

DAECHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 13, Number 2, 1969
Printed in Republic of Korea

n-Alkyl amine 鹽酸鹽의 水溶液 中 에서의 apparent 및 partial molal volumes에 관한 研究

東亞大學校 文理科大學 化學科

尹 庫 基
(1969. 5. 5 接受)

A study on the apparent and partial molal volumes of n-Alkyl amine hydrochlorides in water.

by

Sang Ki Yoon

Department of Chemistry, Dong-A University

(Received May 5, 1969)

ABSTRACT

The apparent and partial molal volumes(ϕ_v and V^o) of a series of homologous n-alkylamine hydrochlorides $C_nH_{2n+1}NH_3^+Cl^-$, where n varies from zero to four, have been determined by means of a float method at 30°C to the fifth decimal place down to 0.01M in aqueous solutions.

The experimental results indicate that the partial molal volumes of the salts are almost additive for successive homologues depending on the increment of molecular weight (CH_2).

It has been observed that the concentration dependence of the ϕ_v are linear in general and limiting slopes are positive and relatively close to the theoretical values. Anionic partial molal volume of chlorides anion $V^o_{Cl^-}$ is found to be $18.6 \text{ ml mole}^{-1}$, which is in good agreement with the results of other workers. ϕ_v data also show that in solution the hydrophobic effect of ions are in competition with the charge effect, but the latter, that is, electrostriction seemed to be considerably predominant.

要 約

n-Alkylamine hydrochlorides $C_nH_{2n+1}NH_3^+Cl^-$ 에서 $n=0$ 에서 $n=4$ 까지 이르는 低分子量 同族體의 apparent molal volume ϕ_v 및 partial molal volume V^o 를 30°C 水溶液에서 測定하였다. 아민鹽의 濃度는 0.01M에서 0.3M까지, 密度測定은 浮力法(Float method)를 適用하여 少數點以下 5位까지 取하였다.

實驗結果 同族體의 分子量이 一定量 CH_2 식增加함에 따라 V^o 값이 規則的인 差로서 增加한다는 事實이 觀測되었다. 또한 濃度增加에 따른 ϕ_v 變化는 共通의으로 直線的이고 limiting slope는 positive이며 比較的 理論值에 가까웠다. 共通 anion 인 鹽素이온 Cl^- 의 partial molal volume, $V^o_{Cl^-}$ 는 $18.6 \text{ ml mole}^{-1}$ 으로 他研究者들의 data 와 大體의으로 一致하였다. ϕ_v 값의 變化로 보아 이온의 hydrophobic effect 와 charge effect는 거의 競合狀態이나 charge effect 과 electrostriction effect가 優勢를 보였다.

序 論

電解質·非電解質을 莫論하고 溶液 안에서 molal volume의 變化가 일어난다는 것은 옛부터 잘 알려진事實이고, 그 變化의 모양은濃度增加에 따라一般的으로 直線의이며 그 중에서도 電解質이 特히 顯著한 變化를 한다.⁽¹⁾

電解質에 關한 Debye-Hückel說(1923)이 나온 以來 비단 電解質 뿐만 아니라 非電解質에 이르기까지 그들溶液內部에서 分子나 ion들의相互作用 及 그로 因한結果에 對하여 많은 關心과 興味를 가지고 研究되어 왔다.

Masson⁽²⁾은濃度變化에 따른 apparent molal volume ϕ_v 의 變化를 廣範圍하게 實驗觀察한 結果 그 volume 變化가濃度의 平方根에 대하여 直線的函數關係가 成立한다는事實을 發見하였고, Redlich 와 Rosenfeld⁽³⁾ (1931)는 Debye-Hückel說을 바탕으로 한 다음과 같은關係式 곧 limiting law을 誘導하였다.

$$\phi_v = \phi_v^0 + KW^{\frac{1}{2}} C^{\frac{1}{2}} \dots [1]$$

ϕ_v^0 는 partial molal volume, $KW^{\frac{1}{2}}$ (S_v)는 limiting slope로서 理論的으로 또는 實驗的으로 求할 수 있고 W는 原子價에 關한因子이다.

濃度에 따른 molal volume 變化를 壓力에 關하여 微分하고 (1)을 보다 完全한 式으로 表示하면 [2]와 같다.

$$\phi_v - \phi_v^0 = \frac{S_v C^{\frac{1}{2}}}{1 + AC^{\frac{1}{2}}} + \frac{W_v C}{(1 + AC^{\frac{1}{2}})^2} + K_v C \dots [2]$$

[2]式을 다시濃度에 關하여 整理하고 簡略하게 하면 [3]을 얻는다.

$$\phi_v - \phi_v^0 = S_v C^{\frac{1}{2}} + (K_v + W_v - S_v A) C \dots [3]$$

[3]에서 S_v 는 limiting case의 slope (위의 $KW^{\frac{1}{2}}$)이고 그 외의 parameter K_v , W_v , A 는 solution內의 諸因子에 依하여 評價되는 것으로 ref(4)에 記述되어 있다.

理論的으로 [2], [3]과 같은 式이 誘導되나 式에 나타난 여러 parameter들이 實際로는 評價하기 어렵다. 따라서 Redlich 및 Meyer⁽⁵⁾는 [1]式을 그대로, 또는 [3]式을 簡略化하여 [4]式과 같이 變形된 式으로서 모든 實驗結果가 잘 說明된다고 하였다.

$$\phi_v - \phi_v^0 (V^0) = S_v C^{\frac{1}{2}} + hC$$

$$\therefore \phi_v = \phi_v^0 + S_v C^{\frac{1}{2}} + hC \dots [4]$$

h 는 slope로서 實驗 data에 依하여 決定되는 任意의 定數이다.

溶液의 密度를 測定하여 ϕ_v 값을 定하고 [1]式 또는 [4]式에 따라 이것을 \sqrt{C} 또는 C 에 대하여 plot한다음 $C=0$ 쪽으로 extrapolation 하므로서 $\phi_v^0 (V^0)$ 가 實驗

的으로 얻어진다.

