

물-아세틸아세톤 용매계에서 나트륨이온과 구리이온의 표준이동 자유에너지

李興洛* · 朴鍾澤

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 8. 1 접수)

Standard Transfer Free Energy of Sodium and Cupric Ions in Water-Acetylacetone Solvent System

Heung Lark Lee* and Jong-Taek Park

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kyungpook National
University, Taegu 702-701, Korea

(Received August 1, 1991)

요 약. 물-아세틸아세톤 용매계에서 과염소산나트륨과 과염소산구리의 표준이동 자유에너지는 갈바니 전지의 기전력을 측정하여 구하였으며, 이 용매계에서 나트륨이온과 구리이온의 표준이동 자유에너지는 extrathermodynamic procedure로서 테트라케닐붕산 테트라부틸암모늄 가정을 써서 계산하였다. 물로부터 아세틸아세톤 용매로 나트륨이온과 구리이온이 이동할 때의 표준자유에너지값은 25°C에서 각각 5.09 및 4.16 kcal/mol이었다. 이 값은 아세틸아세톤이 물보다 나트륨이온과 구리이온에 대하여 약한 donor solvent임을 뜻한다. 물로부터 소량의 아세틸아세톤을 포함하는 혼합용매로 구리이온이 이동할 때의 표준자유에너지값은 이상하게 (-)값을 나타내는데, 이것은 아세틸아세톤이 구리이온과 반응하여 킬레이트를 생성하는 효과 때문이다.

ABSTRACT. Standard transfer free energies of sodium and cupric perchlorates in water-acetylacetone solvent system have been determined by electromotive force measurements of galvanic cell and these energies of sodium and cupric ions in this solvent system have been evaluated by the tetrabutylammonium tetraphenylborate assumption as the extrathermodynamic procedure. Standard transfer free energy values of sodium and cupric ions from water to acetylacetone solvent were 5.09 and 4.16 kcal/mol at 25°C, respectively. These values mean that acetylacetone is much weaker donor solvent to sodium and cupric ions than water. The standard transfer free energy value of cupric ion from water to mixture solvents which contain small amount of acetylacetone is changed by an unusual form. This is because of the chelate formation effect of acetylacetone to cupric ion.

서 론

한 용매에서 다른 용매로 어떤 물질이 이동하면 그 반응성이 속도론적으로나 열역학적으로 크게 변하게 된다. 열역학적 변화요인에는 용해도, 화학적 안정도, 산 또는 염기의 세기, 산화 또는 환원력, 착물 생성능력, 반응속도 및 메카니즘 등이 있다. 용매의 종류를 바꿀 때에 물질의 반응성이 얼마나 변하는가를 용매자체의 성질(유전상수, 편극율, 쌍극자 모

멘트)과 바로 관련지우려는 연구가 많이 있었으나, 그 반응성의 변화를 용매자체의 성질로써 체계적으로 설명할 수 없었다. 그러나 Gutmann의 donor number DN과 acceptor number AN, Kosower의 polarity parameter Z 및 Dimorth의 polarity parameter E_T 등의 operational parameter로써 잘 설명할 수 있을 때도 있었다^{2,3}.

어떤 물질의 표준이동 자유에너지값은 용매가 변

할 때에 그 반응성의 열역학적 변화를 나타내는 중요한 인자이다. 용질의 표준이동 자유에너지에 관하여는 많은 연구가 있었다. 곧 전기화학적 용매로서 많이 이용되는 물, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, dimethylsulfoxide, dimethylformamide, sulfolane, propylene carbonate, acetonitrile 등을 사용하여 1가 양이온과 음이온^{4,5}, 2가 양이온 중에서 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 등이 연구되었다.

아세틸아세톤(acetylacetone, 2,4-pentanedione, 이하 AA로 줄임)은 금속이온과 착물을 잘 형성하므로 킬레이트제로서 널리 쓰여 왔다^{7,8}. 그러나 AA가 추출용매 또는 전기화학적 용매로서는 거의 이용되지 않았으며, 또 용매로서 AA의 성질은 명백하게 밝혀져 있지 않았다. 그러나 1977년 Lee 등^{9,10}과 Okazaki 등¹¹은 새로운 전기화학적 용매로서 AA의 유용성을 연구한 바 있다.

