

탄산에틸렌에서의 1-1 전해질의 전기전도도에 관한 연구

金始中 · 張珠曉 · 金振浩 · 康順姬

고려대학교 이과대학 화학과

(1979. 5. 23 접수)

Conductances of 1-1 Electrolytes in Ethylene Carbonate

Si-Joong Kim, Joo-Whan Chang, Jin-Ho Kim and Soon-Hee Kang

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received May 23, 1979)

요 약. 물아닌 용매이고 비양성자성 용매인 탄산에틸렌에서 NaI, KI, NH₄I, (CH₃)₄NI, (C₂H₅)₄NI, (C₂H₅)₃NHI, (C₂H₅)₂NH₂I, (C₂H₅)NH₃I, NaPic, (Pic 피크르산이온) 및 KPic의 전기전도도를 40°C에서 측정하고, Fuoss-Onsager-Skinner식에 의하여 한계당량전도도와 한계이온당량전도도를 구한 결과, Na⁺ < K⁺ < NH₄⁺의 순위로서 용매화현상의 역순위와 일치하며, (C₂H₅)₄N⁺ < (C₂H₅)₃NH⁺ < (CH₃)₄N⁺ < (C₂H₅)₂NH₂⁺ < (C₂H₅)NH₃⁺로서 질량이동의 순위와 일치했다. Fuoss-Krauss 식으로 염들의 해리상수를 구한 결과 탄산에틸렌은 이들 염에 대하여 좋은 이온화 용매임을 알았다.

한편 이온들의 Stokes 반지름으로부터 유효반지름을 구한 결과 요오드화이온은 분명히 용매화되었고 테트라알킬암모늄이온과 그의 치환체이온들은 거의 용매화 되어있지 않은 것 같다.

ABSTRACT. The equivalent conductances of sodium, potassium, ammonium, tetramethylammonium, triethylammonium, diethylammonium and ethylammonium iodide, and picrate salts of sodium and potassium in ethylene carbonate have been measured at 40.0 °C. The limiting equivalent conductances of the salts have been computed by Fuoss-Onsager-Skinner equation.

The limiting ionic equivalent conductances of Na⁺, K⁺, and NH₄⁺ are in order of Na⁺ < K⁺ < NH₄⁺ which is the reverse order of solvation for the ions in any solution. And the order of limiting ionic equivalent conductances for alkylammonium ions is (C₂H₅)₄N⁺ < (C₂H₅)₃NH⁺ < (CH₃)₄N⁺ < (C₂H₅)₂NH₂⁺ < (C₂H₅)NH₃⁺ which coincides with the order of mass transfer.

From the dissociation constants of the salts determined by Fuoss-Kraus method, it is found that ethylene carbonate is a good ionizing solvent for the salts. In addition, Stokes radii and effective radii of ions have been calculated by Stokes law and Nightingale method, respectively. From the results, it appears that alkylammonium ions and picrate ion seem to be not solvated, and that iodide ion is fairly solvated in ethylene carbonate.

1. 서 론

최근 물아닌 용매이고, 회합성 액체이며 유전

상수가 물보다 큰 용매에서의 용질의 행동에 관한 연구가 이루어지고 있다. 그중에서 탄산에틸렌에서의 용질의 행동은 전기전도도법¹⁻⁴과 삼

투계수의 측정⁵으로 연구된 바 있는데, 특히 요오드화이온과 피크르산이온은 용매화되지 않고 벗겨진 상태에 있다고 보고되고 있다.^{2,4}

본 연구에서는 전기전도도법에 의하여 요오드화이온과 피크르산의 용매화 현상을 보다 상세하게 살피고, 테트라알킬암모늄이온과 그의 치환체의 용매화현상과 이들의 구조의 대칭성이 용질의 행동에 관련이 있는지의 여부를 살폈다.

2. 실험

시 약. 탄산에틸렌은 Kanto 일급시약을 진공 증류해서 중간부분을 택하여 사용했다. 이렇게 얻은 탄산에틸렌의 비전도도는 $1 \sim 2 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 였다.

