

2-프로판올-물 혼합용매중의 Anilinium Chloride 용액의 점도에 관한 연구

趙炳麟·李英子·李益春*

인하대학교 공과대학 화학공학과

(1973, 1, 4 접수)

Viscosities of Anilinium Chloride Solutions in Isopropanol-Water Mixtures

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

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Inha University

(Received Jan. 4, 1973)

요 약. 여러 조성의 2-프로판올-물 혼합용매중의 anilinium chloride 용액의 상대점도를 20°, 30° 및 40°C에서 각각 측정하고, Jones-Dole식, $\eta_r = 1 + AC^{1/2} + BC$ 에서 결정되는 점도 A- 및 B-계수와, 절대반응속도 이론으로 구해지는 점성흐름의 활성화에너지로부터, 용매구조에 미치는 용질의 효과를 논의하였다.

2-프로판올의 물분율이 0.10~0.15인 조성에서 점도 A- 및 B-계수가 최소인 현상은 이 조성에서 물의 구조가 가장 강화되기 때문인 것으로 해석하였다. 또한 anilinium chloride는 물에 대한 structure-maker 또는 structure-breaker의 입장에서 borderline case에 속한다고 결론지을 수 있었다.

Abstract. The relative viscosities η_r of anilinium chloride solutions in a series of isopropanol-water mixtures have been determined at 20°, 30° and 40°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, $\eta_r = 1 + AC^{1/2} + BC$. The energy of activation for viscous flow have also been calculated according to the concept of rate processes.

The results indicate that at 0.10~0.15 mole fraction isopropanol the maximum structuredness of water gives a minimum values of viscosity A- and B-coefficients, and that anilinium chloride belongs to the borderline case in respect of the structure-making or structure-breaking effects on water.

서 론

Anilinium Chloride는 물구조에 미치는 영향으로 보아 borderline case에 속하는 염이다. 즉, hydrophobic group로 인한 물 구조 강화 현상¹(이것은 Pr_4NCl 및 Bu_4NCl 에서 볼 수 있음)과 표면전하의 electrostriction에 의한 물 구

조 파괴 현상²(이것은 KCl 및 Me_4NCl 에서 볼 수 있음)이 거의 비슷할 정도로 작용하는 유기염이다. 앞서 우리는 수용액에서의 분몰랄 부피와 점도에 관하여 연구한바 있으며³ 대략 위와 같은 결론을 얻었던 것이다.

본 연구에서는 2-프로판올-물 혼합용매중에서의 anilinium chloride 용액의 상대점도를 20°, 30° 및 40°C에서 측정하여, 그 결과로부터 얻는 점도 B-계수 및 활성화에너지를 가지고 용매

* Department of Chemistry, College of Science, Inha University

구조에 미치는 anilinium chloride의 효과를 논의 하였다.

실 험

시료. Anilinium chloride ($\phi\text{NH}_3\text{Cl}$)는 전보³에서의 방법을 달리하여 아세톤-물(3:1) 혼합용매를 쓰고 활성탄처리를 한후 재결정법으로 2회 정제하고 진공 건조시킨후 사용하였다. Isopropanol은 KISHIDA C. P. 급을 CaO 첨가 증류한 것을, 그리고 물은 2회 재증류한 것을 사용 하였다.

각 조성의 혼합용매에 대하여 $0.13 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ 의 stock solution을 만들고, 이것을 희석하여 여러 농도의 용액을 얻었으며, 모두 중량법으로 조제하여 밀도 측정 후에 $\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$ 단위로 환산하였다.

밀도측정. 용액의 밀도는 전보³에서의 방법으로 20° , 30° 및 40°C 에서 각각 측정하였다.

점도측정. 용액의 점도는 전보³에서의 방법으로 20° , 30° 및 40°C 에서 각각 측정하였다.

결과 및 고찰

용매의 점도. 본연구에서 시도한 절성 흐름의 활성화에너지를 결정하려면 용매의 점도가 필요하다. Isopropanol-물 혼합 용매의 점도는 문헌에서 찾아볼 수 없으므로, 다음식⁴에 의하

여 결정하였다.

$$\eta_0 = atd_0 + bd_0/t \quad (1)$$

여기서 η_0 는 용매의 점도, d_0 는 용매의 밀도, t 는 흐름시간이고, a 및 b 는 점도계에 따르는 상수이다. 이 식으로 25° , 30° 및 35°C 의 물의 밀도를 써서 점도계를 calibration하고, 각 용매의 d_0 및 t 를 측정하여 η_0 를 결정한 결과를 Table 1에 종합하였다. 본실험에서 택한 용매조성범위내에서는 isopropanol 성분이 증가할수록 점도가 증가하고, 또한 온도가 올라갈수록 점도가 감소하는 것을 알 수 있다.

