

## 물—메탄올 혼합용액중의 황산마그네슘

안 정 수  
공업화학과

### <요 약>

물—메탄올 혼합 용액 중에서의 황산마그네슘의 용해도를 25°와 50°C에서 측정하였다.

25°C에서 용액과 공존하는 고체상  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ 와 새로운 화합물  $MgSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 4CH_3OH$ ,  $MgSO_4 \cdot 3H_2O \cdot 2CH_3OH$ 를 분리하여 마그네슘 정량, 수분분석, TGA, NMR Spectrum으로 확인하였다.

## Studies on Magnesium sulfate in Methanol-Water Mixtures

Ahn, Zeong Souh  
Dept. of Industrial Chemistry

### <Abstract>

The 25° and 50°C isotherms for the system Magnesium sulfate—Methanol—Water have been studied by measuring the Solubilities of Magnesium sulfate in the various composition of the water and methanol mixtures.

The new Solvates  $MgSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 4CH_3OH$  and  $MgSO_4 \cdot 3H_2O \cdot 2CH_3OH$  have been separated and identified at 25°C by means of TGA and chemical analysis.

### I. 서 론

$H_2O$ -Methanol 혼합용액 속에서의 Mg염의 용해도는 대체로 Methanol분율의 증가와 더불어 감소하는 경향을 보인다.<sup>(1)</sup>

I a족 금속의 halogen화합물에서처럼<sup>(2)</sup> II a족 금속의 할로젠 화합도 methanolate를 잘 형성하며 특히 Mg의 halogen화합물은 순 methanol중에서도  $H_2O$ 에서와 비슷한 용해도를 갖는다,<sup>(3)</sup> 그러나  $H_2O$ -methanol 혼합 용액에서의  $MgSO_4$ 의 성질은 분리에 보고된 것이 없어, 본 연구는  $H_2O$ -methanol 혼합용액중에서의  $MgSO_4$  용해도를 25°와 50°C에서 측정하고, 25°C에서 포화용액과 평형에 있는 고체상을 분리, 확인하는 것에 목적을 두었다.

### II. 실험

#### 1. 용해도 실험

$H_2O$ - $CH_3OH$  혼합용액은 중류수와 Absolute methanol (Baker Analyzed reagent)을 각 조성별로 hole pipet으로(부피 %) 취하여 잘맞는 두경이 달린 250ml들이 Polypropylene병(원심분리용)에 100 ml씩 넣고 일정량의  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 결정(Kanto Extra pure reagent)을 넣은후,  $25 \pm 2^\circ$ 를 유지하는 항온조에서 자주 흔들어 주면서 4일간 둔 다음에 포화 용액 10ml씩을 취하여 정량병에 넣어 무게를 재고(density측정) 0.01M—EDTA로  $Mg^{++}$ 을 정량하였다.

용액중에 포화되고 남은 고체상은 평형에 도달하는데 많은 시간이 걸릴 것이므로  $CH_3OH$ 의 조성

80부피 %이하인 경우에는 일정 부피의 물에  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (일정량)를 완전히 용해시킨 후에 일정부피의  $CH_3OH$ 를 가하였고, 물의 조성이 20부피 % 이하인 경우에는 일정 부피의 absolute methanol에  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (일정량)를 완전히 용해시킨 다음 일정부피의 물을 가하여 용액조 속에서 흔들어 주면서 용액과 고체상이 평형에 도달하게 하였다.

같은 실험을  $50 \pm 2^\circ C$ 의 용액조 안에서도 행하였고, 100% $CH_3OH$ 에는 가열 건조시킨 무수  $MgSO_4$  (Kanto Extra Pure reagent)를 사용하여 용해도를 측정하였다.

## 2. 고체상의 분리 및 확인

$25^\circ C$ 에서 조화 용액은 가운뎃기 받아내고 남은 결정은 비커를 질소 기체로 flushing하여 건조시킨후 Karl Fisher의 수분분석방법으로  $H_2O$  함량을 측정하였고 (Beckman Model KF-2 Aquameter), 일부는 물에 녹인후 0.01M EDTA로  $Mg$  함량을 측정하였다.

$CH_3OH$  함량은 결정 무게에서  $MgSO_4$ 와  $H_2O$ 의 함량을 뺀 차이로 산출하였다. 결정중에  $CH_3OH$ 가 함유된 것은 결정중  $D_2O$ 에 녹여 NMR spectrum (Varian HA 100)으로 확인하였다.