요오드화나트륨과 요오드화칼륨은 Kanto 일급시약을 탈이온수와 에틸알코올용액에서 두번 재결정하고, 진공건조기에서 완전히 말린 다음, 진공데시케이터에서 산화인(V) 위에 보관하여 사용했고 요오드화암모늄은 특급시약을 진공건조한 다음 사용했다.

요오드화테트라메틸암모늄과 요오드화테트라에틸암모늄은 각각 트리메틸아민에 요오드화메틸을, 그리고 트리에틸아민에 요오드화에틸을 가하여 얻어지는 흰색의 침전물에 에틸에테르를 가하여 두번 재결정하고 80°C의 진공건조기에서 2일간 건조한 다음 진공데시케이터에서 산화인(V) 위에 보관하여 썼다. 요오드화트리에틸암모늄은 트리에틸아민에 요오드화수소를 가하여 얻어지는 연한 미색 침전물에 에틸에테르를 가하여 두번 이상 재결정하고 진공건조기에서 건조시키고 산화인(V)이 든 진공데시케이터에 보관했다. 결정의 녹는점은 181.0~181.5°C이었다.

요오드화디에틸암모늄은 디에틸아민에 요오드화수소를, 그리고 요오드화에틸암모늄은 에틸아민에 요오드화수소를 각각 가하여 얻어지는 침전물을 에틸에테르용액으로 두 번 이상 재결정했다. 각 결정의 녹는점은 각각 185°C와 188°C이었다.

피크르산나트륨과 피크르산칼륨은 메틸알코올 용액에서 피크르산을 각각 수산화나트륨과 수산화칼륨으로 중화시켜 얻어지는 노란색의 침전물

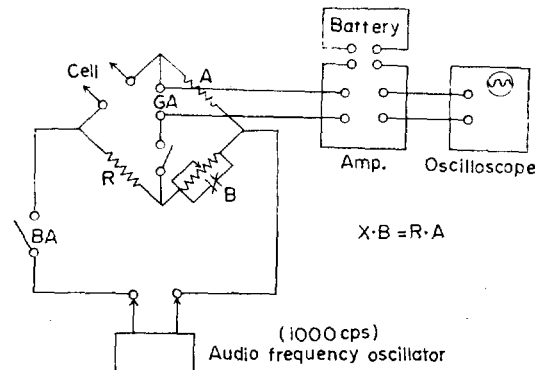


Fig. 1. Schematic diagram of measuring conductance.

을 적외선램프로 3일간 완전히 말리고 진공데시케이터에서 산화인(V) 위에 보관하여 사용했다.

실험기기. 전기전도도의 측정장치는 Fig. 1과 같은 회로를 가진 호이스톤브릿지와 오실로스코프를 써서 저항을 유효숫자 4자리 이상 읽었고, 셀은 백금극을 입힌 백금전극과 셀바닥(지름 3.5 cm)에 자기정제계를 넣고 건조한 질소기체로 용액위의 공기를 대체했다.

셀상수는 Dowex IW×8과 Dowex 50W×1의 혼합이온교환수지에 통과시킨 탈이온수를 3번 재증류하여 $2 \sim 5 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 의 전기전도도를 가진 물로 $2.00 \times 10^{-2} M$ 염화칼슘용액을 만들어 측정했으며, 그 값은 25°C에서 0.1389 cm^{-1} 이었다.

셀은 기름중탕에 담가서 온도를 항상 $40.00 \pm 0.01^\circ \text{C}$ 로 유지했으며, 결정의 녹는점은 Karl Kolb Monoscope IV형 녹는점측정기를 썼다.

