

물 아닌 용媒에서 약한 염기의 電位差滴定曲線에 對한 中性無機鹽의 영향 연구

강 영 식

광주서원전문학교 위생과

Study of Effects of Neutral Inorganic Salts on potentiometric Titration Curves of Weak Bases in Nonaqueous Solvents

Yung-Sik Kang

Dept. of Sanitary, Gwangju Seowon Junior College

—Abstract—

The weak bases m-toluidine, o-toluidine, and p-anisidine have been titrated in acetone containing various concentrations of magnesium perchlorate with perchloric acid in acetone of acetonitrile. This salt enhanced the potentiometric end point breaks by causing a shift in the potential before the end point to less positive values. The bases appeared to be leveled to approximately the same strength except for the weakest base, o-nitroaniline, where the leveling was incomplete.

The maximum potentiometric breaks occurred at an intermediate salt concentration. The break diminished at higher salt concentrations because of a decrease in the potential beyond the end point.

1. 緒 論

Critchfield와 Johnson⁽¹⁾은 1958에 약한 염기 (이온화常數가 水溶液에서 1×10^{-12} 정도임)를 진한 中性鹽 水溶液에서 電位差滴定 할 수 있다고 보고하였다. 이러한 사실은 中性鹽이 약한염기들의 電位差滴定曲線에 나타난 Potentiometric break을 크게 증가시킴에 기인한 것이다. Critchfield와 Johnson 등의 研究에 의하면^(2,3) 酸溶液의 PH는 水溶液에서 보다 中性鹽 水溶液에서 작고 이러한 鹽效果의 크기는 中性염의 농도와 溶解熱의 函數이고 濃도가 증가함에 따라서 溶液의 PH는 감소하며, 여러 가지 濃도의 鹽溶液에서의 PH値와 酸性度函數値에 依하면 中性鹽에 의한 酸溶液의 PH감소는 溶液에서 대응하는 酸性度증가를 수반하고 있다. 즉 진한 中性鹽 水溶液에서 매우 약한 염기를 滴定할 수 있다는 사실은 산용액에서의 酸性度增加 즉 陽性子的 活動度 增加에 기인하며 또한 PH감소는 크고 陰數의 溶解熱을 가진 中性鹽일수록 크다고

되어 있다. Kilpat-rick 등은^(4, 5) 塩溶液에서 benzoic acid, acetic acid, 및 glycolic acid의 解離常數를 測定하였다.

Rosenthal과 Dwyer⁽⁶⁾은 水溶液에서 塩効果의 크기에 미치는 인자를 연구했다. Christian⁽⁷⁾은 電氣量滴定法에 의해서 水溶液과 아세톤溶液에서 마이크로당량의 약한 염기를 적정하는데 염 효과를 이용했으며 Kubota와 Costanzo⁽⁸⁾도 진한 염화리튬 용액에서 산을 적정했다.

이온화常數가 1×10^{-9} 보다 작은 염기들은 너무 약해서 水溶液에서 양호한 Potentiometric break을 生成하지 못하므로 酸定量할 수 없으나 이들 염기도 acetic acid, benzene, chloroform 등과 같은 물 아닌 용매속에서 적정하면 양호한 電位差滴定曲線을 生成함으로 電位差滴定할 수 있다는 것이 알려져 있다. ⁽⁹⁾ acetic acid 등은 電位差滴定에서 작은 電位범위 때문에 전위차 적정 용매로써는 적당하지 않다. 특히 acetic acid는 강염기와 약염기의 혼합물을 同時 적정할 때는 용매로써 使用할 수 없다. 그래서 넓은 電位範圍를 갖는 용매를 찾으려는 연구가 많이 진행 되었다. 여기에 使用된 용매는 acetonitrile,⁽¹⁰⁾ methyl isobutyl ketone,⁽¹¹⁾ 및 acetone⁽¹²⁾ 등이고 이들의 電位범위는 acetic acid의 2배지 3배였다.