物質의 ϕ_v 또는 ϕ_v^0 를 求함으로써 溶液內에 存在하는 여러 粒子 即 ion, 分子들의相互作用, 그들의 形態, 크기 液體構造 等 여러 가지 事實을深知할 수 있다.⁽⁶⁾ 여기서 가장 重要한 問題는 주어진 物質의 溶液密度를 極히 鮮은濃度에 이르기까지 정확하게 測定하는 일이다. 溶液이 鮮을 수록 測定值의 誤差는 크게 되기 마련이고 따라서 計算結果의 ϕ_v 도 正確性을 잃게 되기 때문이다. 豊은 研究者들이 이 密度測定의 精密을 期하기 為하여 心血을 기울이고 있고 또한 그만큼 成果를 올리고 있는 現實이다.

密度測定에는 pycnometry, float method 等이 諸多利用되는 데 近來에는 電磁場을 利用한 方法으로서 F. J. Millero et. al⁽⁶⁾, F. Frank et. al⁽⁷⁾, 等은 特殊하게 考察된 magnetic float densitometer를 使用하여 極히 鮮은濃度에 이르기까지의 精密한 data를 發表하고 있다. 또한 研究對象이 되는 物質은 可溶性인 物質인 限別 다른 制限이 없겠지만 可能하다면 charge effect나 size effect, hydrophobic effect 等이 큰 物質이 效果의이고 實際的으로도 그려한 物質들이 잘 採擇되고 있다.

이러한 物質들은 溶液內에서 여러作用, 例컨데 solute-solvent interaction 또는 solvent-solvent interaction 等을 通하여 ϕ_v 에 銳敏한 反應을 보이기 때문이다. 할로겐化合物, 酸鹽, 아민鹽 等에 關한 研究報文을 흔히 볼 수 있다. 本研究에서는 아직 發表된 바가 없는 *n*-alkyl amine hydrochloride 中 $C_1(CH_3NH_3Cl)$ 에서 $C_4(n-C_4H_9NH_3Cl)$ 에 이르는 네 가지 同族體에 대하여 30°C 水溶液에 對한 ϕ_v 및 ϕ_v^0 data를 求하여 그 結果를 解析하여 보려고 한다. 같은 系統인 RNH_3Br 에 대하여는 Desnoyers et. al.⁽⁸⁾의 25°C 水溶液에 對한 것 이 또한 RNH_3Cl 에 대하여는 唯獨 CH_3NH_3Cl 에 關한 Verrall⁽⁹⁾等의 data가 나와 있다. 또한 NH_4Cl 에 對하여도 H. S. Harned et. al. (1941)⁽¹⁰⁾ 및 F. J. Millero 等⁽¹¹⁾ (1968)의 研究結果가 發表되어 있다.

實 驗

(1) 試薬 및 試料溶液

① *n*-alkyl amine hydrochlorides

CH_3NH_3Cl 와 $C_2H_5NH_3Cl$ 는 부피로서 1:1 比의 ethanol-ethylacetate 混合液으로 再結晶한 것을, 또한 *n*-propyl amine 과 *n*-butyl amine의 鹽酸鹽들은 一般實驗室的方法에 依하여 만든 것을 각각 使用하였다. 然後者 2種은 適當量의 amine을 ethanol에 녹이고, 그溶液中에 乾燥된 HCl gas를 冷却攪拌하면서 約 1時

間以上通한 다음蒸發濃縮하여析出된 amine 鹽을 前者와 같은溶媒로서 2回에 걸쳐再結晶하였다.

以上과 같이 精製된 鹽酸아민들은 使用하기에 앞서
最少限 一週日 以上 褐色真空 desiccator 에 넣어充分히
乾燥되었다고 認定된 것을 使用하였다.

② 試料溶液

위에서 만든 試藥들을 計算量대로 正確히 秤量하고 이것을 잘 補正된 液量計를 通하여 再蒸溜된 蒸溜水의 一定量에 녹여, 0.01 M 에서 0.3 M 에 이르기까지 10餘種의 試料溶液을 室溫에서 만들었다.

放置하여 두었다.

2. 器具 吊 裝置

西獨 Karlkolb 社製 Semimicrobalance 와 亦是 同社製이며 $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ 精密度를 가진 Superthermostat 를 使用하였다. float assembly 는 J. E. Desnoyers et. al.⁽⁸⁾의 裝置를 改良하여 Fig 1 과 같이 使用에 便利하게 pyrex glass로 만들었다. 그 全體의 높이 約 11cm, 外部 mantle 의 直徑 5.4cm, float A의 부피는 約 5.3 ml, 水銀이 封入된 float 의 全體 무게는 空氣中에서 約 19g 이었다. 이것을 直徑 0.15mm 인 nylon 糸로 天秤에 매어 달고, 全體를 支持台 ST 위에 固定시켜 天秤의 pan 에는 全然 땅지 않게 하였다. 한편 float assembly 와 thermostat 內의 溫度가 一定하게 維持되어 있는가를 確認하기 위하여 두 裝置사이에 Fig. 2 와 같이 溫度計를 設置하고 隨時로 check 하였다.

3. 密度測定 及 計算

試料溶液은 最少限 1 時間 以上 thermostat에 넣어 둔 다음 float assembly의 D 를 通하여 level XY까지 채워 E 를 通하여 排出시켜 内部 B를 試料溶液으로 一旦 洗滌한다. 이어서 같은 操作으로 同一한 溶液을 再次 XY까지 채워 그 密度度를 秤量하였다. 即 溶液内에 잠겨 있는 float의 무게를 다는 것이다. 同一溶液에 對한 秤量을 3回 되풀이하여 그 平均值를 秤量值로 하였다. 이때 nylon 系가 空氣中 및 液體中에서 表面張力, 浮力 等에 因하여 測定值에 影響을 미칠 것이나 極히 微少할 것이기 때문에 이것은 無視하였다. 또한 nylon 系는 金屬系보다 優秀하다는 事實이 他研究者⁽⁸⁾에 依하여 實驗的으로 立證되어 있기 때문에 特히 이것을 擇하였다. 모든 測定值는 ± 0.00005 의 信憑性을 지니다고 믿는다.

