

물아닌 용액에서의 전해질의 행동에 관한 연구(제 4 보).
요오드화알칼리금속의 상대점도와 삼투계수

金始中[†] · 金振浩* · 崔奎成**

고려대학교 이과대학 화학과

*강원대학교 자연과학대학 화학과

**경남대학교 이과대학 화학과

(1983. 11. 30 접수)

The Behavior of Electrolytes in Nonaqueous Solutions (IV). Relative
Viscosities and Osmotic Coefficients of Alkaline Metal Iodides

Si-Joong Kim[†], Jin-Ho Kim* and Kyu-Seong Choi**

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

*Department of Chemistry, Kangweon National University, Chunchon 200, Korea

**Department of Chemistry, Kyung-Nam University, Masan 610, Korea

(Received November 30, 1983)

요 약. 요오드화알칼리금속(NaI, KI, RbI, CsI)의 상대점도와 삼투 계수를 메탄올, 에탄올, dimethylsulfoxide (DMSO) 및 sulfolane (TMS) 용액에서 각각 측정하였다. 각 용매에서 요오드화알칼리금속의 점도 A 계수는 MeOH>EtOH>TMS>DMSO의 순위이고, 점도 B 계수는 TMS>EtOH>DMSO>MeOH의 순위이다. 또 양성자성용매인 MeOH과 EtOH에서는 dB/dT 의 순위가 NaI>KI>RbI>CsI이나, 비양성자성용매인 DMSO와 TMS에서는 반대순위이다. 한편 모든 용액에서 전해질의 삼투 계수는 Raoult 법칙의 양의 벗어남으로 인해 농도증가에 따라 삼투계수는 감소하였다. 각용매에서의 전해질의 삼투계수가 커지는 순위는 EtOH>DMSO>MeOH>TMS이다. 이러한 사실로 부터 요오드화알칼리금속은 양성자성용매와 비양성자성용매에서의 용매화현상이 매우 다르며, 이온쌍형성 및 용매의 구조파괴현상 등이 있음을 알았다.

ABSTRACT. The relative viscosities and the osmotic coefficients of alkaline metal iodides (NaI, KI, RbI, CsI) in methanol, ethanol, dimethylsulfoxide (DMSO), and sulfolane (TMS) have been measured by Ubbelohde viscometer and vapor pressure osmometry at 45~120°C. The order of A and B coefficients in viscosity for alkaline metal iodides are MeOH>EtOH>TMS>DMSO, and TMS>EtOH>DMSO>MeOH. dB/dT values for the alkaline metal iodides are in the order of NaI>KI>RbI>CsI in the protic solvents, while those for the aprotic solvents are in the reverse order. The order of the osmotic coefficients for the alkaline metal iodides is EtOH>DMSO>MeOH>TMS.

