

혼합용매계에 대한 아민염의 전기전도도에 관한 연구.
메탄올-물 혼합계에 대한 메틸암모늄염의 전도도

尹庠基 · 金奉圭 · 嚴泰燮 · 朴鍾烈

· 동아대학교 문리과대학 화학과

(1976. 1. 30 접수)

A Study on Conductance Behaviors of Amine Salts in the
Binary Solvent Mixtures. Methylammonium Chlorides
in Methanol-Water Mixtures at 25°C

Sang-Kee Yoon, Bong-Kyu Kim, Tae-Seop Uhm and Jong-Yul Park

Department of Chemistry, Dong-A University, Busan, Korea

(Received Jan. 30, 1976)

요 약. 여러가지 조성의 메탄올-물 혼합용매와 물에 대한 몇가지 아민염의 당량전도도 (Λ)를 25°C에서 측정하였다.

즉 0.1~0.6 몰분율(m. f.)까지의 메탄올-물 혼합용매와 물에 대하여 염화암모늄과 1급에서 4급 암모늄염에 이르는 4가지 메틸암모늄염화물의 당량전도도를 0.01~0.04 M 농도범위에서 측정하고 Fuoss-Onsager의 반이론식으로서 극한당량전도도(Λ_0)를 구하였다.

실험결과는 용매조성 및 염의 종류에 따른 극한당량전도도의 변화에 대하여 논의되었다. 즉 아민염의 종류에 관계없이 공통적인 현상으로 특이한 점은 메탄올의 농도가 커짐에 따라 Λ_0 는 줄어드는데 그 줄어드는 크기가 물에 가까울 수록 크고 0.4 m. f.에서 극소값을 보였다. 또한 염의 크기가 커짐에 따라 Λ_0 는 줄어들고 동일한 실험조건에서 대응하는 n -아민염에 대하여 측정된 Λ_0 값보다 크다는 것을 알았다. 이러한 현상들은 용매와 용질의 구조와 밀접한 관계가 있으며 같은 용매계에서 관측된 분몰탈부피 현상과 극히 닮았다는 사실을 알았다.

ABSTRACT. Equivalent conductances of ammonium salts such as NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$ and $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ have been measured in methanol-water mixtures of various composition (0.0~0.6-mole fraction; m. f.) in the concentration range from 0.01 to 0.04 M at 25°C, and limiting equivalent conductances (Λ_0) are determined by the analysis of Fuoss Onsager's semiempirical equation.

The experimental results are discussed in terms of varying the size of Λ_0 due to the salts species and solvent composition. It has been observed in quite common over all salts that Λ_0 decreases with the increase of m. f. methanol, and the maximum decrement in Λ_0 shows between water and 0.1

m. f., while the plot of A_0 vs. m. f. goes through a minimum at 0.4 m. f. and then turns slightly upward.

On the other hand, the A_0 decrease with the increase of the size of ammonium cation and the larger values of A_0 are showed in comparison with those of values observed for the corresponding n -RNH₂Cl under the same experimental procedure.

All these behaviors are considered to be closely correlated with the structures of solvents and solutes and the significant similarities are compared with the behaviors of partial molal volumes for amine salts in same solvent system.

서 론

전해질의 수용액 또는 非水용매에 대한전도도에 관한 연구결과는 많이 보고 되어있다. 非水용매로서 Kay, Eavns¹⁻⁴ 등은 알코올, 아세톤, 아세토니트릴, 니트로벤젠등의 용매중에서 여러 가지 tetra- n -alkylammonium 염의 전도도를 측정하고 A_0 는 몰론 이온會合度(K_A), 最近接거리(\bar{a})등에 대하여 논의하는 한편 전도도의 용매, 용질 의존성을 고찰한 바 있다. 또한 非水용매의 혼합 2成分系로서 Conti⁵ 등은 메탄올과 사염화탄소 또는 피리딘과의 2成分계에 대한 tetra-ethylammonium perchlorate의 전도도 연구에서 이온쌍 會合度에 미치는 용매의 구조효과를, 또한 Aprano, Fuoss⁶ 등은 아세토니트릴, 물, 메탄올, 에탄올중의 2成分계에 대한 피크르산의 전도도연구에서 용매와 전해질간의 相互作用을 연구보고 하고있다.

