

물-메탄올 혼합용매내에서의 NaCl, CaCl₂ 및 LaCl₃의 분몰랄부피 및 Debye-Hückel 이론의 적용성에 관한 연구

임성섭 · 이문득

서울대학교 공과대학 공업화학과
(1985년 2월 18일 접수, 1985년 4월 19일 채택)

The Partial Molal Volumes of NaCl, CaCl₂ and LaCl₃ in Water-Methanol Mixtures and the Applicability of the Debye-Hückel Theory

Sung-Sub Rim, Moon-Deuk Lee

Dept. of Chem. Technology, College of Eng.,
Seoul National Univ., Seoul 151, Korea

(Received 18 February 1985; accepted 19 April 1985)

요 약

물-메탄올 혼합용매내에서 NaCl, CaCl₂ 및 LaCl₃의 밀도를 25°C에서 측정하여 전해질과 이온의 분몰랄부피 (\bar{V}_2° & \bar{V}_{ion}°)를 구한 결과,

Debye-Hückel 이론의 적용성은 NaCl > CaCl₂ > LaCl₃의 순서로 감소하며 혼합용매중의 메탄올 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 또한 이온의 electrostriction 분몰랄부피 (\bar{V}_{elect}°)는 물보다 메탄올에서 훨씬 큰 값을 가지며 양이온의 원자가가 증가함에 따라 증가하였다. 양이온의 원자가가 증가함에 따른 \bar{V}_{elect}° in water, \bar{V}_{elect}° in methanol 및 (\bar{V}_{elect}° in methanol - \bar{V}_{elect}° in water) 값의 증가는 각각 25, 55 및 30 ml/mole 정도였다.

0.5~0.7 몰분율의 메탄올까지는 (즉, 혼합용매중의 비교적 물이 많은 영역에서는) 이온주위에서 선택적수화가 존재하며, 이 혼합용매중의 물의 분턱함량을 넘어서면 용매화층이 바뀌면서 용매의 전기적 억압이 급격히 증가함을 알았다.

Abstract — Densities of solutions of NaCl, CaCl₂ and LaCl₃ in a series of water-methanol mixtures have been measured at 25 °C. The partial molal volumes of salts \bar{V}_2° and the ionic partial molal volumes \bar{V}_{ion}° in water-methanol mixtures have been determined.

It was found that the applicability of the Debye-Hückel theory decreases in the order NaCl > CaCl₂ > LaCl₃ and decreases with increasing methanol content in water-methanol mixtures, and that the electrostriction partial molal volumes of ions \bar{V}_{elect}° are greater in methanol than in water and increase with the valency of the cation. The increments of \bar{V}_{elect}° in water, \bar{V}_{elect}° in methanol, and (\bar{V}_{elect}° in methanol - \bar{V}_{elect}° in water) with the valency of the cation are approximately 25, 55 and 30 ml/mole, respectively.

The results also indicate that up to 0.5 ~ 0.7 mole fraction of methanol (i.e., in water-rich regions of water-methanol mixtures) the preferential hydration around ion occurs, while above this threshold content of water in these mixtures the change of the solvation layer results in the strong electrostriction of the solvent.

1. 서 론

전해질용액의 겔보기 몰랄부피와 분몰랄부피는 용액내에서의 구조적 상호작용을 규명하는데 매우 효과적인 방법이다. 무한희석용액에서의 전해질의 분몰랄부피는 이온-용매 상호작용의 연구에 그리고 전해질용액의 겔보기몰랄부피의 농도의존도는 이온-이온 상호작용의 연구에 이용할 수 있다[1].

물은 많은 물질에 대한 가장 좋은 용매이다. 지금까지의 연구는 수용액에 관한 것이 많지만[1, 2], 물 아닌 용매와 물과의 혼합용매에서의 전해질의 거동에 관한 연구는 별로 많지 않다[3~15]. 전해질용액의 특성에 관한 Debye-Hückel(앞으로는 D-H로 표시) 이론[16]은 1923년에 처음 제안되었다. 전해질이온의 거동을 설명하기 위한 극한법칙으로서의 D-H 이론의 타당성은 수용액에서는 보편적으로 받아들여지고 있지만[1], 물 아닌 용매와 혼합용매에서는 완전히 규명되어 있지 않은 상태이다[4].

본 연구에서 NaCl, CaCl₂ 및 LaCl₃를 용질로 선택한 이유는 첫째, 3:1 전해질에 대한 분몰랄부피의 연구는 거의 전부가 란탄족의 염[17~21]과 금속착염[22, 23]에 관한 것이다. 그러므로 란탄족의 염중에서 가장 대표적인 LaCl₃를 택하였다. 1:1 및 2:1 전해질의 선택에서는 Pauling의 결정반경[24]을 근거로 주기율표상에서 La³⁺ 이온반경과 가장 비슷한 일가 및 이가 양이온의 조합을 택하였다. 두가지 조합을 얻었는데 가장 큰 이온과 작은 이온의 반경차이는 둘다 0.2Å이었다. 첫번째의 경우는 La³⁺(1.15Å); Ca²⁺(0.99Å); Na⁺(0.95Å)이고, 두번째의 경우는 La³⁺(1.15Å); Ba²⁺(1.35Å); K⁺(1.33Å)이다. 그런데 후자는 메탄올에서의 용해도가 너무 작아서[25] 실험이 불가능하였으므로 결국 NaCl, CaCl₂ 및 LaCl₃를 용질로 선택하였다. 둘째, 요오드화물과 질산염은 각각 이온회합과 착염형성이 상당히 존재한다고 알려졌으므로[4, 18, 19] 이같은 현상이 비교적 적은 염화

물을 용질로 선택하였다. 셋째, 전해질 형태가 1:1, 2:1 및 3:1로 바뀔때 따라 정전기적 효과가 현저해지므로 D-H 이론의 적용성을 쉽게 비교할 수 있다. 넷째, $\bar{V}_{ion}^o = \bar{V}_{cryst}^o + \bar{V}_{disord}^o - \bar{V}_{elect}^o = \bar{V}_{int}^o - \bar{V}_{elect}^o$ 에서 \bar{V}_{ion}^o 는 이온반경과 전하의 함수로서 L. G. Hepler [26]에 의하면 $\bar{V}_{ion}^o = Ar^3 - Bz^2/r$ 로 표시된다. 그런데 Na⁺, Ca²⁺ 및 La³⁺이온의 크기차이가 거의 근사하므로 전하차이가 이온-용매 상호작용에 미치는 효과에 관한 연구가 비로소 가능해진다. (단, A와 B는 상수이다.)

본 연구에서 물-메탄올 혼합용매를 선택한 이유는 이 혼합용매의 모든 조성에서 D-H 극한 기울기 S_v 를 계산하는데 필요한 등온압축율 α_r 와 $\frac{\partial \ln D}{\partial P}$ 가 최근에 F. Kawaizumi et al. [4, 5]에 의해 발표되었고, 또한 이 혼합용매계에서 용질의 분몰랄부피 \bar{V}_2^o (단, 첨자 2는 용질표시) 값에 대한 연구가 거의 없는 실정이므로 본 연구의 의의를 느껴 물-메탄올 혼합용매를 선택하였다.