Meurs와 Dahmen⁽¹³⁾은 넓은 電位범위를 가지는 용매인 methanol-nitrobenzene 등의 혼합 용매를 使用하여 좋은 結果를 얻었다.

Marple과 Fritz⁽¹⁴⁾은 0.3M tetrabutyl ammonium bromide 존재하의 tert-butyl alcohol 속에서 2,6 di-tert-butyl phenol를 tetrabutyl ammonium hydroxide로 적정함으로써 당량점에서 약간의 potentiometric break 증가를 얻었다. Wharton⁽¹⁵⁾은 0.03M 염화리튬 존재하의 acetonitrile 속에서 지방산을 tri-n-propylamine로 적정하였다. Schertz와 Christian⁽¹⁶⁾은 과염소산리튬, 과염소산마그네슘 및 요오드화리튬 존재하의 acetone, methyl isobutyl ketone 및 2-butanone 속에서 urea, caffeine, m-nitroaniline, N-dimethylaniline 및 pyridine을 과염소산으로 전위차 적정하여 상당한 potentiometric break 증가를 얻었다.

筆者는 물 아닌 용매, 즉 아세톤 속에서 그 밖의 염기를 電位差滴定할 때 塩效果를 利用할 수 있는지에 관해서 研究한 結果를 여기에 報告한다.

2. 實 驗

2-1 裝 置

電位差는 유리電極과 칼로멘電極이 연결된 Photovolt PH메타를 使用하여 測定하였다. 滴定은 10ml 自動부렛과 2개의 電極을 장치할 수 있는 3개의 구멍을 가진 유리마개가 달린 100ml 비커속에서 磁石攪拌機로 저어주면서 行하였다.

2-2 試 藥

용매: acetone과 acetonitrile은 각각 日本 石津製藥株式會社와 日本 片山化學工業株式會社第一級 試藥을 정제하지 않고 使用하였다.

塩基標準溶液: o-toluidine은 日本 Chameleon特級 試藥이고 o-nitroaniline은 Merck社製特級이며 p-anisidine과 m-toluidine을 日本 chameleon 一級인 試藥들을 정제하지 않고 사용하였다.

이 鹼基들을 각각 acetone에 適宜하게 녹여 0.2M溶液을 調製하였다. o-nitroaniline을 제외한 鹼基들을 水醋酸속에서 電位差滴定法에 의해서 標定하여 使用하였다.

過塩素酸標準溶液; 日本 關東化學株式會社 一級 試藥 過塩素酸 一定量을 각각 acetone과 acetoneitrile로 희석하여 0.1M아세톤 용액과 0.1M아세토니트릴 용액을 조제하고 水醋酸 속에서 potassium acid phthalate로 標定하여 使用하였다.

過塩素酸 마그네슘溶液; 미국 Baker社製試藥56,000g을 아세톤에 녹여 250ml로 하고 1M溶液을 調製하여 使用하였다.

2-3 實驗方法

滴定溶液은 0.2M 鹼基溶液4ml을 50ml mess flask에 넣고 여기에 過塩素酸 마그네슘 溶液을 최종농도가 0.~0.75M로 되게 넣은 다음 아세톤으로 희석하여 調製하였다. 滴定은 이 溶液을 滴定用器에 넣고 여기에 0.1M過塩素酸-아세톤 溶液 或은 0.1M過塩素酸-아세토니트릴용액을 滴加하면서 行하였다. 이 電位差滴定에서 얻어진 滴定曲線에서 終末点앞 직선부분에서 직선부분과 접하고 나란한 延長線을 그린 다음 終末点後 直線部分에서 직선부분과 접하고 나란한 延長線을 그린다. 이 때 Potentiometric break의 크기를 終末点에서 두 平行한 延長선사이의 거리로 測定하였다.

3. 結 果

3-1 鹽基의 滴定曲線에 나타난 鹽의 영향

물 아닌 溶媒속에서 鹼基세기와 Potentiometric break의 크기사이의 관계를 알아 보기 위해서 몇가지 약한 鹼基가 研究 되었다.

