

Dimethyl Sulfoxide-물 혼합용매中에서 Tetraethylammonium Chloride의 분몰容積 및 粘度에 관한 研究

趙炳麟·李英子·李益春*
仁荷大學校 工科大學 化學工學科
(1974. 10. 16 接受)

Partial Molal Volume and Viscosity of Tetraethylammonium Chloride in Dimethyl Sulfoxide-Water Mixtures

Byung Rin Cho, Yong Ja Lee and Ikchoon Lee*
Department of Chemical Engineering, Inha University Incheon, Korea
(Received Oct. 16, 1974)

要 約. 여러 組成의 dimethyl sulfoxide(DMSO)-물 혼합용매中에서 tetraethylammonium chloride ((C₂H₅)₄NCl)의 분몰容積 및 相對粘度를 30°C에서 測定하였다.

그 結果로부터 DMSO의 물分率이 0.2~0.3인 組成에서 溶媒構造가 가장 強化된 状態임을 알았으며 이것은 粘度에 關한 Jones-Dole 式($\eta_r = 1 + AC^{1/2} + BC$)의 A-係數의 最小值 및 B-係數의 最大值的 現象을 나타낸다. 또한 DMSO의 물分率이 0.4~0.5인 組成에서는 溶媒構造가 가장 파괴된 状態로서 Cl⁻의 강한 electrostriction 效果로 因한 收縮으로 分몰容積이 最小值이며, 粘度 B-係數가 最小로 나타남을 알았다.

그리고 limiting effective flowing volume V_e° 와 粘度 B-係數와의 사이에 $B = 2.5 V_e^\circ$ 의 關係가 近似的으로 成立함을 確認하였다.

Abstract. The partial molal volumes and relative viscosities of tetraethylammonium chloride in a series of dimethyl sulfoxide(DMSO)-water mixtures were measured at 30°C. A maximum structuredness of solvent, that leads to a minimum viscosity A-coefficient and a maximum viscosity B-coefficient of the Jones-Dole equation ($\eta_r = 1 + AC^{1/2} + BC$), was found at 0.2~0.3 mole fraction of DMSO.

The solvent structure, that leads to a minimum partial molal volume due to the maximum electrostrictive effect of chloride ion and to a minimum viscosity B-coefficient, was found at 0.4~0.5 mole fraction of DMSO. An approximate relationship between the limiting effective flowing volume, V_e° , and the B-coefficient was found to be $B = 2.5 V_e^\circ$ in the Einstein equation.

1. 序 論

著者^{1,2} 및 여러사람들이^{3~5} 물-메탄올, 물-에탄올 및 물-2-프로판올 혼합용매中에서 tetra-

ethylammonium halide R₄NX의 分몰容積 또는 粘度를 研究하여, 溶質-溶媒間 및 溶媒-溶媒間的 相互作用을 考察한 結果를 報告한 바 있다.

本研究에서는 tetraethylammonium chloride을 溶質로하여 DMSO-물 혼합용매中에서의 分몰容積을 決定하고 또한 그 溶液의 粘度를 측정하여

*Department of Chemistry, Inha University, Incheon, Korea

그 결과를 앞에서와 동일한 방법으로 해석해 보고자 한다.

DMSO-물 혼합물 자체에 대하여는 여러 사람 들^{6,7,8}에 의해서 그 粘度研究로부터 DMSO의 몰 분율이 0.3일 때 특히 DMSO와 물 사이에 강한 會合이 일어난다는 사실과 또한 Wolford⁹에 의하여 DMSO의 몰 분율이 0.33일 때 물과 더불어 共融混合物를 形成함이 알려져 있다.

2. 實 驗

2.1. 試 藥

(C₂H₅)₄NCl은 Eastman Kodak製 G.R. 級을 그대로 사용하되, 5 mmHg 壓力 및 80 °C에서 P₂O₅로 30 時間 乾燥하였다.

DMSO는 KISHIDA C.P. 級을 常法에 의하여, CaH₂와 함께 섞어서 48 時間 이상 放置하여 脫水하고 이것을 10 mmHg 以下の 壓力에서 증류하여 中間部分을 약 50 % 取하였다. 물은 이온 交換精製수를 KMnO₄ 添加下에 2 回 再蒸溜한 것을 사용하였다.

