DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 31, No. 5, 1987
Printed in the Rpeublic of Korea

# 분광광도법에 의한 아세트산에서의 몇가지 산의 세기 측정에 관한 연구

車基元† · 洪性旭 · 楊昌淑 · 李益春
인하대학교 이과대학 화학과
(1986. 12. 16 접수)

# Spectrophotometric Determination of Acidic Strength of Some Acids in Acetic Acid Medium

**Ki-Won Cha†, Sung-Wook Hong, Chang-Suk Yang, and Ikchoon Lee**
*Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea*
(Received December 16, 1986)

**요 약.** benzenesulfonic acid(HBs)와 그 유도체인 *p*-chlorobenzenesulfonic acid(HCs), *m*-nitrobenzenesulfonic acid(HNs) 및 *p*-toluenesulfonic acid(HTs)의 세기를 아세트산 용매에서 분광광도법으로 측정하였다. Indicator Base인 *p*-naphtholbenzein(PNB)을 사용하여 20.0±0.1°C에서 측정한 HTs, HBs, HCs 및 HNs의 이온화상수는 각각 $3.5\times10^2$, $4.1\times10^2$, $19.3\times10^2$, $50\times10^2$이었다.

**ABSTRACT.** Acidic strength of benzenesulfonic acid(HBs) and it's derivatives, *p*-toluenesulfonic acid(HTs), *p*-chlorobenzenesulfonic acid(HCs) and *m*-nitrobenzenesulfonic acid(HNs), were measured in the anhydrous acetic acid medium by spectrophotometry. *p*-naphtholbenzein(PNB) was used as an indicator base and the ionization constants of HTs, HBs, HCs and HNs were $3.5\times10^2$, $4.1\times10^2$, $19.3\times10^2$ and $50\times10^2$, respectively, at 20.0±0.1°C.

## 서 론

benzenesulfonic acid(HBs) 및 그 유도체인 *p*-toluenesulfonic acid(HTs), *p*-chlorobenzenesulfonic acid(HCs) 및 *m*-nitrobenzenesulfonic acid (HNs)는 수용액상에서는 그 세기를 비교할 수 없을 정도로 강한 산들이다. 따라서 이들산의 세기를 비교하기 위해서 비수용매를 사용하여야 한다.

비수용매에서의 산-염기 적정은 Folin과 Wentworth[1]에 의해 최초로 시도되었다, 그후 Conant, Hall, Werner[2~4] 등은 아세트산 용매에서 아민을 적정하였다.

Kolthoff와 Bruckenstein[5]은 아세트산용매에서 HTs를 포함한 몇가지 강산의 해리상수를 측정하였고, 그 이후에도 많은 연구가 진행되어[6~8] 최근에는 용매의 Medium Effect[9~10]가 활발히 연구되고 있다.

본 연구에서는 유전상수가 6.2인 아세트산에서[9] HBs, HTs, HCs 및 HNs의 세기를 측정하여 치환기의 변화에 따른 이들산의 세기변화를 관찰하였다.

**해리상수식의 유도.** 이온쌍의 스펙트럼은 이온의 스펙트럼과 같고 흡광도는 이온쌍형성때 참여한 이온의 수에 비례하므로[11] 아세트산과 같이 유전상수가 낮은 용매에서는 흡광도를 측정

하여 산의 세기를 측정할 수 있다.

HBs 및 그 유도체들은 285nm의 빛을 세게 흡수한다. 그러나 그 흡수봉우리는 매우 예리하지만 흡광도가 시간이 경과함에 따라 변하기 때문에 이를 이용하여 산의 해리상수를 측정하는데 지장을 준다. 따라서 간접적인 방법으로 산의 세기를 측정하고자 하였다.

Kolthoff와 Bruckenstein[5]은 아세트산용매에서 산의 이온화상수, 해리상수 및 총괄해리상수를 *p*-naphtholbenzein(PNB)을 indicator base로 사용하여 측정하였다.