使用된 鹼基, 水溶液에서의 鹼基세기 및 아세톤 용액에서의 Potentiometric break 크기들은 表 1과 같다. 表1에서 보는 바와 같이 아세톤 용액에서도 水溶液에서와 같이 鹼基세기가 감소할 수록 Potentiometric break의 크기가 감소하는 것을 알 수 있다. 대부분의 無機鹽은 아세톤이나 아세토니트릴에 녹지 않거나 극히 소량 녹는다. 그런데 過塩素酸 마그네슘은 25°C에서 아세톤 용액 100g

Table 1. Correlation of strengths of weak bases in water and the magnitudes of their Potentiometric breaks in acetone (Titrant was 0.1 M Perchloric acid in acetone)

base	mv break	PKb
p-anisidine	310	8.82
m-toluidine	270	9.30
o-toluidine	250	9.47
o-nitroaniline	none	14.28

에 39.015g¹⁷⁾ 인 溶解度를 가지고 있고 25°C에서 물 200볼에 溶解할 때 -31.9KJ mol⁻¹ 17)인 溶解熱을 가지므로 물 아닌 용매속에서 약한 염기를 滴定할 때 큰 Potentiometric break의 증가를 생성시킬 것이라고 생각되어 鹽으로써 過塩素酸 마그네슘을 使用하였다.

鹽基가 過塩素酸 마그네슘 溶液에서 滴定되었을 때 얻어진 Potentiometric break의 크기가 表2와 같다. 이 경우 使用된 과염소산 마그네슘의 농도는 가장 큰 Potentiometric break의 크기를 나타내는 농도이다. 가장 큰 Potentiometric break의 크기

Table 2. Maximum Potentiometric breaks and break enhancements obtained for weak bases titrated in solutions of acetone containing magnesium Perchlorate (Titrant was 0.1 M Perchloric acid in acetone)

base	mv break in Mg(ClO ₄) ₂ -acetone	break enhancement(mv)	concn of salt (M)
p-anisidine	350	40	0.01
m-toluidine	335	65	0.1
o-toluidine	320	70	0.1
o-nitroaniline	none	none	1.0

는 염기마다 다르다. P-anisidine에서 최대 크기의 Potentiometric break가 얻어졌으며 350mv이다. 또한 break의 크기는 鹽의 농도에 따라서 다르다. 使用된 염기 중에서 가장 큰 염기세기를 가진 P-anisidine은 鹽이 없이도 아세톤 용액 속에서 매우 큰 break를 나타낸다는 사실 때문에 오히려 작은 Potentiometric break 증가를 나타내었다. 그러나 염기 세기가 작을수록 break 증가가 크게 나타났으므로 과염소산 마그네슘-아세톤 용액에서 적정할 때 양호한 전위차 적정곡선을 생성하는 좋은 利點을 가지고 있었다.

가장 약한 염기인 o-nitroanilins은 진한 과염소산 마그네슘 용액에서도 Potentiometric break를 생성하지 않았다. 過塩素酸-아세톤 溶液은 서서히 적갈색으로 변하며 4시간 후에 검정색으로 변하였다. 그리고 過塩素酸-아세톤 溶液은 色의 變化와 함께 산의 세기도 변하기 때문에 滴定에 유용하지 못하다고 생각된다. 그러나 처음 3~4시간 동안은 산세가 변하지 않지만 새로운 적정을 하기 위하여 과염소산-아세톤 용액이 새로이 만들어져야 하는 불편이 따른다.

0.1M 과염소산-아세톤용액만의 電位는 630mV이고 0.1M 과염소산-아세토니트릴 용액만의 電位는 730mV이기 때문에 電位差滴定하는 동안 滴定溶液의 平均 誘電常數가 감소하지 않고 電位範圍는 증가되며 Potentiometric break의 크기를 증가시킬 目的으로 아세토니트릴 용매를 使用하여 0.1M과 염소산 용액이 調製되었다. 表3에서 보는 바와 같이 0.1M 과염소산-아세토니트릴 용액으로 염기를 적정할 때 break가 증가되었다. 또한 과염소산-아세토니트릴 용액은 대단히 안정하였다.

