

## 몇 가지 이온의 수화수에 대한 압력의 효과

黃正儀 · 鄭傑在\* · 金學成  
慶北大學校 自然科學大學 化學科  
(1992. 3. 27 접수)

### Effect of Pressure on Hydration Number of Some Ions

Jung-Ui Hwang, Jong-Jae Chung\*, and Hag-Sung Kim  
Department of Chemistry, Kyungbook National University, Taegu 702-701, Korea  
(Received March 27, 1992)

**요 약.** 압력하에서 전해질을 구성하는 이온의 한계당량전도도를 구하는데 TATB법을 적용하였다. TATB법을 적용하여 구한 이온의 한계당량전도도와 물의 점성도로부터 고전적인 hydrodynamics에 기초를 둔 이온의 Stokes 반지름을 구하였다. Stokes 반지름으로부터 수화된 이온의 반지름을 구하기 위하여 Nightingale법을 사용하였으며, 이온의 보정된 반지름과 이온의 결정반지름으로부터 수화수를 구하였다. 압력이 증가함에 따라 이온의 수화수는 아주 작은양의 감소경향을 보이고 있으며 이러한 경향은 Horne의 pressure-induced dehydration으로 설명되었다. 본 연구의 결과를 Nakahara 등의 결과와 비교하여 보면, 본 연구에서 계산된  $K^+$ 와  $Cl^-$  이온의 수화수는 Nakahara 등의 같은 이온들에 대한 수화수의 두배에 가까웠다. 그리고 Kollman 등의 결과와도 비교하여 보아 고압하에서 이온의 수화수를 구하는데 TATB법과 Nightingale법을 적용하여 비교적 좋은 결과를 얻을 수 있음을 알았다.

**ABSTRACT.** The limiting equivalent conductances of LiCl, NaCl, KCl and KBr have been obtained in water using conductometric method from 1 to 2000 bars at 25°C. From the limiting equivalent ionic conductances (obtained using TATB[Tetraphenyl Arsonium Tetraphenyl Borate]method) of  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ , and  $Br^-$  ions and viscosity of water at given pressure, their Stokes radii have been calculated. From the corrected radii calibrated by Nightingale method and the crystallographic radii at a given pressure, the volume of hydration-shell surrounding ion was calculated and hydration numbers of  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ , and  $Br^-$  ions were obtained. From the experimental results, it was found that the hydration number of  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ , and  $Br^-$  ions slightly decreased with increasing pressure. This trend may be explained by Horne's suggestion[Advances in High Pressure Research]. Comparing results of this study with those of Nakahara's, the hydration numbers of  $K^+$  and  $Cl^-$  ions were almost twice as large as those of Nakahara's[*Rev. Phys. Chem. Japan*, 42, 12 (1972)]. By comparing the present results with those of Kollman's [*J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2481 (1991)], the hydration number obtained by applying TATB method and Nightingale method may be inferred to be reasonable.

### 서 론

수용액속에서 전해질의 용매화 성질은 용액화학에서 중요하다. 그리고 화학적 혹은 생화학적 반응에서 이온의 수화는 매우 중요한 역할을 한다. 그러므로 수용액속에서의 수화와 수화에 미치는 온도의 영향에 대한 연구<sup>1-9</sup>는 많이 보고되어 있으나,

그 중요성에 반하여 수화에 대한 압력의 영향에 관한 연구<sup>10-12</sup>는 거의 되어 있지 않다. 한편 수용액속에서 이온의 수화를 알기 위해서는 이온의 수화수를 먼저 알아야 된다. 그러나 측정방법에 따라서 이온의 수화수는 달라진다고 보고<sup>13</sup>되어 있다.

