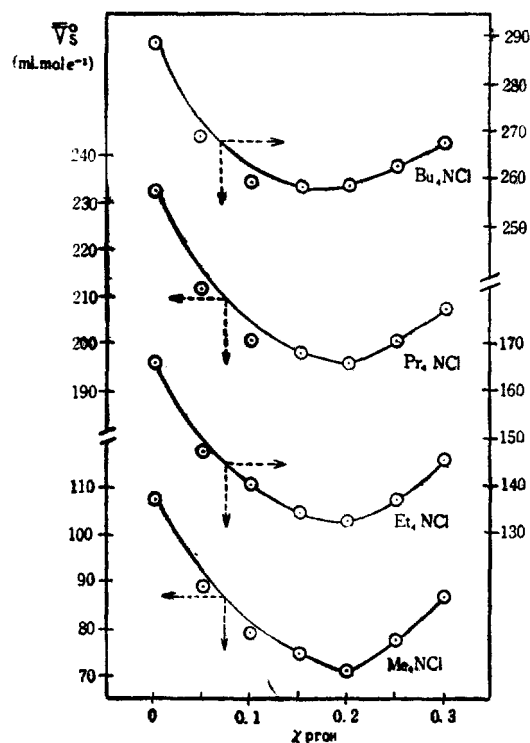


Fig. 5. Partial molal volumes of tetraalkylammonium chlorides as a function of solvent composition (mole fraction isopropanol) at 30°C

$\bar{V}_{Cl^-}^0$ 이 최소일 때와 $\bar{V}_{R_4N^+}^0$ 이 최대일 때의 용매조성이 동일하다. 그리고 Fig. 3 및 4에서 보면 용매조성에 따르는 $\bar{V}_{Cl^-}^0$ 의 변화가 $\bar{V}_{R_4N^+}^0$ 의 변화모양보다 훨씬 현저하다. 따라서 $\bar{V}_{Cl^-}^0$ 의 변화가 더 우세하게 작용하여, 전체 $\bar{V}_{R_4NCl}^0$ 의 변화는 Fig. 5에서와 같이 0.2 mole fraction isopropanol 조성에서 최소인 경향을 보이고 있으며 또 Me_4NCl 로부터 Bu_4NCl 로의 방향으로 그 경향이 감소하고 있음은 당연하다.

그리고 Lee and Hyne¹⁰의 결과와 비교하면, 본실험에서의 isopropanol-물안에서의 $\bar{V}_{Cl^-}^0$ 의 최소치가 ethanol-물안에서의 최소치보다 더 작은 것으로 보아 chloride ion의 electrostriction effect는 isopropanol-물안에서 더 크다는 것을 알 수 있다. 또 반대로 isopropanol-물 안에서의 R_4N^+ 의 hydrophobic effect나 size effect는 ethanol-물안에서 보다 약하다는 것도 알 수 있다.

3. 혼합용매의 구조

앞에서 본 바와 같이 isopropanol-물안에서 $V^{\circ}_{R,N}$ 및 $V^{\circ}_{C,I}$ 은 isopropanol의 mole fraction 이 0.1 및 0.2인 조성에서 특이하다. 즉,

(a) 0.1 mole fraction isopropanol 조성에서 $V^{\circ}_{R,N}$ 이 극소치를 나타내며 (Fig. 4),

(b) 0.2 mole fraction isopropanol에서 $V^{\circ}_{R,N}$ 가 최대이고 (Fig. 4)

(c) 또 같은 0.2 mole fraction isopropanol에서 $V^{\circ}_{C,I}$ 이 최소이다 (Fig. 3)

알코올과 물의 혼합용매 자체의 구조도 그 조성에 따라 변화한다. 위의 세가지 현상은 혼합용매의 구조의 입장에서 다음과 같이 설명될 수 있다.

(a) 0.1 mole fraction isopropanol에서의 $V^{\circ}_{R,N}$ 의 극소치: 일반적으로 물에 알코올을 가해가는 초기에 있어서는 hydrophobic interaction으로 물분자간의 수소결합이 강화되고 얼음에 닮은 구조(ice-likeness, ice-berg)가 증대되어 빈공간을 형성하는 것으로 인정되고 있다. 본실험에서 0.1 mole fraction isopropanol에서 $V^{\circ}_{R,N}$ 가 최소인 것은 이 조성에서 "ice-berg" structure가 최대이며 용질입자가 빈 공간을 점유하기 때문이라고 설명된다. 즉, R_4N^+ 이온은 크기가 크므로 ion-solvent interaction이 크지 않을 것이고 또 chloride 이온도 이 조성에서의 $V^{\circ}_{C,I}$ 값으로 보아 electrostriction effect가 비교적 약하기 때문에 이때는 solvent-solvent interaction이 강하다고 해석된다.

