

물아닌 용액에서의 용질의 행동에 관한 연구 (제 2 보).  
요소, 1, 3-디메틸요소, 아세트아미드와 프로피온아미드의  
상대점도와 삼투계수

金始中 · 辛永國

고려대학교 이과대학 화학과

(1980. 1. 14 접수)

The Behavior of Solutes in Nonaqueous Solutions (II).  
Relative Viscosities and Osmotic Coefficients of Urea,  
1, 3-Dimethylurea, Acetamide, and Propionamide

Si-Joong Kim and Young-Kook Shin

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received Jan. 14, 1980)

**요 약 :** 요소 1, 3-디메틸요소(DMU), 아세트아미드, 프로피온아미드의 상대점도와 삼투계수를 dimethylsulfoxide(DMSO), 메탄올, 에탄올 및 물용액에서 25 °C와 45 °C에서 각각 측정하였다.

수용액에서 각 용질의 점도증가량은 분몰랄부피가 증가하면서 증가하였으나 물아닌 용액에서는 오히려 감소하였다. 또한 요소의 점도 증가량은 수용액에서는 DMU 보다 작았으나, 물아닌 용액에서는 DMU 보다 컸다. 그러나 아미드류는 어느 용매에서나 거의 같은 점도증가량을 나타내었다.

요소수용액에서 삼투계수는 DMU 수용액보다 컸으며, 물아닌 용액에서 요소용액은 DMU 보다 Raoult의 법칙에서 크게 벗어났다.

이러한 사실로부터 요소는 DMSO 용액에서 자체회합을 크게 일으키고 있으며 알코올용액에서는 DMU 보다는 큰 정도의 용매-용질상호작용, 수용액에서는 용매구조를 파괴하고 있음을 알았다. 아세트아미드나 프로피온아미드는 수용액이나 DMSO 용액에서보다 알코올용액에서 더 크게 용매구조를 파괴하고 있음을 알았다.

**ABSTRACT.** The relative viscosities and osmotic coefficients of solutions of urea, 1,3-dimethylurea(DMU), acetamide(AA), and propionamide (PA) in dimethylsulfoxide(DMSO), water, methanol, and in ethanol have been measured at 25 and 45 °C by viscometry and osmometry.

Viscosity increment in nonaqueous solutions decreased with increasing of the partial molal volumes of the solutes, but in aqueous solution the result was inversed. Viscosity increment of aqueous solution was smaller than that of aqueous DMU solution, but that of nonaqueous urea solution was larger than that of DMU. Amides, however, showed similiar viscosity increment in any solvent.

Osmotic coefficients of aqueous solution of urea were larger than those of DMU. In the nonaqueous solutions urea exhibited larger deviation from Raoult's law than DMU.

The results indicated that urea molecules break water-structure in water, self-associate in DMSO, and showed larger solute-solvent interaction in alcohols than DMU. It can be also

confirmed that amides break alcohol structure to a greater extent than any other solutes.

## 1. 서 론

용액에서의 용질의 행동은 용질고유의 구조적인 성질뿐만 아니라 용매고유의 구조적인 성질에도 관계되는 복잡한 것으로 용매-용질, 용질-용질상호작용 등 어느 한가지의 상호작용만으로 용질의 행동을 만족스럽게 설명할 수 없다. 특히 수용액에서의 요소의 행동은 다른 비전해질 용액과는 달리 특이한 양상을 보이므로 많은 연구자에 의하여 여러가지 연구결과가 보고되어 있다.<sup>1-9</sup>

Chadwell 등<sup>1</sup>은 어는점 내림방법으로 수용액 내의 요소와 아미드의 삼투계수를 측정하여 수용액내의 요소의 행동을 극성분자간의 복잡한 상호작용으로 설명하려 하였으며, 그후 요소의 열역학적 성질을 이용한 분자구조 파괴모형연구<sup>2</sup> 또는 통계학적인 방법에 의한 수용액내에서 요소의 회합모형연구,<sup>3-5</sup> NMR 과 같은 비열역학적인 방법<sup>6</sup> 등으로 요소의 수용액내에서의 행동을 설명하려 하였으나 어느 한가지의 모형 또는 결과만으로 요소의 행동이 만족스럽게 설명되지 않았다. Herskivoits 등<sup>8</sup>은 요소와 그 유도체, 아미드류 화합물의 수용액에서 농도에 따른 상대점도를 측정하고 점도증가량(viscosity incre-