점도 A- 및 B- 계수. 용매 및 용액의 점도를 각각 η_0 , η , 밀도를 각각 d_0 , d , 그리고 흐름시간을 t_0 , t 라고 하면 상대점도 η_r 는 다음식으로 정의 된다.

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

물은 연 용액의 상대점도는 semiempirical 한 다음의 Jones-Dole 식⁵에 의해서 용질의 농도 C ($\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$)와 관계된다.

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

여기서 A 및 B 는 상수이며, A 값은 용질-용질 간의 즉, 이온-이온간의 쿨롱힘을 대표하는

Table 1. Values of η_0 of isopropanol-water mixtures at various temperatures determined by the equation: $\eta_0 = atd_0 + bd_0/t$

Solvent (mole fraction isopropanol)	η_0 (centipoise)		
	20°C	30°C	40°C
0.00	1.007	0.798	0.653
0.05	2.140	1.462	1.134
0.10	3.275	2.099	1.581
0.15	3.912	2.488	1.856
0.20	4.222	2.715	2.030
0.25	4.358	2.889	2.126
0.30	4.371	3.004	2.166

Table 2. Values of A from the Jones-Dole equation for $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ in isopropanol-water mixtures at various temperatures

Solvent (mole fraction isopropanol)	A (mole ^{-1/2} · l ^{1/2})		
	20°C	30°C	40°C
0.00	0.017	0.013	-0.009
0.05	-0.003	0.003	-0.004
0.10	-0.008	-0.006	-0.005
0.15	-0.009	0.003	-0.001
0.20	0.000	0.003	0.001
0.25	0.004	-0.003	0.010
0.30	0.015	0.009	0.011

Table 3. Values of B from the Jones-Dole equation for $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ in isopropanol-water mixtures at various temperatures

Solvent (mole fraction isopropanol)	B (l · mole ⁻¹)		
	20°C	30°C	40°C
0.00	0.28	0.26	0.25
0.05	0.14	0.16	0.18
0.10	0.04	0.11	0.13
0.15	0.06	0.10	0.14
0.20	0.09	0.11	0.16
0.25	0.11	0.15	0.19
0.30	0.15	0.20	0.23

상수이고⁵, B 값은 용매와 용질 간의 상호작용에 기인하는 상수⁶이다. 이들 상수는 Jones-Dole 식을 변형한 다음의 (4)식으로부터 $(\eta_r - 1)/C^{1/2}$ 대 $C^{1/2}$ 의 plot에서 실험적으로 결정될 수 있다.

$$(\eta_r - 1)/C^{1/2} = A + BC^{1/2} \quad (4)$$

즉 그 직선의 기울기가 B 이고, 외삽한 절편이 A 이다.

본실험에서, 여러 조성의 isopropanol-물 혼합 용매중의 anilinium chloride 용액에 대하여 20°, 30° 및 40°C에서 각각 (4)식에 따라 최소자승 방법으로 정한 A 값을 Table 2에 그리고 B 값을 Table 3에 종합하였다. 그리고 30°C에서의 $(\eta_r - 1)/C^{1/2}$ 대 $C^{1/2}$ 의 plot를 대표로 Fig. 1에 나타내었다.

전보³에서도 언급하였듯이 A -계수의 정확한 값은 훨씬 더 묽은 용액을 사용해야만 구할 수 있고 본 실험에서 정한 것은 믿을만한 값이 못된다. 특히 A -계수는 이론적으로 계산할 수 있는 양이며⁷, 음의 값이 나올 수가 없다. 따라서 Table 2의 값들에 물리적인 의미를 부여하기는 곤란하며, 다만 대체로 본 경향으로는 isopropanol의 몰분율이 0.10~0.15인 조성에서 가장 작은 A 값을 가진다는 것이다. 앞에서 말하였듯이 A -계수는 이온-이온간의 상호작용을 대표하는 상수이므로⁸ 이러한 coulomb interaction에 의한 정도의 증가가⁶ 이런 몰분율에서 비교적 크게 일어남을 알 수 있다.