2. 이 론

이성분계 용액에서는 분몰랄부피 \bar{V}_2 대신에 다음과 같이 정의되는 겔보기몰랄부피 ϕ_v 를 사용하는 것이 훨씬 편리하다[27].

$$\phi_v = \frac{V - n_1 \bar{V}_1^o}{n_2} \quad (1)$$

단, n_1 과 n_2 는 각각 용매와 용질의 몰수이다. 용액의 밀도를 측정하여 ϕ_v 를 계산하는 과정에서 농도 단위로 몰랄농도(mole/kg)를 사용하면 식(1)은 다음과 같다.

$$\phi_v = \frac{1000(d_1 - d)}{md_1 d} + \frac{M_2}{d} \quad (2)$$

1921년에 D. O. Masson[28]은 다음과 같은 일차비례식을 제시했다.

$$\phi_v = \phi_v^o + S_v^* m^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

단, $\phi_v^o (= \bar{V}_2^o)$ 는 무한희석용액에서의 ϕ_v 이고, S_v^* 는 실험적 기울기로서 전해질의 종류와 전하에 따라

각각 다르다.

1931년에 O. Redlich와 P. Rosenfeld[29]는 D-H 극한법칙으로부터 ϕ_v 의 이론적 농도의존도를 나타내는 식을 유도하였다.

$$\phi_v = \phi_v^o + S_v m^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

단, S_v 는 일정한 온도와 압력하에서 주어진 전해질의 전하형태에 따라 결정되는 D-H 이론적 극한기울기로서 $k \cdot w^{\frac{3}{2}}$ 과 같다.

$$w = \frac{1}{2} \sum \nu_i z_i^2 \quad (5)$$

$$k = N_e^{\frac{3}{2}} \left(\frac{8\pi}{1000D^{\frac{3}{2}}RT} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} - \frac{\kappa_T}{3} \right) \quad (6)$$

단, w 는 원자가에 의해 결정되고, k 는 온도와 용매의 물리적 성질에 의해 결정되며, R 은 기체상수, T 는 온도, P 는 압력이다. 그런데 앞의 식(4)의 적용범위는 D-H 이론이 적용되는 희박농도 범위이다. 1964년에 O. Redlich와 D. M. Meyer[30]는 ϕ_v 의 농도의존도를 나타내는 실험식을 제시했다.

$$\phi_v = \phi_v^o + S_v m^{\frac{1}{2}} + b_v m \quad (7)$$

단, b_v 는 D-H 극한법칙으로부터의 벗어난 정도를 나타내는 실험적 이탈상수이다. 식(7)을 이용하여 $(\phi_v - S_v m^{\frac{1}{2}})$ 을 m 에 대해 도시하면 D-H이론의 적용성을 판단할 수 있다. 만약 실험한 농도범위에서 이 이론이 적용된다면 앞의 도시에서 수평직선 (즉, $b_v \rightarrow 0$) 이 나타나야 한다. $\bar{V}_2^o (= \phi_v^o)$ 는 최소자승법에 의해 ϕ_v 를 무한희석상태 (즉, $m \rightarrow 0$) 까지 외삽시켜 얻어낸다.

1949년에 B. B. Owen과 S. R. Brinkley[31, 32]는 활동도계수에 대한 확장된 D-H 식에 근거하여 전해질의 ϕ_v 에 대한 외삽방정식을 제시했다. 이 식에는 반대이온이 가장 가까이 접근할 경우의 평균거리를 나타내는 이온크기 매개변수인 \hat{a} (Å)가 포함되어 있다.

$$\phi_v = \phi_v^o + S_v \Omega_v m^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} K_v m + N_v m^{\frac{3}{2}} \quad (8)$$

식(8)에서

$$\Omega_v = \left[(1 + x\hat{a})^{-1} \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} \right) - \frac{\sigma \kappa_T}{3} \right] \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} - \frac{\kappa_T}{3} \right)^{-1} \quad (9)$$

식(9)에서

$$\sigma = \frac{3}{(x\hat{a})^3} \left[(1 + x\hat{a}) - (1 + x\hat{a})^{-1} - 2 \ln(1 + x\hat{a}) \right] \quad (10)$$

$$x\hat{a} = (\sum \nu_i z_i^2)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4\pi N_e e^2}{1000KDT} \right)^{\frac{1}{2}} m^{\frac{1}{2}} \hat{a} \quad (11)$$

식(11)에서

$$K = \frac{\kappa_T}{3} \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} - \frac{\kappa_T}{3} \right)^{-1} \quad (12)$$

식(8)의 $N_v m^{\frac{3}{2}}$ 항은 특정한 전해질에 대한 ϕ_v 를 더 높은 농도에까지 적용시키기 위해 외삽방정식에 추가되는 항이다. 그런데 LaCl₃의 경우에는 간단한 두개의 매개변수를 가진 (즉, $N_v = 0$) Owen - Brinkley식이 최소자승법에 의해 \bar{V}_2^o 와 $\frac{1}{2} K_v$ 를 얻기 위해 사용된다[17, 18].

$$\phi_v = \phi_v^o + S_v \Omega_v m^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} K_v m \quad (13)$$

3. 실험

3-1. 시약

GR급의 NaCl과 무수 CaCl₂는 탈이온수를 사용하여 재결정하여 정제한 후, 100°C 진공하에서 12시간 이상 건조시켜 사용하였다. GR급의 LaCl₃ · 7H₂O는 더이상 정제않고 그대로 사용하였으며, 이 수화물과 탈수제인 NH₄Cl을 1:6 정도의 물비로 섞은 용액을 100°C에서 6시간, 200°C에서 6시간 및 250°C에서 12시간 진공하에서 가열시켜 물과 NH₄Cl이 제거된 순수한 무수 LaCl₃를 얻었다[33, 34].

용매로 사용한 물은 증류수를 이온교환수지에 통과시켜 얻은 탈이온수였다 처음에는 소량의 H₂SO₄와 K₂Cr₂O₇을 가입하여 재증류시켰고, 다음에는 소량의 NaOH와 KMnO₄를 가입하여 두번 재증류시켜 얻어진 25°C에서의 비전도도가 $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이하인 전도도물을 사용하였다. 메탄올은 Merck 제 특급시약(GR급)을 더이상 정제않고 그대로 사용하였다.

3-2. 용액제조

혼합용매는 전도도물과 메탄올을 사용하여 0.1 ~ 0.9mf.의 메탄올용액을 각각 제조하여 사용하였다.

모든 용액은 중량법에 의해 제조하였는데 NaCl, CaCl₂ 및 LaCl₃의 stock solution의 농도는 25°C의 물-메탄올 혼합용매에서의 용해도를 고려하여 [33] 각각 0.15, 0.25 및 0.30mole/kg이 되게 제조하였다. 특히 LaCl₃ stock sol'n의 농도는 수산염

Table 1. S_v values of NaCl, CaCl₂ and LaCl₃ in water-methanol mixtures at 25°C.

mf. of MeOH	D*	$\frac{\partial \ln D^*}{\partial P}$ (10 ⁻¹⁰ Pa ⁻¹)	α_T^* (10 ⁻¹¹ Pa ⁻¹)	k (ml mol ^{3/2} kg ^{-1/2})	S_v		
					NaCl	CaCl ₂	LaCl ₃
0.0 mf.	78.54	47.10	45.23	1.868	1.868	9.706	27.454
0.1 mf.	70.86	48.85	43.54	2.337	2.337	12.143	34.347
0.3 mf.	58.45	55.08	50.60	3.472	3.472	18.041	51.028
0.5 mf.	48.41	63.31	66.10	4.975	4.975	25.850	73.118
0.7 mf.	40.19	74.29	83.86	7.383	7.383	38.362	108.508
0.9 mf.	33.78	92.28	110.30	11.481	11.481	59.655	168.736
1.0 mf.	31.59	104.20	124.50	14.340	14.340	74.511	210.755

*Ref. 4,5

Table 2. \bar{V}_2^0 , b_v , S_v^* and $\frac{1}{2}K_v$ values of NaCl, CaCl₂ and LaCl₃ in water-methanol mixtures at 25°C.

