

## 몇 가지 혼합용매 중에서 KCl의 선택적 용매화

黃正儀<sup>†</sup> · 金學成 · 車聖極\* · 朴義煥\*\*

慶北大學校 自然科學大學 化學科

\*慶南大學校 化學科

\*\*慶山大學校 化學科

(1990. 7. 2 접수)

## Selective Solvation of KCl in Some Mixed Solvent Systems

Jung Ui Hwang<sup>†</sup>, Hag Sung Kim, Seong Keuck Cha\*, and Eui Hwan Park\*\*

Department of Chemistry, Kyungpook University, Taegu 702-701, Korea

\*Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 630-701, Korea

\*\*Department of Chemistry, Kyung San University, Taegu 712-240, Korea

(Received July 2, 1990)

**요 약.** 전도도법을 이용하여 물과 물-유기용매계에서 몇 가지 이온들의 용매화수를 측정하였다. 용매화된 이온의 Stokes 반지름을 Nightingale 법으로 보정하였으며, 혼합용매계에서의 각 용매의 용매화수는 몇 가지 가정을 세워 산정하였다. 이와 같이 정한 용매화수는 이온의 선택적 용매화를 나타내었고 등용매화점을 이용하여 이온의 선택적 용매화 정도를 알아보았다.

**ABSTRACT.** The solvation numbers of some ions in water and of KCl in mixed solvent systems were measured using the conductometric method. Stoke's radii of ions in solution were calibrated by the Nightingale method and the solvation numbers of ions in mixed solvents were deduced by simple assumptions. The deduced solvation numbers of each solvent reasonably go with its selective properties of solvation. From the isosolvation point of ions, the selective properties of ionic solvation were discussed.

### 서 론

용액내 반응에서 용질이 용매화함으로써 기체반응에서 예상되는 반응과는 크게 다르게 나타나는 경우가 많으며, 이와 같은 현상은 용질의 용매화 정도나 용매화의 선택성을 압으로서 이해되고 또 예상할 수 있을 것이다. 용매화의 정도나 선택성은 용질이나 용매의 특성에 따라 다를 뿐만 아니라 온도나 압력의 영향도 많이 받고 있다고 알려져 있다. 용매화에 대한 용매의 영향이 용매의 어떤 성질과 상관되며 온도와 압력과는 어떤 관계에 있는가 하는 것은 용액을 다루는 분야에서는 대단히 중요한 성질이므로 이들에 대한 연구는 대단히 많이 이루어져 있다.

이온의 용매화에 대한 이론적 연구로서 Padova 등<sup>1</sup>은 이온과 쌍극자 또는 다극자간의 인력으로 다

루어 왔고, Azaam 등<sup>2</sup>은 통계역학적 방법으로 또 Marcus<sup>3</sup>는 quasi-lattice quasi-chemical 이론을 적용하여 이온의 용매간 이행자유에너지를 계산하는 방법을 제시하고, 이를 이용하여 용매화 및 용매화의 선택성을 논한 바 있다.

용매화에 대한 실험적 연구로써 Abraham<sup>4</sup>은 유전상수의 온도 의존성에서, Grunwald<sup>5</sup>, Covinton<sup>6</sup>, Cox 등<sup>7</sup>은 용매간 이행자유에너지 변화를 이용하여 용매화를 다루었다. Strehlow 등<sup>8</sup>은 이온 수율측정과 용매의 이동량에서 용매화수를 측정하여 용매화의 선택성을 조사한 바 있다. Padova는 선택성을 용매화선택계수( $\alpha$ )로써 나타내었으며, Marcus는 이온의 이행자유에너지에 비례하는  $g(x)$ 를 선택성 파라미터로 택하였다. (1)식에서  $n_1/n_2$ 는 두 용매의 몰비이다.

$$\frac{n_1/n_2}{n_1^0/n_2^0} = 10^a \quad (1)$$

$$g(X) = \Delta G_f(x)/RTx(1-x) \quad (2)$$

최근에 Bagchi 등<sup>9</sup>은 charge transfer energy( $E_{12}$ )의 shift로서 용매의 선택성을 다루었고, Marcus 등<sup>10</sup>은 용해열을 측정하여 용매화수를 구하고 용매화의 선택성을 다룬 바 있다.

이와 같이 이온의 용매화나 용매화의 선택성을 알아보는 방법은 여러 가지가 있으나 대체적으로 용매화수를 바로 구해서 선택성을 알아보는 방법은 번거로운 실험 방법이 뒤따른다. 그러나 용매의 이행에너지나 charge transfer 에너지와 같은 성질을 측정하는 간접적인 방법은, 실험 방법은 쉽고 간편하나 결과가 선명하지 못한 단점이 있다.

이와 같은 점을 감안하여 본 연구에서는 직접적으로 용매화수를 구할 수 있고, 고압에도 적용이 가능한, 전도도법을 실험법으로 택했다. 이온의 수율측정이나 수율측정시 용매이행량을 측정하는 것은 번거로운 실험을 거쳐야 하므로 이온수율을 측정하지 않고 이온전도도를 구할 수 있는 TATB(Tetraphenyl Arsonium Tetraphenyl Borate) 가정법을 이용하여 이온의 전도도를 구하고, 용매이행량을 측정하는 대신 타당한 분배법칙을 세워서 용매화수를 구하여 용매의 선택성을 알아보았다.