Table 3에서 보면 각 온도에서 isopropanol의 몰분율이 0.10~0.15인 조성에서 B 값이 최소

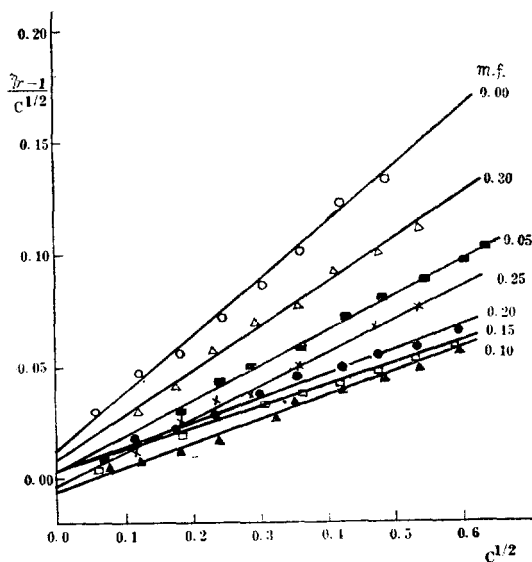


Fig. 1 Plot of $(\eta_r-1)/C^{1/2}$ vs. $C^{1/2}$ for $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ in various isopropanol-water mixtures at 30 °C (as typical one)

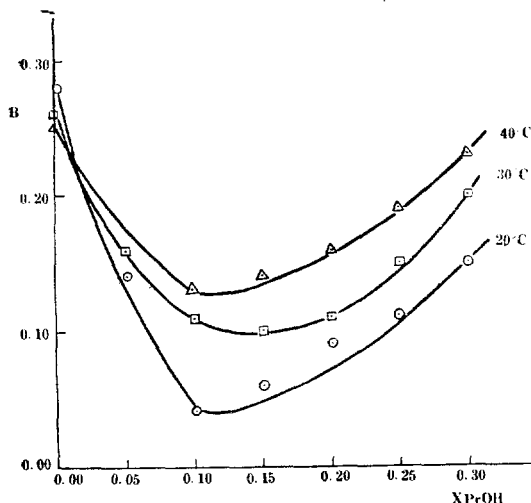


Fig. 2. Viscosity B -coefficient of $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ as a function of solvent composition at various temperatures (X_{PrOH} =mole fraction isopropanol)

임을 알 수 있다. Fig. 2는 이 현상을 뚜렷이 보여주고 있다. B 값은 앞에서 언급하였듯이, 용매와 용질간의 상호작용에 기인되는 상수이며, 이러한 상호작용에 따르는 점도의 증가가 이러

한 조성에서 최소라는 것을 나타내 준다. 즉, anilinium chloride 용액의 점도는 anilinium chloride의 농도와 더불어 증가하지만, 0.10~0.15 물분율의 isopropanol 조성에서는 그중가가 가장 작음을 말해 준다. 이것은 전보³에서 내린 결론과 일치하는 결과이다. 즉, isopropanol 과 물의 혼합에서 isopropanol의 물분율이 0.10~0.15 일때 불의 구조가 가장 강하므로 이온에 의한 구조 파괴 효과도 가장 커서 B 값이 최소로 나타난다.

활성화 에너지. B -계수는 주로 용매화된 이온의 kinetic entity로서의 작용을 대표하는 것이나, 용액의 구조를 강화 또는 약화시키는 용질-용매간의 상호작용에 관한 자료는 온도에 따르는 B -계수의 변화에서 얻을 수 있다.

절대반응속도 이론⁷을 사용하면 강전해질을 포함하는 용액의 점성흐름의 활성화 에너지 ΔE^* 는 다음 식으로 주어진다.

$$\Delta E^* = \frac{R \ln \eta_0}{d(1/T)} + \frac{R}{1+BC} \cdot \frac{d(1+BC)}{d(1/T)} \quad (5)$$

여기서 $R \ln \eta_0 / d(1/T) = \Delta E_0^*$ 이며, 이것은 용매만의 활성화 에너지이다. 따라서 이온의 존재로 말미암은 용매의 점성흐름에 미치는 ΔE_i^* 영향, ΔE_i^* 는 다음식으로 주어진다.