용액의 점도측정은 Size-100 Ostwald 점도계를 썼고 40°C에서 $0.9922 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 인 탈이온수를 써서 탄산에틸렌의 상대점도를 측정해서 계산한 탄산에틸렌의 점도는 $1.925 \times 10^{-2} \text{ poise}$ 이었다. 그리고 탄산에틸렌의 $-\text{CH}_2-$ 양성자피이크의 변이관찰에는 Varian EM-360A 60MHz NMR Spectrometer를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

한계당량전도도, 전해질의 몰농도 (C)에 따른

당량전도도 (A)는 Table 1과 같다. 탄산에틸렌은 유전상수가 40 °C에서 90.36이므로 이와 같은 용액에서 적용되는 Fuoss-Onsager-Skinner의 식은 다음과 같다⁶.

$$A = A_0 - SC^{1/2} + E' C \ln(E_1' c) + LC \quad (1)$$

여기에서 각 기호의 정의는 문헌 6과 같고, 데이터를 전산처리해서 얻은 한계당량전도도는 Table 2와 같다. 한편 탄산에틸렌에서의 전해질들의 해리현상을 알아보기 위하여 완전히 해리된 전해질에 관하여 적용되는 다음과 같은 Fuoss 및 Kraus의 도지법⁷을 적용하였다.

$$\frac{F(z)}{A} = \frac{1}{A_0} + \frac{1}{KA_0^2} \cdot \frac{ACf_z^2}{F(z)} \quad (2)$$

여기서 $F(z)$ 는 Fuoss 연속함수이고 K 는 용액에서의 염의 해리상수이며 f_z 는 평균활동도계수이다. 이 식에서 $F(z)/A$ 와 $ACf_z^2/F(z)$ 와의 관계를 그리면 절편에서 A_0 를 그리고 기울기 $1/KA_0^2$ 에서 해리상수 K 를 구할 수 있는데 그 대표적인 것을 Fig. 2에 나타냈으며 결과를 Table 2에 요약했다.

이 결과를 보면 한계당량전도도의 값은 두 방법이 거의 일치하지만 f_z 의 근사값이 식 (2)에 도입되었으므로 식 (1)에 의한 값이 더 정확할 것으로 판단되므로 앞으로의 모든 결과와 고찰에서는 식 (1)에 의한 A_0 을 쓰기로 하겠다. 다만

식 (2)에서 얻을 수 있는 정보는 K 값이 크기 때문에 탄산에틸렌은 이들 염에 대하여 좋은 이

Table 1. Equivalent conductances of 1-1 electrolytes in ethylene carbonate at 40 °C.

Sodium iodide	$C \times 10^3$	0.7172	2.901	4.527	5.975	7.869	9.390	11.69		
	A	38.62	37.85	37.28	36.51	36.52	35.94	36.14		
Potassium iodide	$C \times 10^3$	1.406	2.435	3.508	5.610	6.783	8.814	11.04		
	A	39.07	38.39	36.82	37.15	36.98	36.57	36.56		
Sodium picrate	$C \times 10^3$	0.3983	0.4892	0.6481	0.8020	1.191	1.767	3.318	4.466	5.395
		28.14	27.35	27.13	27.03	27.10	26.57	26.08	26.12	26.04
Potassium picrate	$C \times 10^3$	0.5145	0.7884	1.125	1.953	3.137	3.915	5.235		
	A	28.37	28.17	27.85	27.54	27.16	26.95	26.84		
Ammonium iodide	$C \times 10^3$	0.3367	1.216	2.719	3.506	4.286	6.999			
	A	39.17	38.78	38.52	38.00	37.50	37.30			
Tetraethylammonium iodide	$C \times 10^3$	0.4858	1.033	1.468	2.852	4.457	4.879			
	A	40.16	39.79	39.51	39.20	38.86	38.35			
Tetraethylammonium iodide	$C \times 10^3$	0.3591	0.5180	0.9635	1.499	2.777	4.510	4.907		
	A	39.93	39.44	39.38	39.10	38.64	38.21	38.13		
Triethylammonium iodide	$C \times 10^3$	1.545	2.824	4.142	5.131	5.727	6.336	6.897		
	A	38.66	39.43	38.43	37.20	37.01	37.66	37.75		
Diethylammonium iodide	$C \times 10^3$	0.198	1.251	1.918	2.919	5.790	6.321	7.379		
	A	40.01	39.60	39.02	40.07	38.03	38.22	38.06		
Ethylammonium iodide	$C \times 10^3$	0.8509	1.580	2.308	3.015	4.225	5.861	7.753		
	A	41.65	41.39	41.08	39.90	40.80	40.10	39.83		