## 실 험

**시약 및 기기.** 본 실험에 사용한 시약들은 특급 시약을 그대로 사용했다. 즉 LiCl, NaCl, KCl 및 KBr 등 Merck사 특급시약을 그대로 사용했으나, 농도는 침전법을 이용하여 적정해서 결정했다. 용매는 Aldrich사 스펙트로용 특급시약을 사용했다.

중류수는 비전도도가 약  $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 인 전도도용수를 사용했다. 전도도측정에서 전도도셀은 Beckman사의 dipping형 셀을 이용했다. 실험에 사용한 셀의 용기상수는 1.104, 1.114, 1.007  $\text{cm}^{-1}$  등의 값을 가진 것 들이다. 전도도 브릿지는 Rhode-Schwarz사의 Johnes-Joseph형 전도브릿지로써 측정했다.

밀도측정을 위해서는 부피가 20 ml 정도인 모세관식 밀도계를 이용하여 밀도값을 측정했다. 그리고 점도측정은 Cannon사의 Ostwald식 점도계를 사용

했다.

**측정 방법.** 이온의 용매화와 용매화의 선택성을 알아보기 위하여 수용액 중에서는 LiCl, NaCl, KCl, KBr의 전도도를 측정하고 혼합용매 중에서는 KCl의 전도도를 측정하였다.

염의 전도도를 구성이온의 전도도로 분리하는데는 이온의 수율을 측정하는 대신에 TATB 가정을 세워서 분리했다.

즉  $\text{Ph}_4\text{AsCl}$ 와  $\text{KPh}_4\text{B}$  및 KCl의 전도도를 측정하고  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ 와  $\text{Ph}_4\text{B}^-$ 의 전도도가 같다고 가정하여  $\text{K}^+$ 와  $\text{Cl}^-$ 의 이온전도도를 계산했으며, Stokes의 반지름( $r_s$ )은 (2)식에서 계산했다.

$$r_s = (0.82|Z|)/(\lambda^0 \eta^0) \quad (2)$$

계산에 필요한 용액의 밀도와 점도값들 중 물의 값들은 문헌치<sup>10</sup>를 이용했고 문헌치가 없는 혼합용매들의 값은 측정하여 사용했다.

Stokes 반지름( $r_s$ )은 Nightingale 법으로 보정하여 보정된 반지름( $r_{cor}$ )을 구하고 결정반지름( $r_c$ )을 이용하여 용매화된 용매의 부피를 다음 (3)식에서 계산했다.

$$V = 4/3\pi(r_{cor}^3 - r_c^3) \quad (3)$$

이와 같이 구한 용매화된 부피( $V_{sol}$ )를 용매화되었다고 생각되는 용매의 몰 부피로 나누어서 용매화수를 계산했다.

본 연구에서 측정한 혼합용매는 물과 메탄올, 아세토니트릴, DMSO 등 3가지 혼합용매이고 용매화되는 염으로써 KCl를 택했다. 수용액 중에서는 많은 이온의 수화수가 측정되어 있으나 전도도법과 TATB 가정으로 이온전도도를 구하여 수화수를 구한 값은 없으므로  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  등 이온에 대하여 본 방법으로 측정한 값과 문헌치를 비교하였다.

## 결과 및 고찰

Table 1에는 측정한 용매의 밀도와 점도값들을 나타내었다.

물과 MeOH계의 밀도나 점도값은<sup>11</sup> 본 연구와 같은 온도범위는 아니지만 측정되어 있다. 그러나 다른 혼합계의 값은 측정되어 있지 않았다. 그래서

Table 1. The densities [ $d(g/ml)$ ] and viscosities [ $\eta(\text{centipoise})$ ] of mixed solvent system at 1 atm

T (°C)	Solvent system W/W(%)	Water-Acetonitrile		Water-DMSO		Water-Methanol	
		$d$	$\eta$	$d$	$\eta$	$d$	$\eta$
20	0	0.9982	1.005	0.9982	1.005	0.9982	1.005
	10	—	—	—	—	0.9815	1.333
	20	0.9908	1.129	1.0255	1.591	0.9666	1.609
	30	—	—	—	—	0.9515	1.800
	40	0.9641	1.099	1.0626	2.630	0.9345	1.842
	50	—	—	—	—	0.9156	1.796
	60	0.8920	0.813	1.0878	4.141	0.8946	1.606
	80	0.8255	0.653	1.1031	4.025	0.8469	1.132
	100	0.7807	0.367	1.1005	2.234	0.7917	0.588
	25	0	0.9971	0.894	0.9971	0.894	0.9971
10		—	—	—	—	0.9805	1.163
20		0.9891	1.006	1.0239	1.404	0.9656	1.401
30		—	—	—	—	0.9504	1.635
40		0.9612	0.978	1.0598	2.297	0.9304	1.726
50		—	—	—	—	0.9146	1.632
60		0.8881	0.741	1.0841	3.539	0.8865	1.466
80		0.8208	0.599	1.0989	3.518	0.8399	1.098
100		0.7767	0.350	1.0959	2.032	0.7867	0.451
30		0	0.9957	0.801	0.9957	0.801	0.9957
	10	—	—	—	—	0.9801	1.094
	20	0.9873	0.901	1.0217	1.252	0.9638	1.256
	30	—	—	—	—	0.9463	1.525
	40	0.9581	0.878	1.0565	1.999	0.9250	1.628
	50	—	—	—	—	0.9035	1.551
	60	0.8838	0.678	1.0800	3.042	0.8820	1.386
	80	0.8156	0.554	1.0944	3.064	0.8344	0.941
	100	0.7712	0.337	1.0909	1.841	0.7800	0.368
	35	0	0.9941	0.723	0.9941	0.723	0.9940
10		—	—	—	—	0.9795	1.004
20		0.9853	0.876	1.0196	1.105	0.9613	1.227
30		—	—	—	—	0.9425	1.426
40		0.9552	0.786	1.0534	1.763	0.9244	1.528
50		—	—	—	—	0.9006	1.460
60		0.8796	0.617	1.0762	2.655	0.8789	1.303
80		0.8180	0.509	1.0897	2.688	0.8318	0.861
100		0.7660	0.321	1.8060	1.687	0.7771	0.305

