

메탄올에서의 무기염 및 할로젠화 테트라알킬암모늄 들의 삼투계수

허
화 학 과
(1981.12.30 접수)

〈요 약〉

메탄올에서의 무기염들(NaI, KI, CsI, NH₄I, LiCl, NaCl, CsCl, NH₄Cl)과 Tetraalkylammonium Halide 들(Et₄NI, Et₄NCl, Bt₄NCl)의 삼투계수를 45°C 에서 Vapour Pressure Osmometer 에 의해 구하였다. 이들은 0.015~0.150*m* 농도범위에서 모두 “라울의 법칙”에 정편차를 보여 주었으며, 이들을 같은 용질에 대한 물에서의 삼투계수들과 비교하였다. 간단한 1:1염들의 삼투계수는, 같은 음이온 중에서 양이온 크기 증가에 따라 증가함을 보여주었다: NH₄⁺>Cs⁺>K⁺>Na⁺>Li⁺. 이러한 순위는 물에서의 순위와 뒤바뀐 것이다. 메탄올에서 이러한 삼투계수 순위의 바뀔은, 용액내의 용질-용질 상호작용이 용액의 행동을 설명하는데 보다 더 중요한 인자로 작용함을 보여주는 것이다. 또한 그들의 행동을 설명함에 있어서 이들 이온들의 크기 효과에 의한 것보다, 다른 여러 요인들이 더욱 중요한 인자임을 알 수 있다. 이에 비해 Tetraalkylammonium Halide 들의 경우는 물에서와 같은 경향을 나타내고 있다.

The Osmotic Coefficients of Some Inorganic Salts and Tetraalkylammonium Halides in Methanol

Hwang Hur

Dept. of Chemistry

(Received December 30, 1981)

〈Abstract〉

The osmotic coefficients have been determined by the Vapour Pressure Osmometer for some inorganic salts (NaI, KI, CsI, NH₄I, LiCl, NaCl, CsCl, NH₄Cl) and tetraalkylammonium halides (Et₄NI, Et₄NCl, Bt₄NCl) in methanol at 45°C. Solutions of all of the salts in this category are found to exhibit positive deviations from Raoult's law, for a concentration range from 0.015 to 0.150*m*. These are compared with data for some of the same salts in aqueous solutions. The osmotic coefficients of these simple 1:1 salts are increased with the size of cation: NH₄⁺>Cs⁺>K⁺>Na⁺>Li⁺. This order is really inverse of aqueous solution. Reversals in the order of the coefficients of these salts in this system gives an indication of the relative importance of solute-solute interactions in methanol. And also the behavior of these salts in methanol are depend on another factor more than size effect. In contrast to the order of inorganic salts, the order of tetraalkylammonium halides are similar to the order in aqueous solution.

I. 서 론

용액에서의 용질-용매 상호작용과 용질-용질 상

호작용을 규명하기 위하여 건보기모탈부피, 상대
검도, 활동도계수, 삼투계수, 용해열 등 용액의 총
괄성을 이용한 많은 연구가 이루어져 있으나, 유전
상수가 작은 메탄올 용매에서의 전해질들의 행동은

그들의 각 분 용매도의 큰 규발성 때문에 충분히 이루어져 있지 않고 있다.

Evans^(1,2)는 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올에서 Tetraalkylammonium Halide 들을 전도도 측정으로 그들의 현상을 최감성의 단계에서 설명하였는데 같은 중의 양이온에서 음이온의 크기가 커질수록 최감성의 증가를 관찰하였고, Palgoric⁽³⁾는 에탄올 용매에서의 (hep)₃N⁺ 계의 삼투계수 측정으로 Evans 와 같은 결과를 얻었다.