따라서, 본 연구에서는 여태까지 거의 연구되지 않은 물-아세틸아세톤 용매계에서 이온선택성 전극을 이용하여 NaClO_4 와 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 의 표준이동 자유 에너지를 갈바니전지의 기전력 측정으로부터 구하고, 이 값으로부터 tetrabutylammonium tetraphenylborate 가정을 이용하여 나트륨이온과 구리이온의 표준이동 자유에너지를 구하였다. 또, 물과 아세틸아세톤의 조성비에 따라 두 이온에 대한 용매의 용매화 세기가 어떻게 변하는가를 조사해 보았다.

실험

시 약. AA는 다음과 같은 방법으로 정제하였다. 곧 이 시약(Junsei제 1급) 1/당 NaHCO_3 를 20g 넣고, 40~50°C의 25±5 mmHg에서 감압증류한다. 1차 증류한 AA 1/당 P_2O_5 를 10g 넣고, 1차 증류 때와 같은 조건으로 한번 더 증류하였다. 증류액 중의 처음과 마지막의 각각 10%는 버리고, 중간의 80%를 썼다¹².

Acetonitrile(이하 AN으로 줄임, Junsei제 1급)은 다음과 같은 방법으로 정제하였다. 곧 AN 1/당 1% KOH 수용액을 1 ml 넣고, 4~5시간 reflux시킨 뒤에 증류한다. 1차 증류한 AN 1/당 CaH_2 를 10g 넣고, 4~5시간 교반시킨다. 교반시킨 액 중의 상층액을 취하여 1/당 P_2O_5 를 10g 넣고 다시 증류한다. 2차

증류한 AN 1/당 CaH_2 를 10g 넣고, 4~5시간 교반시킨다. 이 교반시킨 액 중의 상층액을 취하여 1/당 P_2O_5 를 10g 넣고 3차 증류한다. 증류액 중의 처음과 마지막의 각각 10%는 버리고, 중간의 80%를 썼다¹³.

Tetraethylammonium picrate는 0.050 M picric acid 수용액에 10% Et_4NOH 수용액을 pH가 10.0이 될 때까지 넣은 후에 생성되는 침전을 glass filter(G 4)로 거른다. 에탄올로 3회 재결정시키고, P_2O_5 를 넣은 진공 데시케이터 안에 넣어 25°C에서 1주일간 말려서 사용하였다¹. 이 피크리산테트라에틸암모늄 용매 AN에 0.10 M가 되도록 녹여서 기준전극의 filling solution으로 사용하였다.

Tetraethylammonium perchlorate는 다음과 같이 Kolthoff의 방법으로 합성하였다¹⁴. 곧 ethyl bromide와 triethylamine을 2:1의 부피비로 섞고, 같은 부피의 AN을 가하여 3~4시간 동안 60°C의 heating mantle에서 reflux시킨다. 여분의 AN을 걸러서 제거하고, 생긴 결정 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 을 ether 약 200 ml로써 세척한다. 특급 에탄올로 3회 재결정시킨 뒤에 적당한 양의 물에 녹인 후, 같은 물농도의 뜨거운 HClO_4 를 가한다. 실온에서 식힌 후, 질산은으로써 브롬화이온이 세척액에서 확인되지 않을 때까지 세척한다. 에탄올로 3회 재결정하고, 이것을 60°C의 진공 oven 중에서 1주일간 말려서 사용하였다.

장 치. 기전력의 측정은 Fischer Model 525, Digital pH/ION Meter를 사용하였다. 이온선택성 전극은 Orion계 Model 94-11A 나트륨이온선택성 전극과 Orion계 Model 94-29A 구리이온선택성 전극을 사용하였다. 기준전극은 0.010 M 과염소산은 AN 용액에 은선을 담근 Ag/Ag^+ couple을 사용하였다^{15,16}. Fig. 1은 측정장치를 간략하게 나타낸 것이다.

기전력의 측정. 측정할 때마다 H-type cell을 질산과 증류수로 씻은 다음, 150°C의 오븐에서 말려서 사용한다. 기전력은 1분마다 측정하여, 5분 동안에 1 mV 이상의 변화가 없으면 마지막 값을 평형전위가 된 것으로 보고, 이때 소요되는 시간을 감응시간(response time)이라고 하였다. ±1 mV의 재현성을 나타내는 평형치를 3개 이상 얻을 때까지 측정하였다.

