

2-프로판올-물 혼합용매중의 tetraalkylammonium chloride 용액의 점도에 관한 연구

인하공과대학 화학공학과 조병린·이영자
서울대학교 공과대학 응용화학과 이 의 춘

(1971. 3. 25 접수)

Viscosities of Tetraalkylammonium Chloride Solutions in Isopropanol-Water Mixtures at 30°C

Byung-Rin Cho*, Young-Ja Lee*, and Ikchoon Lee**

*Department of Chemical Engineering, Inha Institute of Technology.

**Department of Applied chemistry, College of Engineering, Seoul National University.

(Received Mar. 25, 1971)

Abstract The relative viscosities η_r of a series of homologous tetraalkylammonium chlorides Me_4NCl , Et_4NCl , Pr_4NCl and Bu_4NCl in a series of isopropanol-water mixtures have been determined at 30°C using Ubbelohde-type viscometers.

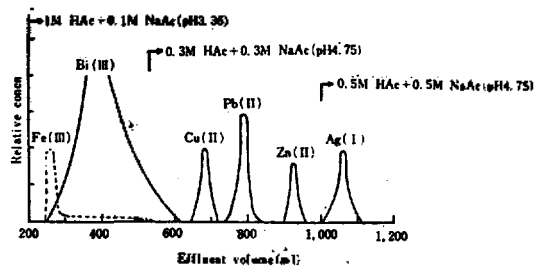
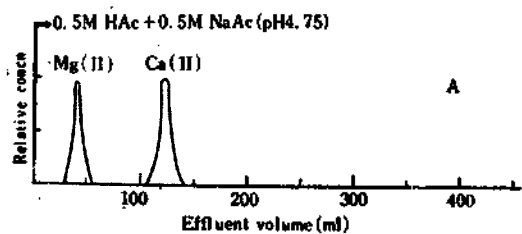
The viscosity data have been interpreted in terms of viscosity A- and B- coefficients calculated from the Jones-Dole equation, $\eta_r = 1 + AC^m + BC$

The results indicate that the structure-breaking effect of chloride ion is maximum at 0.1~0.15 mole fraction isopropanol, while the size effect (Einstein effect) of the larger R_4N^+ ions is maximum at 0.2~0.25 mole fraction. The results also indicate that in aqueous and water-rich solutions the larger R_4N^+ ions (e.g. Pr_4N^+ , Bu_4N^+) appear to be excellent structure-formers and that the viscosities of solutions is not strongly affected by the electrostriction effect of chloride ion.

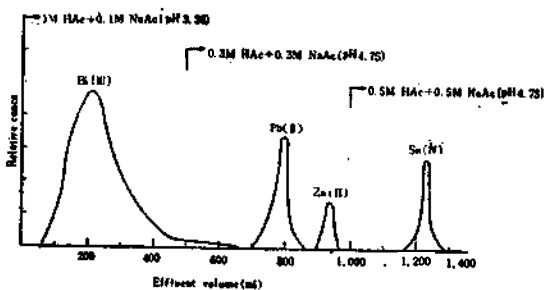
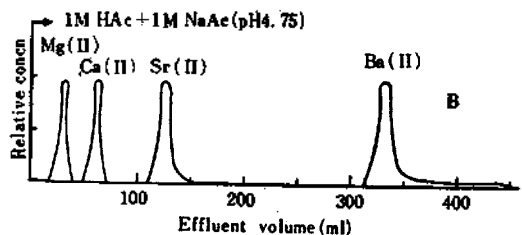
서 론

여러사람들이^{1,2,3} tetraalkylammonium halide, R_4NX 의 수용액에 대한 여러가지 성질을 연구하여 이온-용매간의 상호작용을 논의 하였으

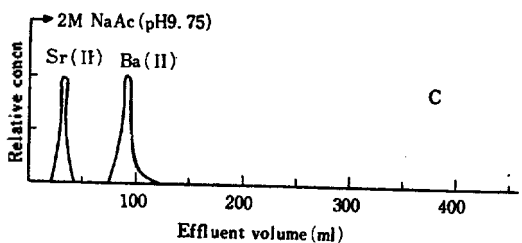
며, 또 혼합용매중에서의 같은 R_4NX 용액에 관한 연구로서 Lee and Hynes⁴은 에탄올-물, 저자들은⁵ 2-프로판올-물안에서 각각 그 분몰랄 부피를 연구하여 용질-용매간 및 용매-용매간의 상호작용 또는 2성분용매계의 구조등을 논의하여 보고한바 있다. 저자들은 2-프로판올