Table 3. Magnitudes of Potentiometric breaks of weak bases obtained in acetone solutions [(Titrant was 0.1 M Perchloric acid in acetone (acetonitrile))]

base	mv break	(mv break)
p-anisidine	310	330
m-toluidine	270	300
o-toluidine	250	270
o-nitroaniline	none	none

3-3 M-toluidine의 滴定曲線에 나타난 鹽의 영향

아세톤 溶媒속에서 過塩素酸-아세톤 溶液으로 m-toluidine을 적정하였을 때 적정곡선에 나타난 과염소산 마그네슘농도의 영향이 研究되었으며 그 結果가 Fig.1에 表示되었다.

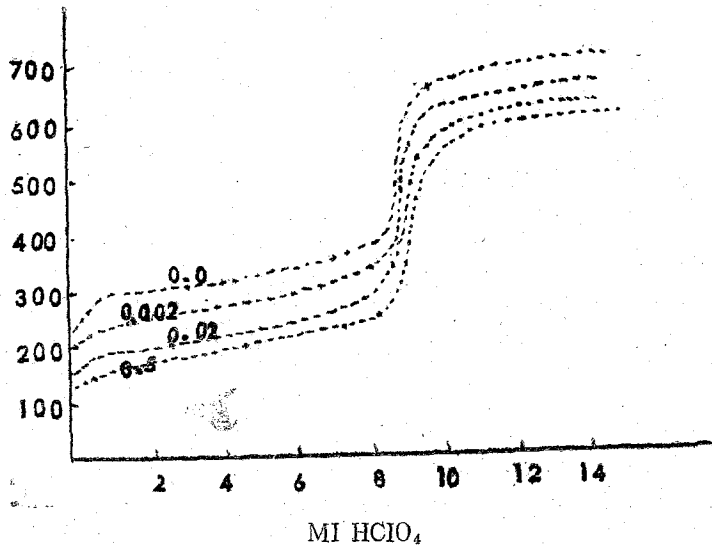


Fig 1. Effect of magnesium Perchlorate concentration on Potentiometric titration of m-toluidine in 50 ml of acetone solvent. Numbers on the curves represent molarity of salt. Titrant is 0.1 M HClO₄ in acetone

그림에서 알 수 있는 바와 같이 과염소산 마그네슘이 종말점에는 변함없이 Potentiometric break의 크기를 상당히 증가시켰다.

滴定曲線에서 電位는 鹽의 농도가 증가함에 따라서 終末点 다음에서 보다는 終末点 앞에서 크게 감소하며 이 감소는 Potentiometric break의全體 크기를 증가시켰다. 그러나 염의 농도가 증가함에 따라서 終末点 다음의 電位가 상당히 아래로 옮겨 가기 때문에 진한 鹽溶液을 使用하여도 일정한 鹽濃度 이상에서 鹽은 더 이상 Potentiometric break를 증가시키지 않았다. 또한 滴定曲線에서 0.1M 과염소산 마그네슘보다 큰 농도의 염용액에서는 그보다 낮은 鹽濃度에서 보다 終末点이 늦어져서 當量点과 終末点이 일치하지 않았다. 그러나 이 短点도 空試驗을 하고 終末点의 實驗値로 부터 빼주므로써 보정할 수 있었다. 終末点 앞에서 鹽基度的 증가는 아세톤溶

媒속에서 다른 염기⁽¹⁶⁾에 대한 結果와 같으나 수용액에서 아무런 影響이 없는 結果와는 다르다. (1) 또한 酸水溶液에서 終末点 다음의 적정곡선은 酸性쪽으로 이동하였으나 (1) 염기의 아세톤 용액에서는 鹽基性쪽으로 이동하였다. 여러가지 농도의 과염소산 마그네슘을 포함하는 아세톤 용액속에서 0.1M 과염소산-아세톤 용액과 0.1M 과염소산-아세토니트릴 용액으로 m-toluidine를 적정했을 때 얻어진 Potentiometric break의 크기가 表4에 表示되었다.