수용액에서의 여러 전해질들의 삼투계수는 Robinson⁽⁴⁾ 등 여러 연구자^(5,6)에 의해 수소결합, 최합성, 용매화효과, 구조파괴효과, 용질-용매 사이의 약한 "분자간 힘" 등으로서 삼투계수의 감소 순위가 Li⁺ > Na⁺ > K⁺ > Cs⁺ > NH₄⁺ 와 I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ 로 됨에 대한 설명을 하였다. Lindenbaum^(7,8)은 이런 현상을 "물구조 촉진 이온쌍(water structure-enforced ion pairing)"의 관점에서 설명하면서, 온도변화(25°C 와 65°C)에 의한 삼투계수 크기 순위의 바뀔에 대해 결정적인 수소결합의 관점에서 설명하였다.

물 아닌 용매인 DMSO, NMA, EtCO₃에 대해서는, Bonner^(9,10), Wood⁽¹¹⁾, Parker⁽¹²⁾, Pure⁽¹³⁾ 등에 의해 전해질과 비전해질의 현상에 대하여 연구하였으며, Montando⁽¹⁴⁾는 최합성으로 Lactam 의 분자구조를 설명하였다. Paul⁽¹⁵⁾은 삼투계수로서 용액중의 고분자 형성은 관찰하였으며, Cesaro⁽¹⁶⁾와 Yellin⁽¹⁷⁾은 Ramman 분광법과 삼투계수에 의해 용액중 비활형성을 확인하였다.

본 연구에서는 비양성자성 용매인 메탄올 용매에서 몇가지 전해질들의 삼투계수를 측정하여 이들 전해질의 행동과 용매와의 상호관계를 물 또는 물 아닌 용매에서의 여러 연구결과와 비교 검토함으로써 메탄올 용매에서의 전해질들의 행동을 연구하는데 유용한 지식을 얻고자 한다.

II. 실험

1. 시약 및 기기

메탄올은 50 ml 무수메탄올(E. P. grade, Fluka)에 5g의 마그네슘과 제결정한 요오드 5g을 넣고 1시간 이상 환류한후, 1l의 메탄올을 가하여 다시 30분이상 환류한후에 증류하여 가운데부분만 사용하였다.

요오드화나트륨, 요오드화칼륨, 요오드화세슘은 Merck 일급시약을 탈이온수와 에틸알콜에서 재결

정하여 진공건조기에서 여러시간 탈린후 사용하였다. 요오드화 암모늄은 특급시약을 진공건조기로 여러시간 탈린후 사용하였다.

Tetraethylammonium iodide는 Triethylamine에 요오드화이틸을 가하여 흰 빛 침전을 얻고, 이것을 에테르 용액으로 두번 재결정하여 진공건조기에 수일간 탈린후 사용하였다.

염화나트륨은 증류이온효과의 방법으로 재결정하였고, 염화암모늄, 염화리튬은 탈이온수와 에틸알콜로서 재결정 하였으며 염화칼륨은 에테르에서 재결정 진공건조기에서 말려 사용하였다.

삼투계수의 측정은 Vapor Pressure Osmometer (Knauer, West Germany, Serial No. 731203)을 사용하였다.

2. 삼투계수의 측정

일정한 온도의 용기(Vapor Pressure Osmometer Chamber)안에 순수한 용매의 증기가 포화되어있을 때 두개의 thermistorprobe 에 각각 순수한 용매와 용액 1방울씩 가하면 용매와 용액의 방울에서 도출된 증기와 정류 상태의 경험을 이루기 위하여 증난과 서림이 시작된다. 이때 용매와 용액은 증발열과 서림열의 차이가 생기고 이 차이는 두 thermistor에 온도차(ΔT)일으켜, ΔT는 정밀한 wheatstone bridge에서 저항차(ΔR)로 나타난다. 이 저항가와 온도차는 다음과 같은 관계가 있다.

$$\Delta R = k_1 \Delta T$$

여기서 k_1 은 비례상수이다. 그런데 실용 삼투계수(ϕ)는 저항의 차와 다음과 같은 관계를 이룬다.