1. 서 론

용액에서의 용질의 행동은 용질 고유의 구조

적인 성질뿐만 아니라 용매고유의 구조적인 성질에도 관계되는 복잡한 것으로 용질-용매, 용질-용질 상호작용 중 어느 한가지의 상호작용만

으로 용질의 행동을 만족스럽게 설명할 수 없다 특히 물이 아닌 용액에서의 용질의 행동은 수용액에서의 행동과는 달리 특이한 양상을 나타내므로 많은 연구자에 의하여 여러가지 연구결과가 보고되어 있다^{2~7}. 수용액에서 여러 전해질의 삼투계수는 Robinson¹ 등에 의해 많은 연구가 보고되어 있는데 같은 종류의 음이온을 가진 전해질의 삼투 계수의 크기는 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+ > NH_4^+$ 의 순서이며 같은 종류의 양이온을 가진 할로젠화물의 삼투 계수는 $I^- > Br^- > Cl^-$ 의 순서이다. 이것은 수용액에서 이들 전해질들은 그 양이온의 크기가 커질수록 또 음이온은 작아질수록 물의 구조파괴효과가 커진다는 것과, 양이온이 작을수록 또 음이온은 클수록 물분자 사이의 수소결합이 형성될 가능성이 커지는 것으로 보고 하였다. 그러나 Kozak²는 이온크기보다는 용매의 회합성과 용매화효과가 더 중요한 요인이 된다고 하였으며 Chadwell³은 Raoult의 법칙에 양의 편차를 보이는 것은 용질-용매 사이에 약한 분자간의 힘 때문이라 하였다. Bonner^{4~6} 등은 어는점내림방법으로 N-메틸아미드 (NMA), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 탄산에틸렌(EC) 등에서 용질의 삼투계수와 전기전도도, 점도등을 측정할 결과 삼투계수가 수용액에서와 같이 $Li^+ > Na^+ > Cs^+$ 의 순위이고, 음이온은 $I^- > Cl^-$ 의 순위라고 하였다. 또한 Wood⁷는 NMA 용액에서 전해질의 삼투계수를 측정할 결과 물에서보다 큰값을 갖는 것은 물보다 큰 유전상수 때문이며, 이 순위가 물과 같음은 이들 전해질의 용매구조 파괴효과가 중요하지 않기 때문이라 하였고, 양이온이 작을수록 그리고 음이온이 클수록 두 용매화권에 있는 용매끼리의 치환이 어려워 이온-이온 사이의 반발력이 커지며 이에따라 삼투계수가 커진다고 하였다.

이에 본연구는 양성자성용매로 메탄올과 에탄올을, 비양성자성용매로는 DMSO와 TMS와 같이 회합성이고, 극성이 큰 용매에서 용질의 행동이 용매에 따라 어떻게 다른가를 살피기 위하여 비교적 용해도가 큰 알칼리금속의 요오드화물(NaI, KI, RbI, CsI)를 사용하여 용액의 상대점도를 25~45°C에서 측정하고, 또한 각 용

액에서의 용질의 삼투계수를 45~120°C에서 측정하였다. 그 결과로부터 전해질이 물이 아닌 용매와 수용액에서, 또한 양성자성용매와 비양성자성용매에서 어떻게 다르게 행동하는가에 관한 정보를 얻기로 하였다.

2. 실험

시약 및 기기: 메탄올은 50ml의 무수메탄올(E. P. grade, Fluka)에 5g의 마그네슘과 재결정한 요오드 5g을 넣고 1시간 이상 환류한 후에 1l의 메탄올을 가하여 다시 30분 이상 환류하고 증류하여 가운데 부분만을 사용하였다.

에탄올은 무수에탄올(E. P. grade, Ajax Chemical) 60ml에 마그네슘 5g과 사염화탄소 수방울을 가하고, 2시간 이상 환류한후, 에탄올 900ml을 가하고 1시간 이상 환류하고 증류하여 사용하였다. DMSO (E. P. grade, Ajax Chemical)와 sulfolane (E. P. grade, Hopkin & Williams)는 각각 수산화나트륨을 소량 가하여 2일 이상 저장한 후에 감압하에 증류하고 molecular sieve 4A (bead type, E. Merck)을 넣어 보관 사용하였다. 요오드화나트륨, 요오드화칼륨 (E. P. grade, E. Merck)은 탈이온수와 에탄올 용액에서 두번 재결정하여 사용하였고, 요오드화루비듐, 요오드화세슘 (E. P. grade, E. Merck)은 진공건조기에서 말려 그대로 사용하였다.

점도측정은 Ubbelohde 형의 점도계 (Kaboragi Scientific Instrument MFG Japan Serial No. 0~2)를 사용했고 삼투계수 측정에는 Vapor Pressure Osmometer (Knauer, W. Germany, Serial No. 731203)를 사용하였다. 측정 및 계산방법^{8~10}은 전논문²⁰과 같은 방법으로 하였으며, 이때 필요한 각 용매에서의 비례상수 (K)는 다음과 같다. 메탄올 4020±10, 45°C: 에탄올 2980±10, 45°C: DMSO 1250±10, 60°C: TMS 1050±10, 120°C.