2.2. 溶液의 調製

DMSO-물 混合溶媒로서는 DMSO의 몰 분율이 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 및 0.6인 것을, 그리고 各溶媒에 대하여 (C₂H₅)₄NCl의 농도가 0.005 ~ 0.1 mole·l⁻¹(6 種)인 溶液을 調製하였다. 이때 모두 室溫에서 重量基準으로 調製하고 密度測定後에 mole·l⁻¹의 單位로 換算하였다.

2.3. 겔보기 分물容積

溶液의 密度는 前報¹에서와 같은 方法으로 30 °C에서 측정하였다. 이 密度로부터 다음式¹⁰으로 溶質의 겔보기 分물容積 ϕ_v 을 決定하였다.

$$\phi_v = \frac{M_2}{d_0} - \frac{1,000(d-d_0)}{Cd_0} \quad (1)$$

여기서 M_2 는 溶質의 分子量, C 는 mole·l⁻¹ 單位의 濃도, d_0 및 d 는 各 溶媒 및 溶液의 密度(g·ml⁻¹)이다.

2.4. 相對粘度

溶液의 相對粘度를 前報²에서의 方法으로 測定하였다. 이때 使用한 Ubbelohde型 粘度計의 흐름時間은 30 °C의 물에 대해서 1,300 秒, 0.6 몰 분율 DMSO-물에 대하여 4,500 秒이었으며, 時

間의 再現性은 ±0.3 秒이었다. 溶媒 및 溶液에 대하여 各 粘度를 η_0 및 η , 흐름時間을 t_0 및 t 라고 할 때 相對粘度 η_r 는 다음式으로 決定된다.

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

3. 結果 및 考察

本實驗에서 여러 組成의 DMSO-물 混合溶媒에 대한 (C₂H₅)₄NCl 溶液에 대하여, 濃度, 密度, (1)式으로 決定된 ϕ_v 및 (2)式으로 決定한 η_r 의 값들을 종합하여 Table 1에 나타내었다.

3.1. 겔보기 分물容積

겔보기 分물容積 ϕ_v 가 稀薄한 濃도범위에서 $C^{1/2}$ 에 대하여 直線關係가 성립함을 實驗적으로 알고, Redlich와 Rosenfield¹¹는 Debye-Hückel說로부터 다음과 같은 limiting law를 유도하였다.

$$\begin{aligned} \phi_v &= \phi_v^0 + kw^{3/2}C^{1/2} \\ &= \phi_v^0 + S_v C^{1/2} \end{aligned} \quad (3)$$

여기서 ϕ_v^0 는 溶質의 分물容積, $S_v (=kw^{3/2})$ 는 limiting slope로서 w 및 k 는 각각 다음과 같다.

$$w = \frac{1}{2} \sum \nu_i Z_i^2 \quad (4)$$

$$k = N^2 e^3 (8\pi / 1,000 D^3 RT)^{1/2} (\partial \ln D / \partial \rho - \beta / 3) \quad (5)$$

단, ν_i : 電解質 한 分子로부터 生成되는 이온의 數

Z_i : 이온의 荷電

N : Avogadro 數

e : 電子의 荷電

D : 溶媒의 誘電常數

ρ : 壓力

β : 溶媒의 壓縮率

本實驗에서의 ϕ_v vs. $C^{1/2}$ plot를 圖示하면 Fig. 1과 같으며, 그 直線關係가 잘 成立한다. 그리고 이 ϕ_v vs. $C^{1/2}$ plot로부터 最小自乘法으로 얻은 實驗的인 limiting slope S_v' 및 分물容積 ϕ_v^0 의 값을 Table 2에 종합하였다.

Fig. 1 및 Table 2로부터 다음의 몇가지 點을 考察할 수 있다.

Table 1. Density, apparent molal volume and relative viscosity data of tetraethylammonium chloride in DMSO-water mixtures at 30 °C.