본 연구에서는 비교적 실험이 간편하면서도 수화

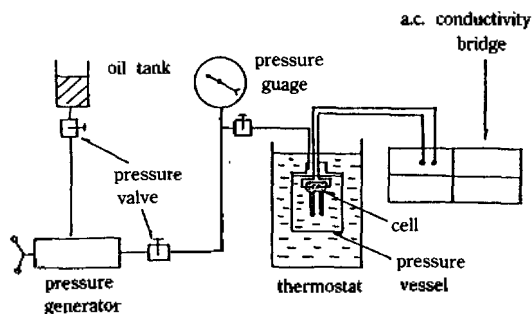


Fig. 1. Schematic diagrams of equipment for conductance measurement at high pressure.

수를 바로 구할 수 있는 전도도법을 선택하였다. 전도도법과 TATB 가정<sup>14</sup>으로 이온의 전도도를 구하여 수화수를 구한값은 없으므로, 이 방법으로 이온의 수화수에 미치는 압력의 영향을 조사하였다. 이미 알려진 이온의 수화수와 본 연구에서 얻은 수화수를 비교하여 보았고, 보고되지 않은 이온에 대하여서도 수화수에 미치는 압력의 영향을 알아보았다.

또한 상압에서 보고되어 있는 값들과의 비교를 통하여 본 연구에서 얻은 이온의 수화수가 몇번째 수화층까지 측정되었는지도 알아보았다.

## 실 험

시약 및 기기. 본 실험에 사용한 LiCl, NaCl, KCl, 및 KBr 등은 Merck사 특급 시약을 그대로 사용했으나, 농도는 침전법을 이용하여 적정해서 결정했다. 용매는 Aldrich사 스펙트로용 특급시약을 사용했다. 증류수는 비전도도가 약  $10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  인 전도도용수를 사용했다.

고압하의 전도도 측정셀은 제작하여 사용하였다. 실험에 사용한 셀의 용기상수는 1.5346, 1.5619  $\text{cm}^{-1}$  등의 값을 가진것들이다. 실험에 사용한 전도도셀의 용기상수는 25°에서 0.1D KCl( $\kappa=0.0128560 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )을 써서 결정하였다. 전도도브릿지는 Rhode-Schwarz사의 Johnes-Joseph형 전도도브릿지로서 측정했다.

Fig. 1은 고압하의 전도도의 측정 장치를 간단히 도시한 것이다.

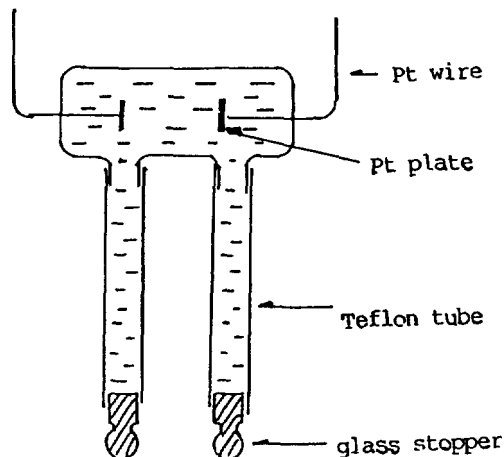


Fig. 2. Schematic diagrams of conductance cell at high pressure.

고압 발생장치는 Swiss NOVA사의 수압식 유압 펌프이고, 이에 사용한 압력 전달액은 전기 전도성이 없는 파라핀유이다. 용기내의 압력 측정은 Burdon사의 압력계를 사용했으며 항온조는 Beckman사의 것을 사용했다. 고압용기는 제작한 것으로 3000 bar까지 가압할 수 있는 강철 용기로서 내부에 전도도셀을 연결하도록 고안된 것이다.

고압하의 전도도 측정에 사용한 셀은 Pyrex 유리로 백금극을 봉입하고 백금촉으로 도금하였으며 가지를 내어 Teflon관을 연결하고 그 끝을 유리마개로 막아 압력에 따른 셀의 체적 변화가 용이하도록 하였다. 이 Teflon관이 압력을 전달해 주며 압력전달액과 용액을 분리시킨다. Fig. 2에 전도도셀<sup>15</sup>을 도시하였다.