3. 결과 및 고찰

3.1 상대점도

메탄올 용액에서의 용질의 몰랄농도에 따른 상대점도의 변화를 Fig. 1에 실었다. 이것을 보

면 25°C 메탄올 용액에서는 CsI>RbI>NaI>KI의 순위이다. 이것은 KI를 제외하면 수용액에서의 순위¹와 반대이다. 또한 Fig. 2에서 보면, 45°C 메탄올용액에서의 순위는 NaI>KI>RbI>CsI 인데 그 순위가 수용액에서의 순위와 일치한다. 이와같이 메탄올에서의 요오드화알칼리금속의 상대점도의 순위는 용액의 온도에 따라 달라진다. 일반적으로 상대점도가 커지는 것은 양이온의 electrostriction에 의한 용매화가 클수록 커지고, 한편 작은 양이온에, 많은 회합한 용매분자가 용매화함으로 인한 입체장애가 클수록, 탈용매화현상 때문에 상대점도는 감소한다. 따라서 25°C에서 CsI>RbI>NaI 인 것은 후자의 경우가 더욱 우세하게 일어나기 때문이며 45°C에서 NaI>KI>RbI>CsI 인 것은 회합한 용매분자가 거의 없을 것이므로 전자의 경우가 결정적인 요인으로 작용하기 때문이라고 생각된다. 그러나 25°C에서 KI가 가장 작은 것은 다른 연구¹⁹에서도 관찰되는 특이한 현상이다. 또한 45°C 메탄올 묽은 용액에서 각 전해질 용액의 상대점도가 1보다 작아지는 Grüneisen 효과²¹를 볼 수 있다. Fig. 3은 에탄올에서 용해가 가능한 전해질의 상대점도를 보인것이다. 이것을 보면 메탄올과 수용액에서의 순위와 일치하는 것을 볼 수 있다. 그 값을 보면 상대점도가 메탄올에서의 값보다 매우 크게 나타났는데 이것은 전하밀도가 작은 요오드를 갖는 알칼리금속의 경우 에탄올 보다 메탄올에서 구조파괴 효과가 크기 때문이라 생각된다. 이러한 현상은 온도가 증가된 상태에서도 나타난다. Fig. 4는 DMSO 용액에서 각 전해질의 상대점도인데 NaI를 제외하면 수용액에서의 순위와 일치하며 온도가 45°C로 증가될때 NaI의 상대점도가 순위에서 벗어나 작게 나타나는 현상을 Fig. 5에서 볼 수 있다. 이것은 메탄올용액에서도 설명했듯이 양이온의 전하밀도에 의한 electrostriction과, 회합성이 큰 용매들끼리의 입체장애에 의한, 용매화현상이 온도에 따라 경쟁적으로 작용하여 NaI의 상대점도가 달라졌다고 생각된다. 그리고 온도가 증가하면, 각 전해질용액의 상대점도가 메탄올이나 에탄올에서와 마찬가지로

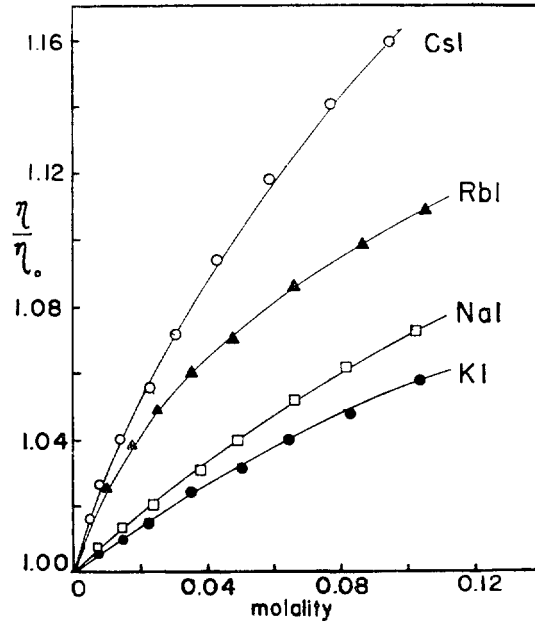


Fig. 1. Relative viscosity-concentration curves for the electrolytes in MeOH at 25°C.