PNB를 I라고 하고 아세트산에서 약산으로 작용하는 HBs, HTs, HCs 및 HNs를 HX로 표시하면, 아세트산에서 이들은 다음과 같은 평형관계를 유지한다.

$$I+HX \rightleftharpoons IH^+X^- \rightleftharpoons IH^+ + X^- \qquad (1)$$

이때의 이온화상수를 $K_i^{IHX}$, 해리상수를 $K_d^{IHX}$ 그리고 총괄해리상수를 $K_{HX}$라고 하면 이들값은 다음과 같다.

$$K_i^{IHX} \approx \frac{[IH^+X^-]}{[I][HX]}$$

$$K_d^{IHX} \approx \frac{[IH^+][X^-]}{[IH^+X^-]}$$

$$K_{HX} = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]+[H^+X^-]}$$

이때 $\sum[IH^+]/[I]$ 값은 (2)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\sum[IH^+]}{[I]} = \frac{[IH^+]+[IH^+X^-]}{[I]}$$

$$= \frac{[IH^+X^-]}{[I]}\left[1+\frac{[IH^+]}{[IH^+X^-]}\right] \qquad (2)$$

산의 분석농도인 $C_{HX}$는 다음과 같다.

$$C_{HX} = [HX]+[H^+X^-]+[H^+] \qquad (3)$$

HX가 아세트산 내에서 약산으로 작용하면

$$[HX] \gg [H^+X^-],\ [H^+]$$

이므로 $C_{HX}=[HX]$라고 놓을 수 있다.

(2)식에 $K_i^{IHX}$, $K_d^{IHX}$, $K_{HX}$ 및 $C_{HX}=[HX]$의 관계를 넣고 정리하면 (4)식이 얻어진다.

$$\frac{\sum[IH^+]}{[I]\sqrt{C_{HX}}} = K_i^{IHX}\sqrt{C_{HX}} + \frac{K_i^{IHX}K_d^{IHX}}{\sqrt{K_{HX}+K_i^{IHX}K_d^{IHX}[I]}} \qquad (4)$$

$\sum[IH^+]/[I]\sqrt{C_{HX}}$를 $\sqrt{C_{HX}}$에 대해 도시하면 직선이 얻어지고, 그때의 기울기로 부터 이온화상수를 구할 수 있다.

이때의 절편을 b로 놓으면

$$[I]b^2 = K_i^{IHX}K_d^{IHX} - \frac{K_{HX}}{K_i^{IHX}K_d^{IHX}}b^2 \qquad (5)$$

의 관계가 얻어진다.

$[I]b^2$을 $b^2$에 대해 도시하면 직선이 얻어지는데 그 절편과 기울기로 부터 해리상수와 총괄해리상수를 구할 수 있다.

## 실 험

**무수초산의 제조.** 99.0% 아세트산 1Kg 당 93.0% acetic anhydride 61.5m*l*를 가한후 상온에서 2일간 방치시키면 아세트산 내의 수분이 acetic anhydride와 반응하여 아세트산으로 변한다. 이렇게 수분을 제거시킨 아세트산의 수분함량은 Karl-Fischer 적정에 의하면 0.01% 이하였다.

**염기 표준용액.** 105°C에서 1일간 건조시킨 potassium biphthalate 일정량을 달아 아세트산에 녹여 염기 표준용액으로 사용하였다.

**$HClO_4$ 용액.** 60% $HClO_4$ 용액 200m*l*에 acetic anhydride 82m*l*를 조심스럽게 가한후 2일간 방치하여 수분을 아세트산으로 바꾸어 주었다. 이때의 수분함량은 0.02% 이하였다.

**시료용액.** benzenesulfonic acid 및 그 유도체들은 sulfonyl기의 영향 때문에 대기중의 수분을 대단히 잘 흡수한다. 따라서 50°C 진공오븐에서 1일간 건조시킨것을 즉시 녹여 사용하였다. 이때의 산의 농도는 Methyl Violet B를 지시약으로 사용하고 potassium biphthalate 표준용액으로 적정하여 결정하였다.

**흡수 스펙트럼.** $[IH^+]$의 흡수 스펙트럼은 PERKIN-ELMER 201 UV.－Vis. Spectrophotometer로 측정하였다.

이때의 바탕용액으로는 아세트산을 사용하였

고 온도는 20.0±0.1°C로 유지시켜 주었다.