ment)을 용질의 극성부분( $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \\ | \\ -\text{NH}_2, -\text{OH} \end{matrix}$ )과 비극성부분(-R)의 갯수를 포함하는 식으로 나타내어, 이들 비전해질의 행동을 기술하였다. 이미 전논문<sup>9</sup>에서는 요소 및 그 유도체의 겔보기 물질부피를 dimethylsulfoxide(DMSO)와 메탄올용액에서 구하고, 요소는 묽은 DMSO 용액에서 자체회합성(self-association)을 보이고 디메틸요소(DMU)와 테트라메틸요소(TMU)는 용질-용매 상호작용을 함을 알 수 있었다. 또한 양성자성 용매인 메탄올에서 위의 세용질은 용질-용매 상호작용을 우세하게 일으키고 있음을 알 수 있었다. 이에 본 연구는 전논문에 이어 메탄올, 에탄올과 물 그리고 비양성자성 용매인 DMSO 와 같이 회합성이 큰 용매에서, 요소와

DMU 및 아세트아미드(AA)와 프로피온아미드(PA)의 상대점도와 삼투계수를 측정하여, 용질의 행동이 용매에 따라 어떻게 다른가를 살펴 며 특히 용액에 따라 특이한 행동을 보이는 요소에 관하여 좀더 확실한 지식을 얻고자한다.

## 2. 실험

2.1 시약 및 기기 메탄올은 50 ml의 무수메탄올(E. P. grade, Fluka)에 5g의 마그네슘과 재결정한 요오드 5g을 넣고 1시간이상 환류한 후, 1%의 메탄올을 가하여 다시 30분이상 환류한 후에 증류하여 가운데 부분만을 사용하였다.

에탄올은 무수에탄올(E. P. grade, Ajax Chemical) 60 ml에 마그네슘 5g과 사염화탄소 몇방울을 가하고 2시간 이상 환류한후, 에탄올 900 ml을 가하고 1시간이상 환류한 다음 이를 증류하여 가운데 부분을 사용하였다.

DMSO(E. P. grade, Ajax Chemical)는 NaOH pellet을 소량 가하여 2일이상 저장한 후에 감압하에(b. p. 50°C, 2~3 mmHg) 두번 증류한 후 Molecular Sieve 4A(bead type, E. Merck)을 넣어 오산화인어 든 진공데시케이터에 넣어 보관 사용하였다.

요소(E. P. grade, Kanto)와 디메틸요소(E. P. grade, E. Merck)는 각각 에탄올-클로로포름혼합용액과 에탄올용액에서 재결정하여 상온에서 진공건조기로 말려 사용하였다. 1, 1, 3, 3-테트라메틸요소(E. P. grade, E. Merck)는 두번 증류하여(b. p; 157.5°C, 760 mmHg) 사용하였다. 아세트아미드(E. P. grade, E. Merck)와 프로피온아미드(E. P. grade, E. Merck)는 메탄올-디에틸에테르혼합용액과 에탄올용액에서 각각 재결정하여 상온에서 진공건조기로 말려 사용하였다.

점도측정은 Ubbellode형의 점도계(Kaburagi Scientific Instrument MFG. Serial No. 0~2)를, 삼투계수는 vapor pressure osmometer(Knauer, West Germany, Serial No. 731203)를 사용하였다.

2.2 상대점도 및 삼투계수의 측정

상대점도측정. 유출시간이 200초 이상되는 점도계를 사용하여 각각  $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$  와  $45^\circ \pm 0.05^\circ\text{C}$  로 항온될 항온조에서 5번 이상 측정후 유출시간의 차이가  $\pm 0.2$ 초를 넘지않는 것을 택하여 다음식에 의하여 상대점도( $\eta/\eta_0$ )를 계산하였다.

$$\eta/\eta_0 = dt/d_0t_0$$

여기에서  $d_0$ 와  $t_0$  및  $d$ 와  $t$ 는 각각 용매와 용매의 밀도와 유출시간이다. 밀도는 10 ml-pycnometer(Silver Brand, West Germany)를 사용하여 측정하였다.