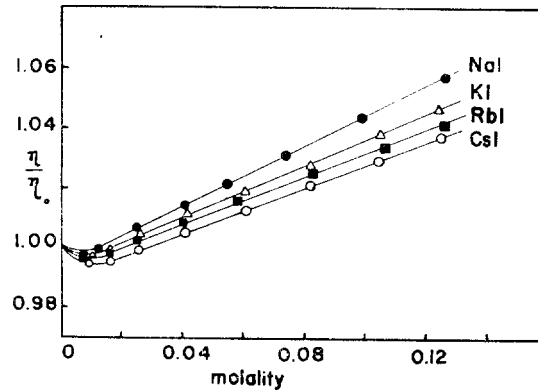


Fig. 2. Relative viscosity-concentration curve for the electrolytes in MeOH at 45°C.

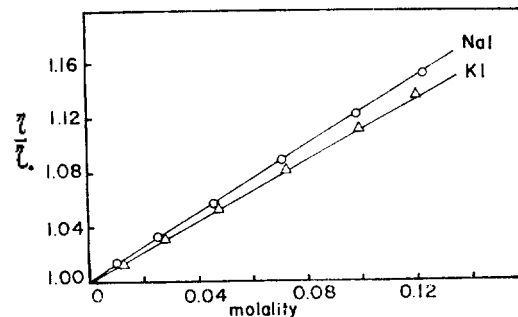


Fig. 3. Relative viscosity-concentration curve for the electrolytes in EtOH at 25°C.

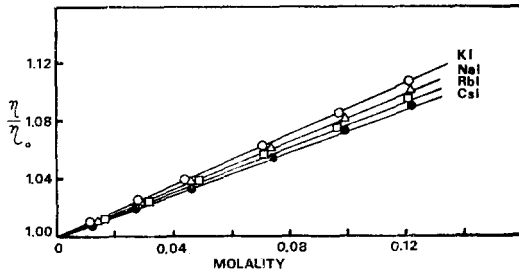


Fig. 4. Relative viscosity-concentration curve for the electrolytes in DMSO at 25°C.

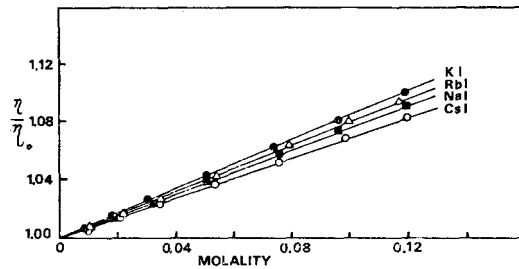


Fig. 5. Relative viscosity-concentration curve for the electrolytes in DMSO at 45°C.

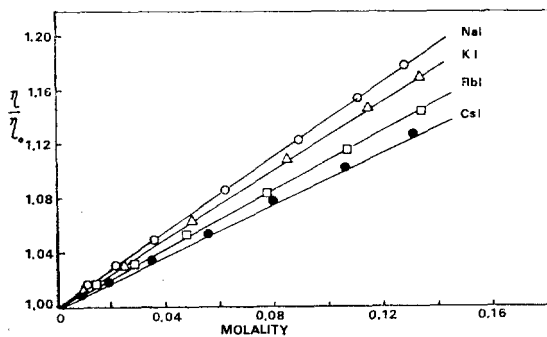


Fig. 6. Relative viscosity-concentration curve for the electrolytes in TMS at 30°C.

가지로 전체적으로 감소하는 현상이, DMSO에서도 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 온도가 증가할수록 용매 자체의 구조가 불규칙 (disorder) 하게 되므로 상대점도가 감소한다고 생각된다. Fig. 6은 TMS 용액에서 전해질의 상대점도인데 그 순위는 수용액에서의 순위와 일치하며, 온도가 증가하면 상대점도가 전체적으로 감소하는 현상이 알코올용액보다 크게 나타난다. 이것은 분자의 회합이 깨지는 것이 알코올보다 현저

하게 변화하기 때문이라 생각된다.