Table 4. Effect of concentration of magnesium Perchlorate on the Potentiometric break of m-toluidine in acetone titrated with Perchloric acid in acetone (acetonitrile)

concn of salt(M)	mv break	(mv break)
0	270	300
0.002	300	
0.01	320	
0.02	320	330
0.05	320	
0.10	335	
0.25	310	
0.50	320	
0.75	290	

表4에서 보는 바와 같이 0.1M 염농도에서 가장 큰 Potentiometric break를 얻을 수 있으며 0.1M 과염소산-아세토니트릴 용액을 使用하였을 때는 큰 Potentiometric break를 얻을 수 있었다.

3-3 其他 염기의 滴定曲線에 나타난 鹽의 影響

아세톤 용액속에서 P-anisidine, o-toluidine 및 o-nitroaniline의 電位差滴定曲線에 나타난 過鹽素酸 마그네슘의 影響이 研究되었다. P-anisidine에 대한 結果가 Fig. 2와 表5에 表示 되었으며 o-toluidine에 對한 結果가 Fig. 3과 表6에 表示 되었다.

Fig. 2와 Fig. 3에서 보는 바와 같이 P-anisidine과 o-toluidine에 대한 滴定曲線은 Fig. 1에서 m-toluidine에 대한 적정

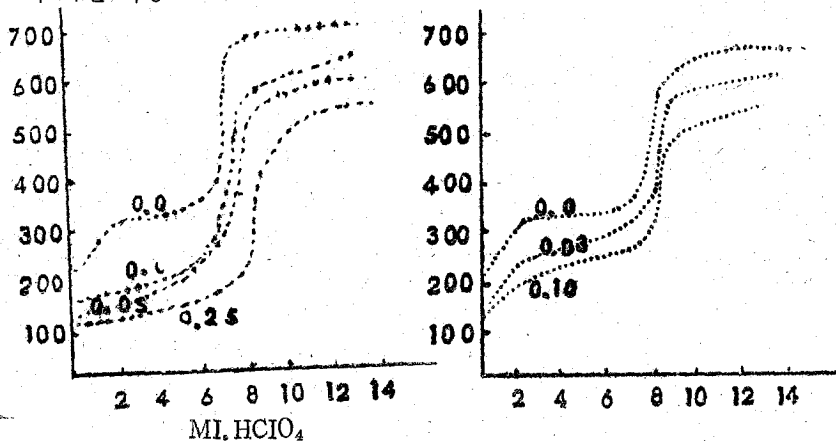


Fig. 2. Effect of magnesium Perchlorate concentration on potentiometric titration of p-anisidine in 50ml of acetone solvent. Numbers on the curves represent molarity of salt. Titrant is 0.1M HClO₄ in acetone.

Table 5. Effect of magnesium Perchlorate concentration on the potentiometric break of p-anisidine in acetone titrated with perchloric acid in acetone.

concn of salt(M)	mv break
none	310
0.01	350
0.02	330
0.03	320
0.05	330
0.08	350
0.25	330
0.50	340
0.75	315

Fig. 3. Effect of magnesium perchlorate concentration on potentiometric titration of o-toluidine in 50 ml of acetone solvent. Numbers on the curves represent molarity of salt. Titrant is 0.1M HClO₄ in acetone.