Salts	Values	\bar{V}_2^0 (ml/mol)			b_v	S_v^*	$\frac{1}{2}K_v$
	Extrap'n eq'ns	Redlich-Meyer eq'n	Masson eq'n	Owen-Brinkley eq'n			
NaCl	0.0 mf.	17.1*	17.3		0.2	3.8	
	0.1 mf.	16.8*	17.1		-0.8	3.5	
	0.3 mf.	15.9*	16.3		-3.1	3.1	
	0.5 mf.	13.0*	13.6		-7.5	1.7	
	0.7 mf.	9.3*	10.3		-12.8	0.2	
	0.9 mf.	2.0*	3.3		-14.1	7.7	
	1.0 mf.	-4.9*	-3.3		-15.6	11.9	
CaCl ₂	0.0 mf.	19.1*	20.5		-1.5	14.0	
	0.1 mf.	17.4*	19.3		-8.1	9.7	
	0.3 mf.	15.9*	18.7		-13.8	12.3	
	0.5 mf.	8.1*	11.8		-17.7	21.6	
	0.7 mf.	-4.9*	1.0		-41.0	14.8	
	0.9 mf.	-23.8*	-15.8		-62.3	30.1	
	1.0 mf.	-43.4*	-33.7		-66.4	52.6	
LaCl ₃	0.0 mf.	13.7	17.9	14.9*	-23.1	16.3	7.3
	0.1 mf.	10.3	15.8	12.1*	-30.0	17.5	8.5
	0.3 mf.	2.6	11.3	5.9*	-45.5	21.9	11.0
	0.5 mf.	-10.6	0.7	-6.8*	-72.5	30.9	11.9
	0.7 mf.	-32.1	-13.7	-25.4*	-105.8	38.5	14.5
	0.9 mf.	-68.3	-43.3	-59.7*	-178.8	62.3	18.8
	1.0 mf.	-99.2	-69.3	-88.9*	-233.4	74.3	19.8

(cf.) Superscript* on \bar{V}_2^0 values represent the values adopted in this work.

침전법(19, 35)으로 결정하였으며, 무게측정은 반 미량저울을 사용하였다.

3 - 3. 밀도측정

모든 용매와 용액의 밀도는 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 에서 계수형자동밀도계(DMA-46, Anton Paar Co., Ltd.)를 사용하여 측정하였으며, 각 시료당 3 회이상씩 반복측정한 후 평균치를 구하였고, 밀도측정치의 재현성은 $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ g/ml}$ 이었다.

4. 실험결과 및 고찰

4 - 1. 물-메탄올 혼합용매내에서의 NaCl, CaCl₂ 및 LaCl₃의 S_v 값

25°C 의 물-메탄올 혼합용매에서의 D-H 이론적 극한기울기 S_v 의 계산방법(4, 5)은 이 혼합용매에서의 $(\frac{\partial \ln D}{\partial P})$, x_T 및 D를 식(6)에 대입하여 k를

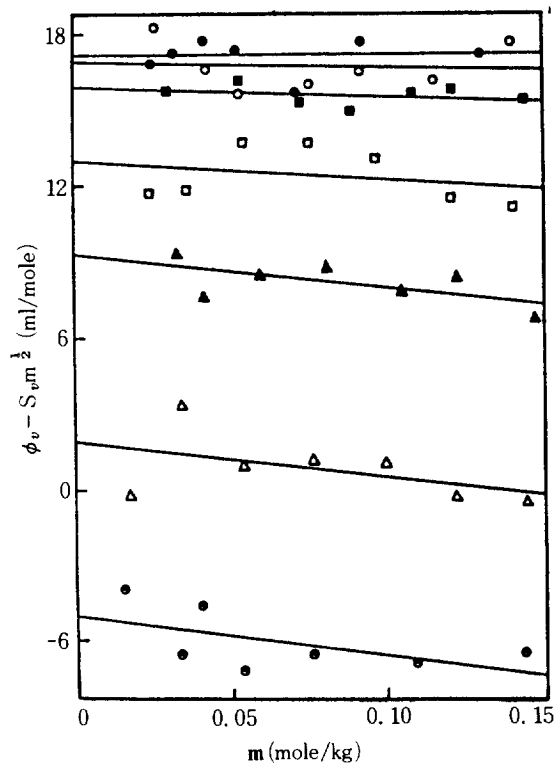


Fig. 1. Variation of $\phi_v - S_v m^{1/2}$ with m for NaCl in water-methanol mixtures at 25°C .

(● : water, ○ : 0.1mf, ■ : 0.3mf, □ : 0.5mf, ▲ : 0.7mf, △ : 0.9mf, ⊙ : methanol).

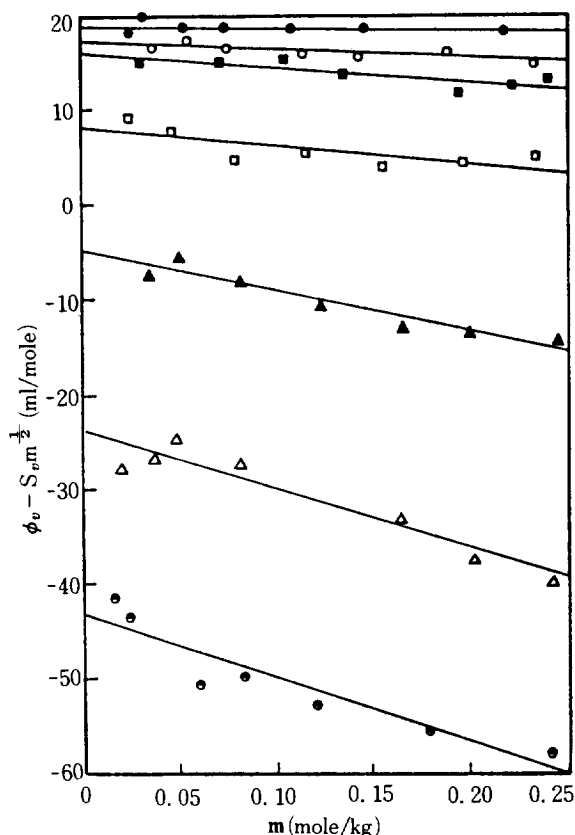


Fig. 2. Variation of $\phi_v - S_v m^{1/2}$ with m for CaCl₂ in water-methanol mixtures at 25°C .

Symbols are the same as in Fig. 1.

구하고, 식(5)에 의해 계산된 각 염에 대한 $w^{3/2}$ 을 k에 곱하여 S_v 를 구하여 Table 1에 나타내었다.

