

이소프로판올-물 혼합용매중의 리튬, 나트륨  
및 칼륨 염화물 용액의 電導度

趙炳麟·李英子\*·金在彬

仁荷大學校 工科大学 化學工學科

(1976. 3. 25 接受)

Electric Conductance of Dilute Solutions  
of Lithium, Sodium and Potassium Chloride  
in Isopropanol-Water Mixtures

Byung-Rin Cho, Yong-Ja Lee\* and Jae-Bin Kim

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon, Korea

(Received March 25, 1976)

要約. 여러 組成의 isopropanol-물 혼합용매중에서 LiCl, NaCl 및 KCl의 稀薄溶液의 電導度를 測定하였다.

그 結果, 濃度에 따르는 當量電導度の 變化가 Debye-Hückel-Onsager 式에 대해서 좋은 一致를 보였다. 또한 용매중의 isopropanol 組成이 증가함에 따라 極限當量電導度  $A_0$ 의 값이 급격히 減少하며 이것은 용매의 粘度增加 및 誘電常數의 감소로부터 예측되는 바와 같다.

그리고 isopropanol의 몰分率이 0.0, 0.1 및 0.2인 용매중에서는  $A_0$ 가  $A_{0, LiCl} < A_{0, NaCl} < A_{0, KCl}$ 의 順으로 증가하고 있으나, 0.3 몰分率 isopropanol-물중에서는  $A_{0, LiCl} < A_{0, KCl} < A_{0, NaCl}$ 의 順으로 바뀌고 있다. 또한 Walden product  $A_0\eta_0$ 는 0.1 몰分率 isopropanol-물중에서 最大値를 보여 주었다.

ABSTRACT. The conductances of dilute solutions of LiCl, NaCl and KCl in a series of isopropanol-water mixtures were determined at 30°C.

The values of equivalent conductance agreed well with Debye-Hückel-Onsager equation and the limiting equivalent conductance was greatly reduced as the isopropanol content of the solvent was increased in accord with predictions based on solvent viscosity and dielectric properties.

Also, the limiting equivalent conductance increased in sequence  $A_{0, LiCl} < A_{0, NaCl} < A_{0, KCl}$  in 0.0, 0.1 and 0.2 mole fraction isopropanol, but  $A_{0, NaCl} < A_{0, KCl} < A_{0, LiCl}$  in 0.3 mole fraction isopropanol.

The maximum Walden product,  $A_0\eta_0$  was found in 0.1 mole fraction isopropanol for all electrolytes.

1. 序 論

著者<sup>1,2</sup>는 isopropanol-물 혼합용매중에서

tetraalkylammonium chloride ( $R_4NCl$ )의 分몰容積 및 粘度를 연구하여 溶質-용매間 및 용매-용매間的 相互作用을 考察한 結果를 보고한 바 있다.

\*Seoul Health Junior College, Seoul, Korea

여러사람들이<sup>3-7</sup> 알칼리鹽化物的 水溶液 또는 混合溶媒(에탄올-물, dioxane-물)中에서의 電導度를 연구하여 Fuoss-Onsager 式<sup>8,9</sup>의 立場에서 考察한 바 있다.

本研究에서는 LiCl, NaCl 및 KCl 을 溶質로 택해서 isopropanol-물 混合溶媒中에서의 電導度를 측정하고 그結果를 Debye-Hückel-Onsager 式<sup>13-16</sup>으로 考察하고 또한 混合溶媒의 構造의 立場에서 考察해 보고져 한다.

## 2. 實 驗

### 2.1. 試 藥

Isopropanol 은 KISHIDA C. P. 級을 CaO 를 添加하고 2회 증류하여 그 中間溜分을 약 50% 취하였으며 比電導度가 30°C에서  $3.2 \times 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  이었다.

물은 pyrex 증류기中에서 증류수를 다시 KMnO<sub>4</sub> 첨가 증류(2회), K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 첨가 증류하였으며 比電導度는 30°C에서  $3 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  이었다. 本實驗에서와 같은 방법으로 精製된 물은 比電導度가  $0.8 \sim 1 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  임을 文獻<sup>10</sup>에서 볼수 있다. 溫度差異때문에 다소 크기는 하지만 10<sup>-6</sup>-order 는 잘 一致하고 있다. 電解質 LiCl, NaCl 및 KCl 은 E. Merck 製 G. R. 級을 5mmHg 壓力下에서 24시간 동안 70~80°C에서 건조하여 사용하였다.