압력은 25°C에서 1~2000 bar까지 500 bar 간격으로 측정하였다. 측정 때마다 온도와 압력의 평형 도달시간은 40분 이상으로 하였다.

측정방법. 본 연구에서는 비교적 실험이 간단하면서도 수화수를 바로 구할 수 있는 전도도법을 선택하였다. 고압하에서 염의 전도도를 구성이온의 전도도로 분리하는데는 TATB법을 적용하여 보았다. 고압하의 이온의 수화된 반지름과 수화수를 구하는데 필요한 식들은 전보<sup>5</sup>에 보고된 것을 고압에 적용하여 보았다. 고압하에서의 점도값은 문헌치<sup>16</sup>를 이용하였다.

결과 및 고찰

25°C에서 여러 압력하에서 측정한 염들의 한계당량전도도를 Table 1에 나타내었다. 각 염의 한계당량전도도는 압력이 증가되면 증가하였다가 감소하는 경향을 나타내었으며 최대치를 나타내는 압력은 염의 종류에 따라서 달랐다.

이들 중 NaCl과 KCl의 한계당량전도도는 H. Fisher<sup>17,18</sup>의 값과 1% 범위내에서 일치하였으며 비교를 위하여 Fisher의 전도도값도 Table 1에 나타내었다. Table 2에서 고압에서 염의 한계당량전도도값들을 TATB 가정으로 분리하여 구한 이온의 한계당량이온전도도값을 나타내었다. 이온들의 한계당량이온전도도값은 압력이 증가되면 증가하였다가 감소하는 경향을 나타내었으며 최대치를 나타내는 압력은 이온의 종류에 따라서 달랐다. 이와같은 경향은 이온의 이동도(mobility)가 압력의 증가에 따라서 증가하였다가 감소하기 때문이다.

이온의 한계당량이온전도도값과 물의 점성도로부터 Stokes 반지름을 구하였다.

Table 3에는 압력에 따른 이온들의 Stokes 반지름을 나타내었다. 한계당량전도도와 물의 점성도로부터 계산된 Stokes 반지름( $r_s$ )은 물이 연속매질(continuous medium)이 아니기 때문에 매우 작은 값을 나타내며 수화된 이온의 반지름이 점성흐름(viscous

flow)의 조건을 만족하는 물분자의 지름보다 아주 작을 경우가 있다. 그러므로 작은 이온이 Stokes' 법칙으로부터 벗어나는 정도를 효과적으로 측정하기 위해서는 용액속에서의 반지름과 수화되지 않은 이온의 결정 반지름이 알려져 있는 이온에 기초를 둔 보정과정(calibration procedure)이 필요하다. 보정하는 방법에는 Robinson과 Stokes<sup>19</sup>의 제안과 Nightingale 제안<sup>20</sup>이 있으나 두 방법이 모두 Tetraalkylammonium 이온들의 Stokes 반지름과 결정반지름에 기초를 두고 있다. 그러나 Robinson과 Stokes의 제안을 Stokes 반지름이 2.5 Å보다 작은 이온에 적용을 하면 불확실한 결과를 주는 것으로 알려져 있다<sup>20</sup>. 그래서 본 연구에서는 압력에 따른 물의 지름<sup>16</sup>을 고려하여 Nightingale 방법으로 이온의 보정반지름을 구하였다. Table 4에는 압력에 따른 보정반

Table 1. Limiting equivalent conductance( $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2$ ) of electrolytes in water at 25°C

Electrolytes	Pressure(bars)				
	1	500	1000	1500	2000
LiCl	115.1	116.5	119.1	119.5	118.8
NaCl	126.6	127.9	129.4	128.3	127.1
NaCl <sup>†</sup>	126.51	128.03	128.37	127.67	126.26
KCl	150.0	151.7	152.6	152.1	150.7
KCl <sup>†</sup>	149.9	151.8	152.1	152.2	149.6
KBr	151.8	153.5	153.4	152.8	151.0
NaBPh <sub>4</sub>	69.9	70.7	69.8	68.9	67.5
Ph <sub>4</sub> AsCl	96.1	97.0	98.8	98.4	97.2
(Et) <sub>4</sub> NBr	110.4	111.3	110.7	109.5	107.8
(Pr) <sub>4</sub> NBr	101.4	102.7	102.4	101.0	99.7
(Bu) <sub>4</sub> NCl	95.7	97.1	98.3	97.7	97.1
(Pe) <sub>4</sub> NBr	95.7	97.1	97.8	96.5	95.4

<sup>†</sup>ref. 18, <sup>†</sup>ref. 17.