4 - 2. 물-메탄올 혼합용매내에서의 NaCl, CaCl₂ 및 LaCl₃의 \bar{V}_v^∞ 값

식(3)을 이용하여 ϕ_v 를 $m^{1/2}$ 에 대해 도식하면 최소자승법에 의해 \bar{V}_v^∞ 와 S_v^* 를 구할 수 있다. 이 값들을 Table 2의 Masson eq'n열에 나타내었다.

식(7)을 이용하여 $(\phi_v - S_v m^{1/2})$ 을 m 에 대해 도식하면 최소자승법에 의해 \bar{V}_v^∞ 와 b_v 를 구할 수 있다. 이 값들을 Table 2의 Redlich-Meyer eq'n열에 나타내었고, 도식된 결과를 Fig. 1, 2 및 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 LaCl₃는 메탄올함량이 증가함에 따라 곡선화하는 경향이 심해지므로, LaCl₃의 외삽방정식으로는 식(7)이 부적당하다. 따라서 LaCl₃의 정

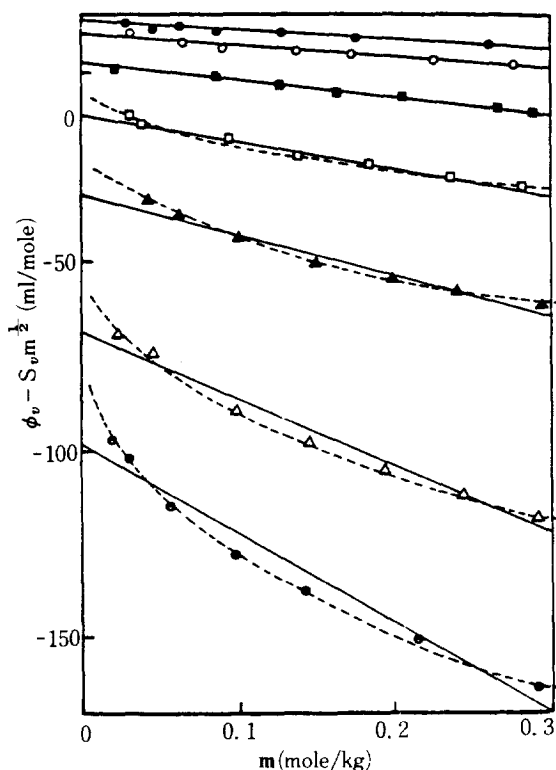


Fig. 3. Variation of $\phi_v - S_v m^{1/2}$ with m for LaCl_3 in water-methanol mixtures at 25°C .

Symbols are the same as in Fig. 1.

확한 \bar{V}_2° 값을 얻기 위해 식(13)을 사용한 문헌 [17~19]을 볼 수 있다. 이 식에는 λ 가 포함되어 있는데 LaCl_3 의 λ 값은 물에서는 보고된 바 있으나 [36~38], 메탄올이나 물과의 혼합용매에서는 보고된 값들이 전혀 없다. λ 값은 일반적으로 활동도 계수나 전도도 측정으로부터 얻어지는 것으로서 현재 이 값들을 구하기는 상당히 어렵다. 또한 물에서 LaCl_3 의 λ 값으로 보고된 값들은 구하는 방법에 따라 다소 차이가 있으므로 [36~38], 본 연구에서는 우선 물에서의 값들중 가장 보편적으로 채택되고 있는 값 ($=5.75 \text{ \AA}$) [36]을 취하고, 이온과 용매분자크기를 고려하여 이 값에 대한 물분자크기의 기여도를 메탄올분자크기의 기여도로 바꾸어 메탄올에서의 λ 값 ($=6.59 \text{ \AA}$)을 가정하였다. 다음에는 λ 값이 혼합용매중의 메탄올의 물분율에 일차비례한다는 가정 (단, 이런 가정은 $(\frac{\partial \ln D}{\partial P})_{\lambda, T}$ 를 구하는 과정에서 자주 사용되었음 [4, 5])을 이용하여 혼합용매의

Table 3. λ values of LaCl_3 in water-methanol mixtures at 25°C .

mf. of MeOH	λ (Å)	λ of LaCl_3
0.0 mf	5.75	$0.8051 \lambda \cdot \text{molality}^{1/2} = 4.6293 \text{ molality}^{1/2}$
0.1 mf	5.83	0.8946 " = 5.2155 "
0.3 mf	6.00	0.9639 " = 5.7834 "
0.5 mf	6.17	0.9631 " = 5.9423 "
0.7 mf	6.34	0.9943 " = 6.3039 "
0.9 mf	6.51	1.0350 " = 6.7379 "
1.0 mf	6.59	1.0707 " = 7.0559 "

각 조성에서 λ 값을 추정하여 Table 3에 나타내었다. 여기서 얻어진 λ 값과 식(11) 및 (12)를 이용하여 $\lambda \lambda$ 를 구해서 Table 3에 함께 나타내었다. 여기서 얻어진 $\lambda \lambda$ 값과 식(9) 및 (10)을 이용하여 Ω_v 를 구한 후, 식(13)을 이용하여 LaCl_3 의 $(\phi_v - S_v \Omega_v m^{1/2})$ 을 m 에 대해 도식하면 최소자승법에 의해 \bar{V}_2° 와 $\frac{1}{2} K_v$ 를 구할 수 있다. 이 값들을 Table 2의 Owen-Brinkley eq'n 열에 나타내었고, 도식된 결과는 Fig. 4에 나타내었다. Table 2에서 LaCl_3 의 \bar{V}_2° 값들을 비교하거나 또는 Fig. 3 및 4의 y축의 절편 ($=\bar{V}_2^\circ$)들을 비교해보면, 식(13)과 (7)에 의해 얻어진 \bar{V}_2° 값간의 차이는 메탄올함량이 증가함에 따라 점차 더 커지고 있다. 이같은 현상은 Fig. 3의 점선으로 표시된 곡선의 경향 (즉, 메탄올함량이 증가함에 따라 실험치의 곡선화가 심해짐) 으로부터 쉽게 예상할 수 있다. 따라서 정확한 LaCl_3 의 \bar{V}_2° 값은 식(7) 보다는 (13)에 의해 얻는 것이 더 합리적이며 [17, 18] 앞에서 추정한 LaCl_3 의 λ 값이 비교적 타당했다고 믿어진다.

2절에서 언급한 바와같이 식(3)은 비교적 높은 농도영역에서 잘 맞기때문에 [28] \bar{V}_2° 값을 구하기 위한 식으로는 비교적 적합치 않으므로, 희박용액에서 적용되는 식(7)에 의해 구한 \bar{V}_2° 값을 NaCl 및 CaCl_2 의 값으로 택한 반면, LaCl_3 의 \bar{V}_2° 값은 식(13)에 의해 구한 값을 택하였다. 이상에서 택한 \bar{V}_2° 값들은 Table 2의 \bar{V}_2° 열에 * 표시를 해놓았다.