삼투계수의 측정. 일정한 온도의 용기(vapor pressure osmometer chamber)안에 순수한 용매의 증기가 포화되어 있을 때, 두개의 thermistor probe에 각각 순수한 용매와 용액 1방울씩 가하면 용매와 용액의 방울에서 포화된 증기와 정류상태의 평형을 이루기 위하여 증발과 서림이 시작된다. 이때 용매와 용액은 서로 다른 속도로 증발하고 서림으로 증발열과 서림열의 차이가 생기고 이 차이는 두 thermistor에 온도차( $\Delta T$ )를 일으키며,  $\Delta T$ 는 정밀할 wheastone bridge에서 저항차( $\Delta R$ )로 나타난다. 이 저항차와 온도차는 다음과 같은 관계가 있다.

$$\Delta R = k_1 \Delta T$$

여기에서  $k_1$ 은 비례상수이다. 그런데 실용삼투계수( $\phi$ )는 저항의 차와 다음과 같은 관계를 이룬다.<sup>10~13</sup>

$$\Delta R = \nu k_2 \phi m$$

여기에서  $\nu$ 는 용액내에서의 용질의 한분자해리로 생기는 이온수이고,  $m$ 은 몰랄농도이며  $k_2$ 는 용매에 의존하는 비례상수이다. 무한히 묽은 용액에서는  $\phi \rightarrow 1$ 이며 위식은 다음과 같이 된다.

$$\lim_{m \rightarrow 0} \frac{\Delta R}{m} = \nu k_2 = K$$

여기에서 용질이 비전해질이면  $\nu=1$ 이다. 일정한 온도에서의 상수  $K$ 는 같은 용매에서 용질의

종류에 관계없이 같은 값을 가진다. 그러므로 비례상수  $K$ 을 알면 각 몰랄농도에서의 삼투계수를 구할 수 있다. 각 용매에서의 비례상수( $K$ )는 다음과 같다. 물  $450 \pm 5, 45^\circ\text{C}$ ; 메탄올  $2010 \pm 10, 45^\circ\text{C}$ ; 에탄올  $1910 \pm 10, 45^\circ\text{C}$ ; DMSO  $350 \pm 5, 60^\circ\text{C}$ .

용질의 활동도계수( $\gamma$ )와 용액의 삼투계수와는 다음과 같은 관계가 있다.

$$\ln \gamma = \phi - 1 + \int_0^{\sqrt{m}} \frac{2(\phi-1)}{\sqrt{m}} d\sqrt{m}$$

여기에서  $\phi$ 을 알면,  $2(\phi-1)/\sqrt{m}$ 을  $\sqrt{m}$ 에 대하여 도시하여 그림적분하므로써 용질의 활동도계수를 구할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상대점도

각 용매에서의 용질의 몰랄농도( $m$ )에 따른 상대점도의 변화를 Fig. 1에서 보면  $45^\circ\text{C}$ 의 수용액에서 각 용액의 몰랄농도에 따른 상대점도의 크기는 요소계화합물은 요소 < DMU 이고, 아미드계화합물은 아세트 < 프로피온아미드의 순위이다. 또한 요소보다는 아세트아미드의 상대점도가 더 크다. 그러나 물아닌 용액에서는 요소 < DMU로 상대점도의 크기가 바뀌었으나, 아미드계화합물은 수용액에서와 같은 순위이다. 또한 Herskovits<sup>8</sup>의  $25^\circ\text{C}$ 에서의 수용액에서의 연구결과와 비교하여 보면 온도변화에 따른 상대점도의 크기만 변하였고 순위는  $45^\circ\text{C}$ 의 경우와 같았다(메탄올용액의 결과는 에탄올과 같은 경향이므로 그림에서 생략). 이와 같은 사실로 요소의 행동이 수용액과 물아닌 용액에서 크게 다를 수 있다.

점도 B계수와 C계수. 용질-용매상호작용 및 용질의 모양 및 크기와 관계되는 계수 B와 용질-용질 상호작용을 나타내는 계수 C를 포함하는 Rupley식<sup>8,14</sup>( $\eta/\eta_0 = 1 + Bm + Cm^2$ )을 이용하여, 각 용액에서의 B와 C를 최소자승법으로 구하고 B의 온도 변화율( $dB/dT$ )을 계산하여 Table 1에 나타내었다. 이때 B계수에 영향을