以上과 같은實驗을通하여 여러 가지濃度의溶液中에서 float의 무게를測定하고 다음式[5]에依하여溶液媒(물)와溶液의密度差를구하였다. 30°C 의 물의密度는 $0.99564(\text{g}/\text{ml})$ 을擇하였다.

$$d - d_0 = \frac{W_0 - W}{V} \dots \dots \dots [5]$$

但 $d_0 \cdots 30^{\circ}\text{C}$ H_2O 的 密度(0.99564g/ml)

d ... 30°C 의 溶液의 密度

W_0 ...溶媒中에서의 float의 무게(30°C)

W...溶液中에서의 float의 무게(30°C)

V...float 의 부피($ml.$, at 30°C)

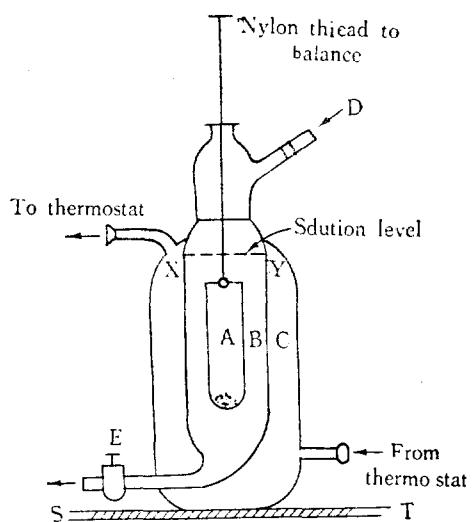


Fig. 1 Float assembly for accurate measurement of densities of solutions

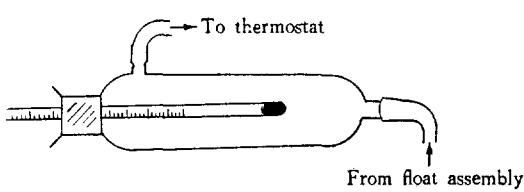


Fig 2. Thermometer between the float assembly and thermostat for checking temperatures

試料溶液을 넣은 容器(200cc messflask)들은 大개를 채워 thermostat에 넣기 前에 最少限 1時間 室溫下에

結果

實驗으로서 溶媒(물)와 溶液의 密度差($d - d_0$)가 判明됨으로 ϕ_v 는 다음 [6]式⁽⁴⁾에 依하여 算出된다.

$$\phi_v = \frac{M}{d_0} - \frac{1000(d-d_0)}{Cd_0} \dots \dots \dots [6]$$

但, C 는 溶液의 濃度(molarity)

M 는 溶質의 分子量

여러 가지 浓度에 對한 ϕ_v 값을 求하고 이것을 [1]式 $\phi_v = \phi_v^0(V^0) + S_v C_2^1$ 에 따라 \sqrt{C} 에 대하여 plot하고, $C=0$ 卽, 無限大로 끊은 浓度 쪽으로 extrapolation 함으로써 partial molal volume, V^0 가 判明된다. 同時に limiting slope 도 實驗 data에 依하여 밝혀지는 것이다. 한便 [4]式을 利用하려면 理論의인 limiting slope 값을 [4]式에 代入하여 V^0 及 h 값을 求할 수 있는 것이다. 卽 S_v 의 理論值은 1:1 鹽에 대하여 30°C에서 1.955⁽⁵⁾ 이므로 [4]式은 다음과 같이 表示된다.

$$\phi_v = \bar{V}^0 + 1.955 \cdot \sqrt{C} + hC$$

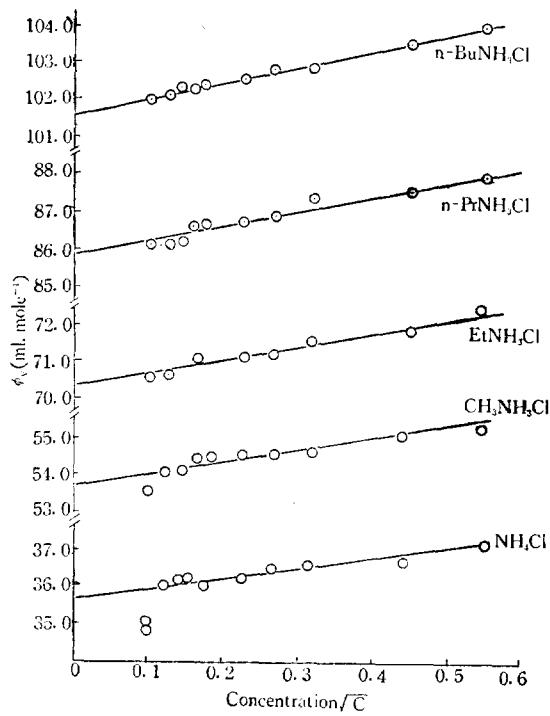


Fig 3. The limiting law plots for n-alkyl amine hydrochlorides in water at 30°C, extrapolation of ϕ_v with respect to \sqrt{C}

[1]에 대하여 C 에 대하여 $(\phi, -1.955 \sqrt{C})$ 값을 plot하고 $C=0$ 에 대하여 extrapolation하여 V^o 를 구하는 것이다.

實驗結果의 測定值 及 式[5], [6]에 依하여 計算된 ϕ_1 值을 Tab. 1에 記載하였고 [1]式에 따라 ϕ_2 를 \sqrt{C} 에 對하여 plot하고 다음 extrapolation 한 것을 Fig. 3에 또한 그 結果 얻은 V^0 및 S_0 値을 Table 2에 表示하였다.