Solvent (mole fraction DMSO)	C (mole·l ⁻¹)	d (g·ml ⁻¹)	ϕ_v (ml·mole ⁻¹)	η_r
0.0 ($d_s=0.99564_s$)	0.09181	0.99556	167.37	1.0360
	0.06391	0.99557	167.63	1.0240
	0.04100	0.99562	167.07	1.0136
	0.02644	0.99562	167.52	1.0095
	0.01498	0.99562	168.30	1.0045
	0.00517	0.99564	167.85	1.0018
0.1 ($d_s=1.03921$)	0.09109	1.03915	160.09	1.0398
	0.06363	1.03918	159.91	1.0273
	0.03809	1.03921	159.53	1.0158
	0.02625	1.03921	159.35	1.0110
	0.01468	1.03922	158.80	1.0073
	0.00513	1.03926	150.07	1.0020
0.2 ($d_s=1.06813$)	0.08872	1.06782	158.41	1.0396
	0.06232	1.06795	157.84	1.0277
	0.03955	1.06809	156.09	1.0180
	0.02578	1.06809	156.59	1.0118
	0.01430	1.06810	157.10	1.0073
	0.00511	1.06814	153.31	1.0021
0.3 ($d_s=1.08396$)	0.08912	1.08337	158.98	1.0364
	0.06223	1.08356	158.80	1.0261
	0.03711	1.08377	157.60	1.0150
	0.02845	1.08383	157.01	1.0117
	0.01395	1.08390	156.84	1.0053
	0.00511	1.08395	155.53	1.0020
0.3 ($d_s=1.09075$)	0.09263	1.09007	158.65	1.0373
	0.06438	1.09030	158.33	1.0257
	0.04112	1.09049	157.72	1.0170
	0.02673	1.09062	156.38	1.0111
	0.01436	1.09070	155.11	1.0066
	0.00393	1.09074	154.25	1.0016
0.5 ($d_s=1.09400$)	0.09000	1.09327	158.88	1.0376
	0.06313	1.09347	159.14	1.0266
	0.04020	1.09369	158.52	1.0167
	0.02615	1.09384	157.06	1.0112
	0.01407	1.09390	157.97	1.0062
	0.00515	1.09399	153.24	1.0029
0.6 ($d_s=1.09444$)	0.09115	1.09375	158.33	1.0411
	0.06359	1.09398	158.02	1.0292
	0.04033	1.09415	157.98	1.0186
	0.02639	1.09426	157.64	1.0125
	0.01412	1.09436	156.59	1.0067
	0.00515	1.09441	156.73	1.0026

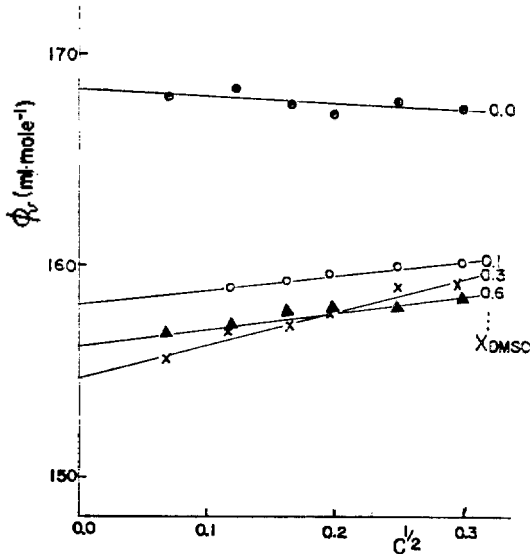


Fig. 1. ϕ_v vs. $C^{1/2}$ plot for $(C_2H_5)_4NCl$ in DMSO-water mixtures at 30°C (as typical ones). (x_{DMSO} = mole fraction DMSO)

Table 2. Limiting slope S'_v and partial molal volume ϕ_v° for $(C_2H_5)_4NCl$ in DMSO water mixtures at 30.00 \pm 0.01°C.