4-3. 물과 메탄올내에서의 Na^+ , Ca^{2+} 및 La^{3+} 이온의 \bar{V}_{ion}° 값

무한희석용액에서 이온의 분몰랄부피 \bar{V}_{ion}° 값은

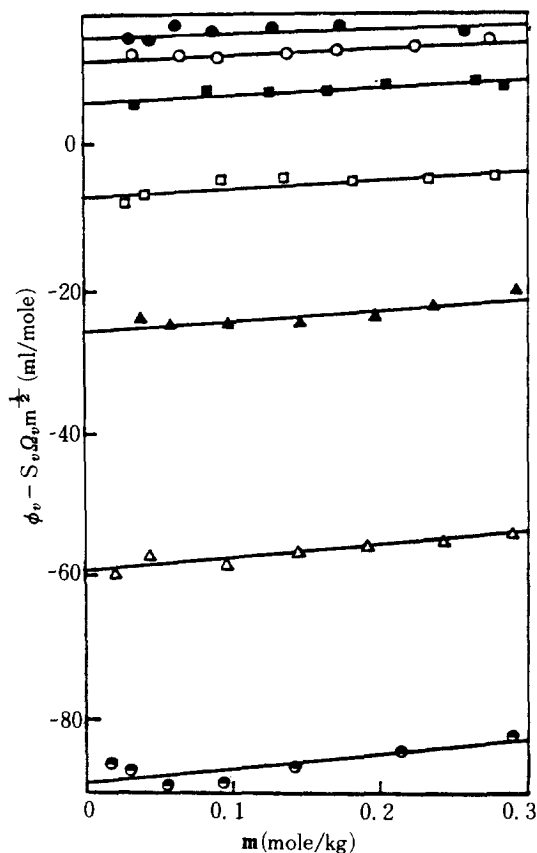


Fig. 4. Variation of $\phi_v - S_v \Omega_v m^{1/2}$ with m for LaCl₃ in water-methanol mixtures at 25°C. Symbols are the same as in Fig. 1.

가성성의 법칙을 이용하여 Table 2의 *표시된 값으로부터 25°C의 물과 메탄올에서의 \bar{V}_{Cl}° 값을 빼면 얻을 수 있다. \bar{V}_{Cl}° 값으로 비교적 널리 쓰이는 값 [9] (즉, \bar{V}_{Cl}° in water = 23.5; \bar{V}_{Cl}° in methanol = 13.0 ml/mole) 을 사용하여 구한 $\bar{V}_{Na^+}^\circ$, $\bar{V}_{Ca^{2+}}^\circ$ 및 $\bar{V}_{La^{3+}}^\circ$ 값들을 Table 4에 나타내었고, 참고로 여러 문헌 [4, 9, 17, 19, 20, 39~42]에서 보고된 \bar{V}_i° 값으로부터 앞에서 사용한 \bar{V}_{Cl}° 값을 빼 \bar{V}_{ion}° 값들을 Table 4에서 비교하였다. 이 값들과 본 연구에서 구한 값은 근사함을 알 수 있다. 그러나 메탄올에서의 $\bar{V}_{La^{3+}}^\circ$ 값은 문헌치가 없어 비교할 수 없었다.

이온이 물에서 메탄올로 이동함에 따른 부피변화 ΔV_T [9, 13]는 식(14)에 의해 계산한 후 Table 4에 나타내었다.

$$\Delta V_T = \bar{V}_{ion}^\circ \text{ in methanol} - \bar{V}_{ion}^\circ \text{ in water} \quad (14)$$

Table 4. \bar{V}_{ion}° values of Na⁺, Ca²⁺, La³⁺, and Cl⁻ ions in water and methanol at 25°C and ΔV_T values.

Values Ions	\bar{V}_{ion}° in Water (ml/mol)		\bar{V}_{ion}° in Methanol (ml/mol)		ΔV_T (ml/mol)
	Present work	Literature values	Present work	Literature values	Present work
Na ⁺	-6.4	-6.8 ⁽⁴¹⁾ -6.9 ⁽³⁹⁾ -7.2 ⁽⁴⁰⁾	-17.9	-16.3 ⁽⁴⁰⁾ -17.5 ⁽⁹⁾ -19.0 ⁽⁴²⁾	-11.5
Ca ²⁺	-27.9	-29.2 ⁽⁴⁰⁾ -30.1 ⁽⁴⁾	-69.4	-64.4 ⁽⁴⁾	-41.5
La ³⁺	-55.6	-55.8 ⁽¹⁷⁾ -56.0 ⁽¹⁹⁾ -56.1 ⁽¹⁹⁾	-127.9		-72.3
Cl ⁻	23.5 (standard) ⁽⁹⁾		13.0 (standard) ⁽⁹⁾		-10.5

4-4. 이온-이온 상호작용

Table 1 및 2에 있는 S_v 와 S_v^* 를 Fig. 5에 도시하였다. 이 그림에서 ($S_v - S_v^*$) 값은 NaCl < CaCl₂ < LaCl₃의 순서로, 그리고 혼합용매중의 메탄올 함량이 증가함에 따라 증가한다. 또한 Table 2에 있는 b_v 의 절대값도 ($S_v - S_v^*$) 값과 같은 경향을 보인다. 그런데 ($S_v - S_v^*$)와 b_v 의 절대값이 증가할수록 D-H 이론의 적용성은 낮아지므로 결국 NaCl > CaCl₂ > LaCl₃의 순서로 그리고 혼합용매중의 메탄올 함량이 증가할수록 D-H 이론의 적용성은 낮아진다는 결론을 얻었다.

앞의 결론에 대한 이론적 고찰을 하면 이온회합에 관한 N. Bjerrum의 가정 [43]에서는 이온회합에 의해 이온쌍이 형성될 확률은 전하밀도가 높을수록 용매의 유전상수 D 가 작을수록 그리고 전해질의 농도가 높을수록 증가하며 또한 이온회합이 없이 완전히 해리할수록 D-H 이론의 적용성이 더욱 높다고 하였다. 이를 수식으로 표시하면 i 는 반대이온이 떨어져있는 거리이고 q 는 반대이온들이 이온쌍을 형성하기 위한 i 의 임계값으로서

$$q = \frac{|Z_+ \cdot Z_-| e^2}{2DkT} \quad (15)$$

라고 가정할 때 (단, 여기서의 k 는 Boltzmann상수), $r > q$ 인 경우는 완전히 해리한 경우로서 D-H 이론

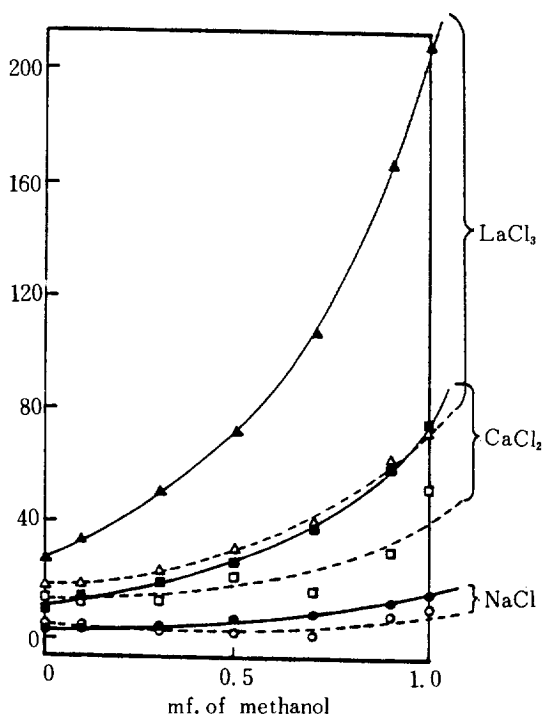


Fig. 5. Variation of S_v and S_v^* of salts in water-methanol mixtures at 25°C.