점도 A계수와 B계수. 용질의 행동을 더 자세히 살피기 위하여 Jones-Dole 식에 의하여 A계수와 B계수를 구하고, 온도변화에 따른 B계수의 변화율 (dB/dT)을 구하여 Table 1에 나타내었다. 일반적으로 계수 A는 매우 묽은용액에서 long-range의 이온-이온상호작용의 효과를 나타내며 온도에 따른 변화율 (dA/dT)이 1% 이하이며 항상 양의 값을 갖는 것으로 알려져 있다¹³. Table 1에서 보면 계수 A의 변화가, 모든 전해질의 경우 $MeOH > EtOH > TMS > DMSO$ 의 순위이다. B계수는 용질의 모양과 크기 및 용질-용매 상호작용과 관계되는 계수¹⁴인데 B값이 클수록 극성용매에서 전해질 이온에 의해 용매구조가 축진되고, 작으면 일차용매회권 밖에 용매구조를 파괴하는 것으로 알려져 있다. Table 1에서 보면 메탄올에서 각 전해질의 B계수는 25°C에서 $CsI > RbI > NaI > KI$ 이고 45°C에서는 $NaI > KI > RbI > CsI$ 이다. 이것은 앞에서 논의된 상대점도의 순위와 일치하며, 또한 메탄올에서도 B값의 순위가 $NaI > KI$ 로 나타났다. DMSO에서도 전해질의 B값의 순위가 상대점도의 순위와 두 온도에서 일치하였으며, NaI는 순위에서 어긋나며, 온도증가에 따라 그 정도가 크게 나타남을 볼 수 있다. TMS 용액에서 B계수의 순위는 $NaI > KI > RbI > CsI$ 인데 이것은 양이온의 전하밀도가 커질수록 이온-쌍극자 상호작용으로 용매화가 증가되어 상대점도가 커진다고 생각되는데 이것은 전기전도도에 의하여 결정된 solvation number의 순위¹⁵와 일치한다.

dB/dT 의 고찰. 온도증가에 따른 B계수의 변화는 주로 용질-용매 상호작용 때문이다. 일반적으로 dB/dT 가 양의 값이면 용질은 용매구조를 파괴하며, 음의 값이면 용질에 의하여 용매구조가 축진되는 것을 뜻한다¹⁶. 본 연구에서는 메탄올용액에서 NaI와 KI가 양의 값을 나타냈는데, 이것은 온도가 증가함에 따라 용매의 점도(η_0) 감소율보다, 용액의 점도(η) 감소율이 작다는 것을 말한다. 즉 메탄올용액에서 NaI와 KI는 온도가 증가함에 따라 파괴된 메탄올 분

Table 1. A and B coefficient, and temperature dependence of B coefficient of the electrolytes in various solvents

Salt	Sol. Coeff. Temp.	MeOH				EtOH					
		A		B		dB/dT	A		B		dB/dT
		25	25	45	25		25	45			
NaI		5.5×10^{-2}	0.550	0.625	3.75×10^{-3}	2.7×10^{-2}	1.15	1.02	-6.50×10^{-3}		
KI		4.4×10^{-2}	0.425	0.590	8.25×10^{-3}	1.4×10^{-2}	1.09	0.88	-1.05×10^{-3}		
RbI		2.8×10^{-1}	0.608	0.560	-2.40×10^{-3}						
CsI		2.8×10^{-1}	0.750	0.545	-1.03×10^{-3}						

Salt	Sol. Coeff. Temp.	DMSO				TMS					
		A		B		dB/dT	A		B		dB/dT
		25	25	45	30		30	50			
NaI		9.0×10^{-3}	0.806	0.722	-4.20×10^{-3}	1.4×10^{-2}	1.34	1.13	-1.05×10^{-3}		
KI		1.0×10^{-2}	0.818	0.731	-4.35×10^{-3}	1.2×10^{-2}	1.15	1.01	-7.00×10^{-3}		
RbI		1.1×10^{-2}	0.795	0.727	-3.40×10^{-3}	1.1×10^{-2}	1.08	0.94	-7.00×10^{-3}		
CsI		1.2×10^{-2}	0.764	0.697	-3.35×10^{-3}	1.1×10^{-2}	0.95	0.83	-6.00×10^{-3}		