세 가지 혼합계를 모두 측정하였으며, 측정되어 있는 값을 비교해 보면 밀도는 0.5% 이내에서 일치하였으며, 점도값은 1% 정도의 오차가 있었으나, 계산에는 본 실험값을 이용하였다.

Table 2에는 수화수를 구하려는 4가지 염과 보정반지름을 구할 때 필요한 거의 수화하지 않는다고 생각되는 큰 이온을 가진 분자 및 TATB 가정으로 염의 전도도를 이온전도도로 분배하는데 필요한 염

들의 한계당량전도도를 나타내었다.

한계값은 적어도 4가지 이상의 농도에서 측정된 값을 전도도와 농도관계 그래프에서 외삽하여 구한 값이다. 이들 값은 Gover<sup>12</sup>나 Gordon 등<sup>13</sup>의 값과 비교하면 실험오차 범위내에서 일치하는 값이다.

Table 3은 염의 전도도값들을 TATB 가정으로 이온에 분배한 한계 이온전도도값이다.

보정반지름( $r_{ov}$ )과 이온의 결정반지름( $r_c$ )을 이용

Table 2. The limiting equivalent conductances ( $\Lambda^\circ$ ) of various electrolytes ( $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2$ ) in water

Salts	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	20	25	30	35	40
LiCl		103.3	115.1	126.7	138.3	150.1
NaCl		113.9	126.6	140.6	154.4	168.4
KCl		135.7	150.0	164.9	179.9	194.9
KBr		137.6	151.8	166.6	181.7	196.6
NaBPh <sub>4</sub>		61.9	79.9	78.4	88.1	96.9
Ph <sub>4</sub> AsCl		84.5	93.9	103.5	113.6	123.3
(Et) <sub>4</sub> NBr		99.4	110.4	122.1	134.1	146.1
(Pr) <sub>4</sub> NBr		91.3	101.4	112.4	123.7	134.9
(Bu) <sub>4</sub> NCl		85.8	95.7	105.9	117.2	128.0
(Pe) <sub>4</sub> NBr		85.9	95.7	105.8	117.2	127.9

Table 3. The limiting equivalent conductances of various ions in water ( $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2$ )

ions	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	20	25	30	35	40
Li <sup>+</sup>		34.4	38.7	42.2	45.7	49.4
Na <sup>+</sup>		45.0	50.2	56.1	61.8	67.7
K <sup>+</sup>		66.8	73.6	80.4	87.3	94.2
Cl <sup>-</sup>		68.9	76.4	84.5	92.6	100.7
Br <sup>-</sup>		70.8	78.2	86.2	94.4	102.4
(Et) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>		28.6	32.2	35.9	39.7	43.7
(Pr) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>		20.5	23.2	26.2	29.3	32.5
(Bu) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>		19.6	19.3	21.4	24.6	27.3
(Pe) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>		15.1	17.5	19.6	22.8	25.5

하여 용매화된 용매의 부피( $V_{sh}$ )를 구하고, 이 부피를 용매의 몰부피로 나누어 구한 수화수를 Table 4에 나타내었다. 여기서 사용한 물의 몰부피는 실험 온도 범위내에서는 일정한 값이라고  $30\text{\AA}^3$ 으로 하였다.