Mole fraction DMSO	S'_v ($ml \cdot l^{1/2} \cdot mole^{-3/2}$)	ϕ_v° ($ml \cdot mole^{-1}$)
0.0	-2.90	168.2
0.1	6.87	158.1
0.2	9.19	155.3
0.3	15.18	154.7
0.4	19.86	153.1
0.5	20.90	153.6
0.6	7.84	156.1

(a) S'_v 의 값이純粹한 물을 溶媒로 할 경우에 -2.90이라는 負의 값으로서 著者¹가 前報에서 얻은 30°C에서의 값 -3.0이나, Lee와 Hyne⁵이 50.25°C에서 얻은 -2.0와 잘 一致하고 있다. 이와같은 ϕ_v 의 C 에 대한 negative dependency는 前報¹에서 考察한바와 마찬가지로 溶媒를 파괴하는 Cl^- 의 electrostriction effect보다 溶媒를 強化하는 $(C_2H_5)_4N^+$ 의 hydrophobic hydration이 우세하기 때문에 溶媒를 強化하고 free volume이 증대되며 이 효과는 농도 증가와 더불어 줄어들므로 ϕ_v 는 농도 증가와 더

불어 감소한다고 생각된다.

(b) 混合溶媒의 경우에는 S'_v 가 모두 正의 값으로서 ϕ_v 가 C 에 대하여 positive dependency를 가진다. 그리고 DMSO의 溶分率이 0.4~0.5인 경우 S'_v 는 最大의 값을 나타낸다. (3), (4) 및 (5)式에서 보면 이온의 荷電이 클수록 limiting slope S'_v 의 값은 커진다. 그리고 이온의 荷電이 클수록 electrostriction effect도 커질 것이다. 따라서 S'_v 의 크기는 electrostriction effect의 크기를 나타내는 한가지 尺度라고 할 수 있다. 그렇다면 DMSO의 存在로 그 bulk effect에 의한 溶媒의 파괴程度가 DMSO의 溶分率이 0.4~0.5인 組成에서 가장 크고 따라서 이온의 表面荷電의 효과가 커졌다고 해석된다.

한 物質의 存在가 그 bulk effect에 의하여 溶媒의 構造를 파괴하는 현상은 몇가지 알코올에 대해서 각각 報告된 바가 있다. 즉 溶媒의 混合에서 0.4 溶分率 메탄올³, 0.3 溶分率 에탄올⁵ 및 0.2 溶分率 2-프로판올¹인 組成에서 각각 溶媒의 構造를 가장 많이 파괴한다고 하였다.

또한 S'_v 값이 electrostriction effect의 尺度라는 해석이 옳다면 DMSO-물 混合溶媒中에서의 ϕ_v 의 C 에 대한 positive dependency는 表面荷電이 큰 Cl^- 의 강한 electrostriction effect로 溶媒를 파괴되고 free volume이 감소되나, 이 효과는 濃度 증가 만큼 增大되지 않으므로 結局 ϕ_v 는 C 증가에 따라 증가한다고 설명된다.

(c) ϕ_v° 의 값을 보면, 溶媒가 순수한 물인 경우의 값 168.2는 著者¹가 前報에서 얻은 167.2와 잘 一致하고 있다.

混合溶媒中에서의 ϕ_v° 값이 DMSO의 溶分率이 0.4일때 最小값을 나타내고 있다. 이것은 앞의 (b)에서 考察한바와 마찬가지로 이 組成에서 DMSO의 存在로 말미암은 溶媒의 파괴程度가 가장 크고, 溶媒이온(특히 크기가 작고 表面荷電이 큰 Cl^-)은 溶媒에 대해서 강한 electrostriction을 일으켜, 收縮하므로써 ϕ_v° 가 最小값을 나타낸다고 해석된다.

3.2. 粘度 A- 및 B-係數

電解質溶液에 대하여 그 粘度의 濃度依存性은 semiempirical한 다음의 Jones-Dole 式¹²으로 說

明된다.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + AC^{1/2} + BC \quad (6)$$

여기서 A 및 B 는 이온과 용매에 따르는 常數이며, (6)式을 변형한 다음式에 의하여 $(\eta_r - 1)/C^{1/2}$ vs. $C^{1/2}$ plot의 intercept가 A 이고 기울기가 B 이다.

Table 3. Values of A and B from the Jones-Dole equation for $(C_2H_5)_4NCl$ in DMSO-water mixtures at 30.00 ± 0.01 °C.