### 2.2. 溶液의 調製

Isopropanol-물 混合溶媒로서는 isopropanol 의 水分率이 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 인 것을 택하였으며(重量組成은 각각 0.00, 27.06, 45.50, 58.86%), 各溶媒에 대하여 電解質의 濃도가 0.2 mole·l<sup>-1</sup> 인 stock solution 을 만들고 稀釋法으로 여러 濃度の 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<sup>-1</sup> 단위로 換算하였다. 密度測定試料液의 濃도 범위는 0.002~0.05 mole·l<sup>-1</sup> (6種)이고, 電導度測定液은 0.00015~0.002 mole·l<sup>-1</sup> (8種)이었다.

### 2.3. 裝 置

(1) 密度測定. 溶液의 密度는 前報<sup>1</sup>에서와 같은 方法으로, pycnometer 를 사용하여 30°C에

서 측정하였다.

(2) 電導度測定. 電導度測定에는 Beckman Model RC 18-A Conductivity Bridge 를 사용하였으며, cell 은 마개가 있는 250 ml Erlenmeyer flask (pyrex)에 白金黑電極이 封入된 稀釋型(3個, cell constant; 0.0426, 0.0544, 0.0379 cm<sup>-1</sup>)을 사용하였다. 모든 測定은 cell 을 30.00±0.01°C로 調節된 恒溫槽에 靜置하고 1KHz에서 실시하였다.

(3) 粘 度. 溶媒의 粘度測定은 前報<sup>2</sup>에서와 같은 Ubbelohde 型 粘度計를 사용하였으며(흐름시간; 30°C 물에 대해서 1219秒), 30.00±0.01°C로 조절된 恒溫槽에서, 물 ( $\eta=0.008007 \text{ poise}$ )<sup>11</sup>, 벤젠 ( $\eta=0.00561 \text{ poise}$ )<sup>11</sup>, 에틸에테르 ( $\eta=0.00223 \text{ poise}$ )<sup>11</sup> 및 에탄올 ( $\eta=0.01003 \text{ poise}$ )<sup>11</sup>을 標準液으로 택하여 다음의 Poiseuille 式<sup>12</sup>으로 calibration 하여 사용하였다.

$$\eta = \pi d g h r^4 t / 8 l v - m d v / 8 \pi l t$$

이식은 다음과 같이 바꿀수 있다.

$$\eta / d t = C - D / t^2$$

위의 標準液의 흐름시간  $t$  및 密度  $d$ 로부터 決定된  $C$  및  $D$  의 값은 각각,  $6.484 \times 10^{-6}$  및 0.170이었다.

## 3. 結果 및 考察

### 3.1. 密度 및 分體容積

本實驗에서 여러組成의 isopropanol-물 混合溶媒中에서 LiCl, NaCl, 및 KCl 의 稀薄溶液의 密度를 30°C에서 測定한 結果 濃度 ( $C \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ ) 對 密度 ( $d \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ) 사이에 直線關係가 성립하므로  $d = d_0 + \theta C$  ( $d_0$ : 溶媒의 密度,  $\theta$ : 常數)에 따라 最小自乘法으로 定한  $d_0$  및  $\theta$  값을 Table 1에 종합하였으며 또한 密度로부터 求한 溶質의 分體容積 ( $\phi_v^0 \text{ ml} \cdot \text{mole}^{-1}$ )을 Table 1에 附記하였다.

Table 1에서 알 수 있는 것은 어느 電解質에 대해서도 isopropanol 의 水分率이 0.2 일때  $\phi_v^0$  가 最小값을 나타내고 있다. 이것은 前報<sup>1</sup>에서의 結果와 마찬가지로이며, 混合溶媒의 構造의 立場

Table 1. Coefficient for density increment,  $\theta$  and partial molal volume  $\phi_v^0$  of LiCl, NaCl and KCl in isopropanol-water at 30°C.