Table 2. Osmotic coefficients of the electrolytes in the various solvents (MeOH, EtOH; 45°C, DMSO; 60°C, TMS; 120°C)

M	Solvent Solute	MeOH				EtOH		DMSO				TMS			
		NaI	KI	RbI	CsI	NaI	KI	NaI	KI	RbI	CsI	NaI	KI	RbI	CsI
0.010		0.887	0.936	0.899	0.904	0.952	0.970	0.955	0.950	0.961	0.927	0.867	0.915	0.900	0.910
0.020		0.835	0.896	0.850	0.861	0.919	0.952	0.932	0.922	0.892	0.886	0.820	0.872	0.854	0.863
0.030		0.795	0.865	0.814	0.832	0.905	0.938	0.913	0.902	0.865	0.854	0.782	0.843	0.821	0.831
0.040		0.766	0.841	0.785	0.805	0.893	0.930	0.902	0.887	0.842	0.827	0.757	0.820	0.797	0.808
0.050		0.740	0.822	0.760	0.780	0.880	0.923	0.893	0.875	0.823	0.805	0.738	0.804	0.777	0.790
0.070		0.696	0.787	0.717	0.739	0.857	0.913	0.882	0.856	0.794	0.768	0.712	0.784	0.749	0.764
0.100		0.650	0.742	0.667	0.689	0.830	0.904	0.872	0.843	0.783	0.739	0.688	0.769	0.727	0.744
0.120		0.627	0.718	0.638	0.662	0.813	—	0.867	0.837	0.757	0.731	0.679	0.765	0.718	0.735
0.160		0.585	0.682	0.590	0.622	0.785	—	0.860	0.827	0.745	0.723	0.663	0.760	0.702	0.720

자를 더욱 많이 용매화하여, 용매화권을 만드는 구실을 한다고 생각된다. 그 반면 위의 두 경우를 제외한 모든 전해질의 dB/dT 가 음의 값을 나타내고 있음은 전해질에 의하여 용매구조가 촉진되는 것을 말한다. 그리고 양성자성용매인 알코올에서는 dB/dT 의 순위가 대략 $NaI > KI > RbI > CsI$ 이나 비양성자성용매인 DMSO와 TMS에서는 $CsI > RbI > KI > NaI$ 의 순위로, 반대현상을 보이고 있다. 또한 메탄올보다는 에탄

올에서, DMSO 보다는 TMS에서, dB/dT 의 값이 음으로 증가하는 것으로 보아, 용매분자의 크기가 클수록(bulky) 용매구조 촉진현상이 현저하게 나타난다고 생각된다.

3.2 삼투계수

모든 전해질은 모든 용매에서 Raoult의 법칙에서 양의 벗어남을 나타내어 삼투계수가 1보다 작은 것을 Table 2에서 볼 수 있다. 45°C 메탄올에서 전해질의 삼투계수의 순위는 $KI > CsI >$

