

탄산에틸렌-아세톤 혼합용액에서의 1-1 전해질의 전기전도도

金始中 · 辛永國*†

고려대학교 이과대학 화학과

*충북대학교 자연과학대학 화학과

(1982. 11. 6 접수)

Conductances of 1-1 Electrolytes in Ethylene Carbonate-Acetone Mixtures

Si-Joong Kim and Young-Kook Shin*†

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

*Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 310, Korea

(Received November 6, 1982)

요 약. 비양성자성 극성용매인 탄산에틸렌과 아세톤과의 혼합용매에서 NaI, KI, NH₄I, (CH₃)₄NI, (C₂H₅)₄NI, NaPic(Pic: 피크린산이온), KPic, (C₄H₉)₄NB(Ph)₄의 전기전도도를 25°C에서 측정하였다. 한계당량전도도를 Fuoss-Kraus 식에 의하여 구한 결과 그 크기의 순위는 혼합용매의 성분비에 관계없이 (C₄H₉)₄NB(Ph)₄ < NaPic < KPic < NaI < KI < NH₄I < (C₂H₅)₄NI < (CH₃)₄NI 이었다. 이 전해질들의 해리상수로 부터 탄산에틸렌-아세톤 혼합용매는 이들에 대하여 좋은 이온 용매임을 알 수 있었다. 한계이온당량 전도도의 순위, Na⁺ < K⁺ < NH₄⁺는 용매화수의 역순위와 일치하였다. Nightingale 방법에 의하여 구한 각 이온의 유효 용매화반지름에 의하면 피크린산이온은 용매화되어 있지 않으며, 요오드화이온은 탄산에틸렌-아세톤 혼합용매에서 상당히 용매화되어 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The conductances of sodium, potassium, ammonium, tetramethylammonium, and tetraethylammonium iodides, picrates(Pic) of sodium and potassium, and tetrabutylammonium tetraphenyl-boride have been measured in ethylene carbonate-acetone mixtures at 25°C. The limiting equivalent conductances of the electrolytes were computed by Fuoss-Kraus equation and the order was (C₄H₉)₄NB(ph)₄ < NaPic < KPic < NaI < KI < NH₄I < (C₂H₅)₄NI < (CH₃)₄NI at any composition of the mixtures. The dissociation constants of the salts showed that the mixtures are good ionizing solvents for the salts. The order of limiting ionic equivalent conductance, Na⁺ < K⁺ < NH₄⁺, is consistent with exactly the reverse order found for solvation number. Effective solvated radii calibrated by the Nightingale method showed that picrate ion seems to be unsolvated and that iodide ion seems to be solvated to some extent in the mixtures.

1. 서 론

비양성자성 극성용매인 탄산에틸렌에서의 용

질-용매 상호작용에 관한 연구중 요오드화이온에 관한 실험 결과의 해석이 일치하지 않고 있다. 용매의 유전상수(유전상수; $\epsilon=90.6$ at 40°C)

가 아주 크고 구조성인 탄산에틸렌(1,3-dioxolane-2-on)에서 상대점도를 측정하여 Jones-Dole의 이온-용매 상호작용계수(B)를 구한 Pettrella 등¹의 실험 결과에 의하면, 할로젠화이온(Cl⁻, Br⁻, I⁻)의 경우 B값이 아주 작고 영(0)에 가까우므로 음이온-용매상호작용이 매우 약하다고 보고되었다. 또한 Mukerjee 등²은 탄산에틸렌에서 이들 할로젠화이온의 한계이온당량 전도도의 값이 ClO₄⁻와 거의 비슷하며, 이 사실은 이들 음이온들의 유효반지름이 실질적으로 거의 같기 때문일 것이라고 지적하고 이들 할로젠화이온들은 거의 용매화되어 있지 않다고 하였다. Thomson 등³은 역시 할로젠화이온의 Einstein의 점도 B계수와 점보기물랄부피를 구하여 비교도시하고 이들 이온들은 아주 적은 정도로 용매화되어 있다고 지적하였다. 그러나 김 등⁴에 의하면 유전상수가 큰 비양성자성 용매에서는 음이온의 크기가 클수록 편극화가 잘 일어나고, 따라서 용매화가 잘 일어난다는 일반적 사실⁵과 위의 결과가 모순됨을 지적하고 순수한 탄산에틸렌에서 요오드화염들의 전기전도도를 측정, 유효 용매화반지름⁶을 구하고, 요오드화이온은 탄산에틸렌에서 상당히 용매화되어 있다고 하였으며, 피크린산이온은 거의 용매화되어 있지 않다고 보고하였다.