Mole fraction DMSO	A ($l^{1/2} \cdot mole^{-1/2}$)	B ($l \cdot mole^{-1}$)
0.0	-0.0097	0.412
0.1	0.00005	0.431
0.2	0.0020	0.442
0.3	-0.0032	0.423
0.4	0.0042	0.389
0.5	0.0090	0.382
0.6	0.0055	0.436

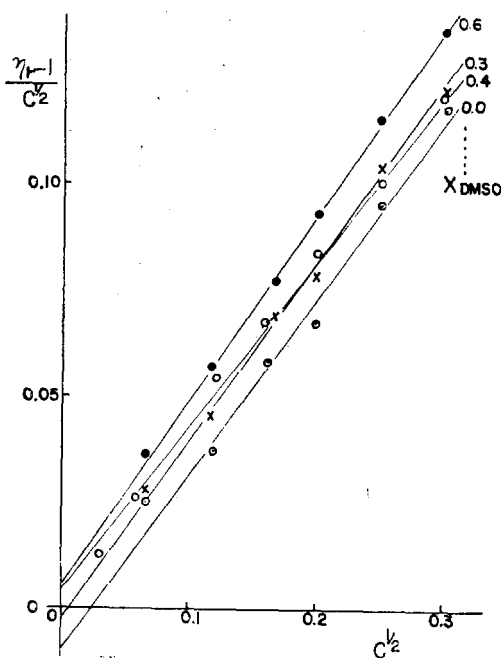


Fig. 2. $(\eta_r - 1)/C^{1/2}$ vs. $C^{1/2}$ plot for $(C_2H_5)_4NCl$ in DMSO-water mixtures at $30^\circ C$ (as typical ones). (x_{DMSO} = mole fraction DMSO)

$$(\eta_r - 1)/C^{1/2} = A + BC^{1/2} \quad (7)$$

本實驗에서 DMSO-물 혼합용매中の $(C_2H_5)_4NCl$ 溶液에 대하여 (7)式에 따라 最小自乘法로 定한 A 및 B 의 값을 Table 3에 종합하였으 며, $(\eta_r - 1)/C^{1/2}$ vs. $C^{1/2}$ plot를 Fig. 2에 圖示하여 直線關係가 잘 성립함을 보였다. 아울러 粘度 B -係數의 混合용매組成에 따르는 變化를 보기 위하여 이것을 Fig. 3으로 나타내었다.

앞의 分몰容積에 관한 結果를 粘度 A - 및 B -係數의 立場에서 考察하고자 한다.

(a) A -係數, 粘度 A -係數는 溶質의 이온間의 庫倫 힘에 의한 相互作用이 液體層의 相對的인 흐름을 干涉하는 要因과 관계되는 常數로서 설명되고 있다¹³. Jones-Dole 式에서의 A 값은 (7)式에서 보는 바와 같이 infinite dilution에서의 값이므로 농도가 더 높은 溶液이어야만 하며^{13,14} 따라서 本實驗에서 얻은 값은 正밀한 것이 못된다. 그러나 Table 3을 보면 混合용매의 組成이 0.4~0.5 몰分率의 DMSO 부근에서 A 가 最大값을 갖는 傾向임을 알수 있다. 즉 이온-이온間의 相互作用이 이 組成에서 最大일 것으로 짐작되며, 이것은 앞의 分몰容積의 結果에서 알수 있듯이 이 組成에서 水構造가 가장 많이 파괴되어 이온과 이온사이엔 있는 水構造가 약하기 때문에 이온-이온 相互作用은 粘度에 미치는 영향

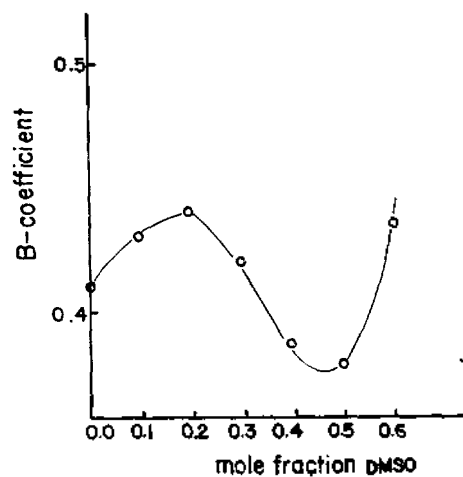


Fig. 3. Viscosity B -coefficient of $(C_2H_5)_4NCl$ in DMSO-water mixtures as a function of solvent composition at $30^\circ C$.