물과 유기용매 혼합계에 관한 것으로는 dioxane-물 混合系에서 tetra-isoamylammonium 염산염의 전도도를 관측한 Kraus, Fuoss⁷의 연구결과는 너무나 잘 알려진 사실이다. 즉 Fuoss, Kraus는 유전상수를 달리하는 여러가지 조성의 dioxane-물 혼합용매중에서 A 를 측정하고 dioxane cosolvent의 농도가 커짐에 따라 A vs. \sqrt{c} 圖示는 직선성에서 벗어나고 A 의 극소점을 보인 연구결과를 보고, 소위 이온쌍설을 확고히 하는 데 기여한 바 크다.

전해질이 유전상수가 작은 非水용매중에서 또는 물과의 혼합용매중에서 보이는 전도도는 수용액중에서 보다 이상한 현상이 많이 관측되고

있는 것이 사실이다. 이것은 Onsager 등이 말한 용매이종극자의 유전완화효과나 이온의 電氣移動効果를 논의하기에 앞서 여러 일차간의 상호 작용과 용태나 용질의 구조효과를 고려하여야 할 것이다⁸.

전해질의 전도도는 그 전해질의 분몰랄부피(V°), 점도(η)와 밀접한 관계가 있고 용액내에서의 이온의 거동이나 구조효과를 논의하는 데 중요한 物理的因子로 간주되고 있다. 사실인즉 근래에 Desnoyers⁹ 등은 n -alkylamine hydrobromide의 수용액에 대하여 전도도, 점도, 분몰랄부피를 측정하고 그 상관관계를 연구하여 보고한 바 있다. 한편 저자들¹⁰과 다른 연구자들¹¹은 이미 물-알코올 혼합계에 대한 분몰랄부피에 관한 연구를 통하여 염의 분몰랄부피가 알코올 종류에 따라 어떤 특정한 조성때 극소값으로 나타나는 현상을 관측하고 이것은 용매구조와 밀접한 관계가 있다고 지적한 바 있다. 그렇다면 전도도 역시 특정한 조성의 용매중에서 이와같은 유사한 현상이 있을 것이라는 기대아래 본 연구를 시도한 것이다. 사실인즉 메탄올-물 혼합계에서 n -alkylamine 염산염에 대하여 관측한 극한 당량전도도가 0.4 몰분율 일때 극소임을 확인한 바 있다.

실 험

1. 시 약

아민염. 5가지 염중에서 NH₄Cl(E. Merck 특급)은 물로서, 4가지 아민염 즉 CH₃NH₂Cl, (CH₃)₂NH₂Cl, (CH₃)₃NHCl, (CH₃)₄NCl(東京化成, 특급)들은 무수에 탄올로서 각각 두번씩

재결정한 것을 갈색진공 데시케이터에 넣어 일주일 이상 건조한것을 사용하였다.

증류수. 세번 재증류한 것을 다시 이온교환수지에 통과했으며 25°C에서의 비전도도 값은 1.507 $\mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 이었다.

메탄올. Katayama社제 시약특급을 재증류하여 사용하였다.

2. 혼합용매 및 시료용액

위에서 정제된 메탄올과 물은 25°C로 항온시킨 후 계산량에 따라 정확하게 취하여 0.1에서 0.6몰분율까지의 혼합용매를 각각 만들고 다음 각 용매마다 약 0.04 M 농도의 저장용액을 만들어 이것을 시료용액으로 사용하였다.

3. 기기

Conductometer. To-A Electronics Co. Ltd 製 Model; CM-2A digital type

Conductivity cell. To-A CG-201 PL. cell constant: 0.985 cm^{-1}

Thermostat. Karl Kolb 사제, 정밀도 : $\pm 0.05^\circ\text{C}$

4. 전도도의 측정

전도도 측정에 앞서 0.01 D-KCl 용액으로 용기 상수를 확인하고 위에서 만든 각 용매에 대한 저장용액(stock solution)을 용매와 함께 항온조에 넣어 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 로 유지시키고 회석법으로서 0.01 M 농도까지의 여러 농도의 용액에 대한 비전도도를 최소한 3회 측정하여 그 평균치를 구하고 다음 (1)식에 의거 당량전도도(A)값을 구하였다.

$$A = \frac{K1000}{C} \tag{1}$$

단, K 는 비전도도, C 는 농도($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)이고 용매의 비전도도는 무시하였다.