이와 같이하여 구한 수화수는 양이온은  $\pm 1\%$ , 음이온은  $\pm 4\%$  이내에서 문헌치<sup>14</sup>와 일치하였다. 이와 같은 차이는 전도도를 이온전도도로 배분하는 과정과 Stokes 반지름에서 보정한 보정반지름을 얻는 과정에서 생긴 것이라 생각된다. 이들 값은 이온종이나 크기 등을 감안할 때 기대되는 값들이다. 또 온도가 높아지면 수화수는 증가하고 있다. 이와 같은 예는 Nakahara 등<sup>15</sup>의  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  이온의 온도와 압력에 따른 수화수 측정 data를 보면 본 실험의 경향과 유사하게 온도가 높을 때 수화수는 증가하고 있다. 그들은 온도에 따른 증가는 측정오차

Table 4. The volume  $\langle V_{sh}(\text{\AA}^3) \rangle$  of hydration sheath and hydration number ( $h$ ) of various ions

a) Hydration sheath volume ( $V_{sh}$ )

Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	ions	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>
20		230.8	185.4	140.7	125.7	103.6
25		230.8	187.0	142.1	128.4	106.2
30		238.1	187.0	144.8	129.8	107.5
35		243.8	190.2	147.6	132.6	110.1
40		251.4	193.5	150.5	135.5	112.7

b) Hydration number ( $h$ )

Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	ions	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>
20		7.7	6.2	4.7	4.2	3.5
25		7.7	6.2	4.7	4.3	3.5
30		7.9	6.2	4.8	4.3	3.6
35		8.1	6.3	4.9	4.4	3.7
40		8.4	6.5	5.0	4.5	3.8

범위에 들어간다고 하여 온도에 따라 큰 변화가 없다고 (invariant) 설명하고 있다. 온도가 증가하면 수화수는 변화없거나 오히려 감소하리라 기대되지만 Nakahara 등의 결과와 본 연구의 결과에서는 오히려 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 Samoilov<sup>16</sup>의 음의 수화수( $\Delta E < 0$ , 식 (3))를 인정한다면 K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 및 Br<sup>-</sup> 이온의 수화수가 온도가 높아질 때 증가하는 현상을 설명할 수 있으며, Li<sup>+</sup>와 Na<sup>+</sup>는 양의 수화를 한다고 알려져 있으며, 설명하기 곤란했다. (3)식에서  $\tau_i$ 는 이온 주위에 물분자가 머무는 시간이다.

$$\tau_i = \tau_i^0 e^{(E + \Delta E)/RT} \quad (3)$$

혼합용매 중에서는 이온의 선택적 용매화를 알아보고자 몇 가지 혼합용매 중에서 KCl의 전도도를 측정하고 K<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup>의 용매화수를 계산하였다. 온도는 20 $^\circ\text{C}$ 에서 35 $^\circ\text{C}$ 까지의 범위에서 측정했고, 용매 조성은 순수에서 80% 또는 90% 용매 범위까지 측정했다. 물에서와 같은 방법으로 염의 전도도를 이온전도도로 분배했으며, 이들값들을 Table 5~7에 나타내었다.

이들 값을 이용하여 Stokes 반지름과 보정반지름을 구했으며, 보정반지름과 이온의 결정반지름을

Table 5. The limiting equivalent ionic conductances of KCl in water-methanol system

T (°C)	W/W(%)	$\Lambda^\circ_{KCl}$	$\lambda^\circ_{K^+}$	$\lambda^\circ_{Cl^-}$
20	0	135.7	66.8	68.9
	5	121.5	61.9	59.6
	10	109.2	55.6	53.6
	30	88.3	43.4	44.9
	40	69.5	33.7	35.8
	50	66.1	32.1	34.0
25	70	73.4	36.2	37.2
	90	88.3	44.9	43.4
	0	150.0	73.6	76.4
	5	137.8	69.4	68.4
	10	124.9	63.6	61.3
	30	90.5	44.5	46.0
30	40	80.0	38.8	41.2
	50	76.2	37.0	39.2
	70	81.5	40.2	41.3
	90	97.2	49.5	44.7
	0	164.9	80.4	84.5
	5	151.8	76.5	75.3
35	10	138.4	70.4	68.0
	30	100.9	49.6	51.3
	40	88.5	42.9	45.6
	50	85.7	41.6	44.1
	70	90.2	44.5	45.7
	90	105.5	53.7	51.8
30	0	179.9	87.3	92.6
	5	165.5	83.4	82.1
	10	152.2	77.5	74.7
	30	110.9	54.6	56.3
	40	97.5	47.3	50.2
	50	94.5	45.9	48.6
35	70	99.8	49.2	50.6
	90	114.2	58.1	56.1

\*unit (ohm<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>).

이용하여 용매화부피( $V_{sh}$ )를 구하였다.

용매화부피에서 용매화수를 계산하는 것은 순수에서와는 다른 여러 가지 경우를 생각할 수 있다. 즉 용매화가 용매 중 물에 의해서 수화만 되는 경우, 또 유기용매로만 용매화 되는 경우와 물과 유기용매가 다같이 참여하여 두 가지 용매에 의하여 용매화가 되는 세 가지 경우를 생각할 수 있다. 두 가지 용매가 용매화 되는 경우는 다시 2가지 경우로 생각할 수 있다. 즉 용매조성분 만큼만 기여하는 경우와 용매의 선택성이 따른 경우이다.