Solvent (mole fraction isopropanol)	$d_0$ (g·ml <sup>-1</sup> )	$\theta$			$\phi_v^0$ (ml·mole <sup>-1</sup> )		
		LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl
0.0	0.99563	0.0212	0.0399	0.0460	21.2	18.6	28.7
0.1	0.95115	0.0266	0.0408	0.0476	16.6	18.5	28.3
0.2	0.91063	0.0278	0.0417	0.0489	16.4	18.4	28.2
0.3	0.87794	0.0258	0.0420	0.0477	18.9	18.7	30.6

장에서 考察된 바 있다.

### 3.2. 當量電導度

1價—1價電解質에 關於하여 完全 解離를 가정 할 때 稀薄溶液에 對하여 아래와 같은 Debye-Hückel-Onsager 式<sup>13-16</sup>이 成립하며  $\Lambda$ 와  $C^{1/2}$  사이에 直線關係가 成立한다.

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[ \frac{82.4}{(\epsilon T)^{1/2} \eta_0} + \frac{8.20 \times 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}} \Lambda_0 \right] C^{1/2} = \Lambda_0 - S C^{1/2} \quad (1)$$

여기서  $\Lambda$ : 當量電導度 [ohm<sup>-1</sup>·cm<sup>2</sup>] (equivalent conductance),  $\Lambda_0$ : 極限當量電導度 (limiting equivalent conductance),  $\epsilon$ : 溶媒의 誘電常數 (dielectric constant),  $\eta_0$ : 溶媒의 粘度 [poise],  $T$ : 絕對溫度 [°K].

本實驗에서 여러組成의 isopropanol-물 混合溶媒中의 LiCl, NaCl 및 KCl의 0.00015~0.002 mole·l<sup>-1</sup> (8種) 濃度の 溶液의 電導度를 30°C에서 測定하여  $\Lambda$ 를 決定 하였다.

Fig. 1(實線)에서 볼수 있는 바와 같이 本實驗의 結果는  $\Lambda$  vs.  $C^{1/2}$  plot가 直線關係를 잘 나타내고 있다. 이  $\Lambda$  vs.  $C^{1/2}$  plot로 부터 最小自乘法으로 얻은 實驗的인 極限기울기  $S'$  및 極限當量電導度  $\Lambda_0$ 의 값을 Table 2에 종합하였으 며, 또한 混合溶媒의 誘電常數  $\epsilon$ 의 文獻值<sup>17</sup>, 粘度의 測定值 및 式(1)에서 求한 極限기울기의 計算值  $S$ 도 아울러 Table 2에 나타내었다. Fig. 1에는 極限기울기의 計算值를 點線으로 比較表示해 놓았다.

Fig. 1 및 Table 2에서 알수 있는 것은 本實驗에서의 isopropanol-물 混合溶媒의 경우 即 誘電常數가 35 이상인 범위에서는 1價—1價電解質

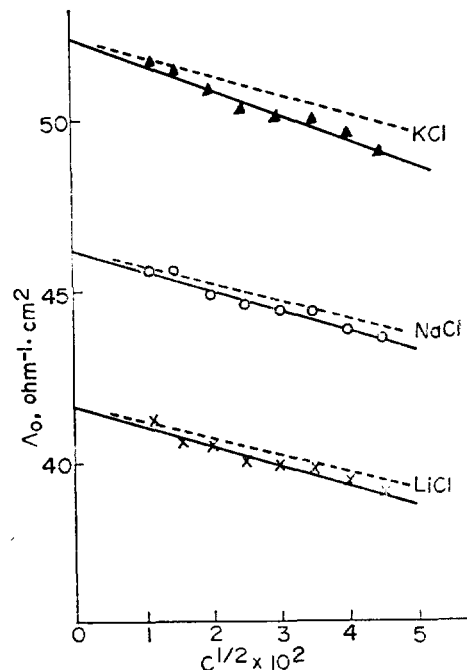


Fig. 1.  $\Lambda$  vs.  $C^{1/2}$  plot for LiCl, NaCl and KCl in 0.2 mole fraction isopropanol-water at 30°C (as typical one): —; observed, .....; calculated.