## 결과 및 고찰

*Fig.* 1은 PNB의 흡수 스펙트럼이다. *Fig.* 1에서의 곡선 A는 PNB 자체의 흡수스펙트럼이고, 곡선 B는 $HClO_4$를 가해 산성으로 바꾸어준 PNB 화학종의 스펙트럼으로서 630nm와 464nm에서 흡수봉우리가 나타난다.

이의 분석파장은 겹치는 부분이 없는 630nm로 정하였고, 몰흡광계수는 $HClO_4$의 농도가 PNB 농도의 약 8000배 되도록 가한후 측정한 결과 $9.03\times10^3 l/mol\cdot cm$이었다. 수소이온과 결합하지 않은 PNB 화학종 I는 454nm에 흡수봉우리가 나타나지만 $IH^+$의 흡수봉우리와 겹치기 때문에 $C_I=[I]+[IH^+]$의 관계식으로 부터 [I]값을 구하였다.

**이온화상수의 측정.** 산의 농도 $C_{HX}$를 일정하게 유지하고 여기에 PNB의 농도를 변화시켜가며 가해주면 $[IH^+]$는 [I]에 따라 직선적으로 변한다. 산의 각각의 농도에 대해 이러한 직선을 그리면 이 직선들로 부터 [I]가 4.0, 4.2, 4.4, 4.6, 4.8 및 $5.0\times10^{-5}M$일때 각각의 농도에 대한 $[IH^+]$값을 얻을 수 있고 $[IH^+]/[I]\sqrt{C_{HX}}$를 $\sqrt{C_{HX}}$에 대해 도시하면 기울기와 절편이 다른 일련의 직선이 얻어진다.

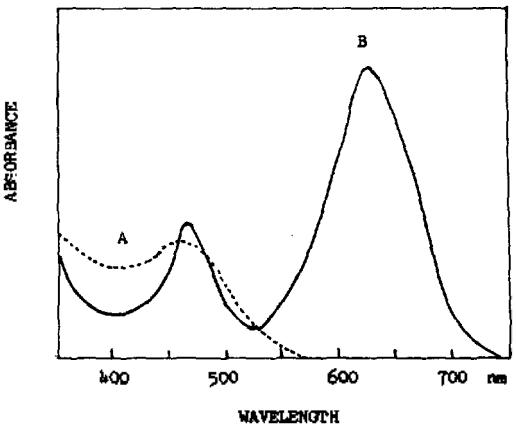


*Fig.* 1. Absorption spectrum of PNB: A, basic spectrum in acetic acid; B, acid spectrum in acetic acid containing excess perchloric acid.

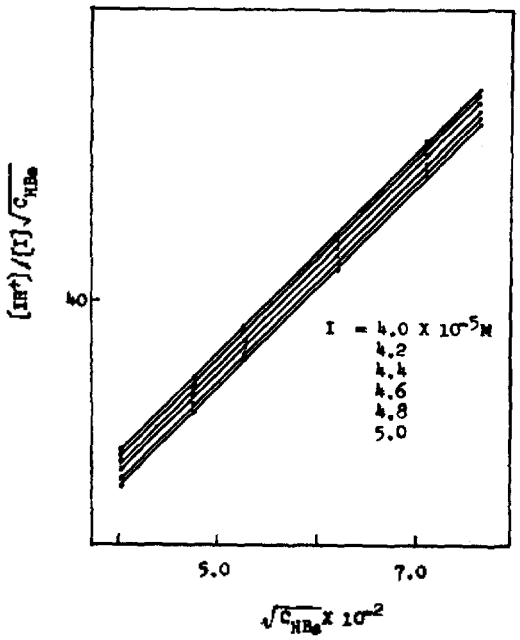


*Fig.* 2. Plot of Eq. 4 for benzenesulfonic acid.