Table 6. The limiting equivalent ionic conductances of KCl in water-acetonitrile system

T (°C)	W/W(%)	$\Lambda^\circ_{KCl}$	$\lambda^\circ_{K^+}$	$\lambda^\circ_{Cl^-}$	
20	0	135.7	66.8	68.9	
	20	120.8	61.1	59.7	
	40	108.6	55.9	52.7	
	60	99.8	49.1	50.7	
	80	114.5	55.6	58.9	
	25	0	150.0	73.6	76.4
25	20	135.3	68.4	66.9	
	40	119.7	61.6	58.1	
	60	109.1	53.7	55.4	
	80	124.6	60.5	64.1	
	30	0	164.9	80.4	84.5
	20	149.3	75.5	73.8	
30	40	131.5	67.7	63.8	
	60	120.4	59.2	61.2	
	80	134.8	65.4	69.4	
	35	0	179.9	87.3	92.6
	20	164.8	83.4	81.4	
	40	142.6	73.4	69.2	
35	60	130.3	64.1	66.2	
	80	164.4	71.1	75.3	

Table 7. The limiting equivalent ionic conductances of KCl in water-DMSO system

T (°C)	W/W(%)	$\Lambda^\circ_{KCl}$	$\lambda^\circ_{K^+}$	$\lambda^\circ_{Cl^-}$	
20	0	135.7	66.8	68.9	
	20	89.4	45.6	43.8	
	40	54.7	27.1	27.6	
	60	32.2	15.6	16.6	
	80	24.2	12.4	12.9	
	25	0	150.0	73.6	76.4
25	20	99.7	50.7	49.0	
	40	62.1	30.7	31.4	
	60	36.9	22.3	23.8	
	80	28.6	14.0	14.6	
	30	0	164.9	80.4	84.5
	20	111.1	56.5	54.6	
30	40	69.9	34.6	35.3	
	60	42.3	20.5	21.8	
	80	32.3	15.8	16.5	
	35	0	179.9	87.3	92.6
	20	122.9	62.6	60.3	
	40	78.5	38.8	39.7	
35	60	47.8	23.2	24.6	
	80	36.2	17.7	18.5	

Table 8. The volume ( $V_{sh}$ ) of solvation sheath and solvation number ( $h$ ) of  $K^+$  and  $Cl^-$  ions in water-methanol system

T (°C)	W/W(%)	$K^+$					$Cl^-$				
		$V_{sh}$	$h_{H_2O}$	$h_o$	$h_s$	$h_{H_2O}+h_o$	$V_{sh}$	$h_{H_2O}$	$h_o$	$h_s$	$h_{H_2O}+h_o$
20	0	141	4.7	2.8	4.7	4.7+0	126	4.2	2.5	4.2	4.2+0
	5	126	4.2	2.5	4.4	4.2+0	124	4.1	2.5	4.0	4.1+0
	10	124	4.1	2.5	3.9	4.1+0	122	4.1	2.4	3.8	4.1+0
	30	116	3.9	2.3	3.2	3.9+0	105	3.5	2.1	2.9	3.5+0
	40	152	5.1	3.0	4.0	3.5+1.1	134	4.5	2.7	3.5	3.2+0.9
	50	167	5.6	3.3	4.2	2.6+2.0	149	5.0	3.0	3.7	2.3+1.8
	70	206	6.9	4.1	4.7	1.0+3.5	193	6.4	3.9	4.1	0.3+3.8
	90	296	9.9	5.9	6.2	0+5.9	311	10.4	6.2	6.5	0+6.2
	25	0	142	4.7	2.8	4.7	4.7+0	128	4.3	2.6	4.3
5		130	4.3	2.6	4.2	4.3+0	123	4.1	2.5	4.0	4.1+0
10		126	4.2	2.5	3.9	4.2+0	120	4.0	2.4	3.8	4.0+0
30		129	4.3	2.6	3.6	4.3+0	112	3.7	2.2	3.1	3.7+0
40		142	4.7	2.8	3.7	4.7+0	120	4.0	2.4	3.2	4.0+0
50		161	5.4	3.2	4.0	3.2+1.5	138	4.6	2.8	3.5	3.6+0.7
70		197	6.6	3.9	4.5	1.4+3.4	181	6.0	3.6	4.1	1.3+3.0
90		300	10.0	6.0	6.3	0+6.0	344	11.5	6.9	7.2	0+6.9
30		0	145	4.8	2.9	4.8	4.8+0	130	4.3	2.6	4.3
	5	126	4.2	2.5	4.1	4.2+0	120	4.0	2.4	3.9	4.0+0
	10	119	4.0	2.4	3.7	4.0+0	114	3.8	2.3	3.6	3.8+0
	30	120	4.0	2.4	3.3	4.0+0	107	3.6	2.1	3.0	3.6+0
	40	131	4.4	2.6	3.4	4.4+0	115	3.8	2.3	3.0	3.8+0
	50	144	4.8	2.9	3.6	4.8+0	127	4.2	2.5	3.2	4.2+0
	70	192	6.4	3.8	4.4	1.9+2.9	179	6.0	3.6	4.1	1.3+3.0
	90	345	11.5	6.9	7.2	0+6.9	365	12.2	7.3	7.6	0+7.3
	35	0	148	4.9	2.9	4.9	4.9+0	133	4.4	2.7	4.4
5		127	4.2	2.5	4.1	4.2+0	122	4.1	2.4	3.9	4.1+0
10		116	3.9	2.3	3.6	3.9+0	112	3.7	2.2	3.5	3.7+0
30		114	3.8	2.3	3.2	3.8+0	105	3.5	2.1	2.9	3.5+0
40		127	4.2	2.5	3.3	4.2+0	111	3.7	2.2	2.9	3.7+0
50		134	4.5	2.7	3.4	4.5+0	122	4.1	2.4	3.1	4.1+0
70		186	6.2	3.7	4.2	2.4+2.5	172	5.4	3.4	3.9	2.2+2.2
90		367	12.2	7.3	7.6	0+7.3	388	12.9	7.7	8.1	0+7.7

\*unit :  $V_{sh}$  ( $\text{\AA}^3$ )

Table 8~10에는 용매화 부피와 여러 가지 경우의 용매화수를 나타내었다.