$$\Delta R = \nu k_2 \phi m$$

여기에서 ν 는 용액내에서의 용질의 한몰당 대리로 링기는 이온수이고, m 은 몰랄농도이며, k_2 는 용매에 의존하는 비례상수이다. 무한히 묽은 용액에서는 $\phi \rightarrow 1$ 이며 위 식은 다음과 같이 된다.

$$\lim_{m \rightarrow 0} \frac{\Delta R}{m} = \nu k_2 = K$$

여기에서 용질이 비전해질이면 $\nu=1$ 이다. 일정한 온도에서의 상수 K 는 같은 용매에서 용질의 종류에 관계없이 같은 값을 가진다. 그러므로 비례상수 K 를 알면 몰랄농도에서의 삼투계수를 구할 수 있다.

용질의 활동도계수(γ)와 용액의 삼투계수와는 다음과 같은 관계가 있다.

$$\ln \gamma = \phi - 1 + \int_0^{\sqrt{m}} \frac{2(\phi-1)}{\sqrt{m}} d\sqrt{m}$$

여기에서 ϕ 를 일변, $2(\phi-1)/\sqrt{m}$ 을 λ , m 에 대하여 도시하여 그림처럼 하프로서 공질의 삼투도계수를 구할수 있다.

이고, 양이온은 요드화물의 경우 $Bu_4N^+ < Et_4N^+$ 로 이 중에서 이들의 대한 삼투계수 순위와 같았다.

III. 결과 및 고찰

모든 전해질은 메탄올 용매에서 Raoult의 법칙에서 양의 편차나쁜 나타내어 table과 같이 삼투계수가 1보다 작았다.

물이나 N-Methyl acetamide (NMA) 용매에서의 열화물이나 오오프티올 삼투계수는⁽⁹⁾ $I_1^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+ > NH_4^+$ 로 양이온 크기 순서로 작아지는데 메탄올용매에서의 삼투계수 순위는 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+ < NH_4^+$ 로 바뀌었다. 이것은 용매인 메탄올이 전해질들에 대하여 물과는 달리 작용되고 있음을 알 수 있고 메탄올 용매 내의 분자간 상호작용이나 구조적인 면에서 같은 양가성 용매인 물과는 다른 점이 있음을 뜻한다.

또한 Table 3에서 보는 바와 같이 Tetraalkylammonium halide의 경우 음이온의 삼투계수는 $I^- < Cl^-$

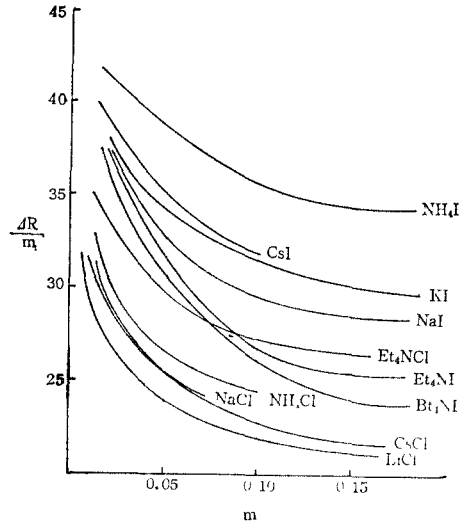


Fig.1. Osmotic coefficients of electrolytes in Methanol at 45°C

Table.1 Osmotic and activity Coefficients of Electrolytes in Methanol at 45°C

m	Ammonium Chloride		Cesium Chloride		Sodium Chloride		Lithium Chloride	
	ϕ	γ	ϕ	γ	ϕ	γ	ϕ	γ
0.015	0.704	0.714	0.666	0.681	0.662	0.679	0.653	0.674
.025	.653	.664	.616	.632	.613	.630	.592	.617
.035	.619	.628	.590	.602	.589	.601	.556	.581
.045	.593	.600	.566	.575	.566	.575	.533	.555
.065	.565	.562	.538	.538	.541	.540	.507	.519
.095	.546	.530	.512	.503			.487	.486
.100	.545	.522	.505	.491			.481	.475
.120			.495	.472			.475	.457