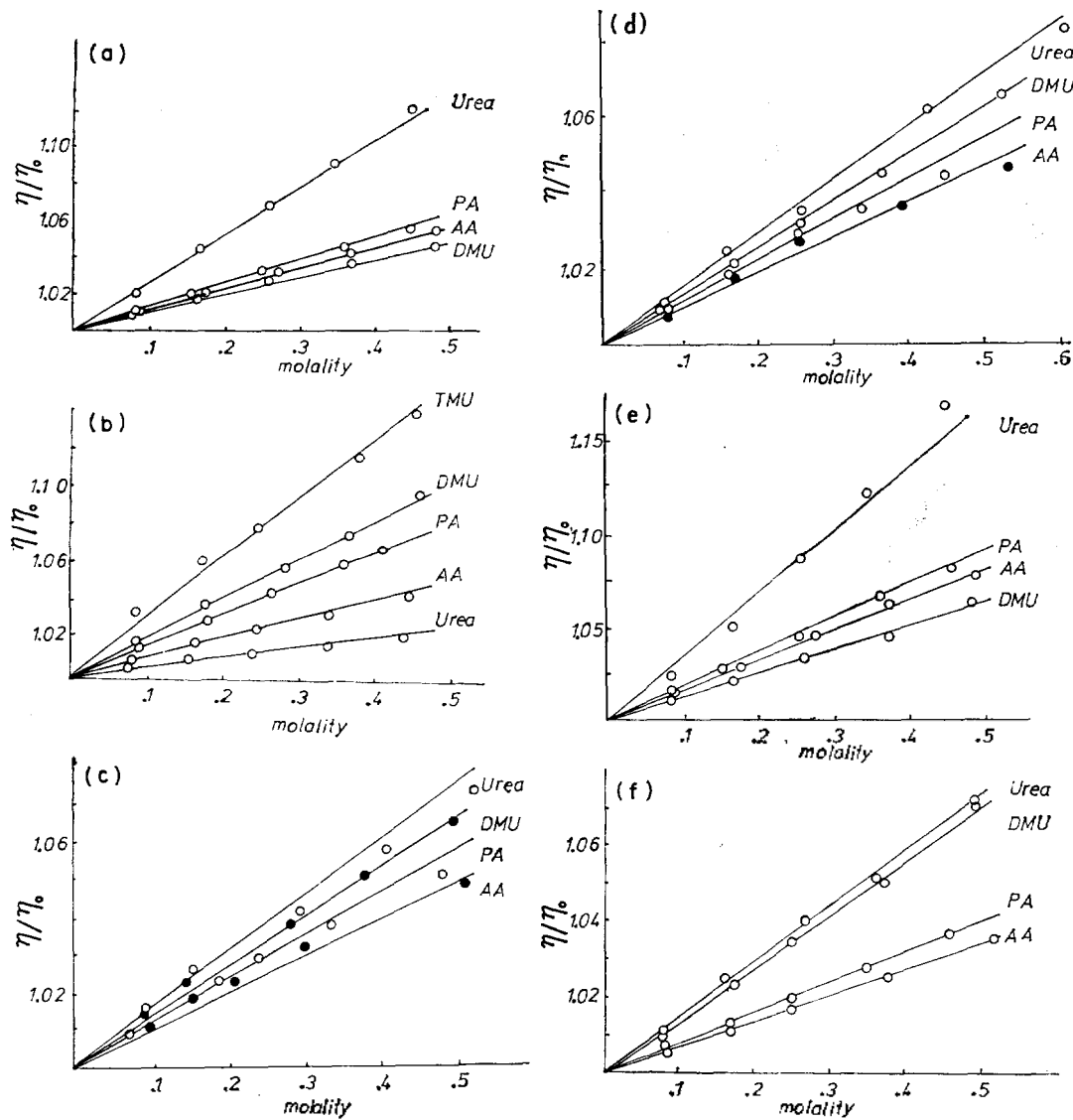


Fig. 1. Relative viscosity-concentration curve for the nonelectrolytes. (a) in DMSO at 45 °C; (b) in H<sub>2</sub>O 45 °C; (c) in CH<sub>3</sub>OH 45 °C; (d) in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 45 °C; (e) in DMSO at 25 °C; (f) in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH at 25 °C.

주는 요인중 용질의 크기와 모양만을 생각한다면, 용질의 분자량의 증가는 상대점도를 증가시킬 것이다. 그러나 Table 1에서와 같이 요소의 B 계수는 물아닌 용액에서 DMU 보다 크다. 즉 B 계수의 크기는 용질의 알킬기의 갯수와 용질의

분물랄부피울 포함하는 식으로 나타낸 Herskovits의 제안은 물아닌 용액에서 성립한다고 할 수 없다. 그러나 아미드계 화합물의 B 계수는 모두 알킬기의 갯수가 증가함에 따라 커지고 있다. Rupley<sup>8,14</sup> 등은 점도증가효과가 요소의 수용액

Table 1. *B* and *C* coefficient, and temperature dependence of *B* coefficient of the nonelectrolytes in the various solvents.