TABLE 1
APPARENT MOLAL VOLUME OF *n*-ALKYL AMINE
HYDROCHLORIDES IN WATER AT 30°C

| Salt | C (moles·l ⁻¹) | 1000 (d-d ₀) (g·ml ⁻¹) | (ml ϕ_v mole ⁻¹) |
|----------------------|-------------------------------|---|---|
| NH ₄ Cl | 0.0101 | 0.18941 | 34.9 |
| | 0.0150 | 0.26452 | 36.0 |
| | 0.0203 | 0.35662 | 36.1 |
| | 0.0252 | 0.44087 | 36.2 |
| | 0.0302 | 0.52774 | 36.2 |
| | 0.0502 | 0.87587 | 36.2 |
| | (0.06970) | | (36.24) ¹⁾ |
| | (") | | (36.36) ²⁾ |
| | 0.0701 | 1.20506 | 36.5 |
| | 0.1001 | 1.71190 | 36.6 |
| MeNH ₃ Cl | 0.2001 | 3.35652 | 36.9 |
| | 0.3002 | 4.96718 | 37.1 |
| | 0.0101 | 0.14369 | 53.5 |
| | 0.0152 | 0.21227 | 53.8 |
| | 0.0202 | 0.27563 | 54.1 |
| | 0.0251 | 0.33637 | 54.4 |
| | 0.0300 | 0.40103 | 54.4 |
| EtNH ₃ Cl | 0.0499 | 0.65968 | 54.5 |
| | 0.0701 | 0.94184 | 54.5 |
| | 0.1000 | 1.31021 | 54.7 |
| | 0.2002 | 2.55185 | 55.0 |
| | 0.3001 | 3.75494 | 55.2 |
| | 0.0101 | 0.11365 | 70.6 |
| | 0.0151 | 0.16917 | 70.6 |
| | 0.0259 | 0.28608 | 70.8 |
| | 0.0301 | 0.32788 | 71.0 |
| | 0.0506 | 0.54930 | 71.0 |
| | 0.0702 | 0.74655 | 71.2 |
| | 0.1004 | 1.03785 | 71.5 |
| | 0.1992 | 2.01300 | 71.8 |
| | 0.2997 | 2.96790 | 72.0 |

| Salt | C (moles-l ⁻¹) | 1000 (d-d ₀) (g ml ⁻¹) | ϕ_v (ml mole ⁻¹) |
|--------------------------------|-------------------------------|---|--------------------------------------|
| <i>n</i> -PrNH ₃ Cl | 0.0101 | 0.09928 | 86.1 |
| | 0.0151 | 0.13781 | 86.1 |
| | 0.0200 | 0.19398 | 86.2 |
| | 0.0250 | 0.23317 | 86.6 |
| | 0.0300 | 0.27955 | 86.6 |
| | 0.0500 | 0.46373 | 86.7 |
| | 0.0700 | 0.63551 | 86.9 |
| | 0.1000 | 0.86869 | 87.3 |
| | 0.2001 | 1.68185 | 87.5 |
| | 0.3000 | 2.40358 | 87.9 |
| <i>n</i> -BuNH ₃ Cl | 0.0100 | 0.08034 | 102.0 |
| | 0.0151 | 0.11953 | 102.1 |
| | 0.0201 | 0.15545 | 102.3 |
| | 0.0250 | 0.17439 | 102.3 |
| | 0.0300 | 0.17766 | 102.4 |
| | 0.0501 | 0.37817 | 102.5 |
| | 0.0701 | 0.50488 | 102.8 |
| | 0.1000 | 0.72042 | 102.8 |
| | 0.2001 | 1.30499 | 103.5 |
| | 0.3000 | 1.85363 | 103.9 |

1) Data of F. J. Millero et al

2) Data of H. S. Harned et al

測定值中 NH₄Cl에 關한 H. S. Harned et. al F. J. Millero et al의 data 또한 CH₃NH₃Cl에 대한 R. E. Verrall et. al의 data를 Tab. 1及 2에 比較하니 附記하였다. 이러한 data와 實驗誤差範圍內에서 잘一致하고 있는事實을 알 수 있다.

TABLL 2. VALUES OF \bar{V}° AND s_v FROM THE EQ (1)
FOR RNH₃Cl IN WATER AT 30°C

| Salt | \bar{V}° ml. mole ⁻¹ | s_v ml. mole ⁻¹ C ^{1/2} |
|------------------------------------|---|--|
| NH ₄ Cl | 35.5 | 2.30 |
| CH ₃ NH ₃ Cl | 53.8(53.81)* | 2.68 |
| EtNH ₃ Cl | 70.4 | 3.01 |
| <i>n</i> -PrNH ₃ Cl | 85.9 | 3.40 |
| <i>n</i> -BuNH ₃ Cl | 101.7 | 4.45 |

* Values of Verrall and Conway

考 察

(1) *n*-RNH₃Cl 同族列에서 \bar{V}° 增加의 規則性

現在까지 많은 研究者들이 實驗結果를 通하여 繼續

된 同族體가 一定한 V° 差로 partial molal volume이 들어나는 規則性이 있다는 것을 立證하고 있다. 이를 토면 C_nH_{2n+2}로 表示되는 脂肪族 饱和炭化水素가 C=1 即 CH₄에 시작하여 繼續되는 同族體들의 分子量이 CH₂ 差로서 들어나가는 事實과 잘 鑑은 現象이다. Tab. 2에 表示된 RNH₃Cl 同族體의 V° 値을 보면 다음과 같은 關係가 대충 成立되어 있는 것을 알 수 있다.

$$\bar{V}^{\circ}_{EtNH_3^+Cl^-} - \bar{V}^{\circ}_{CH_3NH_3^+Cl^-} = \bar{V}^{\circ}_{PrNH_3^+Cl^-} - \bar{V}^{\circ}_{EtNH_3^+Cl^-} = \bar{V}^{\circ}_{BuNH_3^+Cl^-} - \bar{V}^{\circ}_{PrNH_3^+Cl^-} = (\Delta\bar{V}^{\circ}_{R+X^-}) = \text{constant. [8]}$$

但 $\bar{V}^{\circ}_{R+X^-}$ 는 繼續되는 同族體間의 partial molal volume 차. 一般的으로 또한 다음과 같이 表示할 수 있다. $\bar{V}^{\circ}_{R+X^-} = \bar{V}^{\circ}_{R_1^+X^-} - b(\Delta m, w) = \bar{V}^{\circ}_{R_1^+} + \bar{V}^{\circ}_{X^-} - b(\Delta m, w)$ [9]. $\bar{V}^{\circ}_{R_2^+X^-} = \bar{V}^{\circ}_{R_3^+X^-} - b(\Delta m, w) = \bar{V}^{\circ}_{R_3^+} + \bar{V}^{\circ}_{X^-} - b(\Delta m, w)$ [10]

但 [9] [10]에서 $\bar{V}^{\circ}_{R_1^+X^-}$, $\bar{V}^{\circ}_{R_2^+X^-}$, $\bar{V}^{\circ}_{R_3^+X^-}$는 繼續되는 同族體 곧 R₁X, R₂X, R₃X.....들의 각 partial molal volume Δm , w .는 分子量差를 表示하고, b 는 methylene 基 CH₂의 比容 即 CH₂의 ml g⁻¹이다.