또한 극한당량전도도(A_0)는 Fuoss-Onsager의 바이론식 (2)에 의거하여 구하였다.

$$A = A_0 - A_A \sqrt{C} + B_A C \tag{2}$$

즉 A 를 \sqrt{C} 에 대하여 도시하고 그 기울기에서 A_A 를 구하였다. 보다 정확한 A_0 값을 얻기 위하여 (2)식에 의거 $A + A_A \sqrt{C}$ 를 C 에 대하여 도시하고 $C \rightarrow 0$ 쪽으로 외삽하므로써 절편 A_0 를

Table 1. Conductances of $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$ and $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ in water and 0.1 m. f. methanol-water mixtures at 25°C.

	$\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$			$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$		
	C ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 0.0 m. f.	K Specific conductance $\times 10^3$ ($\text{mhos} \cdot \text{cm}^{-1}$)	A ($\text{mhos} \cdot \text{cm}^2$)	C ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	K Specific conductance $\times 10^3$ ($\text{mhos} \cdot \text{cm}^{-1}$)	A ($\text{mhos} \cdot \text{cm}^2$)
	0.0106	1.3550	127.83	0.0106	1.2010	113.30
	0.0130	1.6520	127.08	0.0130	1.4630	112.54
	0.0155	1.9650	126.77	0.0156	1.7380	111.41
	0.0181	2.2810	126.02	0.0182	2.0150	110.71
	0.0206	2.5900	125.73	0.0208	2.2830	109.76
	0.0257	3.2100	124.90	0.0260	2.8245	108.63
	0.0307	3.8000	123.78	0.0310	3.3295	107.40
				0.0415	4.3900	105.78
0.1m. f.	0.0110	1.0390	94.45	0.0110	0.9133	83.03
	0.0157	1.4670	93.44	0.0135	1.1120	82.37
	0.0204	1.8740	91.86	0.0161	1.3185	81.89
	0.0252	2.2990	91.23	0.0188	1.5300	81.38
	0.0299	2.7130	90.74	0.0214	1.7310	80.89
	0.0393	3.4610	88.07	0.0267	2.1420	80.22
	0.0503	4.3760	87.00	0.0319	2.5245	79.14
	0.0597	5.1400	86.19	0.0428	3.3410	78.06

최소자승법으로 계산하여 구하였다. 또한 본실험의 농도범위에서는 오차가 크다고 생각되어 B_3 는 구하지 않았다.

결과 및 고찰

여러가지 조성의 메탄올-물 혼합용액에 대하여 5가지 암모늄염의 농도증가에 따라 측정된 당량전도도(Λ) 데이터 중에서 대표적인 보기로서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 에 대한 것을 Table 1에 나타내었다. 한편 Fig. 1에는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 의 Λ vs. \sqrt{C} 및 $\Lambda + A_1\sqrt{C}$ vs. C 를 도시하였다. Table 1 또는 Fig. 1을 통하여 아민염의 농도증가에 따라 Λ 가 줄어들고 본실험의 농도범위에서는 좋은 직선성을 보이고 있다. 그러나 이보다 큰 농도일 때는 과연 이러한 직선성이 성립하는지도 예측할 수 없으나 같은 온도와 용매조건에

서 에틸아민염산염이 본실험에서 보다 큰 농도 범위에서 보인 Λ vs. \sqrt{C} 그림은 용매조성에 따라 약간의 차이는 있으나 대체적으로 직선성에서 벗어나는 현상이 관측되었기 때문이다¹³.

Table 2에는 NH_4Cl 과 1級에서 4級에 이르는 4가지 아민염에 대하여 용매조성 즉 메탄올의 몰분율에 따라 측정된 극한당량전도도(Λ_0), 값을 표시하였고, 이를 Fig. 2에 나타냈었다. 또한 C_2 이상인 염에 대하여는 같은 온도, 용매조건에서 측정된 바 있는 $n\text{-RNH}_3\text{Cl}$ 의 Λ_0 값을 비교하기 위하여 Table 2의 대응란의 괄호속에 기입하였다.