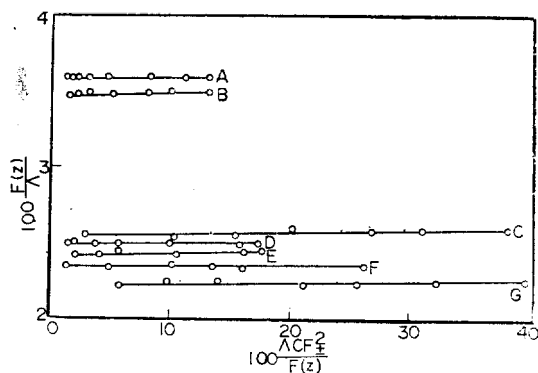


Fig. 2. $\frac{F(z)}{A}$ vs. $\frac{CAf^2}{F(z)}$ for typical salts in ethylene carbonate at 40°C; A, NaPic; B, KPic; C, NaI; D, Et₄NI; E, Me₄NI; F, NH₄I; G, KI

Table 2. Limiting equivalent conductance of some iodides in ethylene carbonate at 40°C.

Salts	Λ_0 Fuoss-Onsager-Skinner eqn.	Λ_0 Fuoss-Kraus eqn.	K
NaI	39.45	39.44	3.05
KI	39.72	39.80	4.12
NaPic	28.09	28.15	6.73
KPic	28.95	28.62	2.46
NH ₄ I	39.87	40.10	2.97
(CH ₃) ₄ NI	40.86	40.80	3.85
(C ₂ H ₅) ₄ NI	40.35	40.34	6.08
(C ₂ H ₅) ₃ NHI	40.52	40.86	4.08
(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ I	40.99	40.98	2.13
(C ₂ H ₅)NH ₃ I	42.47	42.49	3.64

은화용매임을 알 수 있다.

한편 한계이온당량전도도는 테트라에틸암모늄이온접근법⁸을 사용해서 구했다. 즉 테트라에틸암모늄이온의 Walden 곱은 용매의 종류에 무관하게 0.294임을 탄산에틸렌용액에도 적용하여 탄산에틸렌의 점도 1.925×10^{-2} poise로부터 테트라에틸암모늄이온의 한계이온당량전도도 15.27을 구하고 다른 이온의 한계당량전도도를 구한 결과 Table 3을 얻었다.

양이온의 한계이온당량전도도의 순위를 두가지로 나누어 비교하면 다음과 같다.

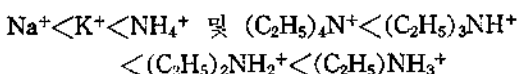


Table 3. Limiting ionic equivalent conductance, Stokes radii, and effective solvated radii in ethylene carbonate at 40°C.

Ion	Λ_0^\ddagger	r_s (Å)	r_e (Å)	r_{eff} (Å)
Na ⁺	14.37	0.95	2.96	4.06
K ⁺	14.64	1.33	2.91	4.04
NH ₄ ⁺	14.79	1.48	2.88	4.02
(CH ₃) ₄ N ⁺	15.78	3.47	2.70	3.95
(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺	15.27	4.00	2.79	4.00
(C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺	15.44		2.76	3.96
(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺	15.91		2.68	3.94
(C ₂ H ₅)NH ₃ ⁺	17.39		2.45	3.83
I ⁻	25.08	2.16	1.70	3.50
Pic ⁻	14.02	4.30	3.05	4.10