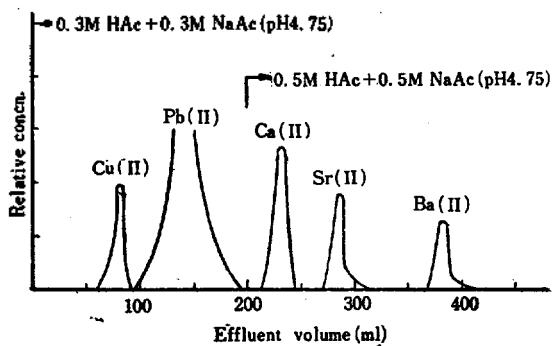
Vol. 15, No. 2, P. 52, fig. 2



Vol. 15, No. 2, P. 47, fig. 2



Vol. 15, No. 2, P. 51, fig. 1



Vol. 15, No. 2, P. 46, fig. 2

물 혼합용매안에서 이들 염의 분몰랄부피는 0.2 물분율의 2-프로판올 조성에서 최소값을 나타냄을 알았고 이 조성에서 물의 수소결합에 의한 얼음에 닮은 구조(ice-likeness)가 거의 완전히 파괴된 상태에 있다는 해석을 내릴 수가 있었다.

이제 우리는 30°C에서 같은 2-프로판올-물 혼합용매중에서의 tetraalkylammonium chloride 용액의 상대점도를 결정하고 이들 혼합계의 구조를 또다른 관점에서 고찰해 보고자 한다.

η_0 를 용매의 점도, η 를 같은 온도에서의 용액의 점도라고 할때 상대점도 η_r 는 η/η_0 로 정의된다. 묽은 염용액의 상대점도는 이온-용매간의 상호작용을 연구하는 좋은 방도의 하나가 되어 있으며 이것은 다음과 같은 Jones-Dole 식⁶을 써서 가능하다.

$$\eta_r = 1 + AC^{1/2} + BC \quad (1)$$

여기서 C는 mole · l⁻¹ 농도이고 A는 이온-이온간의 쿨롱힘에 기인하는 상수, B는 점도 B-계수라고 불리우는 이온-용매간의 상호작용을 대표하는 실험상수이다.

Tetraalkylammonium chloride 수용액에 관한 B-계수는 여러사람들^{7,8}에 의하여 결정되어 있으며 대략 이들이 몰속에서 크기가 큰 양이온의 영향으로 양의 값을 가지며 이 염들이 주위에 있는 물의 수소결합을 강화시키는 structure-forming 효과를 가진다는 것이 알려져 있다.

실험 및 결과

시료 : Tetraalkylammonium chlorides Me₄NCl, Et₄NCl, Pr₄NCl 및 Bu₄NCl은 KISHIDA G. R 급을 Conway 등²의 방법으로 정제하고, 이것을 60~80°C에서 일주일동안 진동전조하여 사용하였다. 2-프로판올은 KISHIDA C. P. 급을 산화칼슘침가 증류하였고 물은 재증류수를 사용하였다. 그리고 각종 농도의 용액은 실온에서 stock solution을 희석하는 방법으로 증량기준으로 조제하였으며 밀도 측정후에 mole · l⁻¹ 단위로 환산하였다.

상대점도의 결정 : 용액의 상대점도를 정하기 위한 밀도는 전보⁵에서 용액의 분몰랄부피를 구하기 위해서 측정한 밀도를 사용하였다.

점도계로서는 Ubbelohde 형⁹을 사용하였으며 흐름시간은 30°C의 물에 대하여 1300초, 시간의 재현성은 ±0.3초(0.023%)이었다. 항온조로서는 진동을 피하기 위해서 30.00±0.02°C로 조절된 항온조(Yamato BKR-3A)의 물을 순환시키는 별도의 수조를 사용하였으며, 이것을 재차 조절하여 30.00±0.01°C로 항온유지하였다.

