

녹는점 측정방법

1.이론

고체의 녹는점은 외부 압력 1 기압에서 고체와 액체의 평형상태의 온도로 정의된다.(수 기압 범위에서 녹는점은 압력의존성이 크지 않으므로 정확한 외부 압력은 크게 중요하지 않다.) 순수 결정화합물(pure crystalline compound)의 경우에 Gibbs 상률(phase rule)에 의하면, 일정압력에서 액체와 고체가 평형상태 일 때의 온도는 고정되므로, 녹는점은 한 온도에서 나타난다. 액체가 고체가 평형이라는 조건은 매우 중요하다. 액체가 냉각될 때, 어느점 이하에서 고체가 전혀 없이 액체로 존재할 수도 있기 때문이다. (이런 현상을 과잉냉각 (subcooling) 이라고 한다.) 결정화가 일어나는 동안, 주변에 고체를 형성할 수 있는 핵 (nuclei)이 없다면, 원자가 결정 격자를 이루는 과정이 매우 오래 걸릴 수도 있기 때문이다.

일반적으로 불순물이 함유된 고체는 일정한 온도 범위에서 녹는다. 주어진 고체시료에서 고체가 완벽하게 사라지는 온도 (시료의 녹는점으로 정의되는 온도)뿐만 아니라 액체가 최초로 나타나는 때의 하한점도 함께 기록하는 것이 중요하다. 좁은 용융범위(예를 들면 0.5 도 미만의 온도범위)는 순수 화합물을 나타내는 것이고 넓은 용융범위는 불순물이 존재하는 impure compound 를 나타낸다. 여기에는 몇 가지 예외가 있다.

(a) 분해

화학적으로 불안정한 물질들은 일반적으로 넓은 온도 범위에서 녹게 되며, 그 범위는 가열속도에 따라 변한다. 많은 종류의 생화학 물질들이 이런 종류에 속한다. 따라서 이런 분해 온도는 물질을 구별하거나 순수정도 (purity)를 나타내는 척도로 사용되기 어렵지만 종종 보고되는 경우도 있다. 이런 경우 보통 다음과 같이 범위로 나타낸다. (예: mp. 173-180 °) 일부 분해성 물질들은 가스를 배출하며 분해하기도 한다. 이런 경우 새로운 결정성 고체를 형성하며, 더 높은 온도에서 녹게 된다.

(b) 비결정성고체

유리,고분자나 불규칙하게 배향된 물질은 종종 넓은 범위의 온도에서 유연해 진다 (softening).

(c) 공용 혼합물 (Eutectic Mixtures)

공용 혼합물은 각각 구성성분의 녹는정보다 낮은 온도에서도 아주 좁은 온도 범위에서 녹는다. 따라서 좁은 범위에서 녹는다는 사실이 물질의 순수성을 말하는 것이 아니라는 것을 알 수 있다. 다른 한편으로는 두 가지 고체의 혼합물에는 오직 한 조성의 공용점만 존재하므로 이 조성을 정확히 만족시킬 확률은 매우 적다고 볼 수도 있다. 이론상으로

두개의 섞이지 않는 고체 혼합물은 항상 공용점에서 녹기 시작하지만, 실제적으로는 고체 분말 중에서 10-20 %의 액체상을 판별하기는 매우 어려운 점이 있다. 따라서 녹는 범위가 매우 작다는 것은 성분의 순수성을 나타내는 것 이라고 보아도 큰 무리가 없을 것이다.

(d) 상전이 (Phase Transition)

많은 물질들에서 실제로 녹기 전에 한 고체상에서 다른 상으로 한번 또는 그 이상의 전이가 일어난다. (예를 들어 황의 경우 rhombic 구조에서 monoclinic 구조로의 전이가 일어난다.)

(e) 고체용액 (Solid Solutions)

매우 드물게 두 결정형 물질(crystalline substance)의 혼합물의 녹는점 내림이 일어나지 않는 경우가 있다. 이런 현상에 대한 가장 일반적인 설명이 고체용액의 형성이다. 각 물질의 분자들이 크기나 모양, 화학적 구조의 유사함으로 인해 결정격자(crystal lattice)내부로 잘 섞이는 경우이다.