Λ_0 의 용매조성 의존성

Fig. 2, Table 2에서 보는 바와 같이 메탄올-물 혼합계에서 보이는 Λ_0 값이 아민염의 종류에는 관계없이 각 염마다 공동적으로 용매조성에 따라 큰 차이를 보여주고 있다. 즉 수용액(물분율: 0.0)에서부터 0.4 몰분율의 용매에 이르기까지 다시말하면 cosolvent인 메탄올의 농도가 커짐에 따라 대응하는 Λ_0 값이 줄어드는데 그 줄

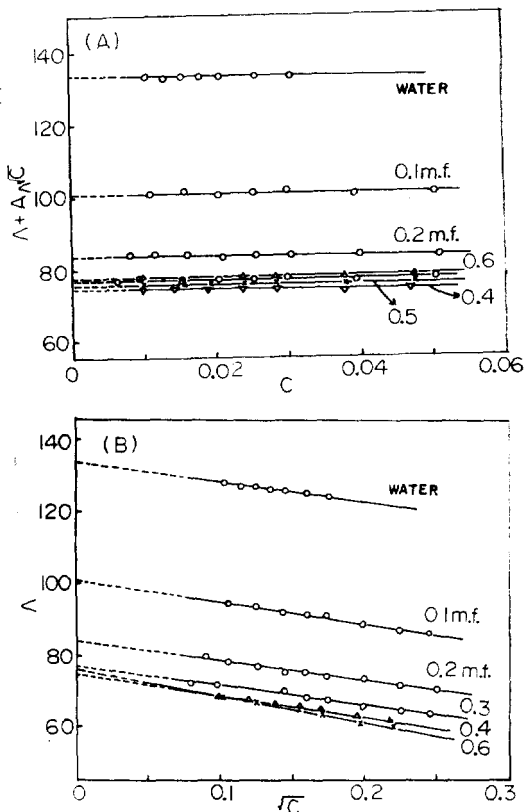


Fig. 1. Typical plot of equivalent conductances vs. concentration for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ in various solvent composition at 25°C.

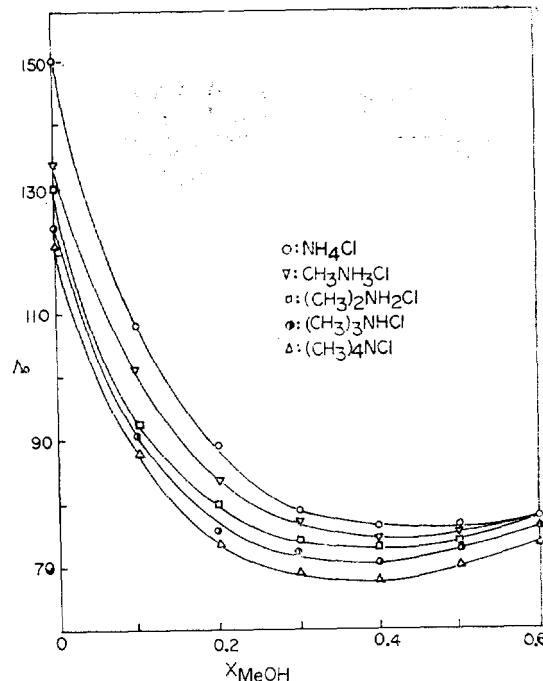


Fig. 2. Limiting equivalent conductance of amines as a function of solvent composition.

Table 2. Limiting equivalent conductances according to solvent composition for various amine salts in methanol-water mixtures at 25°C.

m. f.	Salts				
	NH ₄ Cl	CH ₃ NH ₃ Cl	(CH ₃) ₂ NH ₂ Cl (C ₂ H ₅ NH ₃ Cl)	(CH ₃) ₃ NHCl (n-C ₂ H ₇ NH ₃ Cl)	(CH ₃) ₄ NCl (n-C ₄ H ₉ NH ₃ Cl)
0.0	150.41	133.38	128.98 (121.86)	123.91 (115.50)	120.99 (111.30)
0.1	108.20	100.95	92.59 (91.01)	90.90 (85.57)	88.11 (84.24)
0.2	89.26	83.67	79.70 (75.08)	75.37 (72.04)	73.72 (68.84)
0.3	78.83	77.03	73.95 (70.15)	72.64 (65.18)	68.91 (64.25)
0.4	76.13	74.29	73.04 (68.05)	70.51 (64.86)	67.92 (62.42)
0.5	76.39	75.57	73.73 (69.28)	72.86 (67.14)	70.43 (63.36)
0.6	77.17	77.40	77.32 (72.10)	76.03 (70.03)	73.53 (67.38)

Data in parentheses indicate Λ_0 values for corresponding *n*-amine salts taken from ref. (12).