(b) 0.2 mole fraction isopropanol에서의 $V^{\circ}_{R,N}$ 의 최대치; 알코올의 농도가 증가함에 따라 알코올분자의 단순한 bulk effect로 물구조를 파괴하기 시작하며 0.2 mole fraction에 이르면, 물구조는 거의 완전히 파괴되고 알코올분자와 물분자는 close-packed structure를 이루어 free volume이 최소가 된다. 따라서 $V^{\circ}_{R,N}$ 가 최대가 되는 것이다.

그리고, isopropanol-물의 경우의 0.2 mole fraction isopropanol에서의 위와 같은 현상이 ethanol-물의 경우는 0.3 mole fraction ethanol에서⁹⁾, methanol-물의 경우는 0.4 mole fraction

methanol에서¹⁰⁾ 각각 나타나고 있다. 이것은 알코올분자의 크기가 클수록 한 분자당의 물구조 파괴효과가 커지며 적은 수의 알코올분자로 완전한 물구조의 파괴를 초래할 수 있기 때문이라고 생각된다.

(c) 0.2 mole fraction isopropanol 조성에서의 $V^{\circ}_{C,I}$ 의 최소치: 어떤 이온이 용매에 대해서 electrostriction을 미치고, 용매분자들이 그 이온 둘레에 모여서 소위 solvation shell (soft-ice 구조)을 형성하기 위해서는 주위의 기존구조(물의 경우는 수소결합 입체구조)가 없을 수록 좋을 것이다. 따라서 (b)에서 말한 바와 같이 물구조가 거의 완전히 파괴된 0.2 mole fraction isopropanol 조성에서 크기가 작고 표면전하가 큰 chloride 이온은 용매에 대해서 강한 electrostriction을 일으켜 수축함으로써 $V^{\circ}_{C,I}$ 이 최소치를 나타내는 것으로 해석된다. 앞에서 혼합용매는 이 조성에서 분자들이 close-packed structure를 갖는다고 하였으나 완전한 close-packing은 아니며, 따라서 chloride 이온의 강한 전장에 끌리어 solvation shell을 형성할 수 있는 것이다.

끝으로, isopropanol의 조성이 0.2 mole fraction 이상이 되면 물구조보다도 알코올 구조를 이루게 되고 polymer 형태의 알코올 구조는 free volume을 갖게되어 다시 partial molal volume은 증가하게 되는 것으로 예상된다.

본 연구는 인하공대 산업과학 기술연구소에서 지급된 연구 조성비로 수행되었으며 이에 사의를 표한다.

인용문헌

- 1) W-Y. Wen and S. Saito, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2639 (1964)
- 2) B. E. Conway, R. E. Verrall and J. E. Desnoyers, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2738 (1966)
- 3) R. L. Kay, T. Vituccio, C. Zawoyski, and D. F. Evans, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2336 (1966)
- 4) R. L. Kay and D. F. Evans, *ibid.*, **70**, 2325 (1966)
- 5) W-Y. Wen, S. Saito, and C-M. Lee, *ibid.*, **70**, 1244 (1966)
- 6) G. E. Boyd, J. W. Chase, and F. Vaslow, *ibid.*, **71**, 573 (1967)

- 7) H. S. Frank and W. Y. Wen, *Discussion Faraday Soc.*, **24**, 133 (1957)
- 8) R. H. Wood and H. L. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1871 (1967)
- 9) I. Lee and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **46**, 2333 (1968)
- 10) S-K. Yoon and I. Lee, *This Journal* **13**, 9, (1969)
- 11) S-K. Yoon. 동아농촌 제 5 집, 동아대학교 출판부 (1969)
- 12) B-R. Cho, Y-J. Lee and I-Lee, *This Journal*. **13**, 195 (1969)
- 13) H. S. Golinkin, Ph. D. thesis, Univ. of Calgary (1967)
- 14) H. S. Harned and B. B. Owen, "The Phys. Chem. of Electrolytic Solution," 3rd ed. Reinhold Publishing Corp., N. Y. 1958 p. 358
- 15) O. Redlich and J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 758 (1942)
- 16) O. Redlich and P. Rosenfeld, *Z. physik. Chem.*, A155, 61 (1931)
- 17) O. Redlich and D. M. Meyer, *Chem. Rev.*, **64**, 221 (1964)
- 18) F. Vaslow, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2286 (1966)
- 19) P. Mukerjee, *ibid*, **65**, 740 (1961), **65**, 744 (1961)
- 20) E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 914 (1965)
- 21) S-K. Yoon, *This Journal*, **13**, 121 (1969)
- 22) J. Padova, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1552 (1963)
- 23) R. Zana and E. Yeager, *J. Phys. Chem.*, **71**, 521 (1967)
- 24) K. Fajans and O. Johnson., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 668 (1942)
- 25) R. Stokes and R. Robinson., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 301 (1957)
- 26) J. Bernal and R. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933)