의 解離가 거의 完全하여 Onsager 式이 近似的으로 成立하고 있다. 그러나 純粹한 물의 경우를 제외하고 isopropanol-물의 混合溶媒中에서는 極限기울기의 實驗值가 그 計算值보다 多少 큰 값(負值)을 보여주고 있으므로, 即 Fig. 1에서도 볼수 있는 바와 같이  $\Lambda$ 의 實測值가 計算值보다 多少 작은 傾向이며 이것은 isopropanol의 存在로 말미암은 誘電常數의 減少가 이온—이온間 引力을 증가시키므로서 不完全解離를 초래하는

Table 2. Properties of isopropanol-water mixtures ( $\epsilon$ : dielectric constant,  $\eta$ : viscosity), limiting equivalent conductance ( $A_0$ ), and limiting slope for LiCl, NaCl and KCl in isopropanol-water at 30 °C.

Solvent (mole fraction isopropanol)	$\epsilon$	$\eta$ ( $\times 10^{-3}$ poise)	$A_0$ ( $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ )			Limiting slope					
			LiCl	NaCl	KCl	LiCl		NaCl		KCl	
						$S$	$S'$	$S$	$S'$	$S$	$S'$
0.0	76.75	8.007	115.75	122.22	167.51	93.9	80.1	95.7	98.3	105.7	110.5
0.1	57.64	20.220	56.57	64.09	73.51	50.5	56.5	53.8	70.4	56.5	59.5
0.2	44.59	25.789	41.64	46.22	52.37	48.7	58.1	51.6	58.3	54.8	73.3
0.3	35.17	26.113	35.01	40.44	39.25	56.6	84.7	61.5	67.5	59.6	61.3

$S$ : calculated,  $S'$ : observed.

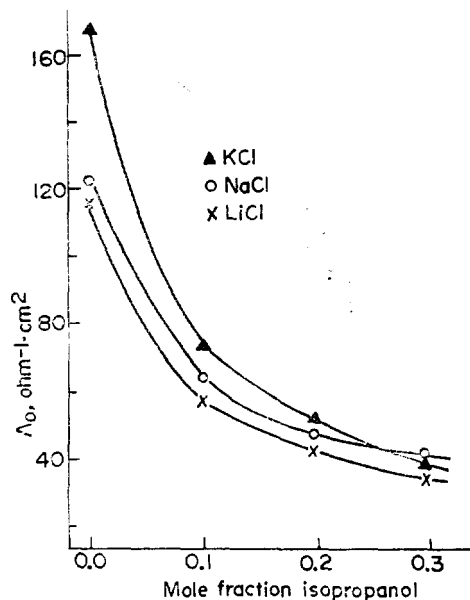


Fig. 2  $A_0$  of LiCl, NaCl and KCl in isopropanol-water as a function of solvent composition at 30 °C.

가답일 것이다. 이와같은 경향은 Hartley<sup>7</sup>가誘電常數가 30 以下인 non-hydroxylic solvent 中에서의 KI의 電導度에 관해서 보고한 바가 있다.

또한 各電解質에 대해서 溶媒組成에 따르는  $A_0$ 의 變化를 圖示한 Fig. 2 또는 Table 2에서 알 수 있는 것은 同一溶媒中에서 LiCl, NaCl 및 KCl의 順序에 따른  $A_0$ 의 증가가 純粹한 물인 경우에 가장 현저하고 isopropanol의 物分率이 클수록  $A_0$ 의 증가가 덜해지고 0.3物分率 isopropanol인 溶媒中에서는 도리어  $A_{0, \text{LiCl}} < A_{0, \text{KCl}} < A_{0, \text{NaCl}}$ 의 順序로 바뀌고 있다. 이것을 同一電解質에 대해서 보면 溶媒中의 isopropanol의 物分率이 증

가함에 따라  $A_0$ 의 減少가 KCl이 가장 심하게 나타나고 있다.

위와 같은 現象은  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ 順으로 작어지는 水和된 有效크기의 變化가 純粹한 물에서 가장 현저하고 isopropanol의 存在로 因하여 程度가 감소하며, 0.3物分率 isopropanol-물 안에서는 有效크기가 작어지는 順이  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ 의 차례로 바뀌는 것으로 생각된다. 이것은 Padova<sup>16</sup>가 물과 여러가지 알코올과의 各混合溶媒中에서 여러 이온들이 물을 選擇的으로 더 많이 溶媒和하는 것으로 報告한 바와 같이, 물과 isopropanol의 混合溶媒中에서 물을 選擇的으로 溶媒和하므로 isopropanol의 存在가 물에 의한 溶媒和를 방해하여 이온의 有效크기는 非水和 이온의 크기順으로 바뀌어가는 것으로 판단된다.