어뜨는 쪽이 물에 가까운 조성일 수록 크게 나타나고 있다. 각 염마다 0.4 몰분율에서 극소값을 보이고 이것을 고비로 위와는 반대현상 즉 메탄올의 몰분율이 커짐에 따라 Λ_0 값도 약간씩이나마 증가함을 볼 수 있다. 그러나 0.4 몰분율 용매와 인접조성의용매 즉 0.3, 0.5 몰분율에 대한 Λ_0 값의 차이는 근소하게 나타나고 있다. 이와같은 현상은 동일조건에서 실험된 *n*-RNH₃Cl의 Λ_0 값에도 관측된 바 있다¹². 물-알코올 혼합계에서 전해질이 보이는 이와 유사한 현상은 비단 전도도 뿐만 아니라 점도, 분몰랄부피에 관한 연구에서도 많이 보고되어 있다.^{8,9} 알코올 같은 유기용매가 물과 혼합됨으로써 이온의 이동도 또는 전도도가 줄어드는 이유로서 미시적인 엄밀한 원인은 알 수 없으나 Onsager⁸, Fuoss¹⁴ 등이 말한 이온의 완화시간효과, 전기이동효과 또는 용매이중극자의 유전완화효과등을 들 수 있다. 그러나 오히려 용매-이온간은 물론 용매-용매간의 상호작용과 이와 밀접한 관계에 있는 것으로 용질, 용매의 구조효과를 더욱 고려하지 않을 수 없다.⁸ Frank, Ive¹⁵ 및 Lee, Hyne¹⁷ 등에 의하면 물-알코올을 혼합계가 알코올의 농도가 특히 높은 쪽에서 물-알코올간의 interaction이 더욱 크고 그 결과 hydrophobic hydration에 의한

물의 ice-berg¹⁸ 구조의 증대를 가져온다고 하였다.

특히 Lee, Hyne¹⁷ 은 에탄올-물 혼합계에서 tetra-*n*-alkylammonium 염 (*n*-R₄NCl)의 양이온의 분몰랄부피가 0.1 몰분율 조성때 극소치를 보인것은 이 조성 때 물과 cosolvent 간의 interaction이 가장 세고 그 결과 가장 큰 ice-berg¹⁸ 구조를 형성하기 때문이라고 보고한 바 있다. 그렇다면 앞서 말한대로 아민염들이 그 종류와는 관계없이 메탄올-물 혼합계에서 보이는 Λ_0 값이 공동적으로 0.4 몰분율을 조성까지 계속 줄어들고 그 줄어드는 크기가 0.1 몰분율일때 가장 크다는 사실은 위에서 말한 현상과 밀접한 관계가 있다고 보아진다. 물과 알코올과의 interaction으로 물의 구조증대가 초래된다면 Fuoss, Onsager^{8,14} 등이 말한 용매이중극자, 이온쌍들의 완화효과나 전기영동효과에 더욱 큰 영향을 미칠 것으로 이온의 이동은 그만큼 느려진다고 보겠다. 그러나 이러한 효과들은 Λ_0 값의 저등으로 미루어서 cosolvent의 농도가 커짐에 따라 점차 줄어들고 0.4 몰분율 조성을 고비로 역전되는 효과가 나타난다고 보아진다.

Kawaizumi¹⁹ 등에 의하면 아온의 전하효과는 수용액중에서 보다 메탄올 중에서 더 크게 나타

난다고 하였다.

메탄올농도가 다시 말하면 그 물분율이 커짐에 따라 물을 때 형성되었던 물의 기존구조는 용질 이온의 전하효과에 따른 electrostriction 때문에 파괴되고 이로서 생겨나는 free water¹⁶의 증가로 용매는 점차 close-packed structure¹⁷로 변하여 간다고 생각된다. 그결과 용매는 free volume으로 표현되는 자유공간이 줄어들고 따라서 이온種의 이동이 점점 곤란한 상태로 말려든다고 해석된다.

