DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 31, No. 5, 1987
Printed in the Rpeublic of Korea

분광광도법에 의한 아세트산에서의 몇가지 산의 세기 측정에 관한 연구

車基元† · 洪性旭 · 楊昌淑 · 李益春
인하대학교 이과대학 화학과
(1986. 12. 16 접수)

Spectrophotometric Determination of Acidic Strength of Some Acids in Acetic Acid Medium

Ki-Won Cha†, Sung-Wook Hong, Chang-Suk Yang, and **Ikchoon Lee**
Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, *Korea*
(Received December 16, 1986)

요 약. benzenesulfonic acid(HBs)와 그 유도체인 *p*-chlorobenzenesulfonic acid(HCs), *m*-nitrobenzenesulfonic acid(HNs) 및 *p*-toluenesulfonic acid(HTs)의 세기를 아세트산 용매에서 분광광도법으로 측정하였다. Indicator Base인 *p*-naphtholbenzein(PNB)을 사용하여 20.0±0.1°C에서 측정한 HTs, HBs, HCs 및 HNs의 이온화상수는 각각 3.5×10^2, 4.1×10^2, 19.3×10^2, 50×10^2이었다.

ABSTRACT. Acidic strength of benzenesulfonic acid(HBs) and it's derivatives, *p*-toluenesulfonic acid(HTs), *p*-chlorobenzenesulfonic acid(HCs) and *m*-nitrobenzenesulfonic acid(HNs), were measured in the anhydrous acetic acid medium by spectrophotometry. *p*-naphtholbenzein(PNB) was used as an indicator base and the ionization constants of HTs, HBs, HCs and HNs were 3.5×10^2, 4.1×10^2, 19.3×10^2 and 50×10^2, respectively, at 20.0±0.1°C.

서 론

benzenesulfonic acid(HBs) 및 그 유도체인 *p*-toluenesulfonic acid(HTs), *p*-chlorobenzenesulfonic acid(HCs) 및 *m*-nitrobenzenesulfonic acid (HNs)는 수용액상에서는 그 세기를 비교할 수 없을 정도로 강한 산들이다. 따라서 이들산의 세기를 비교하기 위해서 비수용매를 사용하여야 한다.

비수용매에서의 산-염기 적정은 Folin과 Wentworth[1]에 의해 최초로 시도되었다, 그후 Conant, Hall, Werner[2~4] 등은 아세트산 용매에서 아민을 적정하였다.

Kolthoff와 Bruckenstein[5]은 아세트산용매에서 HTs를 포함한 몇가지 강산의 해리상수를 측정하였고, 그 이후에도 많은 연구가 진행되어[6~8] 최근에는 용매의 Medium Effect[9~10]가 활발히 연구되고 있다.

본 연구에서는 유전상수가 6.2인 아세트산에서[9] HBs, HTs, HCs 및 HNs의 세기를 측정하여 치환기의 변화에 따른 이들산의 세기변화를 관찰하였다.

해리상수식의 유도. 이온쌍의 스펙트럼은 이온의 스펙트럼과 같고 흡광도는 이온쌍형성때 참여한 이온의 수에 비례하므로[11] 아세트산과 같이 유전상수가 낮은 용매에서는 흡광도를 측정

하여 산의 세기를 측정할 수 있다.

HBs 및 그 유도체들은 285nm의 빛을 세게 흡수한다. 그러나 그 흡수봉우리는 매우 예리하지만 흡광도가 시간이 경과함에 따라 변하기 때문에 이를 이용하여 산의 해리상수를 측정하는데 지장을 준다. 따라서 간접적인 방법으로 산의 세기를 측정하고자 하였다.

Kolthoff와 Bruckenstein[5]은 아세트산용매에서 산의 이온화상수, 해리상수 및 총괄해리상수를 *p*-naphtholbenzein(PNB)을 indicator base로 사용하여 측정하였다.