	Temp. (°C)	DMSO			H <sub>2</sub> O		
		<i>B</i>	<i>C</i>	<i>dB/dT</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>dB/dT</i>
Urea	25	0.253	0.286	-1.1×10 <sup>-3</sup>	0.035 <sup>a</sup>	0.007	1.6×10 <sup>-3</sup>
	45	0.232	0.068		0.067	0.029	
DMU	25	0.140	-0.043	-1.1×10 <sup>-3</sup>	0.265 <sup>a</sup>	0.003	-2.8×10 <sup>-3</sup>
	45	0.120	-0.057		0.209		
AA	25	0.151	0.043	-2.8×10 <sup>-3</sup>	0.111 <sup>a</sup>	0.003	-5.5×10 <sup>-3</sup>
	45	0.096	0.037				
PA	25	0.188	-0.015	-2.3×10 <sup>-3</sup>	0.188 <sup>a</sup>		-1.3×10 <sup>-3</sup>
	45	0.142	-0.050		0.163		
		EtOH			MeOH		
Urea	25	0.115	0.062	-2.5×10 <sup>-4</sup>	0.115	0.035	-2.5×10 <sup>-4</sup>
	45	0.110	0.042		0.110	0.015	
DMU	25	0.114	0.045	-3.5×10 <sup>-4</sup>	0.109	0.035	-3.5×10 <sup>-4</sup>
	45	0.107	0.031		0.101	0.020	
AA	25	0.083	-0.051	2.3×10 <sup>-3</sup>	0.069	-0.027	2.2×10 <sup>-3</sup>
	45	0.129	-0.085		0.112	-0.047	
PA	25	0.83		2.3×10 <sup>-3</sup>	0.075		2.3×10 <sup>-3</sup>
	45	0.129	0.066		0.121	-0.056	

<sup>a</sup>Data taken from T. T. Herkovits and T. M. Kelly, *J. Phys. Chem.*, **77**, 381 (1973).

에서 크지 않은 이유를 물구조파괴현상으로 설명하였으나, 물아닌 용액에서는 용질이 용액의 구조를 촉진(structure-promoting)하였다거나 용매화 현상때문이라기에는 *B* 계수가 대단히 크다.

용질-용질 상호작용을 나타낸다고 알려진 *C* 계수<sup>8,15,16</sup>를 보면 요소는 DMSO에서 큰값을 나타내고 있다. 즉 요소는 DMSO에서 용질-용매 상호작용외에 용질-용질 상호작용을 크게 일으키고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 알코올 용액에서도 있지만 DMSO에서 보다는 작은 정도로 일어나고 있다고 할 수 있다. DMU는 수용액을 제외한 모든 용액에서 거의 같은 *B* 값을 나타내는데, 이는 3 가지 용액에서 용질분자의 행동이 비슷하다는 것을 가르킨다. 아미드계화합물은 DMSO에서 *B* 계수가 가장크며, 다른 용매에서는 거의 같은 값을 가진다.

*dB/dT*. 온도증가에 따른 *B* 계수의 변화는 주로 용질-용매 상호작용때문일 것이다. 일반적으로 *dB/dT*가 양의 값이면, 용매구조의 파괴

현상, 음의 값이면 용매구조가 촉진되는 것을 말한다.<sup>15,16</sup> 요소수용액의 경우 *dB/dT*가 양의 값을 나타내었는데 이는 용매의 점도( $\eta_0$ ) 감소율보다 용액의 점도( $\eta$ ) 감소율이 작은 것을 말한다. 즉 요소는 온도가 증가함에 따라 파괴된 물분자를 더 많이 용매화하여 용매화권을 만드는 구실을 한다고 생각되며, *dB/dT*가 양의 값을 나타내었다고 생각할 수 있다. 반면 DMSO 용액에서는 요소의 *dB/dT*가 음의 값을 나타내었는데 이는 온도가 증가하면서 용매분자가 규칙적인 배열에서 이탈하거나 용질의 자체회합이 깨어진다는 현상을 가르킨다고 할 수 있다. 그런데 요소는 수용액에서 보다 DMSO에서 큰 *C* 값을 나타내었고 *dB/dT*가 음인 사실로부터 요소는 DMSO 용액에서 용매화보다는 오히려 자체회합을 하고 있다고 할 수 있다.<sup>9</sup> 이러한 사실은 자체회합능력이 없는 DMU가 요소보다 분자량이 클에도 불구하고 작은 *B* 값과 *C* 값을 나타내고 있음을 볼 때 확실하다고 할 수 있다.