시판 이온선택성 전극의 검정. 10^{-5} ~ 10^{-1} M의

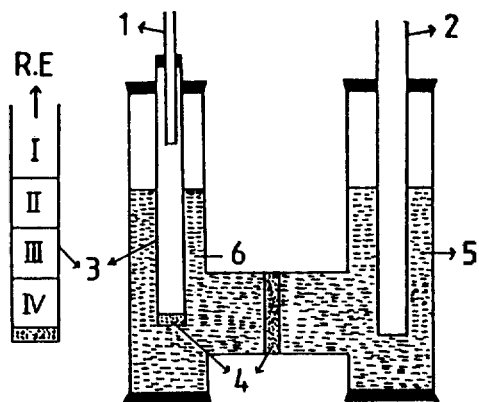


Fig. 1. Potentiometric cell composition of salt bridge. 1; 0.01 M AgClO_4/Ag reference electrode, 2; (Na^+ or Cu^{2+}) ion-selective electrode, 3; salt bridge*, 4; sintered glass disc, 5; sample solution, 6; 0.1 M tetraethylammonium picrate in AN (filling solution). *composition of salt bridge; I. 0.01 M AgClO_4 in AN, II. 0.01 M $\text{AgClO}_4 + 3\%$ agar-agar, III. 0.1 M TEAP in AN, IV. 0.1 M TEAP + 3% agar-agar.

나트륨이온을 포함하는 표준시료 수용액에 나트륨이온선택성 전극과 포화칼로멜 기준전극을 짝지워 넣고, 측정된 기전력을 수용액 중의 $[\text{Na}^+]$ 의 상용대수값에 대하여 도시한 검정곡선은 $10^{-4} M$ 에서 $10^{-1} M$ 의 범위에 걸쳐서 기울기값이 57 mV인 직선을 나타내었으며, 이 값은 문헌치와 잘 일치하였다¹⁷. 이때 나트륨이온의 저장용액으로는 0.10 M NaCl 수용액을 썼고, 지시전극은 사용할 때마다 0.1 M $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 수용액으로 충분히 세척하였다. 20.0 g의 NH_4Cl 과 5.0 ml의 진한 NH_4OH 가 100 ml의 수용액에 포함되어 있는 완충용액을 써서 측정용액의 이온세기가 0.10이 되도록 조절하였다.

또 $10^{-6} \sim 10^{-1} M$ 의 구리이온을 포함하는 용액에 구리이온선택성 전극과 포화칼로멜 기준전극을 짝지워 넣고, 기전력을 측정하여 $[\text{Cu}^{2+}]$ 의 상용대수값에 대하여 도시한 검정곡선은 $10^{-5} M$ 에서 $10^{-1} M$ 까지 기울기값이 26 mV인 직선을 나타내었으며, 이 값은 문헌치와 잘 일치하였다¹⁸. 여기에서 구리이온의 저장용액으로는 0.10 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 수용액을 사용하였고, 측정용액의 이온세기는 5.0 M NaNO_3 수용액으로 0.10이 되도록 조절하였다.

결과 및 고찰

표준이동 자유에너지의 계산. 전해질의 표준이동 자유에너지 ΔG_i° 는 용해도를 측정¹⁹하거나 증기압을 측정²⁰하거나, 또는 갈바니전지의 기전력을 측정하여 구할 수 있다. 갈바니전지의 기전력을 측정하여 표준이동 자유에너지를 구하는 방법²¹에서는 다음의 식 (1)을 이용한다. 이온세기(0.1)와 농도($10^{-3} M$)가 같을 때, 순수용매 s_2 와 다른 용매가 소량 포함되어 있는 혼합용매 s_1 중에서 용질의 활동도계수가 같다고 가정하면, 두 용액 중에서 측정된 기전력의 차이에는 활동도항이 상쇄되어 버리므로 일정한 농도에서 기전력을 측정하여 그 차이로부터 표준이동 자유에너지를 구하였다.

$$\Delta G_i^\circ = -nF(s_1E^\circ - s_2E^\circ) \quad (1)$$

여기에서 n 은 이온의 하전수이고, s_1E° 와 s_2E° 는 각각 용매 s_1 과 용매 s_2 에서 표준상태에서의 기전력이며, F 는 패러데이상수이다.