이에 본 연구는 탄산에틸렌에 유전상수가 비교적 작은 아세톤을 가하여 유전상수를 변화시키고 요오드화염 및 피크린산염용액의 전기전도도를 측정하여 한계이온당량전도도 및 유효용매화반지름을 구하여 이들의 변화로부터 이들 음이온의 용질-용매상호작용에 관한 좀 더 확실한 정보를 얻고자 한다.

2. 실험

시약. 탄산에틸렌은 일급시약(Kanto, E. P.)을 감압하에서 증류하여 중간부분을 택하여 사용하였다. 이때의 용매의 비전도도는 $2\sim 3 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이었다. 아세톤은 특급시약(E. Merck, G. R.)을 그대로 사용하였는데 비전도도는 $2\sim 4 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이었다. Tetrabutylammonium tetraphenylboride (C_4H_9)₄NB(Ph)₄는 2%의

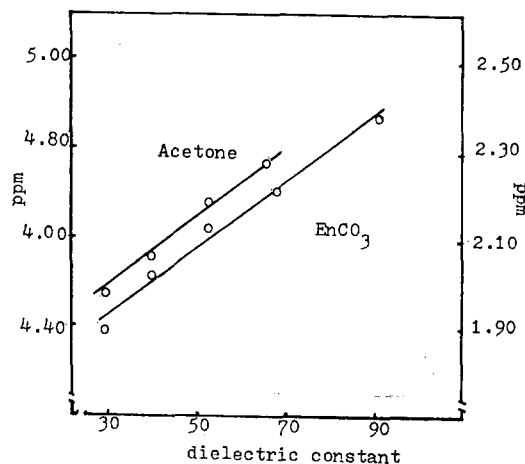


Fig. 1. Chemical shift of H in ethylene carbonate (EnCO₃) and acetone as a function of dielectric constant at 1000Hz sweep width. The right ordinate is for acetone.

tetrabutylammonium iodide 수용액에 2%의 tetraphenylborate 수용액을 가하여 생기는 흰색의 침전물을 물-아세톤 혼합용액으로 3번 재결정하여 진공건조기에서 5일간 상온에서 건조시켜 사용하였다(mp 223°C). 그 밖의 요오드화염(MI)과 피크린산염(MPic)은 보고된 바와 동일한 방법으로 재결정 또는 건조시켜 사용하였다.

기기. 전기전도도 측정장치는 보고된 바⁴와 동일한 것을 사용하였다. 셀은 백금극을 입힌 백금 전극을 장치한 dipping cell을 사용하였으며, 건조시킨 질소가스를 셀로 흘러 보내며 실험하였다. 셀상수는 이온교환수지를 통과시킨 탈이온수를 두번 증류하여 $2\sim 6 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 비전도도를 가진 물을 사용한 0.020M의 염화칼륨수용액에 대하여 25°C에서 3.1389cm^{-1} 이었다. 셀은 항온조에서 온도를 $25.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며, 녹는점은 Karl Kolb 녹는점 측정기(monoscope IV type)를 사용 측정하였다. 용액의 점도 측정에는 Ostwald 점도계를 사용하였다. 두 용매의 혼합용액의 물분율의 변화에 따른 유전상수의 측정은 Oscillometer(Model V, Sargent-Welch)를 사용하였다.