[9], [10]式은 RNH₃X에는 바로 適用되나 tetraalkly ammonium halides에는 4CH₂로 分子量이 들어나므로 [11]式과 같이 ($\Delta m, w$)의 値을 4分한 것 곧 $b(\Delta m, w/4)$ 를 代入하여야 한다.

$$\bar{V}^{\circ}_{R_2^+X^-} = \bar{V}^{\circ}_{R_1^+X^-} - b(\Delta m, w/4) \dots \dots \dots [11]$$

또한 [8], [9], [10]關係式에서 anion X⁻는 共通 이므로 (coanion)結局 cation의 partial molal volume 差가 規則的으로 變함을 뜻한다.

n-Alkyl amine hydrobromide의 C₁에서 C₈까지의 同族體에 대한 J. E. Desnoyers et. al.의 data⁽⁸⁾ 및 1級 2級, 3級 alkylamine의 鹽酸鹽에 關한 R. E. Verrall et. al⁽⁹⁾의 data를 比較하기 위하여 本實驗結果와 더불어 Tab. 3에 引用하여 본다.

TABLE 3
INCREASING RELATIONSHIP IN \bar{V}° BETWEEN SUCCESSIVE HOMOLOGUES OF VARIOUS AMINE SALTS IN WATER.

| Salt (I) ⁽¹⁾ | \bar{V}° ml. mole ⁻¹ | $\Delta\bar{V}^{\circ}_{R+X^-}$ | b |
|------------------------------------|---|---------------------------------|-------|
| NH ₄ Br | 42.57 | | |
| CH ₃ NH ₃ Br | 60.82 | 18.25 | 1.303 |
| EtNH ₃ Br | 77.65 | 16.83 | 1.201 |
| <i>n</i> -PrNH ₃ Br | 94.15 | 16.52 | 1.178 |
| <i>n</i> -BuNH ₃ Br | 110.20 | 16.05 | 1.146 |
| <i>n</i> -PenNH ₃ Br | 126.15 | 15.95 | 1.139 |
| <i>n</i> -HexNH ₃ Br | 142.04 | 15.89 | 1.138 |
| <i>n</i> -HepNH ₃ Br | 157.94 | 15.90 | 1.136 |
| <i>n</i> -OctNH ₃ Br | 173.86 | 15.92 | 1.137 |

| Salt (II) ²⁾ | \bar{V}° ml. mole ⁻¹ | $\Delta\bar{V}^{\circ}_{k+x-1}$ ml. mole ⁻¹ | b |
|------------------------------------|--|--|-------|
| NH ₄ Cl | 35.5 | | |
| MeNH ₃ Cl | 53.8 | 18.3 | 1,307 |
| EtNH ₃ Cl | 70.4 | 16.6 | 1,186 |
| n-PrNH ₃ Cl | 85.9 | 15.5 | 1,107 |
| n-BuNH ₃ C | 101.7 | 15.8 | 1,128 |
| Salt (III) ³⁾ | | | |
| CH ₃ NH ₃ Cl | 53.81 | 18.66 | 1.330 |
| Me ₂ NH ₂ Cl | 72.47 | 18.03 | 1.292 |
| Me ₃ NHCl | 90.50 | 16.03/CH ₂ | 1.141 |
| Et ₃ NHCl | 138.6 | 16.07/CH ₂ | 1.145 |
| (n-Pr) ₃ NHCl | 186.8 | | |

1) Data of J. E. Desnoyers et. al. where coefficient of b is calculated by author

2) Present data.

3) Data of R. E. Verrall et. al.

Tetra-n-alkyl ammonium halide에 대한 B. E. Conway et. al. 및 其他 研究者들의 結果를 보아도 cation의 partial molal volume이 CH₂ 差에 대하여 거의一定함을 Tab. 4를 通하여 알 수 있다.

TABLE 4

VALUES OF COEFFICIENT b IN EQ (II) FOR TETRA-n-ALKYL AMMONIUM CATION DETERMINED BY VARIOUS WORKERS

| Cation Salts | Me ₄ N ⁺ b | Et ₄ N ⁺ b | n-Pr ₄ N ⁺ b | n-Bu ₄ N ⁺ b | Reference |
|--------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------|
| R ₄ NCl | ...1.062 | ...1.167 | ...1.108 |(12) | |
| " 1) | ...1.107 | ...1.200 | ...1.139 |(13) | |
| R ₄ NBr | ...1.069 | ...1.164 | ...1.094 |(12) | |
| " 2) | ...1.078 | ...1.171 | ...1.114 |(14) | |
| R ₄ NI | ...1.064 | ...1.164 | ...1.094 |(12) | |

1) Calculated from I. Lee and J. B. Hyne's data at 50.25°

2) Calculated from W-Y. Wen and S. Saito's data at 25°

CH₂增加에 对한 partial molal volume增加의 規則性은 ethane, propan의 水溶液에 대한 W. L. Masterton의 data⁽¹⁵⁾를 通하여도 알 수 있다⁽¹³⁾. 但, 이 data는 세 가지 温度에 对한 研究結果이나 partial molal volume의 温度에 따른 變化는 微少하므로 比較에는 支障이 없을 것이다.