또한 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 어느 電解質에 대해서도 溶媒中의 isopropanol의 物分率이 증가함에 따라  $A_0$ 가 심하게 감소되며 同時에 LiCl, NaCl 및 KCl間의  $A_0$ 의 差가 감소됨을 알 수 있다. 이것은 溶媒의 粘度增加에 基因함은 물론이고 또한 isopropanol의 存在로 말미암은 誘電常數의 減少로 이온-이온間引力이 增加하기 때문이며 그리고 誘電常數가 작은 溶媒中에서는 溶媒和된 有效크기의 效果보다도 이온-이온間引力의 效果가 電導度에 대해서 더支配的으로 作用하기 때문에  $A_0$ 의 差가 감소되는 것으로 해석할 수 있다.

### 3.3. Walden Product

Walden 等<sup>19-22</sup>은 여러가지 溶媒中에서의 tetraethylammonium iodide의 極限當量電導度와 溶媒의 粘度와의 積  $A_0\eta_0$ 은 溶媒종류에 관계없이

거의 일정함을 알았다. 이것은 크기가 큰 이온에 대해서 Stokes 法則이 적용되며, 또한 溶媒和程度가 작아서 모든 溶媒中에서 同一한 有效크기를 갖기 때문이다.

本實驗에서의  $\Lambda_0\eta_0$  값을 溶媒組成에 대해서 圖示하면 Fig. 3 과 같으며 isopropanol의 物分率이 0.1인 溶媒中에서 最大値를 나타내고 있다. 卽  $\Lambda_0\eta_0$ 의 一定性이 成立하지 않으며 이것은 本實驗에서의 ion들이 크기가 작으므로 混合溶媒의 組成에 따라 溶媒和된 有效크기가 相異하기 때문일 것이다.

Table 2에서 보면 물에 isopropanol을 加해갈 때의 粘度變化가 純粹한 물로부터 isopropanol의 物分率이 0.1에 이르는 初期에 있어서 급격히 增加하고 0.2, 0.3에 이르는 단계에서는 그增加가 완만하다. 이것은 前報<sup>1</sup>에서 考察된 바와 같이 isopropanol을 加해가는 初期에서 hydrophobic interaction에 의한 物分子間의 水素結合의 強化 때문일 것으로 생각된다. 또한 Fig. 2에서 보는 바와같이 混合溶媒中의 isopropanol의 物分率이

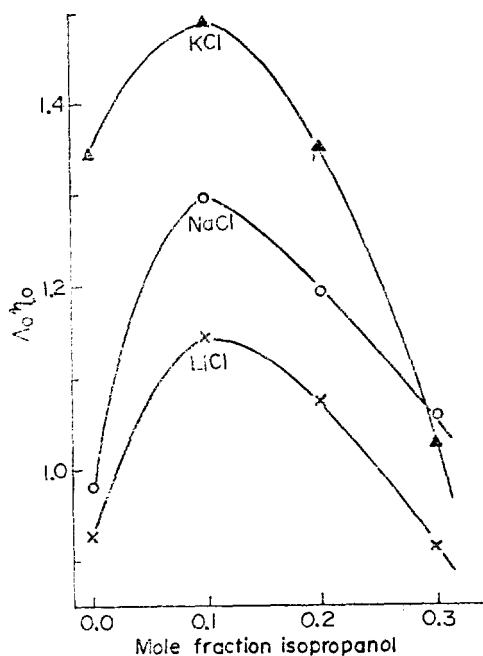


Fig. 3. Limiting Walden product for LiCl, NaCl and KCl in isopropanol-water as a function of solvent composition at 30° C.

增加함에 따라  $\Lambda_0$ 는 급격히 減少하며 이것은 誘電常數의 減少에 基因된 이온-이온間引力의 增加때문일 것으로 앞에서 考察한 바 있다.

위의 같은 溶媒組成에 따르는  $\eta_0$  및  $\Lambda_0$ 의 變化傾向으로 보아 그積인 Walden product의 變化가 0.1物分率 isopropanol에 이르는 初期에서 增加하고 0.2, 0.3物分率에 이르는 단계에서 減少되고 있음을 이해할 수 있다.