양이온의 표준이동 자유에너지를 구할 때에 다음과 같은 extrathermodynamic가정²²이 필요하다. 곧 이온의 표준이동 자유에너지는 정전기적 인자 ΔG_i° (electrostatic), 비정전기적 인자 ΔG_i° (nonelectrostatic) 및 용매와의 특이한 상호작용 인자 ΔG_i° (specific)의 합으로 나타낼 수 있다. 이 extrathermodynamic가정을 만족하려면 ΔG_i° (electrostatic)항의 값이 서로 같고, ΔG_i° (specific) 항의 값은 무시할 수 있어야 한다. 이들 가정에는 tetraphenylarsonium tetraphenylborate가정²³과 ferrocene가정²⁴, R^+R^- 가정²⁵, tetrabutylammonium tetraphenylborate가정 등이 있다.

Tetrabutylammonium tetraphenylborate가정은 tetrabutylammonium이온과 tetraphenylborate이온의 표준이동 자유에너지가 같다고 보는 가정²²이다. 전해질의 표준이동 자유에너지값 ΔG_i° 는 양이온과 음이온의 표준이동 자유에너지의 합이므로 NaClO_4 , NaPh_4B 및 Bu_4NClO_4 의 표준이동 자유에너지의 값으로부터 식 (2)에 의하여 $\Delta G_i^\circ(\text{ClO}_4^-)$ 를 계산하고, 식 (3)에 대입하여 나트륨이온의 표준이동 자유에너지를 구하였다.

$$\Delta G_i^\circ(\text{ClO}_4^-) = 1/2[\Delta G_i^\circ(\text{Bu}_4\text{NClO}_4) + \Delta G_i^\circ(\text{NaClO}_4) - \Delta G_i^\circ(\text{NaPh}_4\text{B})] \quad (2)$$

$$\Delta G_i^\circ(\text{NaClO}_4) = \Delta G_i^\circ(\text{Na}^+) + \Delta G_i^\circ(\text{ClO}_4^-) \quad (3)$$

또 구리이온의 표준이동 자유에너지값은 ΔG_i° (ClO_4^-)와 $\Delta G_i^\circ(\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2)$ 를 식 (4)에 대입하여 구하였다.

$$\Delta G_i^\circ(\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2) = \Delta G_i^\circ(\text{Cu}^{2+}) + 2\Delta G_i^\circ(\text{ClO}_4^-) \quad (4)$$

용매의 조성변화에 따른 전극감응의 영향. 물과 아세틸아세톤의 혼합용매계에서 용매의 조성변화에 따른 나트륨이온선택성 전극의 감응특성의 변화를 측정하였다. 그 결과, 물이 주용매(88~100% 부피비) 일 때 및 아세틸아세톤이 주용매(97~100% 부피비) 일 때에 감응시간은 15분 및 20분이었고, 검정곡선의 직선범위의 최소농도는 $10^{-4} M$ 및 $10^{-3} M$ 였다. 여기에서 기준전극으로는 Ag/Ag^+ couple을 사용하였고, 측정용액의 이온세기는 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ 완충용액을 이용하여 0.10으로 조절하였다.

위에서 설명한 혼합용매계에서 용매의 조성을 바꿀 때에 구리이온선택성 전극에 있어서는 어느 것이 주용매이더라도 감응시간은 10분이었고, 검정곡선의 직선범위의 최소농도는 $10^{-5} M$ 였다. 여기에 쓴 기준전극도 Ag/Ag^+ couple이며, 측정용액의 이온세기는 NaNO_3 용액으로써 0.10으로 조절하였다.

이들 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 두 이온선택성 전극의 감응시간과 이론적인 Nernst 기울기를 나타내는 최소농도의 한계가 구리이온선택성 전극에서는 수용액에서와 똑 같았다. 그러나 나트

륨이온선택성 전극에 있어서는 물이 주용매일 때에 비하여 아세틸아세톤이 주용매일 때에 감응시간이 5분 정도 길어지고, 최소 농도한계도 높아졌으므로 감응특성이 나빠졌음을 알 수 있다.

NaClO₄와 Cu(ClO₄)₂의 표준이동 자유에너지.