Table. 3을 보면 n-alkyl amine, HX 即 C_nH_{2n+1}NH₃X에서 어느 物質을 莫論하고 C=0와 C=1間, C₂와 C₃間의 b 값이 非正常的으로 크게 나타나고 있고 그 以上的 同族體間은 거의一定한 값이다. 그러나 J. E. Desnoyers의 data에는 n-PrNH₃Br와 EtNH₃Br

間도 亦是 比較的 큰 b 값을 보여 주고 있다. 이와 反對로 tetra-n-alkyl ammonium halides에 對한 B. E. Conway 其他 研究者⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾들의 data는 Table. 4에서와 같아 Me₄NX와 Et₄NX間의 b 値는 작고 其他는 거의一定하다.

n-alkylamine의 할로겐 酸鹽에 이와 같은 共通的인 現象을 나타내는 理由는 分子構造上의 問題와 이에 따른 溶媒 溶質間의相互作用에 起因하는 것이다. C_nH_{2n+1}NH₃X에서 C=3以上의 同族體에 比하여 CH₃NH₃X에서는 炭素原子가 窒素原子에 直結되어 있고 (C-N), EtNH₃X는 CH₂基를 사이에 두고 C와 N가 結合되어 있다. C=O 即 NH₃X는 C를 가지지 않기 때문에 solute-water interaction에 있어서 딴 amine 鹽보다 作用이 同一하지 않을 것이라고 이것은 別問題이다.

위의 두 物質 곧 C₁과 C₂-amine 鹽에서 보는 構造는 그 위의 同族體에서는 볼 수 없다. 따라서 이러한 構造 때문에 solute-solvent interaction에 差異가 있고 이結果는 partial molal volume와 b 値에 影響을 주는 것이다. 그들 構造 때문에 나타내는 現象으로서는 다음과 같은 것이라 생각된다.

① methyl 基의 電子反撥性 때문에 CH₃N⁺H₃ ion의 窒素原子는 딴 同族體의 N보다 작은 表面電荷를 갖고 있다. CH₃CH₂NH₃ ion의 N도 比較的 작은 荷電을 가진다.

② Ethyl ammonium cation에서는 CN間에 끼어 있는 methylene 基가 兩便에 結合되어 있는 CH₃와 N H₃ 때문에 둘째의 물 分子에 接近할 機會가 적고 따라서 hydrophobic hydration을 받는 機會가 줄어든다.

③ 結局 물의 接近能은 NH₄X>CH₃NH₃X>EtNH₃X의順이 되기 마련이다.

Tetra-n-alkyl ammonium halides는 이와 反對 現象을 나타내는 데 이것은 構造的인 問題도 있지만 오히려 charge effect에 依한 結果로 해석된다.

[2] Ion의 partial molal volume

溶液中에서 ion이 溶媒에 대하여 어떠한 寄與를 하며 影響을 주는가 하는 點은 主로 그 ion의 hydrophobic effect, charge effect 또는 structural effect等에 起因하므로 그 partial molal volume을 알아 보는 것은 极히 重要한 일이다. ion의 partial molal volume은 式 [8], [9]에서와 같이 共通 ion인 anion의 partial molal volume 곧 $\bar{V}^{\circ}_{Cl^-}$ 을 알면 cation의 partition partial molal volume $\bar{V}^{\circ}_{RNH_3^+}$ 는 [10]式에서 直時求하여 진다.

$$\bar{V}^{\circ}_{RNH_3^+Cl^-} = \bar{V}^{\circ}_{RNH_3^+} + \bar{V}^{\circ}_{Cl^-} \dots \dots \dots [10]$$

Conway와 그 共同研究者⁽¹²⁾는 溶液中에서 coanion partial molal volume(例로서 $\bar{V}^{\circ}_{Cl^-}$)을 求하는데 便利

한方法을 提示하였다. 곧 Fig. 4에서와 같이 各鹽의 partial molal volume 을 分子量에 대하여 plot하고, cation의 分子量이 zero가 되는 쪽으로 extrapolation할 때 나타나는 intercept가 anion의 partial molal volume 이 되는 것이다.

위에 말한 原理에 따라 RNH_3Cl 에 對하여 求한 $V^{\circ}_{\text{Cl}^-}$ 는 $18.6 \text{ ml. mole}^{-1}$ 이었다. 現在까지 여러 研究者들에 依하여 報告되어 있는 $V^{\circ}_{\text{Cl}^-}$ 값은 25°C , 水溶液에서 18.0 에서 $37.0 \text{ ml. mole}^{-1}$ 이라 報告되어 있다. 이것을 比較삼아 Tab. 5에 引用하여 본다.

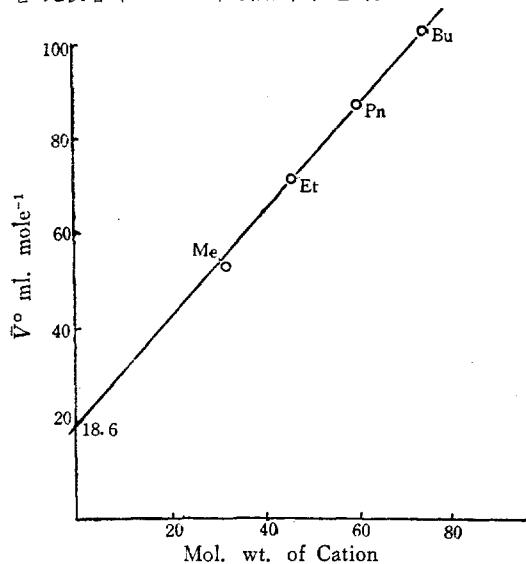


Fig. 4. Partial molal volumes of four salts of RNH_3X as a function of the molecular weight of cation in water at 30°C

TABLE 5
COMPARISON OF THE IONIC PARTIAL MOLAL VOLUMES OF CHLORIDE ANION IN WATER AT 25°C DETERMINED BY VARIOUS WORKERS.

| Author | $V^{\circ}_{\text{Cl}^-}$ (ml. mole ⁻¹) | Reference |
|---------------------|---|-----------|
| Present work | 18.6 ¹⁾ | — |
| Lee and Hyne | 22.0 ²⁾ | (13) |
| Fajans and Johnson | 18.0 | (16) |
| Padova | 18.6 | (17) |
| Mukerjee | 22.3 | (18) |
| Glueckauf | 22.3 | (19) |
| Conway et al. | 23.6 | (12) |
| Zana and Yeager | 23.7 | (20) |
| Stokes and Robinson | 25.3 | (21) |
| Bernal and Fowler | 37.0 | (22) |

1) at 30°C , 2) at 50.25°C

Tab. 5에서 보는 바와 같이 本研究에서 얻은 結果는 Padova⁽¹⁵⁾의 data와 一致하고 있다. 勿論 測定溫度에若干의 差는 있으나 이것은 Tab. 5에서 보는 바와 같이 問題가 되지 않는다.