$h_{H_2O}$ 는 물로 용매화 되었다고 가정하여 구한 용매화수(수화수)이고,  $h_o$ 는 유기용매로 용매화되었다고 가정하여 구한 용매화수이다. 계산에 이용한 data는  $V_{H_2O}=30\text{\AA}^3$ ,  $V_{methanol}=50\text{\AA}^3$ ,  $V_{AN}=68\text{\AA}^3$ , 및<sup>17</sup>  $V_{DMSO}=130\text{\AA}^3$ 이다<sup>11</sup>.

수화수  $h_{H_2O}$ 값을 보면 순수 중에서 어떤값을 가진 수화수는 유기용매의 조성이 증가하면 감소하다가,

어느 조성에서 극소치를 나타내고 다시 증가하여 순수한 유기용매 조성으로 가면 수화수는 더욱 큰 값이 된다. 그래서  $h_{H_2O}$ 가 용매화수라고 하기는 곤란하다. 같은 이유로  $h_o$ 도 타당한 용매화수가 될 수 없다는 것을 쉽게 알 수 있다. 다음으로 생각할 수 있는 것은 용매조성분만큼 두 가지 용매가 용매화하고 있다고 가정하여 계산한 것이  $h_s$ 이다. 즉  $h_s$ 는 용매가 동등하게 용질과 작용하여 용매 중에 존재하는 비율만큼 용매화에 가담한다고 하여 계산한

Table 9. The volume of solvation sheath and solvation number of K<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions in water-acetonitrile system

T (°C)	W/W(%)	K <sup>+</sup>					Cl <sup>-</sup>				
		V <sub>sh</sub>	h <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	h <sub>o</sub>	h <sub>s</sub>	h <sub>H<sub>2</sub>O</sub> +h <sub>o</sub>	V <sub>sh</sub>	h <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	h <sub>o</sub>	h <sub>s</sub>	h <sub>H<sub>2</sub>O</sub> +h <sub>o</sub>
20	0	141	4.7	2.1	4.7	4.7+0	126	4.2	1.9	4.2	4.2+0
	20	115	3.8	1.7	3.0	3.8+0	109	3.6	1.6	2.9	3.6+0
	40	155	5.2	2.3	3.4	3.7+0.9	158	5.3	2.3	3.5	2.4+1.7
	60	283	9.4	4.2	5.3	0.4+4.2	264	8.8	3.9	5.0	0.2+3.9
	80	328	10.9	4.8	5.5	0+4.8	294	9.8	4.3	4.9	0+4.3
25	0	142	4.7	2.1	4.7	4.7+0	128	4.3	1.9	4.3	4.3+0
	20	134	4.5	2.0	3.5	4.5+0	128	4.3	1.9	3.4	4.3+0
	40	158	4.6	2.3	3.5	4.6+0	163	5.4	2.4	3.6	2.7+1.6
	60	283	9.4	4.2	5.3	0.5+4.1	226	8.9	3.9	5.0	0.3+3.8
	80	328	10.9	4.8	5.5	0+4.8	298	9.9	4.4	5.0	0+4.4
30	0	145	4.8	2.1	4.8	4.8+0	130	4.3	1.9	4.3	4.3+0
	20	137	4.6	2.0	3.6	4.6+0	133	4.4	2.0	3.5	4.1+0.1
	40	161	5.4	2.4	3.6	3.8+1.0	166	5.5	2.4	3.7	2.6+1.7
	60	279	9.3	4.1	5.3	0.7+4.1	262	8.7	3.9	5.0	0.4+3.9
	80	328	10.9	4.3	5.5	0+4.8	294	9.8	4.3	4.9	0+4.3
35	0	148	4.9	2.2	4.9	4.9+0	133	4.4	2.0	4.4	4.4+0
	20	125	4.2	1.8	3.3	4.2+0	120	4.0	1.8	3.2	4.0+0
	40	167	5.6	2.5	3.7	3.8+1.1	174	5.8	2.6	3.9	2.5+1.9
	60	289	9.6	4.3	5.4	0.5+4.4	268	8.9	3.9	5.1	0.4+4.0
	80	330	11.0	4.9	5.5	0+4.9	298	9.9	4.4	5.0	0+4.4

Table 10. The volume of solvation sheath and solvation number of K<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions in water-DMSO system