RbI>NaI로 나타났다. 여기에서 KI를 제외하면 수용액에서의 순위¹와 반대인데, 이것은 메탄올의 내부 분자간의 결합성이나, 구조적인 면에서 물과는 다른점이 있음을 뜻한다. 이러한 현상은 상대점도에서도 설명하였듯이 electrostriction에 의한 용매화현상과, 입체장애에 의한 탈용매화현상이 경쟁적으로 작용하여, 순위가 결정된 것으로 생각된다. 에탄올용액에서 전해질의 삼투계수는 그 순위가 메탄올과 같으나, 에탄올에서의 값이 현저하게 크게 나타났다. 이것은 전하밀도가 작은 요오드를 갖는 알칼리 금속의 용매구조파괴효과가 에탄올보다 메탄올에서 크기때문이라 생각된다. 60°C DMSO 용액에서 전해질의 삼투계수의 순위는 NaI>KI>RbI>CsI로 나타났다. 이것은 수용액에서의 순위와 일치하며, 또한 몇가지 전해질을 DMSO 용액에서 어는점내림방법으로 이미 측정된 삼투계수⁵와 비교하면 순위가 일치되며, 다만 Vapor Pressure Osmometer로 60°C에서 측정한 값이 작아졌다. 이러한 온도에 의한 효과는 수용액에서도 마찬가지이다¹⁸. 한편 전해질의 삼투계수가 처음에는 급격히 감소하고 어떤농도에 이르면 거의 일정한 값을 갖는다. 즉 이 최소점까지는 전해질이 DMSO의 구조를 파괴하는 효과가 이온의 용매화효과보다 크게 나타나고, 최소점 이상의 농도에서는 용매화효과와 구조파괴효과가 서로 상쇄되므로 거의 일정한 삼투계수를 나타낸다고 생각된다. 120°C TMS 용액에서의 전해질의 삼투 계수의 순위는 KI>CsI>RbI>NaI인데 KI를 제외하면 수용액에서의 순위와 반대이다. 이것은 Gerney¹⁹ 등이 DMSO와 TMS 용액에서 알칼리금속의 과염소산염의 삼투계수를 어는점내림방법으로 구한 결과, DMSO에서의 순위와 TMS에서의 순위가 서로 반대이며, TMS에서 KClO₄의 삼투계수가 크게 나타난 결과와 유사하다고 생각된다. 한편 요오드화알칼리금속의 삼투계수를 용매별로 비교하면 EtOH>DMSO>MeOH≈TMS의 순위인데, 이것은 용액의 성질은 용매의 유전상수와 쌍극자모멘트만으로는 설명할 수 없음을 지적하는 것이며 용질-용

매, 용질-용질 상호작용등 여러가지 요인이 복합적으로 작용하고 있다고 판단된다.

인 용 문 헌

1. R. A. Robinson and R. H. Stokes, "Electrolytes Solutions," P. 479, 2nd Ed., Academic Press, N. Y. (1959).
2. J. J. Kozac, *J. Chem. Phys.* **48**, 675 (1968).
3. H. H. Chadwell and F. W. Politi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1291 (1938).
4. O. D. Bonner, C. F. Jordan and K. W. Bunzl, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2540 (1964).
5. O. D. Bonner, K. W. Bunzl and A. L. Torres, *ibid.*, **70**, 778 (1966).
6. O. D. Bonner, Si-Joong Kim and A. L. Torres, *ibid.*, **73**, 1968 (1969).
7. R. H. Wood, P. K. Wicker and R. W. Wies., *ibid.*, **75**, 2313 (1971).
8. M. Mishima and H. Negita, *J. Sci. Hiroshima Univ.*, **31**, 33 (1967).
9. K. Uede, *Kobunshi (Japan)*, **17**, 1144 (1968).
10. W. Hiquichi and T. Higuchi, *J. Phys. Chem.*, **63**, 996 (1959).
11. E. Gruneisen and Abhandl, *Physik. fech. Reichsanstalt*, **4**, 237 (1905).
12. G. Jones and M. Dole, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 2950 (1929).
13. M. Kaminsky and *J. Diss, Faraday Soc.*, **24**, 171 (1957).
14. D. Eagland and G. Pilling, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1902 (1972).
15. M. D. Monica and U. Lamanna, *ibid.*, **72**, 4329 (1968).
16. W. Y. Wen and N. Takeguchi, *J. Soln. Chem.*, **3**, 103 (1974).
17. S. J. Kim, O. D. Bonner and D. S. Shin, *J. Chem. Thermod.*, **3**, 411 (1971).
18. V. E. Bower and R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1524 (1963).
19. R. Garnsey and J. E. Pure, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1206 (1968).
20. S. J. Kim and Y. K. Shin, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 209 (1980).