탄산에틸렌-아세톤혼합용매에서 물분자의 변화에 기인하는 혼합용매의 특성을 알아보기 위하여 적외선 분광광도계 (grating IR spectrophotometer, EPI-G₂, Hitachi)와 NMR (Varian HA-1000) spectrometer를 사용하였다. IR 스펙트럼의 경우 두 혼합용매의 물분자를 변화시켜도 아세톤의 >C=O 의 신축진동수 (1740cm^{-1})나 >CH 의 신축진동수 (3100cm^{-1}), 또는 탄산에틸렌의 >C=O 의 신축진동수 (1800cm^{-1})와 C-H 의 신축진동수 (3050cm^{-1})는 아무런 이동이 없었으며, 단지 순수한 두 용매의 진동방식의 합으로만 나타났다. 또한 NMR에서는 Fig. 1과 같이 유전상수의 변화에 따른 양성자의 화학적 이동은 두 용매간의 상호작용이 매우 단순하며 서로간의 농도 변화에 따른 화학적 이동이라고 생각된다. 이러한 결과는 이들 혼합용액이 이상적인 혼합물이며, 두 용매끼리 용매화생성물을 이루고 있지 않는 혼합용매라고 생각할 수 있다.^{7,8}

3. 결과 및 고찰

모든 전해질의 한계당량전도도는 해리상수(K)와 평균이온활동도(f_{\pm})를 도입하여 발전시킨 식 (1)과 같은 Fuoss-Kraus 식을 써서 당량전도도로 부터 계산하였다.⁹

Table 1. Limiting equivalent conductances of the electrolytes in ethylene carbonate-acetone mixtures at 25°C.

Salts	$X_a=0.03$	$X_a=0.50$	$X_a=0.70$	$X_a=0.90$
NaI	52.17	81.75	105.67	144.79
KI	56.18	83.21	106.03	152.60
NH ₄ I	61.20	86.09	116.91	
(CH ₃) ₄ NI	65.74	88.96		
(C ₂ H ₅) ₄ NI	65.00	88.30		
(C ₄ H ₉) ₄ NI	49.48	74.57	105.82	136.71
NaPic	43.75	67.43	104.99	
KPic	48.66	74.18	105.54	
(C ₄ H ₉) ₄ NB(Ph) ₄	30.76	48.57	76.16	112.38

X_a : Mole fraction of acetone.

$$F(z)/A=1/A^0+1/KA_0^2 \cdot ACf_{\pm}^2/F(z) \quad (1)$$

여기서 $F(z)$ 는 Fuoss의 연속함수이고 A 와 A_0 는 각각 당량전도도와 한계당량전도도이며 C 는 몰농도이다. 식 (1)에서 $F(z)/A$ 와 $ACf_{\pm}^2/F(z)$ 의 관계를 그래프에 그려 기울기 $1/KA_0^2$ 에서 해리상수를, 그리고 절편에서 한계당량전도도를 얻었다. Table 1에서 보는 바와 같이 각 전해질의 한계당량전도도는 크기는 순수한 탄산에틸렌에서의 값보다 모두 크나 순수한 아세톤용액에서의 값¹⁰보다는 모두 작다. 또한 그 크기는 혼합용액의 성분비에 관계없이 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NB(Ph)}_4 < \text{NaPic} < \text{KPic} < \text{NaI} < \text{KI} < \text{NH}_4\text{I} < (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI} < (\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 의 순위이다. 이러한 순위는 순수한 탄산에틸렌용액에서의 순위⁴와 동일하였다.

전해질의 해리현상을 알아보기 위하여 식 (1)에 의하여 구한 해리상수를 Table 2에 실었다. Table 2에 의하면 탄산에틸렌-아세톤 혼합용매는 이들 전해질에 대하여 좋은 이온화용매임을 알 수 있다. 그런데 알칼리금속의 요오드화물의 해리상수는 아세톤의 물분율이 증가하면서 즉유전상수가 감소하면서 크기가 감소하였는데, 피크린산염은 오히려 유전상수가 감소하면서 증가하였다. 그 까닭은 피크린산이온은 요오드화이온보다 훨씬 크며 요오드화이온과는 다르게 전하가 히드록실기의 산소원자와 니트로기의 질소원자로 크게 비편재화되어 있으므로 이온-용매 상호작용이 크게 다르기 때문일 것으로 생각된다.¹¹

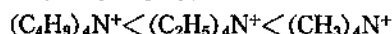
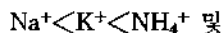
한편 자이온의 한계이온당량전도도는 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4$

Table 2. Dissociation constants(K) of the electrolytes in ethylene carbonate-acetone mixtures at 25°C.