(○): S_v^* of NaCl; (□): S_v^* of CaCl_2 ;
 (●): S_v of NaCl; (■): S_v of CaCl_2 ;
 (△): S_v^* of LaCl_3 ;
 (▲): S_v of LaCl_3)

의 적용성이 매우 높고, $\bar{r} < q$ 인 경우는 이온쌍이 형성된 경우로서 D-H 이론의 적용성은 매우 낮다 [44]. 식(15)를 이용하여 25°C의 물에서 NaCl, CaCl_2 및 LaCl_3 의 q 값을 구한 결과 각각 3.57, 7.14 및 10.71 Å이었으며 \bar{r} 가 가장 작을 경우의 값인 \bar{a} 는 각각 4.0 [37], 5.0 [37] 및 5.75 Å [36]이었다. 이렇게 구한 값들을 토대로 25°C 물에서 이온쌍이 형성될 확률을 Fig. 6에 도시하였다. 이 그림에서 NaCl은 이온쌍이 형성될 확률이 거의 없는 반면, CaCl_2 와 LaCl_3 는 확률이 점차 더 커짐을 알 수 있다. 또한 Table 1에 있는 D 값은 메탄올의 함량이 많을수록 작아지므로 이온쌍이 형성될 확률은 더욱 커진다. 그러므로 D-H 이론의 적용성은 낮아진다. 이상은 앞에서 얻은 실험결과와 잘 일치하고 있다. 따라서 본 실험결과로 얻어진 D-H 이론의 적용성은 이온-이온 상호작용에 의한 이온회합으로 잘 설명

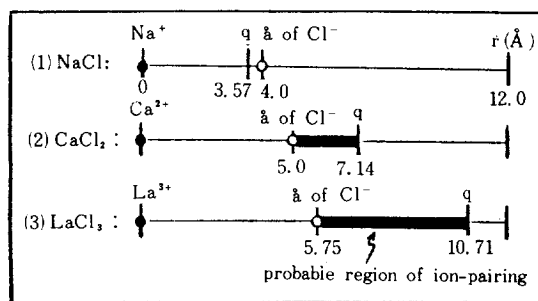


Fig. 6. Schematic diagram for the probability of formation of ion-pairs in water at 25°C.

될 수 있다고 본다.

4-5. 이온-용매 상호작용

Table 4의 \bar{V}_{ion}^o 과 ΔV_T 값을 이용하여 Fig. 7 및 8을 도시하였다. Fig. 7에서는 물과 메탄올에서의 \bar{V}_{ion}^o 값이 원자가에 따라 거의 일차비례적으로 감

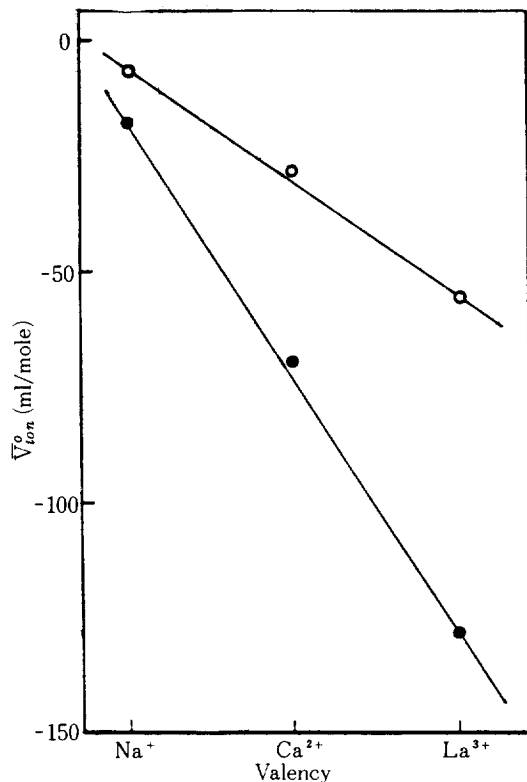


Fig. 7. Variation of \bar{V}_{ion}^o with valency in water and methanol at 25°C.

(○): \bar{V}_{ion}^o in water, (●): \bar{V}_{ion}^o in methanol)

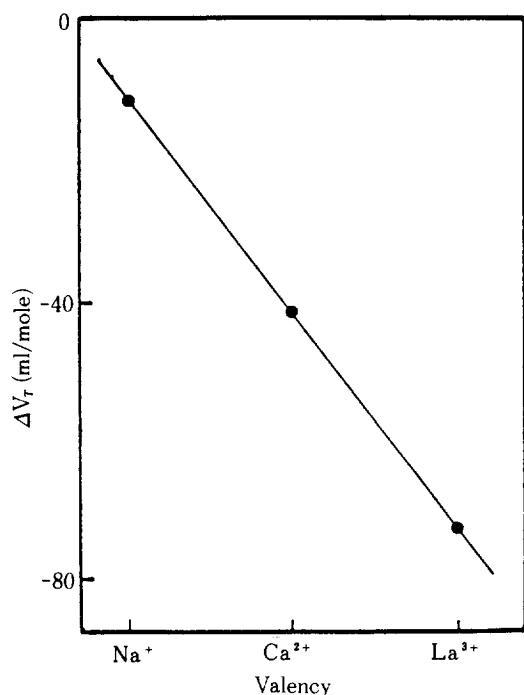


Fig. 8. Variation of $\Delta V_r (= \bar{V}_{ion}^o \text{ in methanol} - \bar{V}_{ion}^o \text{ in water})$ with valency in water-methanol mixtures at 25°C.

소하며, 원자가가 하나씩 증가함에 따라 25°C의 물과 메탄올에서의 \bar{V}_{ion}^o 값은 평균적으로 각각 24.6 및 55.0 ml/mole 씩 감소한다. 이런 현상은 이온크기가 매우 근사하며 전하만이 다르다는 점에서 본 연구와 상당히 유사한 Cobalt (III) 착이온의 25°C 물에서의 \bar{V}_{ion}^o 에 관한 최근의 연구[22]에서도 \bar{V}_{ion}^o 값이 전하에 따라 거의 일차비례적으로 감소함을 알 수 있다. 또한 Fig. 8에서는 ΔV_r 값이 원자가에 따라 거의 일차비례적으로 감소하고, 원자가가 하나씩 증가함에 따라 ΔV_r 는 평균적으로 30.4 ml/mole 씩 감소하며, ΔV_r 는 음수이므로 식(14)에 의해 메탄올보다 물에서의 \bar{V}_{ion}^o 값이 훨씬 크다는 사실을 알 수 있다[4, 9, 13].

$\bar{V}_{ion}^o = \bar{V}_{int}^o - \bar{V}_{elect}^o = Ar^3 - Bz^2/r$ 이므로 $\Delta \bar{V}_{ion}^o = \Delta \bar{V}_{int}^o - \Delta \bar{V}_{elect}^o$ 이 된다. 그런데 본 연구에서 선택한 양이온들은 크기가 가장 근사한 조합이므로 이온크기차이에서 기인한 $\Delta \bar{V}_{int}^o$ 은 $\Delta \bar{V}_{ion}^o$ 에 거의 영향을 미치지 않고 전하차이에서 기인한 $\Delta \bar{V}_{elect}^o$ 이 거의 전적으로 영향을 미친다. 따라서 Na⁺, Ca²⁺ 및 La³⁺ 이온간의 $\Delta \bar{V}_{ion}^o$ 은 $-\Delta \bar{V}_{elect}^o$ 와 거의 근사한 값

을 갖는다.