메탄올-물 혼합계에서 아민염의 종류에 관계없이 0.4 물분율 조성때에 공통적으로 극소값의 A_0 를 나타낸다는 것은 위에서 말한 현상이 0.4 물분율일때 가장 현저하다는 것을 뜻한다. 알코올-물 혼합계에서 아민염의 전도도가 이와같이 특이한 현상을 나타내는 것과 극히 유사한 현상이 같은 용매계에 대한 분몰랄부피 (\bar{V}°)에서도 관측된다. 즉 Lee, Hynes¹⁷은 메탄올-물 혼합계에서의 \bar{V}° 가 0.3 물분율때, 또한 윤¹⁰등은 메탄올-물 혼합계에서 아민염들의 \bar{V}° 가 염의 종류에 관계없이 0.4 물분율 때 각각 극소값으로 관측되었음을 보고하고 있다.

또한 이들은 알코올-물 혼합계에서 아민염의 \bar{V}° 값이 극소값을 보인 것은 그 조성때 극대의 electrostriction effect와 극소의 free volume 값을 가지기 때문이라고 하였다. 이와같이 전해질의 전도도나 \bar{V}° 가 같은 용매계와 같은 조성에서 공통적으로 극소값으로 관측된다는 것은 이들 물리화학적 두 인자가 용질이나 용매의 구조효과에 밀접하게 의존되어 있다고 해석된다.

A_0 의 응집분자 구조 의존성. Table 2에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 의 수용액에 대한 A_0 값이 133.38로 나타나고 있다. 같은 온도에서 Desnoyers⁹ 등이 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 수용액에 대하여 관측한 값은 135.85이다. 같은 화학種의 브롬화물이 염화물보다 2.47만큼 크다는 것은 Kohlrausch의 이온 독립이동법칙에 따라 브롬이온의 극한당량전도도 $\lambda_{\text{Br}}^\circ$ 가 염소이온의 $\lambda_{\text{Cl}}^\circ$ 보다 (3)식에서와 같이 크다는 것을 뜻한다.

$$\lambda_{\text{Br}}^\circ - \lambda_{\text{Cl}}^\circ = 2.47 \quad (3)$$

한편 $(\text{CH}_3)_4\text{NX}$ 의 25°C, 수용액에서 관측한 Evans, Kay¹ 등의 보고에 의하면 (3)식에 의한 값이 2.28로 본실험결과와 거의 일치된 값을 보여주고 있다. 또한 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 의 A_0 값에 있어서도 Table 2의 본 실험에서 얻은 값이 120.99인데 비하여 Evans, Kay¹ 등이 측정 보고한 값은 120.39로 이 값 역시 실험오차 범위내에서 거의 일치된 값이라 하겠다. Table 2에서 보는 바와 같이 각 조성의 용매마다 공통적인 현상으로 분자의 크기가 커짐에 따라 대응하는 염의 A_0 값은 줄어들고 있다.

같은 현상은 n -아민염^{9,12}이나 tetraalkylammonium 염¹⁴에 대한 관측에서도 나타나고 있다.

Stokes의 법칙이 적용된다면 이온의 移動度는 그 이온의 유효반경에 반비례할 것이며 본실험에서의 A_0 는 암모늄 양이온이 그 크기를 지배하기 때문에 크기가 보다 큰 陽이온 일수록 그 이동도가 작다는 것은 당연한 사실이라 할수 있다.

분자 크기에 따른 전도도의 차이는 n -아민염과 같은 수의 탄소를 가진 이성체 아민염 사이에도 볼수 있다.

Table 2에서 C_2 이상의 아민염의 A_0 란 팔호안에 기입되어 있는 수치값 즉 대응하는 n -아민염의 A_0 를 보아 알수 있을 것이다. 다시말하면 같은 수의 탄소를 가진 아민염의 이성체중에서 n -아민염의 유효크기가 이에 대응하는 2급, 3급 또는 4급염보다 크다²⁰. 예로서 Table 2에서 C_2 -아민염 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ 의 유효반경이 수용액 중에서 4.0 Å이고 그 염의 A_0 는 121.86인데 비하여 대응하는 2급아민의 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 의 유효반경은 3.5 Å이고 그 염의 A_0 는 128.98이라는 사실로서 알 수 있다.

Limiting Slope A_A . 식 (2)에서 A_A 는 소위 Onsager의 limiting slope로서 이온의 완화효과, 전기 이동효과에 관계되는 값이라는 것은 잘 알려진 사실이다. Table 3에 용매조성에 따른 메틸아민염의 A_A 를 보기로서 나타내었다. A_A 값도 아민염의 종류에 관계없이 공통적인 현상을 보이는 데 다만 0.2 물분율일 때 극소값을 보이고 있다.