PNB를 I라고 하고 아세트산에서 약산으로 작용하는 HBs, HTs, HCs 및 HNs를 HX로 표시하면, 아세트산에서 이들은 다음과 같은 평형관계를 유지한다.

$$I+HX \rightleftharpoons IH^+X^- \rightleftharpoons IH^+ + X^- \qquad (1)$$

이때의 이온화상수를 K_i^{IHX}, 해리상수를 K_d^{IHX} 그리고 총괄해리상수를 K_{HX}라고 하면 이들값은 다음과 같다.

$$K_i^{IHX}=\frac{[IH^+X^-]}{[I][HX]}$$

$$K_d^{IHX}=\frac{[IH^+][X^-]}{[IH^+X^-]}$$

$$K_{HX}=\frac{[H^+][X^-]}{[HX]+[H^+X^-]}$$

이때 $\sum[IH^+]/[I]$ 값은 (2)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\sum[IH^+]}{[I]}=\frac{[IH^+]+[IH^+X^-]}{[I]}$$

$$=\frac{[IH^+X^-]}{[I]}\left[1+\frac{[IH^+]}{[IH^+X^-]}\right] \qquad (2)$$

산의 분석농도인 C_{HX}는 다음과 같다.

$$C_{HX}=[HX]+[H^+X^-]+[H^+] \qquad (3)$$

HX가 아세트산 내에서 약산으로 작용하면

$$[HX] \gg [H^+X^-],\ [H^+]$$

이므로 $C_{HX}=[HX]$라고 놓을 수 있다.

(2)식에 K_i^{IHX}, K_d^{IHX}, K_{HX} 및 $C_{HX}=[HX]$의 관계를 넣고 정리하면 (4)식이 얻어진다.

$$\frac{\sum[IH^+]}{[I]\sqrt{C_{HX}}}=K_i^{IHX}\sqrt{C_{HX}}+\frac{K_i^{IHX}K_d^{IHX}}{\sqrt{K_{HX}+K_i^{IHX}K_d^{IHX}[I]}} \qquad (4)$$

$\sum[IH^+]/[I]\sqrt{C_{HX}}$를 $\sqrt{C_{HX}}$에 대해 도시하면 직선이 얻어지고, 그때의 기울기로 부터 이온화상수를 구할 수 있다.

이때의 절편을 b로 놓으면

$$[I]b^2=K_i^{IHX}K_d^{IHX}-\frac{K_{HX}}{K_i^{IHX}K_d^{IHX}}b^2 \qquad (5)$$

의 관계가 얻어진다.

$[I]b^2$을 b^2에 대해 도시하면 직선이 얻어지는데 그 절편과 기울기로 부터 해리상수와 총괄해리상수를 구할 수 있다.

실 험

무수초산의 제조. 99.0% 아세트산 1Kg 당 93.0% acetic anhydride 61.5m*l*를 가한후 상온에서 2일간 방치시키면 아세트산 내의 수분이 acetic anhydride와 반응하여 아세트산으로 변한다. 이렇게 수분을 제거시킨 아세트산의 수분함량은 Karl-Fischer 적정에 의하면 0.01% 이하였다.

염기 표준용액. 105°C에서 1일간 건조시킨 potassium biphthalate 일정량을 달아 아세트산에 녹여 염기 표준용액으로 사용하였다.

$HClO_4$ 용액. 60% $HClO_4$ 용액 200m*l*에 acetic anhydride 82m*l*를 조심스럽게 가한후 2일간 방치하여 수분을 아세트산으로 바꾸어 주었다. 이때의 수분함량은 0.02% 이하였다.

시료용액. benzenesulfonic acid 및 그 유도체들은 sulfonyl기의 영향 때문에 대기중의 수분을 대단히 잘 흡수한다. 따라서 50°C 진공오븐에서 1일간 건조시킨것을 즉시 녹여 사용하였다. 이때의 산의 농도는 Methyl Violet B를 지시약으로 사용하고 potassium biphthalate 표준용액으로 적정하여 결정하였다.