이상의 사실들을 기초로 Fig. 7 및 8에서 얻은 결과를 종합하면 25°C의 물과 메탄올에서 \bar{V}_{elect}^o 값은 양이온의 원자가가 증가함에 따라 증가하며 그 증가분은 물과 메탄올에서 각각 25 및 55 ml/mole 정도이다. 또한 물보다는 메탄올에서의 \bar{V}_{elect}^o 값이 훨씬 크며 원자가가 하나씩 증가함에 따른 (\bar{V}_{elect}^o in methanol - \bar{V}_{elect}^o in water) 값의 증가분은 대략 30 ml/mole 정도이다.

Table 2의 * 표시된 \bar{V}_2^o 값들을 이용하여 Fig. 9 및 10을 도식하였다. 이 두 그림에서 점선으로 표시된 직선은 \bar{V}_2^o 의 가상적인 감소경향을 나타내는데 실제의 실험치는 메탄올함량에 따라 곡선상으로 감소하며 감소정도는 비교적 물이 많은 영역에서는 완만한 반면, 메탄올이 많은 영역에서는 오히려 더욱 급격하다. 따라서 혼합용매중의 물의 함량이 어떤 한계점(즉, 문헌[4]에서는 이 한계를 혼합용매중의 물의 문턱함량 - threshold content - 이라고 부르며 본 연구결과로는 대략 0.5~0.7 mf.의 메탄올 사이라고 추정된다.) 이상일때까지는 이온 주위에

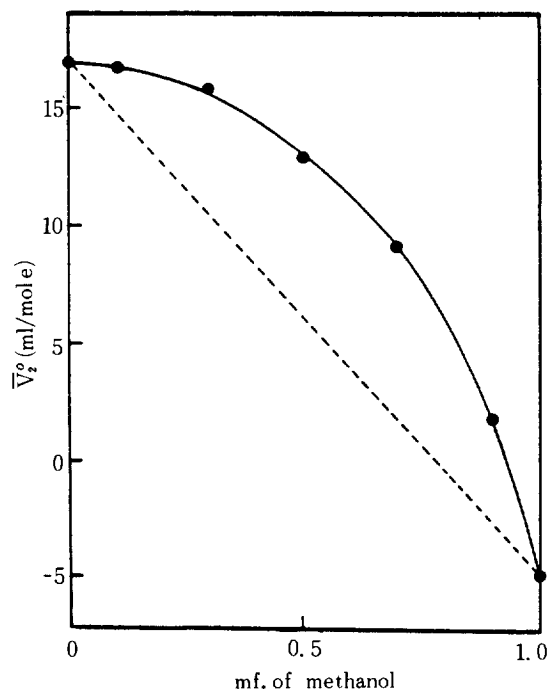


Fig. 9. Variation of \bar{V}_2^o of NaCl with the solvent composition in water-methanol mixtures at 25°C.

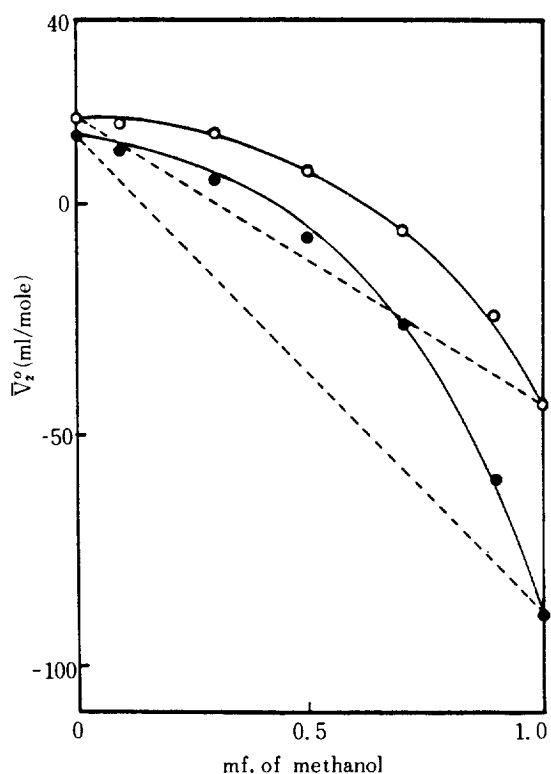
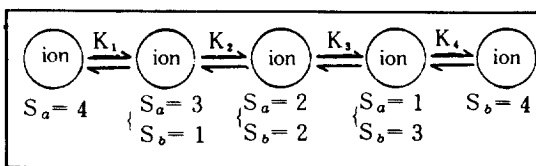


Fig. 10. Variation of \bar{V}_2^0 of CaCl_2 and LaCl_3 with the solvent composition in water-methanol mixtures at 25°C.

(○ : \bar{V}_2^0 of CaCl_2 , ● : \bar{V}_2^0 of LaCl_3)

서 선택적수화 (preferential hydration) [3, 4, 7]가 존재한다. 즉, 이 영역내에서는 가정치보다 더 많은 물 분자들이 메탄올분자보다 선택적으로 이온의 용매화층에 수화되어 있으므로 \bar{V}_2^0 값이 직선보다 위쪽의 곡선에 위치한다(왜냐하면 \bar{V}_{elect}^0 in water < \bar{V}_{elect}^0 in methanol이므로). 이 문턱함량을 넘어서면 용매화층에 선택적으로 수화된 물분자들이 메탄올분자들로 바뀌면서 메탄올의 용매화가 증가하여 전기적억압이 급격히 증대된다. 따라서 \bar{V}_2^0 값은 급격한 곡선상으로 감소한다.

혼합용매내에 있는 Na^+ 및 Ca^{2+} 이온의 용매화층에서 이같은 선택적수화나 용매화현상이 존재한다고 보고된 바 있다[3, 4, 7]. 예를 들어 한 이온의 용매화층에 있던 용매분자 S_a 하나가 다른 종류의 S_b 하나에 의해 바뀌는 연속적인 과정에 대한 평형상수 K_i 를 가정할 경우에 K_i 가 모두 같다면 Fig. 9 및



(cf.) Scheme

10의 점선으로 표시된 직선으로 \bar{V}_2^0 가 나타나겠지만 실제 K_i 는 서로 다르므로(즉, 문헌[7]에 의하면 NMR 방법을 사용하여 Na^{23} 의 chemical shift에 의해 K_i 를 결정한 결과 $K_1 \ll K_4$ 라고 알려졌다.) 실험치 \bar{V}_2^0 는 실선으로 표시된 곡선상으로 나타났다.

5. 결 론

1. 25°C의 물-메탄올 혼합용매내에서 NaCl , CaCl_2 및 LaCl_3 의 \bar{V}_2^0 와 물과 메탄올내에서 Na^+ , Ca^{2+} 및 La^{3+} 이온의 \bar{V}_{ion}^0 값을 얻었다.

2. D-H 이론의 적용성은 $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{LaCl}_3$ 의 순서로 감소하였고 혼합용매중의 메탄올 함량이 증가함에 따라 감소하였으며, 이것은 이온-이온 상호작용에 의한 이온회합으로 잘 설명되었다.

3. 물과 메탄올에서의 \bar{V}_{elect}^0 값은 양이온의 원자가 증가함에 따라 증가하였으며 그 증가분은 물과 메탄올에서 각각 25 및 55ml/mole 정도이었다.