Table.2 Osmotic and activity Coefficients of Electrolytes in Methanol at 45°C

m	Ammonium Iodide		Cesium Iodide		Potassium Iodide		Sodium Iodide	
	ϕ	γ	ϕ	γ	ϕ	γ	ϕ	γ
0.020	0.905	0.898	0.865	0.860	0.841	0.836	0.832	0.828
.030	.881	.871	.826	.819	.802	.795	.785	.780
.040	.859	.846	.795	.786	.776	.766	.748	.742
.060	.825	.806	.751	.737	.737	.721	.698	.689
.080	.799	.774	.719	.669	.712	.688	.668	.653
.100	.781	.749	.700	.673	.693	.662	.651	.627
.120	.769	.731			.678	.640	.638	.606
.150	.758	.709			.664	.614	.629	.583

Table.3 Osmotic and activity Coefficients of Electrolytes in Methanol at 45°C

m	Tetrabutylammonium Iodide		Tetraethylammonium Iodide		Tetraethylammonium Chloride	
	ϕ	γ	ϕ	γ	ϕ	γ
0.015	0.828	0.828	0.843	0.840	0.752	0.755
.025	.766	.766	.788	.785	.709	.709
.040	.701	.702	.727	.724	.670	.665
.060	.641	.642	.663	.660	.637	.623
.080	.601	.599	.618	.614	.614	.592
.100	.574	.567	.588	.581	.597	.567
.120	.554	.541	.573	.558	.586	.547
.150	.536	.512	.560	.531	.577	.524

그림 1에서 보는 바와 같이 삼투계수의 급격한 감소현상을 볼수 있고, (태계의 열은 처음에는 감소하여 최소점을 지나나 농도가 짙어지면 다시 증가한다) 삼투계수의 이러한 감소나 증가폭, 농도에 따른 크기 변화에 대해 탄겔과의 순위 비교로서 용질이 용액에서 수소결합에 의한 회합현상, 용매화 효과, 용질의 용매 구조 파괴 효과, 이온쌍의 형성, 착물의 생성 등을 고찰해 볼수 있으나, 물이나 알콜과 같은 양성자성 용매는 용질분자 주위에 Cage를 만드는 것 때문에 상당히 복잡한 현상, 비양성자성 극성 용매는 용매화가 가장 중요한 요인으로 비교가 용이하게 해석할 수 있다.

Table.1 나 Table.2의 양이온 크기 순서에 따라 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+ < (NH_4)^+$ 로 삼투계수의 증가는 물에서와는 달리, 작은 양이온일수록 구조 파괴 효과가 만 효과를 증가하기 때문이다. 이러한 순위의 바뀐은 NMA 용매에서 Acetates나 Propionates의 인칸리드들의 삼투계수 순위⁽¹⁷⁾도 그리한데, 이것을 이들의 양이온이 인칸리드속 양이온의 내부배위으로부터 용매분자와 자리바꿈을 할때 전하밀도가 높은 작은 양이온 일수록 더 크게 작용하므로 기니 같은 삼투계수를 가지게 된다고 하였다.

용액의 총극성의 입장에서, 이러한 이온-이온 상호작용에 의한 이온 쌍이나, 착이온의 형성 또는 극화압성에 의한 고분자의 형성 사이에는 구별이 없으므로, 메탄올 용액 중에서 용질-용매 상호작용에 의한 착이온이나 고분자의 형성도 가정할수 있다. 이러한 가정을 뒷받침 하는 것으로, Uridine, Cytidine, Purine 이나 6-Methyl purine, 5-Bromouridine 의 물에서 삼투계수⁽¹⁸⁾의 급격한 감소현상으로도 고분자물질의 형성을 확인 하였는데 여기

에서도 작은 분자일수록 같은 삼투계수를 나타내고 있었으며, 2:1 전해질인 $ZnBr_2$ ⁽¹⁷⁾와 $ZnCl_2$ ⁽⁹⁾가 각각 물과 Ethylen carbonate 용매에서 착이온의 형태로 존재함이 Raman 분광기로 확인되어 있다.