*Table* 1. Data calculation of Eq. 4 and Eq. 5 for some acids

| [I] | HBs | | HTs | | HCs | | HNs | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | slope | intercept | slope | intercept | slope | intercept | slope | intercept |
| $4.0\times10^{-5}$ | $4.10\times10^2$ | 17.26 | $3.47\times10^2$ | 11.49 | $19.99\times10^2$ | 7.60 | $48.73\times10^2$ | 15.06 |
| $4.2\times10^{-5}$ | $4.09\times10^2$ | 17.05 | $3.48\times10^2$ | 11.27 | $19.68\times10^2$ | 7.54 | $49.17\times10^2$ | 12.92 |
| $4.4\times10^{-5}$ | $4.08\times10^2$ | 16.84 | $3.48\times10^2$ | 11.06 | $19.39\times10^2$ | 7.48 | $49.57\times10^2$ | 10.97 |
| $4.6\times10^{-5}$ | $4.07\times10^2$ | 16.66 | $3.48\times10^2$ | 10.86 | $19.14\times10^2$ | 7.44 | $49.94\times10^2$ | 9.17 |
| $4.8\times10^{-5}$ | $4.06\times10^2$ | 16.49 | $3.48\times10^2$ | 10.68 | $18.90\times10^2$ | 7.40 | $50.28\times10^2$ | 7.56 |
| $5.0\times10^{-5}$ | $4.05\times10^2$ | 16.33 | $3.48\times10^2$ | 10.50 | $18.68\times10^2$ | 7.37 | $50.24\times10^2$ | 6.06 |

*Fig.* 2는 HBs에 대해 이러한 관계를 도시한 것이고 이때 얻은 직선의 기울기와 절편값 등을 *Table* 1에 계산하여 나타내었다. (4)식에 의하면 이때의 기울기가 이온화상수이다. 같은 방법으로 HTs, HCs 및 HNs에 대해 이런 관계를 도시하여 얻은 기울기와 절편값들을 *Table* 1에 같이 나타내었다.

**해리상수의 측정.** 앞서 (4)식에 대한 도시의 결과로 얻은 직선의 절편값으로 부터 $(I)b^2$을 $b^2$에 대해 도시할 수 있다. (5)식에 의하면 이 직선의 기울기는 음의 값을 갖고, 절편값으로 부터 $K_d^{HX}$값을 구할 수 있고 기울기값으로 부터 총괄해리상수를 구할 수 있다.

*Fig.* 3은 HBs, HTs, HCs 및 HNs에 대해 이 관계를 도시한 것으로서 HBs와 HTs는 (5)식과 잘 일치하고 있으나 HCs는 곡선, HNs는 기울기가 정의값을 갖는 직선으로 나타나 (5)식과 맞지 않음을 보이고 있다.

HCs와 HNs가 (5)식에서 벗어나는 것은, (5)식은 이들 산이 약한산이라는 가정하에서 세운 식인데 HCs와 HNs는 다른 두 산에 비해 강산의 범주에 들어 (5)식을 세울때의 가정인

$$[HX] \gg [H^+X^-], [H^+]$$

의 관계가 성립하지 않기 때문이라고 생각할 수 있다. 따라서 HCs와 HNs의 $K_d^{HX}$값은 구할 수 없고 HBs와 HTs의 $K_d^{HX}$값만 구하였다.

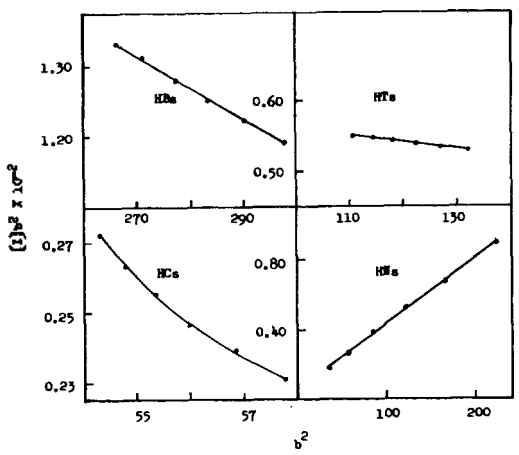


*Fig.* 3. Plot of Eq. 5 for benzenesulfonic acid and it's derivatives.

*Table* 2. Equilibrium constants obtained for system PNB-HX

| | HTs | HBs | HCs | HNs |
|---|---|---|---|---|
| $K_i^{HX}$ | $3.5\times10^2$ | $4.1\times10^2$ | $19.3\times10^2$ | $50\times10^2$ |
| $K_d^{HX}$ | $1.9\times10^{-5}$ | $6.3\times10^{-5}$ | — | — |

*Table* 2는 본 연구에서 측정한 4가지 산의 $K_i^{HX}$와 $K_d^H$ 값을 종합하여 나타낸 결과이다.