Table 6. Effect of magnesium Perchlorate concentration on the potentiometric break of o-toluidine in acetone titrated with perchloric acid in acetone.

concn of salt(M)	mv break
none	250
0.01	295
0.02	300
0.03	320
0.05	305
0.10	320
0.25	320
0.50	295

곡선과 비슷하다. 表 4와 表 5를 비교하여 보면 과염소산 마그네슘 용액에서 얻어진 potentiometric break는 용액에서 센 염기일수록 크며 塩에 기인한 break 증가는 약한 염기일수록 크다는 것을 알 수 있다. 또한 과염소산 마그네슘 용액에서 potentiometric break는 염의 농도가 증가함에 따라서 처음에는 증가하다가 감소하는 경향이 있다. Fig. 2와 Fig. 3을 보면 Fig. 1에 서와 같이 큰 염농도에서 終末点이 차츰 증가하나 空實驗을 하므로써 補正할 수 있었다. 그리고 일반적으로 낮은 염농도에서 終末点과 當量点이 일치하였다. 이것은 염이 존재하는 아세톤 용액에서 염기들에 準準化效果가 일어남을 입증한다. 그러나 가장 약한 염기인 o-nitro-aniline은 電位差滴定 할 수 없었다.

4. 結果의 考察

과염소산 마그네슘은 아세톤속에서 약한 염기를 과염소산-아세톤 용액이나 과염소산-아세톤니트릴 용액으로 적정할 때 potentiometric break를 증가시켰다. 그러므로 과염소산 마그

비습을 使用하여 電位差滴定함으로써 약한 염기를 아세톤 용액 속에서, 과염소산-아세톤용액이나 과염소산-아세톤니트릴 용액으로 적정할 수 있을 것이다.

potentiometric break의 증가는 鹽濃度가 증가함에 따라서 처음에는 증가하다가 다시 감소하는 경향이 있었다. 일반적으로 가장 큰 potentiometric break를 나타내는 鹽의 濃度는 염기세기가 감소할수록 증가했으며 같은 염의 농도에서는 염기세기가 작을수록 potentiometric break는 작게 나타났다. 아세톤 용액속에 과염소산 마그네슘이 존재할 때 약한 염기들은 같은 세기로 평준화 되었다. 그러나 10^{-14} (수용액) 정도의 약한 염기에는 平準化效果가 일어나지 않았다.

參 考 文 獻

1. F.E.Critchfield and J. B. Johnson, Anal. Chem., 30, 1247 (1958)
2. ibid., 31, 570 (1959)
3. M. A. Paul and F. A. Long, Chem. Rev., 57 (1957)
4. M. Kilpatrick, J. Amer. Chem. Soc., 75, 584, 587 (1953)
5. M. Kilpatrick and R. D. Eanes, ibid., 586
6. D. Rosenthal and J. S. Dwyer, Anal. Chem., 35, 161 (1963)
7. G. D. Christian, Anal. Chim. Acta, 46, 77 (1969)
8. H. Kubota and D. A. Costanzo, Anal. Chem., 36, 2454 (1964)
9. J. S. Fritz, Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents, The G. Frederick Smith Chemical Co., Columbus, Ohio. (1952)
10. J. S. Fritz, Anal. Chem., 25, 407 (1953)
11. D. B. Bruss and G. E. A. Wyld, Anal. Chem., 29, 232 (1957)
12. J. S. Fritz and S. S. Yamamura, Anal. Chem., 29, 1079 (1957)
13. N. V. Meurs and E. A. M. F. Dahmen, Anal. Chim. Acta, 21, 193 (1959)
14. L. W. Marple and J. S. Fritz, Anal. Chim., 35, 1431 (1963)
15. H. W. Wharton, ibid., 37, 703 (1965)
16. W. L. Sohertz and G. D. Christian, ibid., 44, 755 (1972)
17. 日本化學會編「化學便覽 基礎編」(改訂2版) PP. 802 (1975) (丸善株式會社)
18. L. F. Fieser and M. Fieser, Advanced Organic Chemistry PP. 707(1961)(Reihold Publishing Corporation)
19. 日本化學會編「化學便覽 基礎編」PP. 787 (1966) (丸善株式會社)