이 값을 알 수 있다.

또한 Table 3에서 보던 DMSO의 몰분율이 ~ 0.3인 부근에서 A 값이 최소인 경향을 보이고 있는데, 이것은 이組成에서 물의構造가 가장 강하리라는 짐작이 된다. 이와 관련된 것은 다음의 B-係數의 考察에서 함께 생각하기로 한다.

(b) B-係數. 粘度 B-係數는 溶液中の 이온의 有效크기에 따르는 streamline 파괴효과 및 이온이 溶媒構造에 미치는 靜電効果와 관련된다고 해석되어 왔다.^{15, 16}

Fig. 3을 보던 B-係數는 DMSO의 몰분율이 0.2~0.3인 組成에서 最大, 0.4~0.5인 組成에서 最小인 현상을 보이고 있다. 0.2~0.3 몰분율 DMSO에서 B가 最大인 것은 앞의 序論에서 言及하였듯이 DMSO의 몰분율이 0.3인 組成에서 DMSO와 물 사이에 강한 會合이 일어난다고 알려진 事實을 고려하면, 이와같이 溶媒構造가 強化된 상태에서 B-係數가 最大일 것으로 期待된다. 또한 이 事實은 앞의 A-係數가 이 組成부근에서 最小인 것은 이온과 이온 사이에 있는 溶媒構造가 가장 강하므로 이온-이온相互作用(A-係數)은 粘度에 미치는 영향이 작을 것이라고 해석되는 것에도 一致하고 있다.

그리고, DMSO의 몰분율이 0.4~0.5인 溶媒組成에서 B-係數가 最小인 것은 이 組成에서 DMSO의 bulk effect로 因하여 溶媒構造가 가장 파괴된 상태라는 앞에서의 해석과 一致한다. 그런데 溶媒構造가 가장 파괴된 상태에서 우세한 Cl⁻의 electrostriction이 粘度에 영향을 준다면 粘度가 커야하고 따라서 B가 크게 나타나야 한다. 그러므로 Cl⁻의 electrostriction으로는 粘度에 영향을 주지 않음을 짐작케 한다. 즉, 前報²에서와 마찬가지로 viscous flow에서는 이온의 kinetic volume이 electrostrict된 주위의 溶媒分子를 포함하지 않는다고 생각된다.

3.3. Effective Flowing Volume

Thomas¹⁷는 容積分率이 0.25 이하인 分散系에 대하여 다음의 關係를 얻은바 있다.

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 \quad (8)$$

η_0 및 η 는 각각 分散媒 및 分散系의 粘度이고 ϕ 는 分散相의 容積分率이다.

Breslau와 Miller¹⁸는 진한 電解質溶液에 대하여 ϕ 가 큰 分散系와의 類似性을 인정하고 電解質의 effective flowing volume을 V_e , 物濃度를 C라 할때 $\phi = CV_e$ 라 놓고 (8)式으로부터 다음 式을 얻었다.

$$V_e = \frac{-2.5C + \{(2.5C)^2 - 4(10.05C^2)(1 - \eta/\eta_0)\}^{1/2}}{2(10.05)C^2} \quad (9)$$

그리고 Eagland와 Pilling¹⁹은 Vand²⁰가 진한 分散系에 대해서 얻은 다음의 式

$$\ln \eta/\eta_0 = \frac{2.5\phi}{1 - k\phi} \quad (10)$$

에다가 Breslau와 Miller의 $\phi = CV_e$ 關係를 代入하여 다음과 같은 式을 얻었다.

$$\frac{C}{\log \eta/\eta_0} = \frac{2.303}{2.5V_e} - \frac{2.303kC}{2.5} \quad (11)$$

여기서 k는 粒子間 相互作用에 基因되는 常數이다.