NaClO_4 와 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 의 농도는 각 검정곡선의 직선성이 성립하는 부분인 $10^{-3} M$ 로 고정하고, 기타의 모든 실험조건은 '용매의 조성변화에 따른 전극감응의 영향'에서와 같은 방법으로 하여 전위차를 측정하였다. 이 기전력의 값으로부터 식 (1)을 써서 표준이동 자유에너지를 구하고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 곧 물을 표준용매로 하여 NaClO_4 와 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 가 물에서 아세틸아세톤, 또는 물에서 물과 아세틸아세톤의 혼합용매로 이동할 때의 표준이동 자유에너지를 계산하고, kcal/mol의 단위로 나타내었다.

이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 NaClO_4 의 표준이동 자유에너지가 순수한 아세틸아세톤 용매에서는 5.42 kcal/mol이었고, 아세틸아세톤에 물을 첨가함에 따라 표준이동 자유에너지값은 감소하였다. NaClO_4 의 표준이동 자유에너지는 물이 주용매일 때에 아세틸아세톤을 많이 넣더라도 아세틸아세톤이 주용매일 때에 물을 조금만 넣은 것보다 변화값은 작음을 알 수 있다.

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 의 표준이동 자유에너지는 순수한 아세

Table 1. Free energies of transfer of sodium and cupric perchlorates (in kcal mol⁻¹ at 2°C) from water to acetylacetone and water-acetylacetone mixture

Solute	Volume of water								
	0	1.0	2.0	3.0	88	91	95	99	100
NaClO_4	5.42	4.63	3.96	3.45	1.85	0.96	0.58	0.35	0
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	5.56	1.58	1.06	0.32	-3.52	-3.20	-2.28	-1.70	0

Error limits are ± 0.02 kcal mol⁻¹ for Na^+ and ± 0.05 kcal mol⁻¹ for Cu^{2+} .

Table 2. Transfer free energies of sodium and cupric ions (in kcal mol⁻¹ at 25°C) from water to acetylacetone and water-acetylacetone mixture, based on the $\text{Bu}_4\text{NPh}_4\text{B}$ assumption

Ion	Volume of water								
	0	1.0	2.0	3.0	88	91	95	99	100
Na^+	5.09	4.29	3.70	3.25	0.80	0.52	0.32	0.14	0
Cu^{2+}	4.16	1.08	0.74	0.24	-2.64	-2.40	-2.16	-1.08	0

Error limits are ± 0.02 kcal mol⁻¹ for Na^+ and ± 0.05 kcal mol⁻¹ for Cu^{2+} .

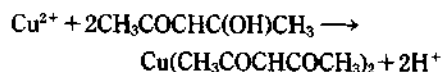
틸아세톤 용매에서 5.56 kcal/mol이었고, 아세틸아세톤이 주용매일 때에 물의 조성비가 커지면 그 값이 NaClO₄의 경우와 같이 크게 감소하였다. 그러나 물이 주용매일 때에 NaClO₄와는 달리 아세틸아세톤의 조성비가 커질수록 오히려 그 값은 감소하였다.

나트륨이온과 구리이온의 표준이동 자유에너지.
Table 1에 나타낸 표준이동 자유에너지값으로부터 나트륨이온과 구리이온의 표준이동 자유에너지를 구하여 Table 2에 나타내었다. 이것을 그림으로 나타낸 것이 Fig. 2이다.

나트륨이온의 표준이동 자유에너지는 순수한 아세틸아세톤 용매에 첨가하는 물의 양이 증가함에 따라 그 값이 감소하였다. 이것은 아세틸아세톤이 주용매일 때에 물의 조성비가 커질수록 나트륨이온과 약하게 용매화하고 있던 아세틸아세톤이 강하게 용매화하는 물로서 치환되기 때문인 것으로 추정된다. 물이 주용매일 때에는 아세틸아세톤의 조성비가 감소할수록 나트륨이온의 표준이동 자유에너지가 작게 감소한다. 이것은 충분한 양의 물이 나트륨이온에

강하게 이미 용매화하고 있으므로 아세틸아세톤의 양을 감소시키더라도 나트륨이온에 대한 용매화 세기에는 거의 영향을 미치지 않기 때문인 것으로 추정된다.