Table 2. Viscosity increments of the nonelectrolytes in the various solvents.

	Einstein-Shima value	Temp. (°C)	H <sub>2</sub> O	DMSO	EtOH	MeOH
Urea	2.56	25	0.78 <sup>a</sup>	5.62	2.56	2.56
		45	1.45	5.16	2.44	2.44
MDU	2.64	25	3.24 <sup>a</sup>	1.71	1.47	1.31
		45	2.55	1.45	1.31	1.24
AA	2.62	25	1.98 <sup>a</sup>	2.70	1.48	1.00
		45	2.03	1.71	1.98	2.00
PA	2.60	25	2.65 <sup>a</sup>	1.71	1.47	1.31
		45	2.55	1.45	1.31	1.24

<sup>a</sup> Data from T. T. Herkovits and T.M. Kelly, *J. Phys. Chem.*, **77**, 381 (1973).

DMU의  $dB/dT$ 는 음의 값을 가지고 있는데, 이는 두개의 알킬기때문에 DMSO에서 자체회합을 하거나, 수용액에서 물구조의 파괴효과가 크지 않음을 말한다. 즉 DMU분자는 용액에서 용매분자와 상호작용을 크게 일으킨다고 할 수 있다. 그런데 요소의  $dB/dT$ 는 모든 용액에서 다음의 값이나( $10^{-3}$  order) 알코올에서 보다 작은 것은( $10^{-4}$  order), 알코올에서 보다 작은 용질-용매 상호작용을 일으키고 있기 때문이라 할 수 있다.

아미트계화합물은 수용액과 DMSO 용액에서 음의 값을, 알코올에서는 양의 값을 가지고 있다. 이는 극성기를 가지고 있는 아세트아미드와 프로피온아미드는 알코올용액에서 요소와 DMU에 비하여 용매구조를 크게 파괴하고 있기 때문이라고 할 수 있으며, DMSO와 물에서는 용질-용매 상호작용이 비교적 크게 일어나고 있다고 할 수 있다.

점도 증가량의 고탈 각 용질의 값을 용질의 분몰랄부피( $M_2V_2$ )로 나누면 점도증가량  $B'$  ( $B' = 1000B/M_2V_2$ )이 얻어진다. 이값을 Einstein-Shima의 이론값<sup>8, 17-19</sup>과 비교하여 Table 2에 실었다. 일반적으로 점도증가량이 Einstein-Shima (2.5)값에서 벗어나는 이유는 (1) 용질의 크기가 용매보다 아주 작은 경우, (2) 용매화현상, (3) 용매구조파괴 현상, (4) 용매구조 축진현상 등이 있다. 따라서 본 연구에서와 같이 용질분자가 용매분자보다 아주 작지않은 경우, 점도증가량이 이론값에서 크게 벗어나는 현상은 (1) 용

질-용매상호작용, (2) 용질의 자체회합 등에 의한 점도증가량의 증가와 (3) 용매구조파괴에 의한 점도증가량의 감소로 나타날 것이다.

Table 2를 보면 요소는 수용액에서 점도증가량이 아주 작고, DMSO에서는 아주 크며, 알코올용액에서는 Einstein-Shima 값에 가깝다. 즉 DMSO에서는 요소는 물 구조축진보다는 오히려 자체회합을, 수용액에서는 물 구조파괴현상을 일으킨다고 할 수 있다<sup>20, 21</sup>. 알코올용액에서 요소는 DMU 보다는 점도증가량이 크므로 DMU 보다는 큰 용질-용매 상호작용을 일으킨다고 할 수 있다. DMU는 수용액에서 요소보다 큰 점도증가량을 나타내었고 25°C에서 45°C로 온도가 증가하면서 점도증가량이 크게 감소한 사실로 보아, DMU는 알킬기때문에 물 구조파괴능력이 감소하여 요소보다 점도증가량이 크게 나타난 것이라 할 수 있다.

아세트아미드나 프로피온아미드가 물이나 DMSO 용액에서 보다 알코올용액에서 작은 점도증가량을 나타낸 것은 이들이 알코올용액에서 용매구조를 파괴하기 때문이라 할 수 있고 이는  $dB/dT$ 가 양의 값인 사실과도 일치한다. 그러나 물이나 DMSO 용액에서 아세트아미드나 프로피온아미드의 점도증가량이 알코올용액에서 보다 큰 것은 용질-용매 상호작용이 크기 때문이라 할 수 있다.