흡수 스펙트럼. $[IH^+]$의 흡수 스펙트럼은 PERKIN-ELMER 201 UV.−Vis. Spectrophotometer로 측정하였다.

이때의 바탕용액으로는 아세트산을 사용하였

고 온도는 20.0±0.1°C로 유지시켜 주었다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 PNB의 흡수 스펙트럼이다. *Fig.* 1에서의 곡선 A는 PNB 자체의 흡수스펙트럼이고, 곡선 B는 $HClO_4$를 가해 산성으로 바꾸어준 PNB 화학종의 스펙트럼으로서 630nm와 464nm에서 흡수봉우리가 나타난다.

이의 분석파장은 겹치는 부분이 없는 630nm로 정하였고, 몰흡광계수는 $HClO_4$의 농도가 PNB 농도의 약 8000배 되도록 가한후 측정한 결과 $9.03\times10^3 l/mol\cdot cm$이었다. 수소이온과 결합하지 않은 PNB 화학종 I는 454nm에 흡수봉우리가 나타나지만 IH^+의 흡수봉우리와 겹치기 때문에 $C_I=[I]+[IH^+]$의 관계식으로 부터 [I]값을 구하였다.

이온화상수의 측정. 산의 농도 C_{HX}를 일정하게 유지하고 여기에 PNB의 농도를 변화시켜가며 가해주면 $[IH^+]$는 [I]에 따라 직선적으로 변한다. 산의 각각의 농도에 대해 이러한 직선을 그리면 이 직선들로 부터 [I]가 4.0, 4.2, 4.4, 4.6, 4.8 및 $5.0\times10^{-5}M$일때 각각의 농도에 대한 $[IH^+]$값을 얻을 수 있고 $[IH^+]/[I]\sqrt{C_{HX}}$를 $\sqrt{C_{HX}}$에 대해 도시하면 기울기와 절편이 다른 일련의 직선이 얻어진다.

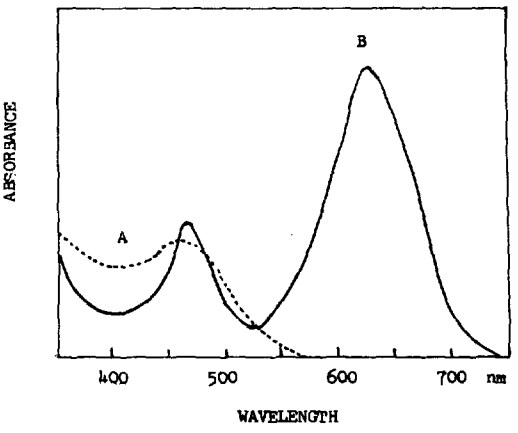


Fig. 1. Absorption spectrum of PNB: A, basic spectrum in acetic acid; B, acid spectrum in acetic acid containing excess perchloric acid.

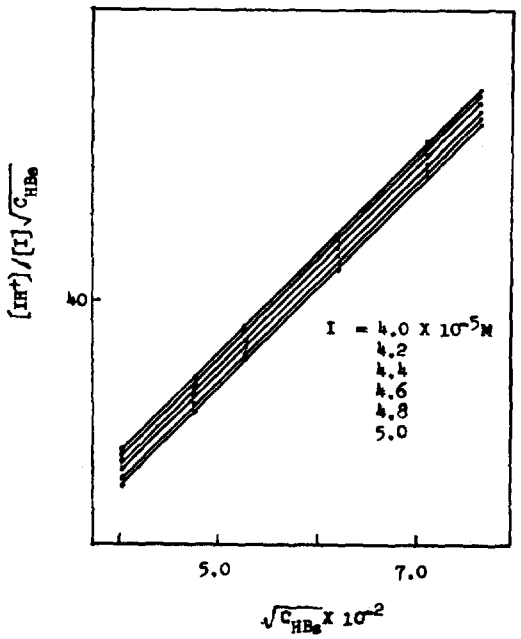


Fig. 2. Plot of Eq. 4 for benzenesulfonic acid.