첫 순위는 용매구조의 파괴순위인 Na⁺ > K⁺ > NH₄⁺⁽⁹⁾와 일치하며, 또 비양성자성 용매에서의 용매화수^{10~14}가 Na⁺ > K⁺ > Na⁺ 순위인 것과 일치한다. 한편 Petrella 등의 연구⁴에 의하면 탄산에틸렌에서 Λ_0^\ddagger 와 Λ_0^\ddagger 의 값이 각각 14.03과 17.18로서 상당한 차이가 있는데 DMF¹⁵, DMSO¹⁶, NMA¹⁷ 등의 비양성자성 용매들에서 연구된 바에 의하면 어느 용매에서나 Λ_0^\ddagger 가 Λ_0^\ddagger 보다 0.2~0.8 정도 크고 또 용매화수도 K⁺ 이온이 Na⁺ 이온보다 0.2~0.6^{10~14} 정도 작은 현상을 고려하면 탄산에틸렌에서의 Λ_0^\ddagger 의 차 3.05는 너무 큰 차이라고 생각되며 오히려 본연구의 결과가 보다 타당하다고 생각된다.

한편 테트라알킬암모늄이온과 그의 치환체인 이온의 한계이온당량전도도의 순위는 테트라메틸암모늄이온의 경우와는 달리 화학식량의 순위에서 예측되는 바와 일치하며, 특히 (C₂H₅)₂NH₂⁺ 이온과 (CH₃)₄N⁺ 이온의 화학식량은 같고 Λ_0^\ddagger 은 0.13의 작은 차이밖에 없다는 사실은 용매화가 현저하게 없거나 있다하더라도 거의 무시할 정도로 적음을 짐작할 수 있다. 특히 (C₂H₅)₃NH⁺, (C₂H₅)₂NH₂⁺, 및 (C₂H₅)NH₃⁺ 이온들은 용매분자와 수소결합을 이룰 가능성도 있으므로 이들의 탄산에틸렌용액과 순수한 탄산에틸렌의 -CH₂-에 대한 nmr 스펙트럼을 조사했다. 그 결과 5.10 τ에서 나타나는 -CH₂-의 피크에는 전혀 변화가 없었으므로, 치환된 알킬암모늄이

운은 수소결합에 의하여 용매화되지 않았다는 사실이 한계이온당량전도도의 결과와 일치한다.

Stokes 반지름과 유효반지름. 이온과 용매와의 상호작용을 보다 자세히 살피기 위하여 식 (3)에 의하여 Stokes 반지름을 구한 결과 Table 3과 같다.

$$r_s = \frac{FZ_{+,-}e}{6\pi\eta_0(300)A_{+,-}^2} \quad (3)$$

여기에서 F 는 패라데이상수, η_0 는 용매의 점도, e 는 전자의 전하량, $A_{+,-}^2$ 는 양이온이나 음이온의 한계이온당량전도도, 그리고 $Z_{+,-}$ 는 양이온이나 음이온의 전하량이다.

Stokes 반지름의 값을 보면 결정반지름, r_c 의 값보다는 모두 큰 값이지만, 요오드화이온과 피크르산이온의 경우는 결정반지름보다 더 작은 결과를 보였다. 이와 같은 현상은 DMSO¹⁵, NMA¹⁸의 경우와 마찬가지로인데, 이 경우는 요오드화이온이 용매화되지 않은 벗겨진 상태로 존재한다고 설명하고 있다. 그러나 이런 설명은 비양성자성 용매의 경우는 큰 음이온일 수록 그리고 유전상수가 클 수록 편극화가 잘 일어나고 따라서 용매화가 잘 일어난다는 일반원리¹⁹와 모순된다. 또 용매화된 이온의 반지름에 비하여 결정반지름이 작으면 Stokes 법칙을 적용할 수 없고 이온당량전도도로 부터 구한 Stokes 반지름을 유효반지름으로 수정해야 한다.¹⁰ 이런 경우의 Nightingale의 수정곡선¹⁰을 써서 유효반지름을 구한 결과를 결정반지름과 함께 Table 3에 나타냈다.