용매 및 용액에 대하여 각각 점도를 η_0 및 η , 밀도를 d_0 및 d 그리고 흐름시간을 t_0 및 t 라고 하면 상대점도 η_r 는 다음식으로 정의 된다.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{d t}{d_0 t_0} \quad (2)$$

식 (1)을 변형하면 다음과 같은 식을 얻으며

$$(\eta_r - 1)/C^{1/2} = A + BC^{1/2} \quad (3)$$

좌변의 양을 C^{1/2}에 대해서 plot 하면 직선을 얻으며 그 기울기가 B, 외삽한 절편이 A이다.

4종의 tetraalkylammonium chlorides의 각 혼합용매중에서의 여러 농도 용액에 대하여 그 밀도 및 흐름시간으로부터 식 (2)에 따라 η_r 를 정하고, 식 (3)에 따라 C^{1/2}에 대한 $(\eta_r - 1)/C^{1/2}$ 의 직선관계의 절편 및 기울기로서의 A 및 B를 도시법으로 결정하여 그 결과를 table 1 및 2에

Table 1. Values of A for Tetraalkylammonium Chlorides in Isopropanol-Water Mixtures at 30°C

Solvent fraction PrOH)	A (mole ^{-1/2} · l ^{1/2})			
	Me ₄ NCl	Et ₄ NCl	Pr ₄ NCl	Bu ₄ NCl
0.00	-0.002	-0.012	0.026	0.034
0.05	-0.005	-0.025	-0.014	-0.016
0.10	-0.008	-0.026	-0.018	-0.018
0.15	-0.007	-0.026	0.014	0.003
0.20	-0.003	-0.020	-0.023	0.004
0.25	0.000	-0.005	-0.007	-0.017
0.30	0.003	0.013	0.000	0.016

중합하였다. 그리고 $C^{1/2}$ 에 대한 $(\eta_r - 1)/C^{1/2}$ 의 도서를 Me_4NCl 의 경우를 대표로 fig. 1에 나타내었다.

Table 2. Values of B-Coefficients for Tetraalkylammonium Chlorides in Isopropanol-Water Mixtures at 30°C

Solvent (mole fraction PrOH)	B(l · mole ⁻¹)			
	Me ₄ NCl	Et ₄ NCl	Pr ₄ NCl	Bu ₄ NCl
0.00	0.141	0.392	0.790	1.010
0.05	0.078	0.355	0.654	0.880
0.10	0.070	0.285	0.495	0.600
0.15	0.082	0.320	0.455	0.470
0.20	0.115	0.294	0.500	0.493
0.25	0.149	0.296	0.420	0.680
0.30	0.197	0.230	0.400	0.493

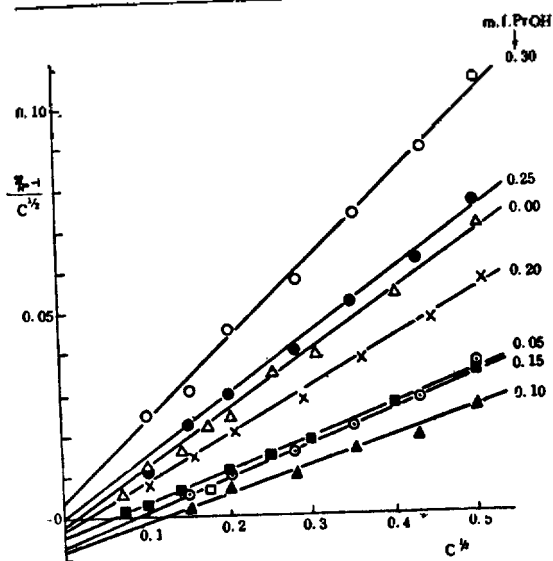


Fig. 1. Plot of $(\eta_r - 1)/C^{1/2}$ vs. $C^{1/2}$ for Me_4NCl in various isopropanol-water mixtures at 30°C (as typical one)

고 찰

1. A-계수 Jones-Dole식에서의 A값은 식(3)에서 보는바와 같이 $C^{1/2}$ 대 $(\eta_r - 1)/C^{1/2}$ 의 도서에서 무한회색에서의 값이므로 외삽에 사용된 농도가 더 묽은것이어야 하며^{10,11} 따라서 본실험에서 얻은 값은 정밀한 것이 못되는 것으로

생각된다. 그러나 table 1을 보면 혼합용매 조성이 0.10 몰분율 2-프로판올인 부근에서 A가 최소값을 갖는 경향임을 알 수있다. 서론에서 말한 바와 같이 이 A계수는 용액중에서 이온-이온간의 상호작용이 액체층의 상대적인 흐름을 간섭하는 요인과 관계되는 상수이므로 이온-이온간의 상호작용이 이 혼합용매조성에서 최소일 것이 짐작된다. 이것은 전보⁵에서의 결론으로 보아 이조성부근에서 물의 수소결합이 강화됨으로서의 일음에 따른 구조가 가장 강하므로 이온과 이온사이에 있는 용매(물) 구조가 강하여, 이온-이온 상호 작용이 점도에 미치는 영향이 작음을 뜻한다.