분몰랄부피의 크기는 요소(45.0), 아세트아미드(56.1), 프로피온아미드(70.9), DMU(86.9)의 순위이다. 이때 점도증가량의 분몰랄부피에

대한 변화를 보면 물아닌 용매인 DMSO 와 알코올에서는 분몰탈부피가 증가하면서, 점도증가량이 감소하였으나 수용액에서는 분몰탈부피가 증가하면서 점도증가량이 증가하였다. 이와 같은 현상은 물과 물아닌 용매사이의 차이점의 하나라고 할 수 있을 것이다.

3.2 삼투계수

모든 비전해질은 모든 용매에서 Raoult 의 법칙에서 양의 벗어남을 나타내어 Table 3과 같이 삼투계수가 1 보다 작았다.

DMSO 용액에서의 요소와 DMU 의 삼투계수의 순위는 요소 < DMU 인데, 수용액에서의 삼투계수의 순위는 요소 < DMU 로 전도되었다. 이런 현상은 어는점내림방법<sup>21</sup>에 의하여 물과 DMSO 에서 측정 한 삼투계수 크기의 순위와 일

치하며 온도증가에 따른 크기만 다르다. 이는 DMSO 용액에서 요소는 물에서 만큼 용매화되어 있지 않고 수소결합에 의한 자체회합성이 용매화효과를 증가하기 때문이라 할 수 있다. 또한 DMU 는 수소결합에 의한 자체회합성이나 용매구조의 파괴성이 용매화효과를 증가하지 못하고 있다는 증거이다<sup>21-23</sup>. 메탄올이나 에탄올 용액에서의 모든 비전해질의 삼투계수의 크기의 순위는 DMSO 용액에서의 같다. 물과 같은 양성자성용매인 알코올용액에서도 요소와 DMU 가 수용액과 다른 현상을 나타낸 것은 물과 물아닌 용매에서의 요소의 특이한 행동의 차이라고 생각되며 상대점도측정에 의한 B 계수와 dB/dT 에서 고찰한바를 뒷받침하는 것이다. 또 물아닌 용액에서 아세트아미드는 프로피온아미드보다

Table 3a. Osmotic and activity coefficients of the nonelectrolytes in water at 45°C.

Molality	Urea		DMU		AA		PA	
	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\gamma$
0.010	0.990	0.982	0.972	0.948	0.960	0.922	0.948	0.900
0.020	0.978	0.965	0.948	0.905	0.920	0.869	0.885	0.815
0.030	0.965	0.950	0.920	0.870	0.882	0.798	0.865	0.760
0.040	0.951	0.938	0.895	0.835	0.850	0.735	0.840	0.710
0.050	0.940	0.922	0.870	0.800	0.824	0.695	0.820	0.670
0.070	0.915	0.890	0.838	0.740	0.798	0.623	0.795	0.603
0.100	0.872	0.840	0.818	0.685	0.786	0.566	0.785	0.565
0.120	0.848	0.798	0.808	0.650	0.785	0.550	0.782	0.538
0.160	0.800	0.720	0.785	0.570	0.777	0.518	0.775	0.500

Table 3b. Osmotic and activity coefficients of the nonelectrolytes in DMSO at 60°C.

Molality	Urea		DMU		AA		PA	
	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\gamma$
0.010	0.986	0.975	0.992	0.989	0.945	0.898	0.971	0.953
0.020	0.973	0.949	0.984	0.975	0.885	0.800	0.947	0.908
0.030	0.963	0.929	0.975	0.962	0.833	0.723	0.920	0.863
0.040	0.950	0.905	0.965	0.950	0.790	0.650	0.892	0.815
0.050	0.938	0.885	0.955	0.935	0.775	0.600	0.863	0.770
0.070	0.921	0.847	0.944	0.910	0.702	0.515	0.812	0.685
0.100	0.906	0.822	0.925	0.873	0.680	0.445	0.763	0.600
0.120	0.895	0.789	0.912	0.851	0.675	0.433	0.755	0.576
0.160	0.875	0.750	0.890	0.812	0.669	0.378	0.745	0.535

Table 3c. Osmotic and activity coefficients of the nonelectrolytes in methanol at 45 °C.