Table 3을 보면 Na^+ , K^+ , NH_4^+ 의 결정반지름은 큰 차이가 있는데 유효반지름이 거의 비슷한 것은 용매화된 정도가 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ 이온의 순위라는 일반적인 경향과 잘 일치하며, Table 2의 요오드화테트라에틸암모늄과 그의 치환체의 한계당량전도도는 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_3\text{I}$ 만 제외하고는 거의 비슷한 값인데, 이것은 이들이 용매화되지 않았거나, 또는 용매화의 정도가 거의 비슷하다고 생각된다. 그런데 NMA, sulpholane, 기타 다른 물아닌 용매에서의 연구^{20~22}에서 같이 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 이온은 약간 용매화 되었으며 (Table 3),

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ 이온의 결정반지름과 유효반지름이 같은 것을 고려한다면 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ 는 거의 용매화되지 않았다고 판단된다.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_3^+$ 이온의 한계이온당량전도도가 의외로 크게 얻어진 것은 이온의 입체구조의 큰 비대칭성으로 말미암아 이온의 이동도에 또 다른 효과가 있지 않는가 생각되지만 이는 여러 용매에서 더욱 연구해야 할 문제라고 생각된다.

한편 요오드화이온이나 피크르산이온이 용액에서 벗겨진 상태로 존재한다는 보고는 단순히 Stokes 반지름만을 가지고 논의한 결과이며 유효반지름을 용매화반지름으로 간주하는 것이 하당하다고 생각된다. 따라서 요오드화이온은 분명히 용매화 되었으며, 큰 피크르산이온은 거의 용매화 되지 않은 상태로 행동한다고 생각된다.

본 연구는 1978년도 문교부학술연구조정비의 도움으로 이루어졌는바, 저자들은 문교부당국에 감사함을 드린다.

인용 문헌

1. L. M. Mukherjee and D. P. Boden, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3965 (1969).
2. L. M. Mukherjee, D. P. Boden and R. Lindarar, *ibid.*, **74**, 1942 (1970).
3. R. F. Kempa and W. H. Lee, *J. Chem. Soc.*, 100 (1961).
4. G. Petrella and A. Sacco, *J. Chem. Soc., Faraday I*, 2070 (1978).
5. O. D. Bonner, S. J. Kim and A. Torres, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1968 (1969).
6. R. M. Fuoss, L. Onsager and J. T. Skinner, *ibid.*, **69**, 2581 (1965).
7. R. M. Fuoss and C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 476 (1933).
8. Uhlich and Burn, *Z. Angew. Chem.*, **41**, 443 (1928).
9. Si-Joong Kim, O. D. Bonner and Doo-Soon Shin, *J. Chem. Thermodynamics*, **3**, 411 (1971).
10. E. R. Nightingale, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1381 (1959).

11. R. A. Robinson and R.H. Stokes, "Electrolyte Solutions," P. 125, 2nd Ed., Butterworths, London, 1959.
12. R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1603, 1655 (1963).
13. E. T. Passerson, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2728 (1960).
14. R. C. Paul *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2953 (1976).
15. J. E. Prue and P. J. Sherington, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1795 (1961).
16. D. Atlani, J. C. Justica, M. Quintin and P. Dubois, *J. Chem. Phys.*, **66**, 180 (1969).
17. R. D. Singh, P. P. Rastogi and R. M. Gopal, *Can. J. Chem.*, **46**, 3525 (1968).
18. L. R. Dawson, E. D. Wilhoit and P. G. Nears, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3004 (1957).
19. A. J. Parker, *Quart. Rev.*, **16**, 163 (1960).
20. M. D. Monica, U. Lamanna and L. Senatore, *J. Phy. Chem.*, **72**, 2124 (1968).
21. R. Gopal and O. N. Bhatnagar, *ibid.*, **69**, 2382 (1965).
22. M. D. Monica and L. Senatore, *ibid.*, **74**, 205 (1970).