Tab. 5에서 $V^{\circ}_{\text{Cl}^-}$ 값이 研究者에 따라 많은 差異가 있음을 볼 수 있으나 Cation의 $V^{\circ}_{\text{RNH}_3^+}$ 가 同族體에서一定한 差로서 늘어간다는 事實, 即 b 값이 거의一定하다는 데 對하여 anion의 partial volume間에도 비슷한 點을 볼 수 있다. 即, 할로겐 anion의 partial molal volume 中 $V^{\circ}_{\text{Br}^-}$ 값이 같은 條件下에서 測定된 Conway et al.⁽¹²⁾은 $30.9 \text{ ml. mole}^{-1}$, Padova⁽¹⁷⁾는 $25.68 \text{ ml. mole}^{-1}$ 이라 文獻에 나와 있다. 이것을 引用하여 $(V^{\circ}_{\text{Br}^-} - V^{\circ}_{\text{Cl}^-})$ 값을 計算하여 보면 測定者에 關係없이 그 差가 거의一定하다. 여기서 그 差即 $V^{\circ}_{\text{Br}^-} - V^{\circ}_{\text{Cl}^-} = \Delta V^{\circ}_{\text{X}^-}$ 이라 하면 Tab. 5의 $V^{\circ}_{\text{Cl}^-}$ 을 引用하여 다음과 같은 結果를 얻는다.

$$\Delta V^{\circ}_{\text{X}^-} \begin{cases} \text{Conway et. al.} & \dots \dots \dots 7.3 \\ \text{Padova} & \dots \dots \dots 7.08 \end{cases}$$

(3) ϕ_v 의 濃度影響

Fig. 3에서 보는 바와 같이 네 가지의 *n*-alkyl amine 鹽酸鹽들이 濃度增加에 따라 ϕ_v 가 共通의인 直線的變化를 하고 있으며, 그 slope도 理論值에 比較的 가까운 正數를 나타내고 있다.

이러한 現象은 分子量이 작은 電解質의 點은 溶液에 대하여 共通의으로 觀察되는 現象이다. 分子量이 크고 獨持한 構造를 가진 tetraalkylammonium 鹽 또는 *n*-alkyl amine 鹽이라도 사슬이 길고 分子量이 큰 物質들은 濃度變化에 따라 ϕ_v 도 特異한 變化를 한다. 即 어떤 濃度點에서 minimum ϕ_v 를 나타내는 것이다. Wen과 Saito⁽¹⁴⁾는 tetra-*n*-butyl ammonium bromide가 1-M附近에서 ϕ_v 가 minimum value를 나타내는 데 이것은 溶液 안에서 Clathrate에 鮫은 構造가 形成되기 때문이라고 하였다. 또한 Desnoyers 와 Arel⁽⁹⁾은 *n*-C₁₂H₂₅NH₃Br, *n*-C₈H₁₇NH₃Br와 같은 긴 사슬의 *n*-alkyl amine이 濃度增加에 따라 ϕ_v 變化가 Minimum 點을 가진 Curve로 나타나는 데 이것은 溶液內에서 micelle 形成에 起因한다고 하였다.

一般的으로 溶液內에서 濃度變化에 따라 ϕ_v 에 影響을 주는 要素는 溶液內의 分子 또는 ion들의 ① size ② charge ③ hydrophobic property 와 ④ 分子 또는 ion들의相互作用 等으로 要約된다. 例로서 萬一 ion의 charge가 크면 그 表面荷電이 크므로 electrostriction 效果가 크고 結果的으로 물의 構造를 破壞하고 液體內部의 free space가 減少된다. 이러한 境遇 ϕ_v 는 濃度增加에 따라 positive 인 增加를 보인다. 反面 ion의

size 가 크고 hydrophobic property 가 크면 ion 들의 물分子들은 水素結合이 強化되고 solvent 間의 相互作用에 依하여 hydrophobic hydration 이 일어나고 結果의 으로 液體內에는 얼음에 象은 構造(ice-likeness structure; ice-berg)가 增大한다. 이러한 境遇 ϕ_v 는 減少하고 ϕ_v 對 \sqrt{C} plot 는 negative slope 을 가진다.

n-alkylamine 的 鹽酸鹽 中에서 低分子量의 同族體인 네 가지 (C_1-C_4) 鹽의 性質은 위에서 말한 事實과 實驗結果를 對照하여 볼 때 大略 다음과 같이 해석이 된다. 即 濃度增加(0.3M 以下)에 따른 ϕ_v 的 變化가 共通的으로 直線的變化를 하고, 各物質의 limiting slope 도 거의 理論值에 가까운 事實로 보아 ion 的 hydrophobic effect 와 charge effect 는 서로 競爭的이나 slope 로 미루어 볼 때 charge effect 例전에 electrostriction 效果가 比較的 強한 便이다. 또한 사슬이 긴 高級同族體에서 보는 限界 micelle 濃度도 觀測할 수 없고 鹽의 鹽析效果가 強하게 나타나고 있는 셈이다.