건조기의 조화 용액과 공존하는 고체결정 20mg 씩을 취해 열분해 되는 모양을 TGA로 조사하였고 (Cahn Instruments Electrobalance), 또한 DTA Curve (C. S. I. Thermal Analyser)를 관찰하였다.

## III. 결과 및 고찰

Table 1에는 조화 용액의  $CH_3OH-H_2O-CH_3OH$  계 ( $25^\circ C$ )와 평형에 있는 고체상을 표시하였다.  $MgSO_4$ 의 조성은  $CH_3OH$ 의 함량이 증가함에 따라 급격히 감소되어  $CH_3OH$  함량이 약 70%일때 최소 값을 보았다.

조화액중의  $MgSO_4$  조성은  $50^\circ C$ 에서는  $CH_3OH$ 가 증가함에 따라 계속 감소되며  $H_2O$ 의 조성이 20% 이상일 경우  $25^\circ C$ 에서 보다 큰 값은 나타난다.

이 결과는 Ethanol- $H_2O$  혼합용액<sup>(1)</sup>과 Isopropylalcohol- $H_2O$  혼합용액에서의<sup>(2)</sup> 조성 변화와 비슷한 모양을 보여 주며 ( $50^\circ$ 일때),  $MgSO_4$ 의 함량은 물체에 보고된 순수한 methanol에서의 용해도 값<sup>(3)</sup> (0.224g/100g. MeOH :  $25^\circ C$  0.123g/100g MeOH :  $55^\circ C$ )보다 적은 값이다.

$25^\circ$ 에서 조화 용액과 평형에 있는 고체상은

Table 1. Equilibrium data for  $25^\circ$  Isotherm of the System  $CH_3OH-H_2O-MgSO_4$

Density	Wt. % (in Sat. Soln.)			Solid Phase
	$CH_3OH$	$H_2O$	$MgSO_4$	
1.3090	0	72.91	27.09	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
1.2316	5.03	71.73	23.24	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
1.1728	11.88	69.94	18.18	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
1.1126	19.20	67.18	13.62	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
1.0984	23.98	65.27	10.75	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
1.0181	31.70	59.53	8.87	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
.9542	42.51	58.15	4.34	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
.9060	53.45	44.53	2.02	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
.8754	64.67	34.59	0.74	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
.8688	69.03	30.32	0.65	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
.8608	75.80	23.69	0.44	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
.8511	79.23	20.30	0.41	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
.8336	84.17	15.20	0.63	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$
.8280	87.04	12.10	0.86	$MgSO_4 \cdot 3H_2O \cdot 2CH_3OH$
.8212	90.60	8.53	0.48	$MgSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 4HCH_3OH$
.8201	92.92	6.17	0.91	$MgSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 4CH_3OH$
.8210	95.34	3.14	1.32	$MgSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 4CH_3OH$
.8013	99.896	0	0.104	$MgSO_4 \cdot 4CH_3OH$

Table 2. Equilibrium data for  $50^\circ$  Isotherm of the System  $CH_3OH-H_2O-MgSO_4$

Density	Wt. % (in Sat. Soln.)		
	$CH_3OH$	$H_2O$	$MgSO_4$
1.3672	0	65.81	34.19
1.3542	4.37	62.87	32.76
1.3322	11.95	58.28	29.86
1.2897	18.37	54.68	26.95
1.2241	26.61	50.02	23.37
1.1382	35.57	45.47	18.96
.9812	49.63	41.36	9.01
.8920	63.76	34.01	2.23
.8735	68.81	29.82	1.37
.8603	72.06	26.95	0.89
.8531	75.65	23.64	0.71
.8425	79.13	20.26	0.61
.8386	82.73	16.83	0.44
.8235	87.61	12.17	0.22
.8310	99.907	0	0.093

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ 의 수화물과 methanol이 함께 배워진  $MgSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 4CH_3OH$ ,  $MgSO_4 \cdot 3H_2O \cdot 2CH_3OH$ 임을 확인할 수 있었다 (Table 3. 고체상의 조성—이론값 및 실험값).

Table 3. Analysis data for Solid Phase

Compound	Composition		$MgSO_4$ (Wt. %)		$H_2O$ (Wt. %)	
	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
$MgSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 4CH_3OH$	42.327	42.15	12.660	12.5		
$MgSO_4 \cdot 3H_2O \cdot 2CH_3OH$	50.495	50.85	22.665	22.7		
$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	62.570	63.41	37.430	36.3		
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	52.706	52.24	47.294	47.3		
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	48.834	49.10	51.156	50.2		

$MgSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 4CH_3OH$ 의 DTA Curve(Fig. 1(A))는  $100^\circ C$  근처에서 강한 흡열 peak를 보여주고, 발열 peak가 있는  $350^\circ C$  근처에서는 상변화가 있는 것으로 추측된다.