구리이온의 표준이동 자유에너지도 아세틸아세톤이 주용매일 때에는 물의 조성비가 증가할수록 매우 감소하였다. 그러나 물이 주용매일 때에는 아세틸아세톤의 조성비가 증가할수록 구리이온의 표준이동 자유에너지가 오히려 감소하였다. 그 이유는 구리이온에 대한 아세틸아세톤의 용매화 세기가 물보다 약하지만, 다음과 같이 아세틸아세톤이 구리이온과 안정한 chelate를 생성하고 H⁺이 생기기 때문인 것으로 생각된다.



용매의 조성에 따라 표준이동 자유에너지값이 위와 같이 변하는 것은 구리이온에 대한 아세틸아세톤 용매의 특이한 성질이다. 곧 일반적으로 쓰이는 전기화학적 비수용매(보기: MeOH, EtOH, 1- 또는 2-propanol, AN, dimethylsulfoxide, dimethylformamide, propylene carbonate, sulfonane 등)와 물의 혼합용매에서 구한 구리이온의 표준이동 자유에너지값은 물의 양이 증가함에 따라 계속하여 증가하거나 감소하지만, Fig. 2로부터 알 수 있는 바와 같이 물과 아세틸아세톤 용매제를 쓴 본 실험에서는 물의 조성비가 커짐에 따라 구리이온의 표준이동 자유에너지의 값이 아세틸아세톤이 주용매일 때에는 감소하고, 물이 주용매일 때에는 증가한다.

Table 3은 순수한 아세틸아세톤 용매에서와 몇 가지의 물과 아세틸아세톤 혼합용매에서 나트륨이온과 구리이온의 표준이동 자유에너지를 나타낸 것이다. 여기에서 $(\Delta G_i^\circ)_{x=0}$ 는 물로부터 순수한 아세틸아세톤 용매로 각 이온이 이동할 때의 표준이동

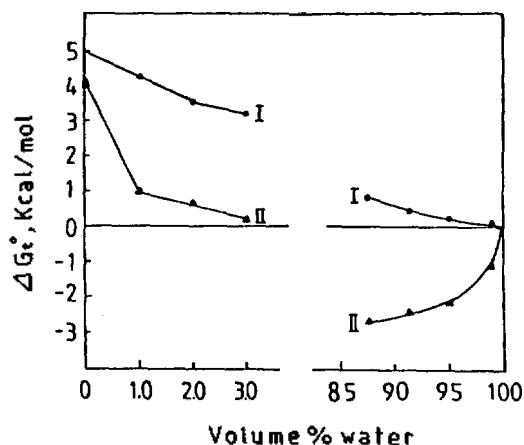


Fig. 2. Free energies of transfer of sodium and cupric ions from water to acetylacetone and to water-acetylacetone mixture solvent. I: Na⁺, II: Cu²⁺.

Table 3. Free energies of transfer of sodium ion and cupric ions from water to acetylacetone and selective solvation in water-acetylacetone mixture

Ion	$(\Delta G_i^\circ)_{x=0}$	$(\Delta G_i^\circ/100\times)_s$	$(\Delta G_i^\circ/100\times)_w$	$(100\times)_{st}$	$(\Delta G_i^\circ)_{st}$
Na ⁺	5.09	0.80	0.14	2	3.70
Cu ²⁺	4.16	1.54	-1.08	1	1.08

Error limits are ± 0.02 kcal mol⁻¹ for Na⁺ and ± 0.05 kcal mol⁻¹ for Cu²⁺.

자유에너지이고, $(\Delta G_i^\circ/100\%)$ 는 아세틸아세톤: 물의 부피비가 99%:1%인 혼합용매로부터 순수한 아세틸아세톤 용매로 이동할 때의 표준이동 자유에너지값이다. 또 $(\Delta G_i^\circ/100\%)_m$ 는 각 이온이 물로부터 부피비가 99% 물+1% 아세틸아세톤의 혼합용매로 이동할 때의 표준이동 자유에너지이다. $(100\%)_m$ 은 Fig. 2의 왼편에서 직선으로부터 벗어나기 시작하는 점의 물의 부피 %를 나타내며, $(\Delta G_i^\circ)_m$ 는 $(100\%)_m$ 를 구한 용매의 조성에서 각 이온의 표준이동 자유에너지이다.