[4] Slope. S 및 H

limiting slope 的 實驗值는 Tab. 2 에 表示한 것과 같아 大體的으로 理論值에 가까운 것이라 할 수 있다. 그러나 여러 研究 data 를 보면 理論值에서 크게 벗어나는 수가 많다. 이것은 Debye-Hückel 的 limiting law 가 豚은 溶液의 ϕ_v 를 定하는데 特히 重要한 口實을 하는 solute-solvent interaction 을 考慮에 넣지 않았기 때문에 일어나는 結果이다⁽¹⁴⁾. [1]式 $\phi_v = \phi_v^0 + kw^{\frac{3}{2}}\sqrt{C}$ 에서 原子價因子인 w 와 恒數 k 는 각각 다음 式으로 주어진다⁽⁵⁾.

$$w = 0.5 \sum_i v_i z_i^2 \quad \dots \dots \dots [12]$$

$$R = N^2 e^3 (8\pi / 1000 \epsilon^3 R T)^{\frac{1}{2}} (dln\epsilon / dp - \beta / 3) \quad \dots \dots \dots [13]$$

[11]에서 v_i , z_i 는 각각 ion 電解質의 數 及 原子價를, e 는 電子의 荷電量, ϵ 는 溶媒의 媒電常數 β 는 溶媒의 壓縮率, N 는 Avogadro 數이다. 25°C 물에 대하여 計算된 slope 的 理論值은 1-1 電解質이 1.868, 1-2 또는 2-1 電解質이 9.706, 3-1 은 27.44 이다. 但, 30°C 물에 대한 1-1 電解質은 1.955 이다. Tab. 3에서 實驗的으로 求한 slope 는 理論值에 가까운 +2에서 +4 內外임을 볼 수 있다.

이와 같이 limiting slope 가 理論值에 가까운 僅少한 값을 가지는 것은 RNH_3X 의 C_4 以下의 低分子物質들이 그렇게 獨特한 特徵을 가지고 있지 않다는 證據이다. 即 RNH_3X 的 ion 들이 나타내는 charge effect 나 hydrophobic effect 가 tetra alkylammonium 鹽과 같은 物質에 比하여 特記할만한 것이 없고 다만 두 作用이 서로 競合狀態에 있든가 오히려 charge effect 가 優勢

하게 나타난 것이라 할 수 있다. 또한 [4]式에서 S_v 的 理論值 곧 1.955($30^\circ C$ 물)를 代入하여 $\phi_v = 1.955 \sqrt{C}$ 對 C 를 plot 하면 h 的 slope 값이 判明된다. J. E. Desnoyers 및 M. Arel⁽⁸⁾에 依하면 RNH_3Br 에 대하여 $25^\circ C$ 水溶液에서 얻은 h 가 모두 negative 인 값을 보여주고 있다.

本實驗에서 얻은 密度秤量值는 少數點以下 5 位까지 取하였고 이것으로 ϕ_v 값이 算出되었기 때문에 [4]式의 適用이 多少 無理인 것 같고 正確한 結果가 念慮되기 때문에 이것은 위의 S_v 값과 아울러 今後의 研究問題로 남기는 바이다.

結論

이 研究를 통하여 *n*-alkylamine 的 鹽酸鹽에 대하여 다음과 같은 事實이 判明되었다.

- ① 繼續된 同族體들이 거의 一定한 partial molal volume 差 16.0 ml mole⁻¹ 를 가진다.
- ② Coanion 的 V_{Cl^-} 가 18.6 ml mole⁻¹ 으로 Padova 的 data와 一致한다.
- ③ limiting slope 는 理論值에 가까운 +2에서 +4 內外이다.
- ④ 濃度增加에 따른 ϕ_v 變化는 모두 共通的으로 直線的이다.
- ⑤ 溶液內에서 ion 的 charge effect 와 hydrophobic effect 는 서로 競合的이나 charge effect 가 優勢함을 보인다.

끝으로 本研究에 대하여 始終一貫하여 指導와 助言을 하여 주신 서울大學校 應用化學科 李 益春 博士, 實驗裝置方法에 對하여 助言과 實驗結果에 對하여 恒常念慮하여 주신 釜山大學校 化學科 朴玉鉉 教授, 그리고 實驗을 도와 준 本大學校 化學科 專任講師 嚴 泰燮君, 助教 朴鍾烈 君 諸位에게 深甚한 謝意를 表하는 바이다.

REFERENCE

- 1) O., Redlich, and H., Klinger, *Montash. Chem.* 65, 137 (1934)
- 2) D. O., Masson, *Phil. Mag.*, [7], 8, 218 (1929)
- 3) O. Redlich, and P. Rosenfeld, *Z. Physik Chem.* A155, 61 (1931)
- 4) H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 3rd ed Reinhold publ. Co. N. Y. (1958) Chap. 3

- 5) O. Redlich and E. Meyer, *Chem. Rev.* **64**, 221 (1964)
- 6) F. J. Millero, *Rev. Sci. Instr.*, **38**, 1441 (1967)
- 7) F. Frank and H. T. Smith, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 2586 (1967)
- 8) J. E. Desnoyers and Marcel Arel, Cana. *J. Chem.* **45**, 359 (1967)
- 9) R. E. Verrall and B. E. Conway, *J. Phys. chem.* **70**, 3961 (1966)
- 10) H. S. Harned and B. B. Owen, *Chem. Rev.* **29** 461 (1941)
- 11) F. J. Millero, and W. Dronst-Hansen, *J. Phys. chem.* **72**, 1758. (1968)
- 12) B. E. Conway, R. E. Verrall and J. E. Desnoyers, *Trans Faraday Soc.*, **62**, 2738(1966)
- 13) Ikchoon. Lee and. J. B. Hyne, *Can J. Chem.* **46**, 2333 (1968)
- 14) W.-Y. Wen and S. Saito, *J. Phys Chem.* **68**, 2639 (1964)
- 15) W. L. Masterton, *J. Chem. Phys.* **22** 1830 (1954)
- 16) K. Fajans and O. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 668, (1942)
- 17) J. Padova. *J. Chem. Phys.* **39**, 1552. (1963)
- 18) P. Mukerjee, *J. Chem. Phys.* **65**, 740 (1961), **65**, 744(1961)
- 19) E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 914. (1965)
- 20) R. Zana and E. Yeager, *J. Phys Chem.* **71**, 521 (1967)
- 21) R. Stokes and R. Robinson, *Trans. Faraday Sec.* **53**, 301(1957)
- 22) J. Bernal and R. Flower, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933)