2. 녹는점 측정 실험 방법

녹는점을 측정하는 데는 여러 가지 장치가 사용될 수 있는데, 대부분 동일한 원리를 이용하고 있다. - 시료들을 조심스럽게 천천히 가열하고, 온도계를 이용하여 온도가 측정된다.

가장 일반적인 장치는 지름이 약 1 mm 정도 되는 유리로 된 모세관 튜브를 이용하는 것인데, 분쇄된 시료를 약 2 mm 정도 채워서 사용한다. 이러한 모세관과 온도계는 성능이 우수한 열 저장소(heat sink) 안에서 동시에 가열된다. 열 저장소로는 보통 교반되는 기름조(stirred oil bath) 또는 알루미늄 블록이 사용된다.

조금은 덜 만족스럽지만 흔히 많이 사용되는 장치는 두개의 유리 슬라이드 사이에 분쇄된 시료를 채우고, 뜨거운 판 (hot stage) 위에서 천천히 가열하는 방법이다.

여러가지 방법으로 측정된 녹는점은 몇 도 정도 차이가 날 수 있다. 이러한 측정에 있어서 가장 중요한 것은 고체의 녹는점 부근에서 천천히 가열하여 시료와 온도계의 온도가 동일해 지도록 유지하는 것이다. (분당 2도 이하)

(1) 녹는점 측정 모세관 채우기

- 시료의 최소량을 거름종이나 깨끗한 유리표면에 놓고 깨끗한 주걱 등을 이용하여 가늘고 고르게 분쇄한다.
- 시료를 조금만 멜팅 포인트 튜브로 밀어넣는다
- 관을 딱딱한 바닥에 가볍게 두드리며 바닥에 시료를 차곡차곡 쌓는다 (관에서 잘 내려가지 않는 시료는 가늘고 깨끗한 철사로 밀어서 떨어뜨린다)

-이때 패킹된 시료의 높이가 1~2mm 를 초과해서는 안 된다.

(양이 많을수록 녹는 시간이 오래 걸린다)

(2) 녹는점 측정

- 채운 모세관을 장치에서 온도계와 가장 가까운 slot 에 끼운다

- 관의 시료와 온도계의 수은주를 관찰할 수 있는지 확인한다.

(대부분의 실험 장치들은 시료를 관찰하기위한 현미경과 광원을 가지고 있다)

- 기구를 가열한다.

* 시료의 대략적인 용융범위를 알고있다면 (그림 1)과 같은 형태의 기계의 특성 가열속도 도표를 참고하여 실험하고자 하는 녹는점의 전압보다 10~15volt 높게 조절한다. 그리고 가열속도를 6~2°/min 으로 한다. 온도가 녹는점에서 10° 범위로 들어왔을 때 0°/min 의 그래프에 맞게 전압을 낮춘다.

이때 온도가 녹는점에 도달하지않거나 녹는점을 2°/min 이상 지나쳐가려 하면 전압을 적당히 조절한다. 녹는점을 알지 못하는 시료는 처음에는 온도를 빨리 변화시켜서 대략적인 용융범위를 측정하고 다시 새로운 시료를 가지고 주의 깊게 실험을 한다.

* 튜브 안에서 최초로 물방울이 나타나는 때와 마지막 결정이 사라지는 때를 기록하라. (시료 안에서 발생하는 어떤 명백한 변화라도 기록하고, 특히 기포생성 이나 시료가 어두워지는 분해현상에 주의하라.)

* 이론상으로는 분해현상 없이 녹은 시료는 녹는점과 동일한 온도에서 얼어야 하지만, 일반적으로 유기 화합물 액체들은 과잉냉각현상이 일어나는 경우가 많다. 따라서 모세관을 이용하여 어는점 측정방법은 신뢰할 만한 측정방법이 아니다.