Table 2. Limiting equivalent conductance( $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2$ ) of ions in water at 25°C

Ions	Pressure(bars)				
	1	500	1000	1500	2000
Li <sup>+</sup>	38.7	39.4	39.9	40.6	40.4
Na <sup>+</sup>	50.2	50.8	50.2	49.4	48.7
K <sup>+</sup>	73.6	74.6	73.4	73.2	72.3
Cl <sup>-</sup>	76.4	77.1	79.2	78.9	78.4
Br <sup>-</sup>	78.2	78.9	80.0	79.6	78.7
(Et) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	32.2	32.4	30.7	29.9	29.1
(Pr) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	23.2	23.8	22.4	21.4	21.0
(Bu) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	19.3	20.0	19.1	18.8	18.7
(Pe) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	17.5	18.2	17.8	16.9	16.7

Table 3. Stokes' radius  $r_s$ (Å) of ions in water at 25°C

Ions	Pressure(bars)				
	1	500	1000	1500	2000
Li <sup>+</sup>	2.37	2.35	2.31	2.23	2.19
Na <sup>+</sup>	1.82	1.82	1.83	1.83	1.82
K <sup>+</sup>	1.24	1.24	1.25	1.24	1.22
Cl <sup>-</sup>	1.20	1.20	1.16	1.15	1.13
Br <sup>-</sup>	1.17	1.17	1.15	1.14	1.12
(Et) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	2.85	2.85	3.00	3.03	3.04
(Pr) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	3.91	3.89	4.11	4.23	4.21
(Bu) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	4.79	4.62	4.82	4.82	4.73
(Pe) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	5.23	5.08	5.17	5.36	5.30

Table 4. Corrected radius  $r_{ov}(\text{\AA})$  of ions in water at 25°C

Ions	Pressure(bars)				
	1	500	1000	1500	2000
Li <sup>+</sup>	3.81	3.78	3.72	3.64	3.62
Na <sup>+</sup>	3.57	3.54	3.52	3.49	3.46
K <sup>+</sup>	3.31	3.29	3.27	3.24	3.22
Cl <sup>-</sup>	3.32	3.30	3.27	3.24	3.21
Br <sup>-</sup>	3.29	3.28	3.25	3.22	3.19

지름을 나타내었다. 이 보정반지름과 이온의 결정 반지름을 이용하여 용매화된 부피를 구하고, 압력에 따른 물의 부피를 고려하여 압력에 따른 이온들의 수화수를 구하였다.

Table 5는 고압하에서 구한 수화수를 Nakahara 등<sup>10</sup>의 값과 비교하여 나타내었다.

본 연구에서 얻은 수화수는 Nakahara 등이 얻은 값의 두 배 정도였다. 이는 이온한계당량전도도를 얻는 과정과 Stokes 반지름을 보정하는 과정이 다르기 때문에 두 과정을 통하여 얻은 이온의 수화된 유효반지름에서의 차이라고 해석된다. 즉 Nakahara 등의 기준이온으로  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  이온을 선택하고 압력에 따른 이온의 한계당량전도도는 다음과 같은 과정으로 구하였다.

$$\lambda^{(P)}(\text{Bu}_4\text{N}^+) = \lambda^{(0)}(\text{Bu}_4\text{N}^+) \left\{ \frac{\eta^{(0)}}{\eta^{(P)}} \right\} \quad (1)$$