#### 4. 結 論

本實驗의 結果를 考察한 內容을 要約하면 아래와 같다.

첫째로, 溶液의 密度測定值로부터 求한 物分容積이 LiCl, NaCl 및 KCl에 대해서 다같이 isopropanol의 物分率이 0.2인 물과의 混合溶媒中에서 最小로 나타나며, 이것은 前報<sup>1</sup>에서의 結果와 一致한다.

둘째로, 물 및 isopropanol-물 混合溶媒中에서 LiCl, NaCl 및 KCl에 대하여 0.00015~0.002 mole/l의 濃液범위에서는  $\Lambda$  vs.  $C^{1/2}$  plot의 直線性이 잘 成立하며 그 極限 기울기의 實驗值가 Debye-Hückel-Onsager 式으로 計算한 計算值보다 약간의 負偏寄를 나타내고 있다.

셋째로, 混合溶媒中의 isopropanol의 物分率이 증가함에 따라 各電解質의  $\Lambda_0$ 가 급격히 감소하며, 이것은 溶媒의 粘度증가에 基因함은 물론이고, 또한 誘電常數의 감소로 因한 이온-이온間引力의 증가 때문일 것이다.

또한 同一 溶媒中에서 LiCl, NaCl 및 KCl의  $\Lambda_0$ 의 크기順序가 純粹한 물 및 0.1, 0.2 物分率 isopropanol-물中에서는  $\Lambda_{0, LiCl} < \Lambda_{0, NaCl} < \Lambda_{0, KCl}$ 이며 그差異가 減少하다가 0.3物分率 isopropanol-물中에서는  $\Lambda_{0, LiCl} < \Lambda_{0, KCl} < \Lambda_{0, NaCl}$ 의 順序로 바뀌고 있다. 이것은 溶媒和된 有效크기가  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ 의 順序로 작아지던 것이 0.3物分率 isopropanol에서는  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ 의 順序로 바뀌는 것으로 해석된다.

끝으로 Walden product는 0.1物分率 isopropanol-물中에서 最大値를 보이며 一定하지 않았다.

本研究는 1975年度 文敎部 學術研究費 및 仁荷大學校 附設産業科學技術研究所의 研究助成費로 遂行되었으며 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. T. Shedlovsky, A. S. Brown and D. A. MacInnes, *Trans. Electrochem. Soc.*, **66**, 165 (1934).
4. K. A. Krieger and M. Kilpatrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 1878 (1937).
5. J. E. Lind, Jr. and R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **65**, 999 (1961).
6. J. L. Hawes and R. L. Kay, *ibid.*, **69**, 2420 (1965).
7. S. H. Hartley and E. D. Copley, *J. Chem. Soc.*, 2488 (1930).
8. R. M. Fuoss and L. Onsager, *J. Phys. Chem.*, **61**, 668 (1957).
9. R. M. Fuoss and F. Accascina, "Electrolytic Conductance" Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y., 1959.
10. S. Glasstone, "An Introduction to Electrochemistry, 7th Ed., P. 45, D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, New Jersey, New York, 1956.
11. "Lange's Handbook of Chemistry," 10th Ed., P. 1669. McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1967.
12. F. T. Tuan and R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1343 (1963).
13. P. Debye and E. Hückel, *Physik. Z.*, **24**, 185, 305 (1923).
14. P. Debye and E. Hückel, *ibid.*, **25**, 145 (1924).
15. L. Onsager, *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 341 (1927).
16. P. Debye and H. Falkenhagen, *J. Phys. Chem.*, **33**, 1121 (1929).
17. J. Timmermans, "The Physicochemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions", Vol. 4, p. 223. Elsevier Publishing Co., Inc., New York, 1960.
18. J. Padova, *J. Phys. Chem.*, **72**, 796 (1968).
19. P. Walden *et al.*, *Z. Physik. Chem.*, **107**, 219 (1923).
20. P. Walden *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 388 (1927).
21. J. E. Coates and E. G. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1245, 1495 (1936).
22. L. G. Longworth and D. A. MacInnes, *J. Phys. Chem.*, **43**, 239 (1939).