本實驗에서의 濃度범위는 Breslau와 Miller¹⁸가 前提로한 진한것은 아니지만, 測定된 相對粘度값으로부터 (9)式에 의해서 V_e 를 計算하여 그 結果를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4를 보던 Eagland와 Pilling¹⁹이 (C₂H₅)₄NCl의 水溶液에 대해서 얻은 結果와 大體가

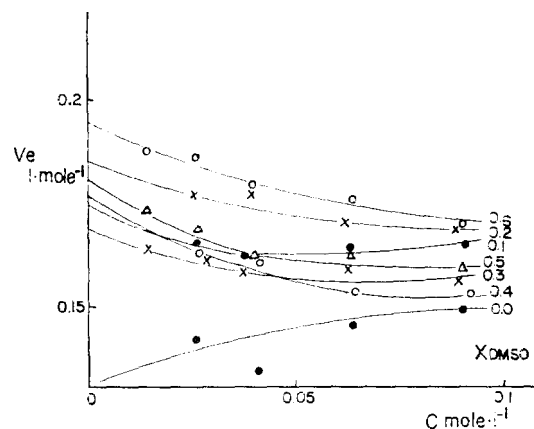


Fig. 4. Effective flowing volume (V_e) of (C₂H₅)₄NCl in DMSO-water mixtures as a function of concentration (C). (x_{DMSO} = mole fraction DMSO)

로, DMSO-물 혼합용매의 경우에도 C 증가에 따라 V_e 의 감소 경향을 보여 주고 있다. 이것은 앞에서 Cl^- 의 electrostriction이 粘度에 영향을 주지 않는다고 해석한 것과 마찬가지로 effective flowing volume에도 영향을 미치지 않으며, 도리어 $(C_2H_5)_4N^+$ 의 hydrophobic hydration에 의한 용매구조의 강화가 농도증가와 더불어 증가되어 용질이온의 solvation shell이 축소되므로서 V_e 가 감소한다고 해석된다.

다음에, (11)식에 따라 $C/\log \eta/\eta_0$ 를 C 에 대하여 plot 하면 Fig. 5와 같이 直線關係가 성립하며, $C \rightarrow 0$ 일때의 intercept로 부터 limiting effective flowing volume V_e^0 가 얻어진다. 그리고 Eagland와 Pilling¹⁹은 Einstein²¹의 分散系의 粘度式과 관련시켜 tetraalkylammonium bromide (R_4NBr)의 水溶液에 대해서 粘度 B -係數와 V_e^0 와의 다음 關係의 만족한 成立을 確認한바 있다.

$$B = 2.5V_e^0 \quad (12)$$

本 實驗에서 (11)식에 따라 最小自乘法으로 求한 V_e^0 의 값을 Table 4에 나타내었고 $2.5V_e^0$ 값을 B 의 값과 비교한바 近似的인 一致를 보이고 있다.

4. 結 論

첫째로, 混合용매 DMSO-물中, DMSO의 物分率이 0.2~0.3인 組成에서 溶媒構造가 가장 強化된 상태이며 이것은 이 組成에서 Jones-Dole 式의 粘度 A -係數의 最小傾向 및 B -係數의 最大値 現象으로 나타난다.

둘째로, DMSO의 bulk effect에 의한 物構造의 파괴가 DMSO의 物分率이 0.4~0.5인 組成에서 가장 크며, 이것은 Cl^- 의 electrostriction effect에 의한 分몰容積의 最小値, 粘度 A -係數의 最大値 및 B -係數의 最小値 등의 現象으로 뒷받침 된다.

셋째로, DMSO의 組成이 0.4~0.5 物分率일 때 Cl^- 의 electrostriction이 粘度에 영향을 주지 않으며, 따라서 viscous flow에서 이온의 kinetic volume이 electrostrict된 주위의 溶媒分子를 포함하지 않는다고 생각된다.