여기서  $\lambda^{(P)}(\text{Bu}_4\text{N}^+)$ 는 압력  $P$ 에서  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  이온의 한계당량전도도이고  $\lambda^{(0)}(\text{Bu}_4\text{N}^+)$ 는 상압에서  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  이온의 한계당량전도도이다.  $\eta^{(P)}$ 는 압력  $P$ 에서 물의 점성도이고  $\eta^{(0)}$ 는 상압에서 물의 점성도이다. 그리고 그들은 다음과 같은 식들을 이용하여 구한 이온전도도값과 압력에 따른 물의 점성도값을 사용하여 이온의 Stokes 반지름을 구하였다.

$$\lambda^{(P)}(\text{Cl}^-) = \Lambda^{(0)}(\text{Bu}_4\text{NCl}) - \lambda^{(P)}(\text{Bu}_4\text{N}^+) \quad (2)$$

$$\lambda^{(P)}(\text{K}^+) = \Lambda^{(0)}(\text{KCl}) - \lambda^{(P)}(\text{Cl}^-) \quad (3)$$

그러나 그들은 Robinson과 Stokes 제안으로 구한 문헌<sup>19</sup>에서 그들이 구하는 이온의 보정요소가 없기 때문에 자신들이 제안한 보정요소(correction factor)<sup>21</sup>로 보정반지름을 구한 후 수화수를 구하였다. 그리고 그들은 자신들이 제안한 보정요소값의 온도와 압력

Table 5. Volume of hydration shell  $V_{sh}(\text{\AA}^3)$  and hydration number ( $h$ ) of ions at 25°C

Press. (bars)	Ions				
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>
1	230.8	187.0	142.1	128.4	118.1
	7.7	6.2	4.7	4.3	3.9
	—	—	2.5 <sup>a</sup>	1.9 <sup>a</sup>	—
500	5 ± 1 <sup>b</sup>	4 ± 1 <sup>b</sup>	3 ± 2 <sup>b</sup>	2 ± 1 <sup>b</sup>	2 ± 1 <sup>b</sup>
	225.3	182.2	139.3	125.7	116.8
	7.8	6.3	4.8	4.3	4.0
1000	—	—	2.6 <sup>a</sup>	1.9 <sup>a</sup>	—
	214.7	179.1	136.6	121.6	112.7
	7.4	6.2	4.7	4.2	3.9
1500	—	—	2.5 <sup>a</sup>	1.9 <sup>a</sup>	—
	201.1	174.5	132.6	117.6	108.8
	7.2	6.2	4.7	4.2	3.9
2000	—	—	2.6 <sup>a</sup>	1.8 <sup>a</sup>	—
	197.8	169.9	130.0	113.7	104.9
	7.1	6.1	4.6	4.1	3.7
	—	—	2.4 <sup>a</sup>	1.8 <sup>a</sup>	—

<sup>a</sup>ref. 11, <sup>b</sup>ref. 23.

의존성을 무시하였으나<sup>11</sup> 본 연구에서는 주어진 각 압력에서 TATB 가정과 Nightingale 방법을 사용하여 수화수를 구했다.

본 연구의 결과는 전체적으로 압력이 증가함에 따라 수화수값들이 아주 작은양의 감소경향을 보이고 있다. 이는 Horne 등<sup>22</sup>이 제안한 바와 같이 압력이 높아지면 이온주위에 있는 물분자가 떨어져 나가기 때문인 것으로 생각된다.

본 연구에서 구한 수화수 값을 상압에서 가장 확률이 높은 일차 수화수<sup>23</sup>(primary hydration number)와 비교하여 보면 본 연구는 일차 수화수보다 큰 값을 나타내고 있으므로 Ref. 24의 모델에서 보는 바와 같은 일차수화층의 수화수와 이차수화층의 일부도 측정되었다고 볼 수 있으나, Nakahara 등의 연구 결과는 일차수화수보다 작은 값이므로 일차수화층의 일부만이 측정되었다고 볼 수 있다.