일반적으로 양성자성 용매에서 음이온은 이온쌍 극자 작용과 수소결합에 의해 용매화가 이루어지며 $Cl^- < Br^- < I^-$ 의 순서로 삼투계수가 증가한다. 이 순위는 전기음성도의 크기나 음이온의 크기 순서에 비례하며, 메탄올에서도 같은 경향을 보이고 있다.

그림 1에서와 같이 음이온은 양이온과는 달리 물에서나 메탄올에서의 행동은 별 차이가 없음을 나타내었으며, Tetraalkylammonium halide의 음이온 삼투계수 순위 역시 물과 메탄올에서 일치함을 보여주고 있다.

물에서의 Tetraalkylammonium halide의 삼투계수^(10,17)는 다른 전해질들과는 다른 순위를 나타내고 있는데, 25°C에서 이들의 염화물은 $Bu_4N^+ > Pr_4N^+ > Et_4N^+ > Me_4N^+$ 의 순서로 양이온이 작아질수록 작은 것을 나타내며 요드화물과 브로마화물은 $Bu_4N^+ > Pr_4N^+ < Et_4N^+ < Me_4N^+$ 로 염화물과는 바뀐 순위를 갖는다. 그리고 같은 양이온에서 그 음이온들의 삼투계수는 $Cl^- > Br^- > I^-$ 의 순서로 작아지고 있다.

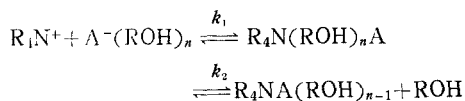
NMA에서는 음이온의 삼투계수 크기 순위는 물에서와 같고 양이온의 순위는 염화물의 경우 역시 물에서와 같은 순위가 뚜렷이 나타나고 있으나 요드화물은 물에서와 같은 그 순위의 바뀐이 뚜렷하게 나타나지는 않는다.⁽¹⁸⁾

메탄올에서 묽은 농도의 Tetraalkylammonium halide의 삼투계수의 순위가 물에서와 같은 현상은 일기 논의된 알칼리 할로젠화물과는 다르다. 결

국 이 들은 자은 크기의 알카리할로젠화물 과는 달리 용매구조의 영향을 크게 받지 않음을 알 수 있다.

Tetraalkylammonium halide의 삼투계수 감소 현상은 이들 bolaform 양이온들이 주위의 물분자와의 작용을 시소로 하려는 “구조촉진 이온쌍”(Structure-promoting Ionpair)의 형성 효과로 설명될 수 있으며 수용액중 Tetraalkylammonium halide의 삼투계수 순위에서 보는 바와 같이 양이온이 클수록 “구조촉진 이온쌍”의 형성효과가 커짐으로써 더욱 작은 삼투계수를 나타낸다고 할 수 있으며 요드 화물의 경우 더욱 현저하게 나타나고 있다.⁽⁷⁾

음이온에 대한 삼투계수의 순위는 $Cl^- > Br^- > I^-$ 인데 이것은 Tetraalkylammonium halide의 수소결합 정도로서 설명된다. 이들 할로젠 화물의 음이온은 그 크기가 큰 것일수록 수소결합의 감소를 보이며, 반대로 양이온은 클수록 수소결합의 증가 현상이 있다. 이러한 두 상반된 수소결합성의 경쟁이 있으며, 둘중에 음이온 크기 증가에 의한 수소결합 감소현상이 양이온 효과를 능가하기 때문에⁽⁷⁾ $Cl^- > Br^- > I^-$ 순위의 삼투계수를 가지게 되는 것이다. 특히 음이온 크기 증가에 따라 수소결합의 감소현상을 수용액중 할로젠화물의 X-Ray 연구에 의해 확인되었다.⁽²⁰⁾ 그러나 이는 수용액 중에서의 설명이므로 좋은 설명이 되지 못한다. 여러 종류의 알콜 용매에서 Tetraalkylammonium halide의 삼투계수 연구보고⁽²⁾ 에서와 같이 이들 알콜용액은