2. B-계수 전해질 용액의 점도 측정 실험에서 얻을 수있는 좀더 유용한 정밀한 실험자료는 B계수이다. 사실상 본실험의 주목적은 B계수를 결정하여 이것으로 부터 이온-용매간의 작용을 논하는데 있다.

이온-용매간의 상호작용을 논의하는때는 그 작용 요인을 다음과 같이 분리하여 생각하는 것이 편리하다⁸.

$$\eta^E + \eta^A + \eta^D + \eta^S = \eta^0 B \cdot C \quad (4)$$

여기서 C는 mole · l⁻¹ 농도이며 각 η 항은 다음의 뜻을 가진다.

- η^E =용질의 크기로 인한 점도(Einstein 효과)
- η^A =용매분자의 정돈배향으로 인한 점도(electrostriction 효과)
- η^D =이온의 전하장과 용매구조가 경쟁적으로 작용하여 이온주위의 일부 용매 구조가 파괴되어 초래되는 점도의 감소효과(structure-breaking 효과)
- η^S =hydrophobic group로 인한 용매구조의 강화가 초래하는 점도의 증가효과(structure-forming 효과)

식(4)는 전해질 때문에 일어나는 B계수의 증가(η^E, η^A, η^S) 또는 감소(η^D)의 원인을 분리하여 고찰할 수 있게 한다. 또 B계수는 가성성이 성립한다는 것이 알려져 있으며^{8,11} B를 물이

은 성분 B_1 와 양이온 성분 B_2 로 나눌 수 있다.

a) 본실험에서 사용된 음이온은 공통적으로 Cl^- 이었으며 Cl^- 의 B_1 값은 물에서 25°C 일때 -0.007 이며 η^0 함이 우세하다는 사실이 알려져 있다. 즉 물 구조를 파괴하는 효과가 커서 점도를 감소시키는 결과를 가져오게 된다. 만일 이 효과가 혼합용매 전체조성 범위에서 우세하다면 이 효과는 파괴할 물구조가 가장 강한 용매 조성에서 가장 효과적으로 작용할 것이며, 따라서 0.10 몰분율 2-프로판올 조성부근에서 B_2 값이 최소가 될 것이 예상된다. 혼합용매의 조성에 대하여 각염의 B 값을 도시한 fig. 2를 보면 Me_4NCl 의 경우는 0.1 몰분율 부근에서 B 가 최소임을 볼 수 있다. 즉 B_2 보다는 B_1 가 우세하여 그 경향이 전체 B 의 변화를 좌우한다고 볼 수 있다. 이 결과는 전보⁵에서 양이온의 분몰랄부피 $V_{2,vis}^*$ 가 이조성에서 최소값을 나타내어 물구조가 가장 강화된 상태라고 결론 지은 것과 잘 일치한다.

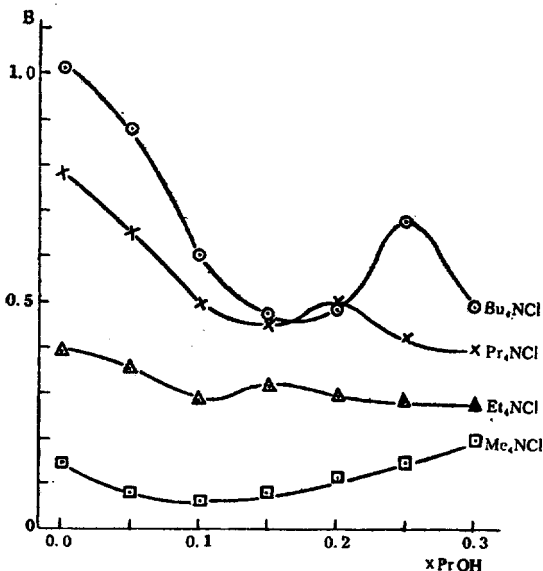


Fig. 2. Viscosity B-coefficient of tetraalkylammonium chlorides as a function of solvent composition (mole fraction isopropanol) at 30°C