아세트산용매에서 측정한 HTs와 HCl의 이온화상수값은 Kolthoff와 Bruckenstein에 의해 보고된바 있다.[5] 그들의 연구에 의하면 25.0±0.1°C에서 측정한 HTs의 $K_i^{HX}$값은 $3.7\times10^2$, HCl의 $K_i^{HX}$값은 $1.3\times10^2$이었다. 반면, 본 연구에서 측정한 HTs의 $K_i^{HX}$값은 $3.5\times10^2$이다. 이러한 약간의 차이는 그들은 I의 농도범위가 $2.0\times10^{-6}M\sim6.0\times10^{-6}M$일때 측정하였고, 온도 또한 본 연구에서와 다르기 때문에 발생한 것 같다.

그러나 그들이 측정한 HTs의 $K_d^{HX}$값은 $4.0\times10^{-6}$으로서 본 연구의 결과와 많은 차이를 보이고 있다. 이러한 차이는, $K_i^{HX}$값은 측정한 $K_i^{HX}$값과 $(I)b^2$을 $b^2$에 대해 도시하여 얻은 기울기로부터 구한 값이기 때문에 $K_i^{HX}$값의 차이와 도시범위의 차이가 상승되어 발생한 것으로 생각된다.

HBs와 HTs의 $K_{HX}$값은 $K_i^{HX}$값과 $K_d^{HX}$값으로부터 구할 수 있다. 그러나 $K_d^{HX}$값 자체에 오차가 많이 포함되어 있기 때문에 별 의미가 없어 구하지 않았다.

Table 2에서 각 산의 $K_i^{HX}$값은 치환기의 성질로부터 예측한 산의 세기와 잘 일치하고 있으나 $K_d^{HX}$값은 그렇지못하다. 따라서 각 산에 대해 구한 $K_d^{HX}$값은 하나의 참고자료일 뿐이고 각 산의 세기는 $K_i^{HX}$값에 의해 비교될 수 있다.

문헌에 나타난 HCl의 $K_i^{HX}$값이 $1.3\times10^2$인 것을 보면 HTs, HBs, HCs 및 HNs는 HCl보다 강한산임을 알 수 있다.

## 결 론

수용액상에서 100% 해리하여 그 세기비교가

불가능한 benzenesulfonic acid 및 그 유도체의 세기를 아세트산 용매에서 비교하였다.

20.0±0.1°C 아세트산에서 이온화상수는 HTs가 $3.5\times10^2$, HBs가 $4.1\times10^2$, HCs가 $19.3\times10^2$, HNs가 $50\times10^2$으로 산의 세기는 치환기의 성질과 잘 일치하였다.

또한 HCl의 이온화상수와 이들간의 이온화상수의 비교로부터 이들은 HCl보다 강한 산임을 알았다.

## 인 용 문 헌


1. O. Folin and A.H. Wentworth, *J. Biol. Chem.*, **7**, 421 (1910).
2. J.B. Conant and N.F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3047 (1927).
3. N.F. Hall and T.H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2367 (1928).
4. J.B. Conant and N.F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4436(1930).
5. S. Bruckenstein and I.M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1 (1956).
6. S. Bruckenstein and I.M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5915 (1957).
7. L.W. Marple and J.S. Fritz, *Anal. Chem.*, **35**, 2123 (1963).
8. L.W. Marple and J.S. Fritz, *Anal. Chem.*, **35**, 1431 (1963).
9. Orest Popovych and Reginald P.T. Tomkins, "Nonaqueous Chemistry", John Wiley & Sons, New York, U.S.A., (1981).
10. Orest Popovych, "Treaties on Analytical Chemistry 2nd Ed., Vol. 1, Chap. 12, I.M. Kolthoff and P.J. Elving, Ed., John Wiley & Sons, New York, U.S.A. (1978).
11. Edwin S. Gould, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", p.102, Henry Holt and Company, New York, U.S.A., (1959).