또한 Kollman 등<sup>25</sup>의 molecular dynamics simulations의 결과중 Na<sup>+</sup> 이온의 RDFs의 결과를 보면 4+2 구조, 즉 첫번째 수화층에 4개의 물분자가 있고 두번째 수화층에 2개의 물분자가 있는 구조가 안정한 것으로 보고되어 있다. 그리고 결과에 나타난 Na<sup>+</sup> 이온의 배위수는 5.8(300 K)로 나타나 있으며

Na<sup>+</sup> 이온과 첫번째 수화층의 물분자에 있는 수소와 산소까지의 거리는 2.90, 2.35 Å으로 보고되어 있다. 본 연구에서 얻은 보정된 Na<sup>+</sup> 이온의 반지름은 3.57 Å이고, 수화수는 6.2(298 K)이다. 온도의 차이는 있으나 통계숫자적인 의미로 두 연구에서 얻은 수화수를 6으로 해석을 하고, 본 연구에서 얻은 Na<sup>+</sup> 이온의 반지름과 그들의 결과에 나타난 Na<sup>+</sup> 이온과 첫번째 수화층의 물분자에 있는 수소와 산소까지의 거리를 비교함으로써도 본 연구에서 얻은 수화수는 일차수화층의 수화수와 이차수화층의 일부가 측정되었다는 해석이 타당한 것으로 생각된다.

인 용 문 헌

1. J. D. Bernal and H. D. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933).
2. J. D. Bernal and H. D. Fowler, *Vsp. Fiz. Nauk.*, **14**, 586 (1934).
3. O. Y. Samoilov, "Structure of Aqueous Electrolyte Solution and Hydration of Ions", p. 74, Consultant Bureau, New York, 1965.
4. F. J. Millero, *In Water and Aqueous Solutions*, R. A. Horne, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1972.
5. J. W. Akitt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **76**, 2259 (1980).
6. F. H. Spedding, P. F. Cullen, and A. Habenschuss, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1106 (1974).
7. Y. Marcus and N. Soffer, *J. Soln. Chem.*, **10**, 549 (1982).
8. R. Lundkvist, E. K. Hulet, and P. A. Baisden, *Acta Chem. Scand.*, **A35**, 653 (1981).
9. J. U. Hwang, H. S. Kim, S. K. Cha, and E. H. Park, *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**, 443 (1991).
10. M. Nakahara, K. Shimizu, and J. Osugi, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **40**, 1 (1970).
11. M. Nakahara, K. Shimizu, and J. Osugi, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **42**, 12 (1972).
12. M. Nakahara, K. Shimizu, and J. Osugi, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **42**, 75 (1972).
13. Y. Marcus, "Ion Solvation", p. 69, Wiley: Chichester (UK), 1986.
14. J. I. Kim, *J. Phys. Chem.*, **82**, 191 (1978).
15. J. U. Hwang *et al.*, "文理學總", 107 (1975).
16. F. H. Fisher, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1607 (1962).
17. F. H. Fisher and A. P. Fox, *J. Soln. Chem.*, **8**, 627 (1979).
18. F. H. Fisher and A. P. Fox, *J. Soln. Chem.*, **10**, 871 (1981).
19. R. A. Robinson and R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions", p. 123 Butterworths Scientific Publication, London (1959).
20. E. R. Nightgale Jr., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1381 (1959).
21. M. Nakahara, K. Shimizu, and J. Osugi, *Nippon Kagaku Zasshi*, **92**, 785 (1971).
22. R. A. Horne, "Advances in High Pressure Research", Vol. 2, Chap. 3, ed. by R. S. Bradley, Academic Press, London, 1969.
23. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", Vol. 1, Plenum Press, New York, 1970.
24. (a) H. S. Frank and W. Y. Wen, *Discuss. Faraday Soc.*, **24**, 133 (1957); (b) C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", Vch Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany), p. 34, 1988.
25. L. X. Dang, J. E. Rice, J. Caldwell, and P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2481 (1991).