$$\Delta E_i^* = \Delta E^* - \Delta E_0^* = \frac{R}{1+BC} \cdot \frac{d(1+BC)}{d(1/T)} \quad (6)$$

식 (6)에 의해서 구한 ΔE_i^* 값을 Table 4에 종합하였다. 이 표에서 보면 물 이외의 용매 즉, isopropanol-물 혼합용매의 경우에는 ΔE_i^* 값이 모두 음이며, 따라서 용질 이온의 존재로 말미암아 점성흐름이 용이해짐을 알 수 있다. 특히 isopropanol의 물분율이 0.10일 때에 ΔE_i^* 값이 최소이므로, 이 조성의 혼합용매가 이온의 존재로 말미암은 영향을 가장 크게 받고 있음을 알 수 있다.

용매가 순수한 물인 경우에는 점도 B -계수와 ΔE_i^* 가 다같이 양의 값이나 isopropanol-물 혼합용매의 경우에는 모두 B 는 양의 값이고 ΔE_i^* 는 음의 값을 가지고 있다. 따라서 Nightingale⁸

Table 4. Values of $\Delta E_i^* = \Delta E^*_{(soln)} - \Delta E^*_{(solvent)}$ for isopropanol-water solvents and ϕ NH₃Cl solution in the solvents at 30 °C

Solvents (mole fraction isopropanol)	$\Delta E^*_{(solvent)}$ (cal · mole ⁻¹)	C	ΔE_i^*							
			0.03	0.01	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	1.0 (extrapolated)
0.00	4247		0.3	1	4	10	19	21	22	120
0.05	6358		-1	-4	-20	-39	-63	-78	-100	-400
0.10	7253		-3	-9	-44	-89	-134	-176	-225	-867
0.15	7451		-2	-8	-44	-84	-135	-173	-218	-853
0.20	7352		-2	-8	-38	-74	-103	-144	-169	-680
0.25	7153		-2	-7	-38	-73	-112	-145	-182	-727
0.30	6955		-3	-8	-42	-78	-114	-163	-190	-800

의 분류에 의하면 anilinium chloride 는 물에서 positive structure-maker 로서, electrostriction에 의한 hydration 이 상당히 일어나고 있음을 시사해 준다. 그러나 isopropanol-물 혼합용매에서는 B가 양의 값인 것으로 보아 electrostriction에 의한 structure-making 이 일어나 상대점도는 증가하지만, ΔE_i^* 가 음의 값이므로 제 2 및 제 3 층의 solvation 층이 급속히 약화됨을 보여주고 있다. 즉, 표면전하가 충분히 제 1 층의 solvation 을 이룰 수 있을 정도의 것이기는 하나 이온표면의 전하에 의한 field 는 거리가 멀어짐에 따라 급속히 감소되어 제 2 층의 용매분자들이 electrostrict 된 용매분자들과 결합을 이루는 것이 어려워진다는 것이다. 이와같은 성질을 가진 이온은 비교적 크기가 큰 Ba⁺², IO₃⁻ 및 (CH₃)₄N⁺ 등에서 볼 수 있는 것이며, anilinium chloride 분자는 cation과 anion 이 전체로서 이러한 성질을 가진 분자로 분류될 수가 있다. 따라서 anilinium chloride 는 완전한 structure-maker 는 아니며, borderline case 에 속한다고 결론지을 수 있다.

본 연구는 인하대학교 산업과학기술연구소에서 지급된 연구 조성비로 수행되었으며 이에 사의

를 표한다.

인 용 문 헌

1. I. Lee and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **46**, 2333 (1968).
2. F. J. Millero, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2417 (1969).
3. B. R. Cho et al., *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 85 (1971).
B. R. Cho et al., *ibid.*, **15** 159 (1971).
4. R. H. Stokes and R. Mills, "Viscosity of electrolytes and related properties" Pergamon Press, London, 1965.
5. G. Jones and M. Dole, *Physik. Z.*, **30**, 611 (1929).
6. Ref. 4.
B. R. Breslan and I. F. Miller, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1056 (1970).
7. S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", Mc Graw-Hill Co., New York, N. Y., 1941.
8. E. R. Nightingale, Jr., "Chemical Physics of Ionic Solutions" ed., by B. E. Conway and R. G. Barradas, John-Wiley and Sons, Inc., New York, 1966.