이 Table 3으로부터 알 수 있는 바와 같이 나트륨이온의 표준이동 자유에너지는 모든 조성의 용매에서 0보다 크고, $(\Delta G_i^\circ/100\%)_s$ 값이 $(\Delta G_i^\circ/100\%)_m$ 값보다 크다. 따라서 나트륨이온에 대하여 물이 아세틸아세톤보다 더욱 세게 용매화하고 있음을 알 수 있다. 또 순수한 아세틸아세톤 용매에서 구리이온의 표준이동 자유에너지, $(\Delta G_i^\circ)_{x=0}$ 는 0보다 크므로 구리이온에 대하여 아세틸아세톤보다 물이 강하게 용매화함을 알 수 있다. 그러나 물이 주용매일 때에는 아세틸아세톤의 조성이 커질수록 구리이온의 표준이동 자유에너지가 감소한다($(\Delta G_i^\circ/100\%)_m$ 값). 이것은 아세틸아세톤이 구리이온에 대하여 용매화하기도 하지만 주로 아세틸아세톤의 구리착물이 형성되기 때문인 것으로 생각된다.

이 연구는 한국과학재단 연구비의 지원으로 수행되었으므로 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. J. F. Coetzee and W. K. Istone, *Anal. Chem.*, **52**, 53 (1980).
2. E. M. Kosower, "An Introduction to Physical Organic Chemistry", Chap. 2, John Wiley, New York, U.S.A., 1968.
3. V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction", Chap. 2, Plenum Press, New York, U.S.A., 1978.
4. C. M. Criss and E. Luksha, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2966 (1968).
5. J. I. Kim, *ibid.*, **82**, 191 (1978).
6. G. R. Hedwig, D. A. Owensby, and A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2888 (1975).
7. G. Morrison and H. Freiser, "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", pp. 157, John Wiley, New York, U.S.A., 1957.
8. J. Stary, "The Solvent Extraction of Metal Chelates", pp. 51, Pergamon, Oxford, England, 1964.
9. T. Fuginaga and H. L. Lee, *Talanta*, **24**, 395 (1977).
10. H. L. Lee and T. Fuginaga, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **56**, 356 (1978).
11. I. Sakamoto and S. Okazaki, *et al.*, *Denki Kagaku*, **55**, 940, 942 (1987), **57**, 253, 434, 820 (1989), and *J. Electroanal. Chem.*, **246**, 207 (1988).
12. 李興洛, Ph. D. Thesis (Kyoto Univ.)(1979).
13. J. F. Coetzee, *Anal. Chem.*, **34**, 1139 (1962).
14. I. M. Kolthoff and J. F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 870, 1852 (1957).
15. D. A. Owensby, A. J. Parker, and J. W. Diggle, *ibid.*, **96**, 2682 (1974).
16. B. G. Cox and A. J. Parker, *ibid.*, **95**, 402 (1972).
17. Orion Research Incorporated, Instruction Manual: Sodium Ion Electrode, Model 94-11A (1966).
18. Orion Research Incorporated, Instruction Manual: Cupric Ion Electrode, Model 94-29A (1966).
19. J. F. Coetzee, D. Frollini, C. G. Karakatsanis, E. J. Subak, Jr., and K. Umemoto, "Characterization of Solutes in Nonaqueous Solution", G. Maman-tov, Ed., pp. 1, Plenum Press, U.S.A., 1978.
20. B. G. Cox and A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6879 (1973).
21. J. F. Coetzee and C. G. Karakatsanis, *Anal. Chem.*, **52**, 59 (1980).
22. R. P. T. Tomkins and O. Popovych, "Nonaqueous Solution Chemistry", Chap. 5, John Wiley, New York, U.S.A., 1981.
23. O. Popovych, "Treaties on Analytical Chemistry", I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Ed., Part I. Vol. 1, 2nd Ed., pp. 711, John Wiley, New York, U.S.A., 1978.
24. H. Strehlow, "The Chemistry of Non Aqueous Solvents", J. J. Lagowski, Ed., Vol. 1, Chap. 3, Academic Press, New York, U.S.A., 1966.
25. T. Kakutani and Y. Morthiro, *Bull. Chem. Soc. JPN.*, **51**, 2847 (1978).