b) $R_4\text{N}^+$ 의 크기가 증가하면 B_2 의 영향이 점점 우세해져서 전체 B 의 변화는 B_2 로 인한 호

과와 B_1 에 의한 효과의 합으로 이루어지게 된다. fig. 2를 보면 약간 오른쪽으로 이동하기는 하나 0.10~0.15 몰분율 2-프로판올 조성에서 최소를 나타내고 0.20~0.25 몰분율에서 최대값을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 전보⁵의 결론에 의하면 0.20 몰분율 2-프로판올 조성에서는 물구조(ice-likeness)의 파괴가 거의 완전하며 따라서 이조성에서는 양이온의 크기효과가 크게 나타나게 된다. 이것은 x_{PrOH} 에 대한 $V_{2,vis}^*$ 의 도사가 이조성에서 최대값을 나타내는 것으로 알 수 있었던 것이다. 따라서 η^0 함이 우세하게 될 것이 예상되며 이 조성부근에서 B 가 최대값을 나타냄을 이해할 수 있다.

이 효과는 $R_4\text{N}^+$ 의 크기가 클수록 크게 나타나며, Me_4N^+ 에서는 거의 찾아볼 수가 없을 정도이다. 만일 Cl^- 에 의한 electrostriction이 점도에 영향을 준다면 η^0 가 0.20 몰분율에서 가장 우세해질 것이 예상되며 따라서 B 값이 이조성에서 커져야 할 것이다. 그러나 Me_4NCl 의 B 곡선에는 0.20 몰분율에서 최대점이 없는 것으로 보아 Cl^- 의 electrostriction으로는 점도에 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 즉 viscous flow에서는 이온의 "kinetic" volume이 electrostrict된 주위의 용매 분자를 포함하지 않음을 알 수 있다. 이러한 것은 하전의 electrostriction으로 tight하게 결합된 용매분자가 적고, long-range ordering effect도 viscous flow에는 영향을 미치지 않는다고 보면 설명이 된다.

그리고 $R_4\text{N}^+$ 의 크기가 커지면 물의 구조를 강화시키는 효과가 있다는 것이 알려져 있다. 따라서 수용액에서는 η^0 가 매우 우세하여 전체적으로 B 값은 커지게 될 것이 예상된다. 이것은 본실험결과에서 Pr_4NCl 및 Bu_4NCl 의 B 값이 수용액 또는 물이 많은 용매중에서 매우 큰 원인이 되어 있다.

c) 전보⁵에서의 분몰랄부피를 보면 $V_{2,vis}^*$ 의 변화의 영향이 $V_{2,vis}^*$ 보다 우세하여 전체 분몰랄부피가 $V_{2,vis}^*$ 의 변화모양을 쫓고 있음을 알았다. 그러나 본연구에서 B계수에는 B_{cl} 과 $B_{2,vis}$ 가 용매조성 위치에 차이는 있으나 함께 영향을 주고 있다는 사실을 fig. 2로 부터 알 수 있다.

끝으로 본연구는 인하공과대학 산업과학 기술 연구소에서 지급된 연구조성비로 수행되었음을 감사한 마음으로 밝혀둔다.

인 용 문 헌

- (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 and D. F. Evans, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2325(1966).
- (4) I. Lee and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.* **46**, 2333 (1968).
- (5) B-R. Cho, *This Journal*, **15**, 95 (1971).
- (6) G. Jones and M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2950 (1929).
- (7) R. L. Kay et al., *J. Phys. Chem.*, **70**, 2336 (1966).
- (8) R. H. Stokes and R. Mills, "Viscosity of Electrolytes and Related Properties". *Pergamon Press Inc.*, New York, N. Y. 1965.
- (9) F-T Tuan and R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1343(1963).
- (10) H. Falkenhagen and E. Vernon, *Physik. Z.*, **33**, 140(1932).
- (11) C. H. Rochester and B. Rossall, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 992(1969).
- (12) R. W. Gurney, "Ionic Process in Solution" Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1953.
- (13) E. R. Nightingale "Chemical Physics of Ionic Solutions", Edited by B. E. Conway and B. G. Barradas, John-Wiley and Sons Inc., N. Y. (1964) p. 87.