4. \bar{V}_{elect}^0 은 물보다 메탄올에서 훨씬 큰 값을 나타내었으며 원자가가 증가함에 따라 메탄올과 물에서의 값간의 차이는 30ml/mole 정도씩 증가하였다.

5. 혼합용매중의 물의 문턱함량(대략 0.5~0.7 mf.의 메탄올사이라고 추정된다.) 이전의 비교적 물이 많은 영역에서는 이온주위의 용매화층에 선택적수화(preferential hydration)가 존재하며 이 한계를 넘어서면 용매화층이 바뀌면서 용매의 전기적억압이 급격히 증가함을 알았다.

감 사

본 연구는 1984년도 문교부 학술연구 조성비로 수행되었으므로 이에 심심한 사의를 표한다.

NOMENCLATURE

\bar{a} : average distance of the closest approach of ions as ion size parameter in Å unit

b_v : empirical deviation constant of the actual system from the limiting law behavior
 D : dielectric constant of the solvent
 d, d_1 : density of the solution and solvent (g/ml), respectively
 e : electronic charge
 K_i : intrinsic equilibrium constant for the successive steps upon displacement of one of a-solvent molecules (S_a) from ionic coordination by one of b-solvent molecules (S_b)
 $\frac{1}{2} K_v, N_v$: empirical parameters for Owen-Brinkley extrapolation eq'n
 M_i : molecular weight of the solute
 m : molal conc'n of the solute (mole/kg)
 N_o : Avogadro's No.
 q : critical ion separation of oppositely charged ions for formation of ion-pairs
 \bar{r} : ion separation of oppositely charged ions
 S_v : Debye-Hückel theoretical limiting slope
 S_v^* : experimental slope based on Masson eq'n
 ΔV_T : volume change upon transfer of ions from water to methanol (ml/mole)
 \bar{V}_2, ϕ_v : partial and apparent molal volume of the solute (ml/mole), respectively
 \bar{V}_1^o : partial molal volume of the solvent at infinite dilution (ml/mole)
 $\bar{V}_2^o (= \phi_v^o)$: $\bar{V}_2 (= \phi_v)$ at infinite dilution (ml/mole)
 $\bar{V}_{cryst}^o, \bar{V}_{disord}^o, \bar{V}_{elect}^o, \bar{V}_{int}^o$: crystal, disordered, electrostriction, and intrinsic V_{ion}^o , respectively
 V_{ion}^o : partial molal volume of the ion at infinite dilution (ml/mole)
 z_i : valency of the ion of species i formed by one molecule of electrolyte
 κ : reciprocal of the average radius of ionic atmosphere
 κ_1 : isothermal compressibility of the solvent
 ν_i : No. of ions of species i formed by one molecule of electrolyte

REFERENCES

1. Millero, F.J. : Chem. Rev., **71**, 147 (1971).

2. Conway, B.E. : J. Solution Chem., **7**, 721 (1978).
3. Delville, A., Detellier, C., Gerstmanns, A. and Laszlo, P. : J. Am. Chem. Soc., **102**, 6558 (1980).
4. Nomura, H., Kawaizumi, F. and Miyahara, Y. : Proceedings of PACHEC., **2**, 334 (1983).
5. Kawaizumi, F., Suzuki, H., Nomura, H. and Miyahara, Y. : Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, 2771 (1982).
6. Blandamer, M.J., Burgess, J. and Kijowski, J. : Inorg. Chim. Acta., **58**, 155 (1982).
7. Bertini, I., Lunazzi, L. and Dei, A. : "Advances in Solution Chemistry", 5th ed., Plenum, New York, 175 (1980).
8. McCain, D.C. : J. Inorg. Nucl. Chem., **42**, 1185 (1980).
9. Kawaizumi, F. and Zana, R. : J. Phys. Chem., **78**, 627 (1974).
10. Lee, M.D. : J. KICHE., **11**, 232 (1973).
11. Lee, M.D., Lee, J.J. and Lee, I. : *ibid.*, **11**, 164 (1973).
12. Lee, M.D. : *ibid.*, **10**, 289 (1972).
13. Padova, J. : J. Chem. Phys., **56**, 1606 (1972).
14. Millero, F.J. : J. Phys. Chem., **73**, 2417 (1969).
15. Rochester, C.H. and Rossal, B. : Trans. Faraday Soc., **65**, 992 (1969).
16. Debye, P. and Hückel, E. : Physik. Z., **24**, 185 (1923).
17. Spedding, F.H. et al. : J. Chem. Eng. Data, **20**, 72 (1975).
18. Spedding, F.H., Cullen, P.F. and Habenschuss, A. : J. Phys. Chem., **78**, 1106 (1974).
19. Spedding, F.H., Pikal, M.J. and Ayers, B.O. : *ibid.*, **70**, 2440 (1966).
20. Dunn, L.A. : Trans. Faraday Soc., **62**, 2348 (1966).
21. Glueckauf, E. : *ibid.*, **61**, 914 (1965).
22. Kawaizumi, F., Matsumoto, K. and Nomura, H. : J. Phys. Chem., **87**, 3161 (1983).
23. Kurotaki, K. and Kawamura, S. : J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **77**, 217 (1981).
24. Pauling, L. : "The Nature of the Chemical Bond and the Structure," 3rd ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1960).

25. Weast, R.C. : "Handbook of Chemistry and Physics," 60th ed. (1980).
26. Hepler, L.G. : J. Phys. Chem., **61**, 1426 (1957).
27. Marignac, C. : Ann. Chim. (Paris), **22**, 415 (1871).
28. Masson, D.O. : Phil. Mag., **8**, 218 (1921).
29. Redlich, O. and Rosenfeld, P. : Z. Physik. Chem., **A155**, 65 (1931).
30. Redlich, O. and Meyer, D.M. : Chem. Rev., **64**, 221 (1964).
31. Owen, B.B. and Brinkley, S.R. : Jr. Ann. N.Y. Acad. Sci., **51**, 753 (1949).
32. Harned, H.S. and Owen, B.B. : "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions," 3rd ed., Reinhold, New York (1958).
33. Burgess, J. and Kijowski, J. : "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry," Vol. **24**, 57 (1981).
34. Burgess, J. and Kijowski, J. : J. Inorg. Nucl. Chem., **43**, 2389 (1981).
35. Taylor, M.D. and Carter, C.P. : ibid., **24**, 387 (1962).
36. Spedding, F.H., Porter, P.E. and Wright, J.M. : J. Am. Chem. Soc., **74**, 2781 (1952).
37. Shedlovsky, T. : ibid., **72**, 3680 (1950).
38. Shedlovsky, T. and MacInnes, D.A. : ibid., **61**, 200 (1939).
39. Dunn, L.A. : Trans. Faraday Soc., **64**, 1898 (1968).
40. Vosburgh, W.C., Connell, L.C. and Butler, J.A.V. : J. Chem. Soc., 933 (1933).
41. Wirth, H.E. : J. Am. Chem. Soc., **62**, 1128 (1940).
42. Kaurova, A.S. and Roschina, G.P. : Sov. Phys. Acoust., **12**, 167 (1967).
43. Bjerrum, N. : Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd., **7**, 1 (1929).
44. Davies, C.W. : "Ion Association," Butterworths, London (1962).