T (°C)	W/W(%)	K <sup>+</sup>					Cl <sup>-</sup>				
		V <sub>sh</sub>	h <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	h <sub>o</sub>	h <sub>s</sub>	h <sub>H<sub>2</sub>O</sub> +h <sub>o</sub>	V <sub>sh</sub>	h <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	h <sub>o</sub>	h <sub>s</sub>	h <sub>H<sub>2</sub>O</sub> +h <sub>o</sub>
20	0	141	4.7	1.1	4.7	4.7+0	126	4.2	1.0	4.2	4.2+0
	20	126	4.2	1.0	2.5	4.2+0	124	4.1	1.0	2.5	4.1+0
	40	129	4.3	1.0	1.8	4.3+0	118	3.9	0.9	1.7	3.9+0
	60	145	4.8	1.1	1.6	4.4+0.2	126	4.2	1.0	1.4	4.0+0.1
	80	202	6.7	1.6	1.8	2.7+1.9	186	6.2	1.4	1.7	2.3+1.8
25	0	142	4.7	1.1	4.7	4.7+0	128	4.3	1.0	4.3	4.3+0
	20	129	4.3	1.0	2.6	4.3+0	123	4.1	0.9	2.5	4.1+0
	40	130	4.3	1.0	1.9	4.3+0	119	4.0	0.9	1.7	4.0+0
	60	148	4.9	1.1	1.6	4.5+0.2	130	4.3	1.0	1.4	4.3+0
	80	207	6.9	1.6	1.9	2.6+2.1	189	6.3	1.5	1.7	2.5+1.8
30	0	145	4.8	1.1	4.8	4.8+0	130	4.3	1.0	4.3	4.3+0
	20	130	4.3	1.0	2.6	4.3+0	124	4.1	1.0	2.5	4.1+0
	40	134	4.5	1.0	1.9	4.5+0	121	4.1	0.9	1.7	4.1+0
	60	152	5.1	1.2	1.7	4.4+0.3	130	4.3	1.0	1.4	4.3+0
	80	211	7.0	1.6	1.9	2.8+2.0	193	6.4	1.5	1.8	2.5+1.8
35	0	148	4.9	1.1	4.9	4.9+0	133	4.4	1.0	4.4	4.4+0
	20	134	4.5	1.0	2.7	4.5+0	128	4.3	1.0	2.6	4.3+0
	40	135	4.5	1.0	1.9	4.5+0	123	4.1	1.0	1.8	4.1+0
	60	153	5.1	1.2	1.7	4.7+0.2	135	4.5	1.0	1.5	4.3+0.1
	80	216	7.2	1.7	2.0	2.1+2.8	198	6.6	1.5	1.8	2.5+1.9

값이다. 즉, 용매화에 선택성이 완전히 없다고 보고 배분한 용매화수이다.

$h_0$ 값도 용매조성이 증가함에 따라 감소하다가, 어느 조성에서 극소치를 나타내고 다시 증가하여 큰 값이 된다. 이들은 순수용매의 용매수보다는 의미가 있는 값이지만 그렇다고 충분한 물리적 의미를 찾기는 어렵다.

다음의 용매화수는 선택적 용매화를 감안한 것이다. 즉 순수에서 수화된 수화수는 용매조성이 적은 곳에서는 그대로 유지된다고 본다. 그러나 유기용매의 조성이 더욱 많아지면 순수에서보다 큰 용매화가 혼합용매 중에서 일어나고 이들이 모두 수화수라고 보기는 어렵다. 즉 유기용매가 공존하므로써 용매화수가 순수에서보다 커질 수는 없다. 그래서 순수 수화수에 이르는 조성까지는 물만이 용매화된 수화수로 해석할 수 있고, 순수에서보다 더 큰 수화수가 나오는 것은 유기용매가 용매화에 가담함으로써 생긴 현상이라고 해석된다. 즉 일부 수화와 유기용매의 용매화가 합해서 이루어진다고 해석한다.

$h_{H_2O} + h_0$  항은 위에서와 같이 용매화수를 수화수와 유기용매화수로 배분한 값이다. Table 8에서 20°C K<sup>+</sup> 이온의 값을 보면 0에서 30%까지는 수화수가 4.7에서 3.9로 감소한다. 순수에서 수화수가 4.7에 이르는 용매조성에서는 수화만이 일어난다고 가정한다. 30%에서 수화수는 3.9이므로 수화수가 4.7이 되는 용매 조성은 35% 정도에서 일어날 것이다.

또  $h_0$ 값을 보면 70%에서 4.1이나 90%에서는 5.9로써 순수에서의 수화수 4.7보다 크다. 용매조성이 80% 정도이면 용매화수가 4.7 정도 될 것으로 보고, 35%와 80% 사이에서는 조성의 비율만큼의 수화수 또는 용매화수의 기여가 있을 것으로 보았다. 이와 같이 분배한 값이  $h_{H_2O} + h_0$  항이다. 용매조성이 70%까지는 전체 용매화수가 순수에서의 수화수를 능가하지 않는다고 가정했다. 이와 같이 분배한 용매화수의 조성을 보면 20°C 물-메탄올 계에서는 K<sup>+</sup> 이온이 대략 60% 용매조성에서 물과 유기용매가 같은 양만큼 용매화하면 등용매화<sup>17)</sup>가 이루어진다. Cl<sup>-</sup> 이온은 약 55%에서 등용매화가 이루어진다. 온도가 높아지면 등용매화 점은 알콜의 조성이 더욱 높은 곳에서 등용매화가 생긴다.