Salts	$X_a=0.30$	$X_a=0.50$	$X_a=0.70$	$X_a=0.90$
NaI	6.01	2.77	2.52	2.10
KI	9.19	2.61	2.22	1.90
NaPic	0.89	2.15	2.70	
KPic	1.25	2.50	3.96	
(CH ₃) ₄ NI	2.41	2.74		
(C ₂ H ₅) ₄ NI	1.46	2.06		

X_a : Mole fraction of acetone.

NB(Ph)₄을 이용한 접근법으로 구하고¹² 그 값을 Table 3에 실었다. 양이온들의 한계이온당량전도도의 크기의 순위를 보면 혼합용매의 물 분율에 상관없이 다음과 같다.



첫 순위는 이온의 용매구조의 파괴 능력이 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ 인 사실과 역으로 일치하며 용매화수가 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ 인 사실과도 역으로 일치한다¹³⁻¹⁵. 이 결과는 순수한 탄산에틸렌이나 dimethylsulfoxide에서의 연구 결과와 동일하며 단지 Na^+ , K^+ 의 한계이온당량전도도에서 그 차이가 큰데, 이는 이들 이온이 혼합용매에서 용매화수에 있어서 그 차이가 크기 때문이라고 생각할 수 있다¹³. 그러나 테트라알킬암모늄양이온의 한계이온당량전도도는 예측되는 바와 같이 단지

화학식량의 순위로 나타났다.

이상과 같은 용질-용매 상호작용을 좀 더 자세히 살펴기 위하여 결정반지름(r_c)과 함께 Stokes 반지름(r_s)¹⁷을 구하여 Table 4에 실었다. Na^+ , K^+ , NH_4^+ 이온의 경우 Stokes 반지름을 보면 결정반지름보다 모두 크며 Na^+ 가 가장 크게 용매화를 일으켰음을 알 수 있다. 그러나 테트라알킬암모늄과 요오드화이온 및 피크린산이온의 경우는 Stokes 반지름이 결정반지름보다 작은 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 비교적 유전상수가 크고 구조성용매인 dimethylsulfoxide에서 전기전도도법에 의하여 구한 Stokes 반지름의 경우와 같은 현상이 있다¹⁶. 즉 테트라알킬암모늄이온의 경우는 크기가 비교적 크고 표면전하밀도가 작으므로 이온의 중심에 있는 질소 원자주위의 알킬기가 아무리 열려져 있는 상태로 있다고 하더라도 탄산에틸렌이나 아세톤분자가 질소원자주위에 가깝게 접근하여 용매화되기는 어려워서 용매화 되지 않은 상태로 있다고 해석할 수 있을 것이다. 그러나 요오드화이온이나 피크린산 이온의 경우는 분포된 전하밀도가 테트라알킬암모늄의 그것보다는 클 것이므로 단지 Stokes 반지름이 결정반지름보다 작게 나타났다고 해서 이들 이온이 벗겨진 상태로 있다고 단언할 수는 없을 것이다. 그러므로 이온들의 Stokes 반지름으로부터 Nightingale 수정 방법⁶을 이용하여 유효용매화 반지름을 구하고 이로부터 용매화 현상을 논의하기로 한다.

Table 3. Limiting ionic equivalent conductances in the ethylene carbonate-acetone mixtures at 25°C.

Salts	$X_a=0.03$	$X_a=0.50$	$X_a=0.70$	$X_a=0.90$
	Na^+	18.07	31.47	38.00
K^+	23.37	32.93	38.29	72.08
NH_4^+	27.10	36.31	49.19	
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	31.64	38.69		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	30.90	38.02		
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	15.38	24.29	38.08	56.10
I^-	34.10	50.28	67.74	80.52
Pic^-	25.48	35.96		

X_a : Mole fraction of acetone.

Table 4. Stokes radii(r_s) and effective solvated radii(r_e) in ethylene carbonate-acetone mixtures at 25°C.