Table 1. Data calculation of Eq. 4 and Eq. 5 for some acids

[I]	HBs		HTs		HCs		HNs	
	slope	intercept	slope	intercept	slope	intercept	slope	intercept
4.0×10^{-5}	4.10×10^2	17.26	3.47×10^2	11.49	19.99×10^2	7.60	48.73×10^2	15.06
4.2×10^{-5}	4.09×10^2	17.05	3.48×10^2	11.27	19.68×10^2	7.54	49.17×10^2	12.92
4.4×10^{-5}	4.08×10^2	16.84	3.48×10^2	11.06	19.39×10^2	7.48	49.57×10^2	10.97
4.6×10^{-5}	4.07×10^2	16.66	3.48×10^2	10.86	19.14×10^2	7.44	49.94×10^2	9.17
4.8×10^{-5}	4.06×10^2	16.49	3.48×10^2	10.68	18.90×10^2	7.40	50.28×10^2	7.56
5.0×10^{-5}	4.05×10^2	16.33	3.48×10^2	10.50	18.68×10^2	7.37	50.24×10^2	6.06

Fig. 2는 HBs에 대해 이러한 관계를 도시한 것이고 이때 얻은 직선의 기울기와 절편값 등을 *Table* 1에 계산하여 나타내었다. (4)식에 의하면 이때의 기울기가 이온화상수이다. 같은 방법으로 HTs, HCs 및 HNs에 대해 이런 관계를 도시하여 얻은 기울기와 절편값들을 *Table* 1에 같이 나타내었다.

해리상수의 측정. 앞서 (4)식에 대한 도시의 결과로 얻은 직선의 절편값으로 부터 $[I]b^2$을 b^2에 대해 도시할 수 있다. (5)식에 의하면 이 직선의 기울기는 음의 값을 갖고, 절편값으로 부터 K_d^{IHX} 값을 구할 수 있고 기울기값으로 부터 총괄해리상수를 구할 수 있다.

Fig. 3은 HBs, HTs, HCs 및 HNs에 대해 이 관계를 도시한 것으로서 HBs와 HTs는 (5)식과 잘 일치하고 있으나 HCs는 곡선, HNs는 기울기가 정의값을 갖는 직선으로 나타나 (5)식과 맞지 않음을 보이고 있다.

HCs와 HNs가 (5)식에서 벗어나는 것은, (5)식은 이들 산이 약한산이라는 가정하에서 세운 식인데 HCs와 HNs는 다른 두 산에 비해 강산의 범주에 들어 (5)식을 세울때의 가정인

$$[HX] \gg [H^+X^-], [H^+]$$

의 관계가 성립하지 않기 때문이라고 생각할 수 있다. 따라서 HCs와 HNs의 K_d^{IHX}값은 구할 수 없고 HBs와 HTs의 K_d^{IHX}값만 구하였다.

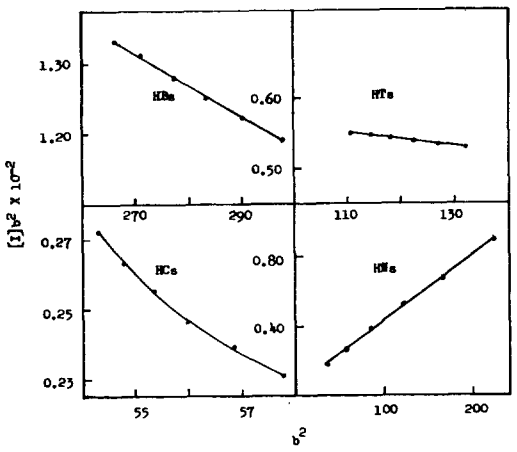


Fig. 3. Plot of Eq. 5 for benzenesulfonic acid and it's derivatives.