끝으로, 溶質粒子的 limiting effective flowing

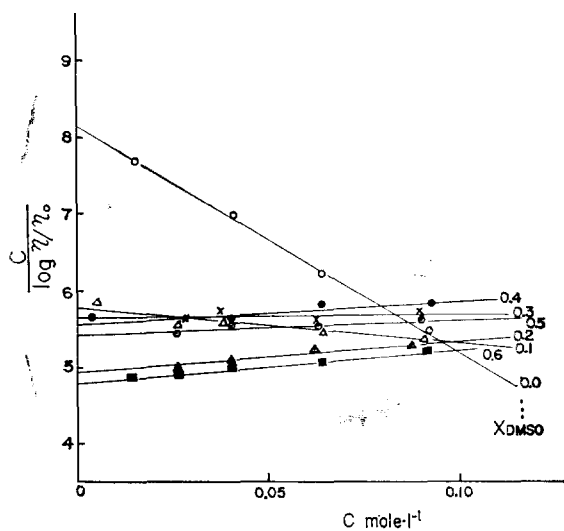


Fig. 5. $C/\log \eta/\eta_0$ vs. C plot for $(C_2H_5)_4NCl$ in DMSO-water mixtures at $30^\circ C$ (x_{DMSO} =mole fraction DMSO)

Table 4. Values of V_e^0 , $2.5 V_e^0$ and B -coefficient for $(C_2H_5)_4NCl$ in DMSO-water mixtures at $30.00 \pm 0.01^\circ C$

Mole fraction DMSO	V_e^0 ($l \cdot mole^{-1}$)	$2.5 V_e^0$	B ($l \cdot mole^{-1}$)
0.0	0.116	0.290	0.412
0.1	0.158	0.395	0.431
0.2	0.188	0.470	0.442
0.3	0.163	0.408	0.432
0.4	0.165	0.413	0.389
0.5	0.171	0.428	0.382
0.6	0.192	0.480	0.436

volume V_s° 와 粘度 B -係數와의 사이에 Einstein 의 $B=2.5V_s^\circ$ 의 關係가 近似的으로 成立함을 確證하였다.

한가지 附記코저 하는 것은, DMSO 의 몰分率이 0.2~0.3인 組成에서의 溶媒構造에 關한 事實은 分몰容積의 結果로는 관찰되지 못하였고 粘度의 結果로부터 알수 있었는데, 이것으로부터 같은 상태를 관측하더라도 관측하는 物理的 性質에 따라 그 結果는 그 性質固有의 것으로 나타남을 짐작케 한다. 그러므로 여러性質을 관찰할수록 더 많은, 즉 여러 각도에서 본 정보를 얻을 수 있을 것이라는 점을 안다.

本 研究는 仁荷大學校 附設 産業科學技術研究所로부터 支給된 研究助成費로 遂行하였으며 이에 謝意를 表한다.

引 用 文 獻

1. B.R. Cho, *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 95(1971).
2. B.R. Cho, Y.J. Lee and I. Lee, *ibid.*, **15**, 159 (1971).
3. S.K. Yoon and I. Lee, *ibid.*, **13**, 9(1969).
4. I. Lee and J.B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **47**, 1437 (1969).
5. I. Lee and J.B. Hyne, *ibid.*, **46**, 2333 (1968).
6. J.M.G. Cowie and P.M. Toporowski, *ibid.*, **39**, 2240(1961).
7. R. J. Fort and W. R. Moore, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 112(1966).
8. S.A. Schichman and R.L. Amey, *ibid.*, **75**, 98(1971).
9. R.K. Wolford, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3392 (1964).
10. H.S. Harned and B.B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solution," 3rd Ed., P. 358, Reinhold Publishing Corp., N.Y. U.S.A., 1958.
11. O. Redlich and P. Rosenfeld, *Z. Physik. Chem. A* **155**, 61(1931).
12. G. Jones and M. Dole, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 2950(1929).
13. H. Falkenhagen and E. Vernon, *Physik. Z.*, **33**, 140(1932).
14. C.H. Rochester and B. Rossall, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 992(1969).
15. H.S. Frank and M.W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507(1945).
16. R.W. Gurney, "Ionic Process in Solution", Mc Graw-Hill Book Co., New York, U.S.A., 1953.
17. D.G. Thomas, *J. Colloid. Sci.*, **20**, 267 (1965).
18. B.R. Breslau and I.F. Millor, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1056(1970).
19. D. Eagland and G. Pilling, *ibid.*, **76**, 1902 (1972).
20. J. Vand, *ibid.*, **52**, 277(1948).
21. A. Einstein, *Ann. Phys.*, **19**, 289(1906).