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 의 TGA Curve (Fig. 1(C))는 마지

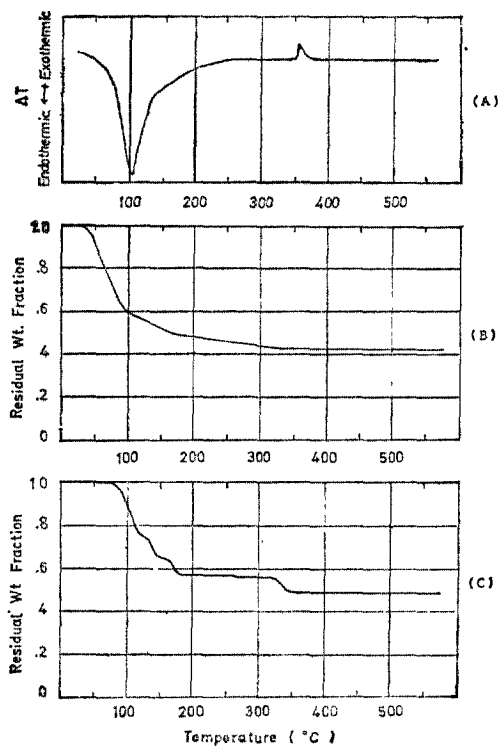


Fig. 1. DTA Curve of  $MgSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 4CH_3OH$  (A) and TGA Curves of  $MgSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 4CH_3OH$  (B) and  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (C)

막 물 한분자가  $320^\circ C$  근처에서 분해됨을 보이는데  $MgSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 4CH_3OH$ 의 경우에는 (Fig. 1(B)) 낮은 온도에서 Methanol과  $H_2O$ 가 분해 모두 됨을 보여준다.

즉  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 의 결정구조는  $Mg^{+2}$ 에 배워진 6개의  $H_2O$ 분자와,  $SO_4^{2-}$ 의 산소 원자에 인접된 한개의  $H_2O$ 분자를 가지고 있으나<sup>(7)</sup>  $MgSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 4CH_3OH$ 에는 강하게 결합된  $H_2O$ 분자가 없고, 실온( $25^\circ C$ )에서도 불안정하여 공기중에서 분해됨을 알수있다.

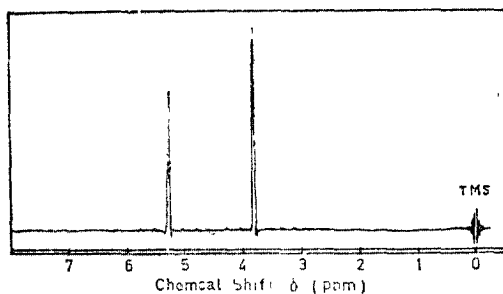


Fig 2. NMR Spectrum of  $MgSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 4CH_3OH$  in  $D_2O$ .

$MgSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 4CH_3OH$ 의 NMR Spectrum(Solvent:  $D_2O$ )은 hydroxyl기의 proton과 methyl기의 proton 비가 2 : 3임을 나타내며 methyl proton 12개 : hydroxyl proton 8개의 비와 잘 맞는다(Fig. 2).

### 참고 문헌

1. LINKE, W.F. ed., Solubilities of Inorganic and Metal-organic Compounds, Vol. II. 534, American Chemical Society, Washington, D.C. (1965)
2. EMONS, H.H. and others, Z.Chem. 11, pp.293~304(1971)  
EMONS, H.H. and others, Z.Chem. 10, pp.444~446(1970)
3. LINKE, W.F. ed., Solubilities of Inorganic and Metal-organic Compounds, Vol. I. D. van Nostrand Company. Inc., Princeton, New Jersey (1958)
4. TARASSENKOW, D.N. and KATZ, K., Zh. Obsch. Khim. 7, pp.2243~2245(1937).

5. GINNINGS, P. M. and CHEN, Z. T., J. Am. Chem. Soc., 57, pp. 1038~1040(1931)
6. GIBSON, G. C. and others. J. Chem. Soc. 52, pp. 1440~1443(1929)
7. WYCKOFF, R. W. G., Crystal Structures, 2nd. Ed. Vol. 3, 839. Interscience publishers Inc. (1960).