Table 2. Equilibrium constants obtained for system PNB-HX

	HTs	HBs	HCs	HNs
K_i^{IHX}	3.5×10^2	4.1×10^2	19.3×10^2	50×10^2
K_d^{IHX}	1.9×10^{-5}	6.3×10^{-5}	—	—

Table 2는 본 연구에서 측정한 4가지 산의 K_i^{IHX}와 K_d^{IH} 값을 종합하여 나타낸 결과이다.

아세트산용매에서 측정한 HTs와 HCl의 이온화상수값은 Kolthoff와 Bruckenstein에 의해 보고된바 있다.[5] 그들의 연구에 의하면 25.0±0.1°C에서 측정한 HTs의 K_i^{IHX}값은 3.7×10^2, HCl의 K_i^{IHX}값은 1.3×10^2이었다. 반면, 본 연구에서 측정한 HTs의 K_i^{IHX}값은 3.5×10^2이다. 이러한 약간의 차이는 그들은 I의 농도범위가 $2.0\times10^{-6}M\sim6.0\times10^{-6}M$일때 측정하였고, 온도 또한 본 연구에서와 다르기 때문에 발생한 것 같다.

그러나 그들이 측정한 HTs의 K_d^{IHX}값은 4.0×10^{-6}으로서 본 연구의 결과와 많은 차이를 보이고 있다. 이러한 차이는, K_d^{IHX}값은 측정한 K_i^{IHX}값과 $[I]b^2$을 b^2에 대해 도시하여 얻은 기울기로부터 구한 값이기 때문에 K_i^{IHX}값의 차이와 도시범위의 차이가 상승되어 발생한 것으로 생각된다.

HBs와 HTs의 K_{HX}값은 K_i^{IHX}값과 K_d^{IHX}값으로부터 구할 수 있다. 그러나 K_d^{IHX}값 자체에 오차가 많이 포함되어 있기 때문에 별 의미가 없어 구하지 않았다.

Table 2에서 각 산의 K_i^{IHX}값은 치환기의 성질로부터 예측한 산의 세기와 잘 일치하고 있으나 K_d^{IHX}값은 그렇지못하다. 따라서 각 산에 대해 구한 K_d^{IHX}값은 하나의 참고자료일 뿐이고 각 산의 세기는 K_i^{IHX}값에 의해 비교될 수 있다.

문헌에 나타난 HCl의 K_i^{IHX}값이 1.3×10^2인 것을 보면 HTs, HBs, HCs 및 HNs는 HCl보다 강한산임을 알 수 있다.

결 론

수용액상에서 100% 해리하여 그 세기비교가

불가능한 benzenesulfonic acid 및 그 유도체의 세기를 아세트산 용매에서 비교하였다.

20.0±0.1°C 아세트산에서 이온화상수는 HTs가 3.5×10^2, HBs가 4.1×10^2, HCs가 19.3×10^2, HNs가 50×10^2으로 산의 세기는 치환기의 성질과 잘 일치하였다.

또한 HCl의 이온화상수와 이들간의 이온화상수의 비교로부터 이들은 HCl보다 강한 산임을 알았다.

인 용 문 헌

1. O. Folin and A. H. Wentworth, *J. Biol. Chem.*, **7**, 421 (1910).
2. J. B. Conant and N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3047 (1927).
3. N. F. Hall and T. H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2367 (1928).
4. J. B. Conant and N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4436(1930).
5. S. Bruckenstein and I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1 (1956).
6. S. Bruckenstein and I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5915 (1957).
7. L. W. Marple and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **35**, 2123 (1963).
8. L. W. Marple and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **35**, 1431 (1963).
9. Orest Popovych and Reginald P. T. Tomkins, "Nonaqueous Chemistry", John Wiley & Sons, New York, U. S. A., (1981).
10. Orest Popovych, "Treaties on Analytical Chemistry 2nd Ed., Vol. 1, Chap. 12, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Ed., John Wiley & Sons, New York, U. S. A. (1978).
11. Edwin S. Gould, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", p. 102, Henry Holt and Company, New York, U. S. A., (1959).