Molality	Urea		DMU		AA		PA	
	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\gamma$
0.010	0.974	0.949	0.985	0.972	0.841	0.728	0.949	0.903
0.020	0.944	0.897	0.979	0.953	0.835	0.645	0.918	0.837
0.030	0.910	0.842	0.954	0.917	0.831	0.600	0.895	0.788
0.040	0.876	0.789	0.938	0.889	0.828	0.570	0.872	0.744
0.050	0.856	0.751	0.923	0.862	0.826	0.547	0.857	0.712
0.070	0.841	0.694	0.894	0.812	0.818	0.511	0.846	0.670
0.100	0.831	0.648	0.867	0.758	0.809	0.463	0.833	0.624
0.120	0.821	0.621	0.851	0.727	0.800	0.454	0.826	0.601
0.160	0.800	0.576	0.823	0.675	0.787	0.423	0.875	0.546

Table 3d. Osmotic and activity coefficients of the nonelectrolytes in ethanol at 45 °C.

Molality	Urea		DMU		AA		PA	
	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\eta$	$\phi$	$\gamma$	$\phi$	$\gamma$
0.010	0.995	0.985	0.998	0.987	0.960	0.910	0.970	0.945
0.020	0.990	0.975	0.993	0.980	0.940	0.865	0.955	0.912
0.030	0.985	0.965	0.987	0.970	0.925	0.840	0.943	0.890
0.040	0.980	0.953	0.982	0.960	0.920	0.820	0.940	0.870
0.050	0.975	0.940	0.977	0.945	0.913	0.802	0.936	0.855
0.070	0.966	0.925	0.970	0.910	0.905	0.770	0.930	0.830
0.100	0.950	0.905	0.952	0.895	0.895	0.730	0.925	0.809
0.120	0.943	0.880	0.950	0.884	0.885	0.710	0.920	0.795
0.160	0.925	0.850	0.940	0.860	0.870	0.675	0.910	0.767

작은 삼투계수를 나타내었는데 이는 아세트아미드보다 큰 알킬기를 가진 프로피온아미드는 적은 용질-용매 상호작용을 하며 수용액에서 그 크기가 전도된 사실은 프로피온아미드가 용질-용매작용보다 용매구조를 더 쉽게 파괴하기 때문이라 생각된다.

본 연구는 1979년도 과학재단 연구비에 의하여 이루어진 연구의 일부이므로 저자는 과학재단 당국에게 사의를 표한다.

#### 인 용 문 헌

1. H. Chadwell and F. Politi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1291(1938).
2. H. S. Frank, and M.W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 478, 507(1945).
3. R. H. Stokes, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1199 (1966).
4. R. H. Stokes, *Aust. J. Chem.*, **20**, 2087 (1967).
5. H. S. Frank and F. Franks, *J. Chem. Phys.*, **48**, 4746 (1968).
6. E. Finer, F. Frank and M. Tait, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 4424 (1972).
7. A. Holtzer and M. F. Emerson, *J. Phys. Chem.*, **73**, 26 (1969).
8. T. Herskovits and T. Kelly, *ibid.*, **77**, 381 (1973).
9. Si-Joong Kim, Young-Kook Shin and Chang-Ju Yoon, *J. Korean Chem. Soc.*, **20**, 374 (1976).
10. A. P. Brady, H. Huff and J. McBain, *J. Phys. Colloid. Chem.*, **55**, 304 (1951).



11. M. Mishima and H. Negita, *J. Sci. Hiroshima Univ.*, **31**, 33 (1967).
12. K. Uede, *Kobunshi (Japan)*, **17**, 1144 (1968).
13. W. Hiquichi, M. Schwatz, E. Rippe and T. Higuchi, *J. Phys. Chem.*, **63**, 996 (1959).
14. J. A. Rupley, *ibid.*, **63**, 2002 (1959).
15. D. Eagland, and G. Pilling, *ibid.*, **76**, 1902 (1972).
16. M. Kaminsky, *Discussion of Faraday Soc.*, **24**, 171 (1957).
17. Wen-Yang Wen, N. Takeguchi and D. P. Wilson, *J. Soln. Chem.*, **3**, 103 (1974).
18. R. Shima, *J. Phys. Chem.*, **44**, 25 (1940).
19. F. Booth, *Proc. Roy. Soc.*, **A203**, 533 (1950).
20. G. Jeffery, *Proc. Roy. Soc.*, **A102**, 163 (1923).
21. Si-Joong Kim, O. D. Bonner and Doo-Soon Shin, *J. Chem. Thermodynamics*, **3**, 411 (1971).
22. O. D. Bonner, Si-Joong Kim and A. L. Torres, *J. Phys. Chem.*, **73**, 19968 (1969).
23. S. Lindenbaum, *ibid.*, **70**, 814 (1966).