와 같이 표현되고 화학상수 k 는

$$k = \frac{\Sigma C_{(ionpair)}}{(C_{R_4N^+})(C_{A^-(ROH)_n})} = k_1(1+k_2)$$

로 나타낼 수 있는데 k_1 은 용매에 따라 일정한 값이며 k_2 는 같은 용매에서는 음이온의 크기에 따라 결정되는데 모든 알콜에서의 k_2 값은 $I^- > Br^- > Cl^-$ 이므로 화학상수는 I^- 가 제일 크고, 따라서 삼투계수는 $Cl^- > Br^- > I^-$ 의 순위를 갖게 되는 것이다.

IV. 결 론

1) 메탄올의 등은 농도범위에서 알카리 할로젠 화물의 삼투계수는 양이온에 대해 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+ < NH_4^+$ 의 순서로 증가하여 같은 양성자성 용매인

물이나 NMA 에서의 삼투계수 순위와 다르며, 음이온에 대한 삼투계수 순위는 물 또는 NMA 에서와 같이 $I^- > Cl^-$ 이다.

2) Tetraalkylammonium halide의 음이온과 양이온의 삼투계수의 순위는 물이나 NMA 용매에서의 삼투계수 순위와 같다.

3) 양이온의 삼투계수 순위만 바뀐 것은, 마치 이들 양이온들이 양성자성 용매에서 비전해질들의 (Urea, DMU 등)삼투계수 순위와 같지만, 이들의 행동에 대한 설명을 위해 용매화효과, 회합성, 구조촉진 또는 파괴 효과, 수소결합 등 전해질의 행동을 설명하는데 중요하게 다루어져야 할 모든 요인들에 대해 더 많은 연구가 요구된다.

참 고 문 헌

- 1) D. Fennel Evans and Philip Garden, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3281 (1968)
- 2) D. Fennel Evans and Philip Garden, *ibid.*, **73**, 158 (1969)
- 3) I. Paligoric and I. J. Gal, *ibid.*, 1095 (1971)
- 4) R. A. Robinson and R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions" Academic Press., N. Y. (1959)
- 5) John. J. Kozak, *J. Chem. Phys.*, **48**, 675 (1968)
- 6) H. H. Chadwell and F. W. Pdti, *ibid.*, **60**, 1291 (1938)
- 7) S. Lindenbaum and G. E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **68**, 911 (1964)
- 8) S. Lindenbaum, L. Leifer, G. E. Boyd, and J. W. Chase, *ibid.*, **74**, 761 (1970)
- 9) O. D. Bonner, Si Joong Kim, and A. L. Torres, *ibid.*, **73**, 1968 (1969)
- 10) O. D. Bonner, *ibid.*, **72**, 2512 (1968)
- 11) R. H. Wood, R. K. Wicker II, and R. W. Weis, *ibid.*, **75**, 2313 (1971)
- 12) A. J. Parker, *Quart. Rew.* (London), **16**, 163 (1962)
- 13) J. E. Prue and P. J. Sherrington, *Trans. Farad. Soc.*, **57**, 1795 (1961)
- 14) G. Montando, S. Caccamese and A. Recca, *J. Phys. Chem.*, **19**, 1554 (1975)
- 15) Paul O. P. Ts'O and Sunney I. Chan, *ibid.*,

- 86, 4176 (1964)
- 16) A. Cesaro, E. Russo and V. Crescenzi, *ibid*, 80, 335 (1976)
- 17) Wilber Yellin and Robert A. Plane, *ibid*, 83, 2448 (1961)
- 18) R. W. Kreis and R. H. Wood, *ibid*, 75, 2319 (1971)
- 19) Paul O. P. Ts'O, Ingeloge S. Melvin and Alfred C. Olson, *ibid*, 85, 1289 (1963)
- 20) A. H. Narten, *ibid*, 74, 765 (1968)