Table 3. A_1 values according to Fuoss-Onsager's semi-empirical equation for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ at 25°C in methanol-water mixtures.

Mole fraction	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
A_1	85.14	61.80	54.61	55.81	58.94	73.00	81.01

Table 4. Limiting Onsager's slope (A_1) for amine salts in 0.4 mole fraction methanol at 25°C .

Salts	NH_4Cl	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$	$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$
A_1	76.13	74.29	73.04	70.51	67.9

그러나 0.4 몰분율까지는 극히 근소한 차이뿐이고 결국 0.2 몰분율에서 0.4 몰분율까지가 극소치를 보이고 있는 셈이다. 또한 주어진 일정한 용매에 대하여는 공통적으로 알킬기의 크기가 커짐에 따라 A_0 와 더불어 A_1 는 줄어드는데 이러한 현상은 $n\text{-RNH}_3\text{Br}$ 수용액에 대한 Desnoyers⁹의 연구결과에서도 관측되고 있다.

Table 4에 각 염에 대한 A_1 값을 0.4 m. f. 용매에서 관측한 것을 보기도서 나타내었다. 앞서 Table 2에서 각 아민염의 A_0 값이 용매조성에 관계없이 주어진 용매라면 양이온의 크기가 커짐에 따라 A_0 값이 줄어드는 현상을 보였고 또한 그 이유도 논의한 바 있다. 기울기 A_1 가 비록 이온의 원화효과, 전기이동효과 또는 용매이중극자의 유전완화효과등에 관계되는 parameter라 할지라도 주어진 일정한 조성의 용매에 대한 A_0 값이 용질분자의 크기에 따라 줄어드는 현상과 동일한 이유로 A_1 가 줄어드는 것이라고 보아진다.

끝으로 본 연구는 문교부 연구조성비와 학교 당국의 보조에 의하여 수행되었음을 밝히고 관계당국에 심심한 감사말 드리며 또한 많은 관계 문헌과 조언을 주신 인하대학교 이익춘 박사께 사의를 표하는 바입니다.

REFERENCES

1. D. F. Evans and R. L. Kay, *J. Phys. Chem.*, **70**, 366 (1966).
2. R. L. Kay, C. Zawoyski and D. F. Evans, *ibid.*, **69**, 4208 (1965).
3. D. F. Evans and P. Gardon, *ibid.*, **72**, 3281 (1968).
4. D. F. Evans, C. Zawoyski and R. L. Kay, *ibid.*, **69**, 3878 (1965).
5. F. Conti, P. Delog and G. Pistoia, *ibid.*, **72**, 1396 (1968).
6. A. D'. Aprano and R. M. Fuoss, *ibid.*, **73**, 400 (1969).
7. R. M. Fuoss and C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 2387 (1933).
8. A. K. Corington and P. Jones, "The Effect of Solvent Structure on Ionic Mobility in Aqueous Solvent Mixtures", P. 249, Taylor and Francis Ltd., London, 1968.
9. J. E. Desnoyers, M. Arel and P. Leduc, *Can. J. Chem.*, **47**, 547 (1969).
10. 1) 윤상기, 이익춘, 대한화학회지, **13**, 9 (1969); 2) 엄태섭, 윤상기, 이익춘, 대한화학회지 **14**, 5 (1970); 3) 윤상기, 엄태섭, 김봉규, 동아논총, **10**, 377 (1973).
11. 조병린, 이영자, 이익춘, 대한화학회지, **13**, 195 (1969).
12. 윤상기, 박종연, 엄태섭, 대한화학회지 제34회 년회 발표(1974).
13. 박종연, 동아대학교 대학원석사학위 논문 (1973).
14. R. M. Fuoss, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **45**, 807 (1959).
15. F. Franks and D. J. G. Ives, *Quart. Rev. London.*, **20**, 1 (1966).
16. 이익춘, 대한화학회지, **12**, 61 (1968).
17. I. C. Lee and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **46**, 2333 (1968).

18. J. L. Kavanau, "Water and Solute-Water Interaction", P. 22, 28, Holden-Day Inc., Sanfrancisco, (1964).
19. F. Kawaizumi and R. Zana, *J. Phys. Chem.*, 78, 627 (1974).
20. J. A. Dean(editor), "Lange's Handbook of Chemistry", 11th ed., P. 5-5, McGraw-Hill Book Co., 1973.