물-아세트니트릴의 경우는 20°C에서는 50% 근처에서 그리고 35°C에서는 50% 근처에서 등용매화가 생긴다. 물-DMSO계에서는 20°C에서는 80% 이상되는 용매조성에서 등용매화가 생기고 이온종에 따른 차이가 거의 없다.

Frankel 등<sup>18)</sup>은 Co(acac)<sub>3</sub> 착물을 이용하여 등용매화점을 구한 바 CHCl<sub>3</sub>-메탄올계에서는 메탄올의 선택성이 여전히 크다는 것을 밝힌 바 있다.

이상과 같은 결과에서 용매화의 선택성의 순서는 물이 가장 우선적으로 용매화되고 다음은 AN, 메탄올, DMSO 순으로 된다고 해석된다. 또 K<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup> 이온은 용매화순서가 같은 homoselective성인 이온이라고 생각된다.

용매화순서 ; H<sub>2</sub>O > AN > MeOH > DMSO

용매화의 정도는 용질과 용매의 성질에 따라 다르며 용질과 용매간의 상호작용의 종류와 정도에도 관련된다. 상호작용이 단순한 정전기적인 것이 라면 용질이 이온일 때 이온의 하전에 비례할 것이고 이온의 반지름에 반비례할 것이며, 용매의 극성에 관계 될 것이다. 그러나 상호작용은 단순한 정전기적인 힘과 전자쌍공유 또는 수소결합 등과도 상관된다. 그래서 어떤 용매가 더욱 선택적으로 용매화할 것이냐는 용매의 여러 가지 성질과 상관될 것이다. 용매화의 선택인자로서 생각할 수 있는 성질은 30여종 이상<sup>19)</sup> 알려져 있다.

Kamlet-Taft's solvatochromic parameter  $\beta$ 의 크기는 다음과 같은 순으로

$\beta$  : DMSO > MeOH > AN > H<sub>2</sub>O

작아지며  $\beta$ 가 작은 용매가 용매화를 잘한다면 용매화순서의 차례와 같다.  $\beta$ 는 수소결합을 받게 성질(HBA)과 상관되는 양이다. 수소결합 주게 성질(HBD)과 상관되는  $\alpha$ 나  $E_T$ (solvent polarity)의 순서와는 약간의 차이가 있으나 본 실험결과에서처럼 AN과 MeOH간의 용매화 정도에서 큰 차이가 없다는 것을 고려한다면  $\alpha$ 와  $E_T$ 도 선택성을 나타내고  $\mu$ (dipole moment)도 이와 유사하다고 볼 수 있다.

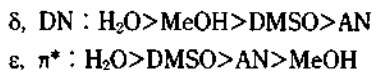
$\mu$  : DMSO > AN > MeOH > H<sub>2</sub>O

$E_T, \alpha$  : H<sub>2</sub>O > MeOH > AN > DMSO

그러나  $\delta$ (solubility parameter)나 DN(donation



number),  $\epsilon$ (dielectric constant),  $\pi^*$ (dipolarity/polarizability) 등의 순서는 크게 다르고 이들은 선택성을 나타내지 못한다고 해석된다.



본 연구는 1987~88년도 과학재단 연구비로 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

### 인 용 문 헌

1. J. Padova, *J. Phy. Chem.*, **72**, 796 (1968).
2. A. M. Azzam, *Z. Electrochem. Ber. Bunsenges, Physik Chem.*, **58**, 889 (1954).
3. (a) Y. Marcus, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, 1465 (1988); (b) *Rev. Anal. Chem.*, **5**, 53 (1980); (c) *Austr. J. Chem.*, **36**, 1719 (1983).
4. M. H. Abraham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **74**, 2858 (1978), **78**, 197 (1982).
5. E. Grunwald etc., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5801 (1960).
6. A. K. Covington, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **69**, 963, 973 (1973).
7. B. G. Cox, *J. Phys. Chem.*, **98**, 1731 (1974).
8. H. Strehlow and H. W. Koepp, *Z. Electrochem., Ber. Bunsenges, Physik. Chem.*, **62**, 373 (1958).
9. P. Chatterjee and S. Bagchi, *J. Soln. Chem.*, **20**, 249 (1991).
10. A. Karim, S. Labbam, and Y. Marcus, *J. Soln. Chem.*, **20**, 221 (1991).
11. "Handbook of Chem. and Physics" 61st Ed. C. R. C. Press. Inc. (1980).
12. T. A. Gover and P. G. Sears, *J. Phys. Chem.*, **60**, 330 (1956).
13. A. R. Gordon and G. C. Benson, *J. Chem. Phys.*, **13**, 473 (1945).
14. E. R. Nightingale JR., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1381 (1959).
15. M. Nakahara and K. Shimizu, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **40**, 1 (1970).
16. O. Ya. Samoilov "Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and Hydration of ions". p. 74, Consultants Bureau, New York (1965).
17. A. P. Zipp, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1381 (1959).
18. L. S. Frankel, T. R. Strengle, and C. H. Langford, *Chem. Commu.*, **393** (1965).
19. C. Reichardt, "Solvent Effect in Organic Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 2nd ed. (1988).