Ions	r_c^*	$X_a=0.30$		$X_a=0.05$		$X_a=0.70$		$X_a=0.90$	
		r_s	r_e	r_s	r_e	r_s	r_e	r_s	r_e
Na^+	0.95	3.88	4.35	3.30	4.30	4.43			
K^+	1.33	3.01	4.29	3.13	4.20				
NH_4^+	1.48	2.59	4.10	2.86	4.16				
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	3.47	2.22	3.95	2.69	3.97				
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	4.00	2.27	4.00	2.73	4.00				
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	4.94	4.55	4.94	4.43	4.94	4.43	4.94	4.01	4.94
I^-	2.16	2.06	3.88	2.07	3.65	2.40			
Pic^-	4.30	2.59	4.10	2.89	4.10				

r_c^* : Crystal radii from Ref. 6 and 17. X_a : Mole fraction of acetone.

Table 4에 나타낸 Na^+ , K^+ , NH_4^+ 의 결정 반지름과 본 연구에서 얻은 결과로부터 구한 유효용매화 반지름(r_e)을 비교하면 분명히 Na^+ 의 용매화가 가장 크다는 것을 알 수 있다¹⁸. 그런데 피크르산이온의 유효용매화 반지름을 살펴 보면 혼합용매의 성분비가 변화하더라도 그 크기는 일정하다.

이런 사실로 미루어 보아 피크르산이온은 순수한 탄산에틸렌 용액에서와 마찬가지로 용매화되어 있지 않은 상태로 존재한다⁴고 할 수 있다. 한편 요오드화이온은 유효용매화 반지름이 결정 반지름보다 훨씬 크며 전하 밀도도 피크르산이온보다 크므로 비양성자성용액인 혼합 용매에서 편극을 일으키어 용매화되어 있다고 할 수 있다. 또한 요오드화이온은 혼합 용매에서 탄산에틸렌의 성분비가 감소함에 따라 유효용매화 반지름이 다른 이온에 비해 크게 감소하였는데 그 까닭은 요오드화이온은 탄산에틸렌과 우선적으로 용매화되기 때문이라고 할 수 있다. 즉 Na^+ , K^+ , NH_4^+ 등의 유효용매화 반지름은 이들의 용매화 능력이 크므로 탄산에틸렌의 성분비가 감소하더라도 그 크기가 거의 변하지 않았으나 요오드화이온의 용매화 능력은 이들 이온들에 비하여 작으므로 탄산에틸렌의 성분비가 감소함에 따라 유효용매화 반지름이 감소한 것이라고 할 수 있다. 또한 Table 2에서 보는 바와 같이 NaI , KI 등의 해리상수가 아세톤의 성분비가 클수록 감소한 사실도 요오드화이온은 아세톤보다는 탄산에틸렌과 우선적으로 용매화되기 때문이라고 할 수 있다. 즉 요오드화이온은 탄산에틸렌에서 상당히 용매화되어 있다고 할 수 있다.

인 용 문 헌

1. G. Pettrella and A. Sacco, *J. Chem. Soc.*

- Farady*, **1**, 2070 (1978).
2. L. Mukerjee and D. P. Boden, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1942 (1970).
3. P. T. Thomson, B. Fisher and R. H. Wood, *J. Solution Chem.*, **11**, 1 (1982).
4. S. Kim, J. Chang, J. Kim and S. Kang, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 237 (1979).
5. A. J. Parker, *Quat. Rev.*, **16**, 163 (1960).
6. E. R. Nightingale Jr., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1381 (1959).
7. J. R. Home, D. Kivelson and W. C. Drinkard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4677 (1962).
8. J. J. Lindberg and C. Majani, *Acta Chem. Scan.*, **17**, 1477 (1963).
9. R. M. Fuoss and C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 476 (1933).
10. H. Ulich and Burr, *Z. Angew. Chem.*, **41**, 443 (1928).
11. C. Arrington and E. Griswold, *J. Phys. Chem.*, **74**, 124 (1970).
12. M. A. Coplan and R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1177 (1964).
13. R. C. Paul, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2953 (1976).
14. E. T. Passerson, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2728 (1960).
15. R. F. Kempa and W. H. Lee, *J. Chem. Soc.*, 100 (1961).
16. J. E. Prue and P. J. Sherrington, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1795 (1961).
17. H. S. Harned and B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolytes", 3rd Ed., Reinholds, New York, 1958.
18. D. F. Evans and M. A. Matesich, *J. Solution Chem.*, **2**, 93 (1973).