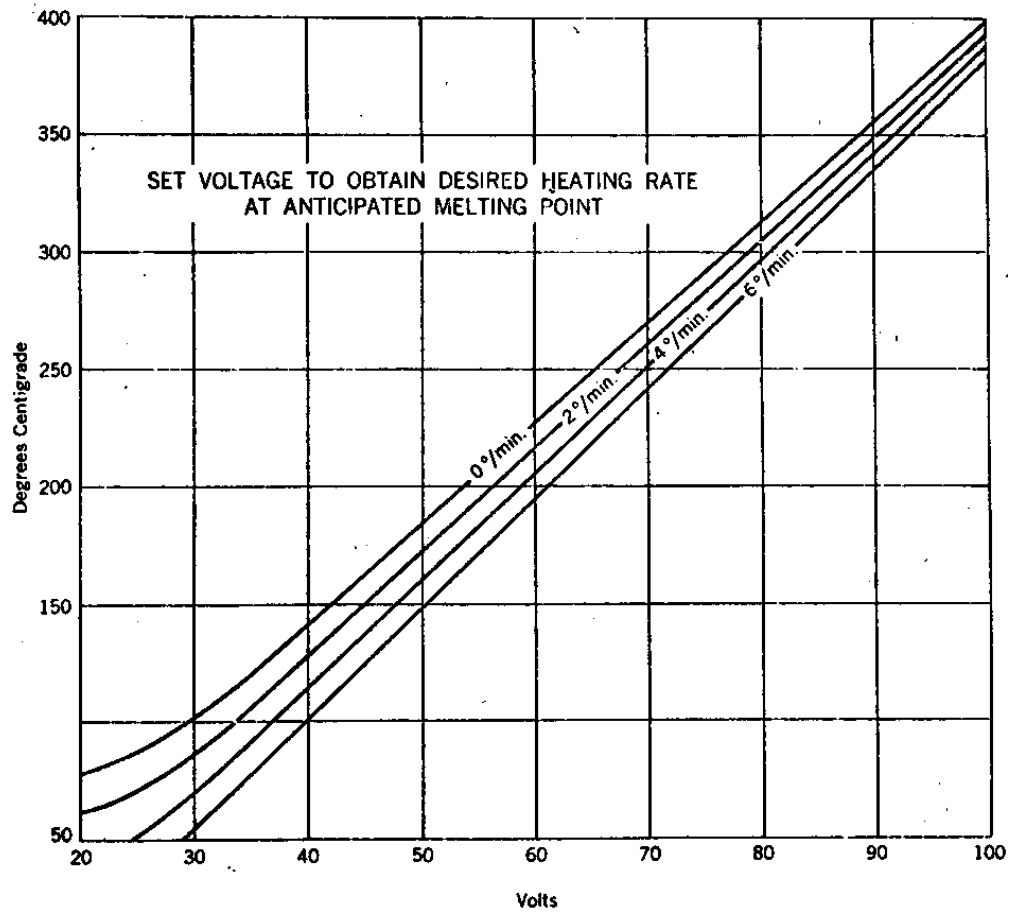


그림 1. 특정 기기의 가열속도곡선 예시

*주의사항

- 알루미늄 용융 블록이나 램프 보호집은 실험이 시작되면 매우 뜨거워지므로 건드리지 말 것
- 작동중인 실험장치를 방치 해 두지 말 것
- 잘못된 실험결과를 유발하는 실수를 기억하라
- 기름 중탕기를 이용할 경우, 내부의 기름을 분해온도이상으로 가열하지 말 것 (parafin oil 의 경우 250 도 정도, silicon oil 의 경우 300 도 정도)

(3) 측정된 녹는점의 보정

온도계나 다른 실험 장치들의 오차로 인해, 위에서 측정한 녹는점은 부정확하므로 검정곡선을 이용한다. 검정곡선은 순수한 검정 화합물의 녹는점을 주의 깊게 측정한 후 녹는점이 알려진 물질과 값을 비교해 봄으로써 만들 수 있다. 검정에 사용되는 화합물은 순수하고, 건조된 상태여야만 한다.

(4) 혼합물의 녹는점

같은 녹는점을 가지는 서로 다른 두 시료의 혼합물이 반드시 동일한 녹는점을 가지는 것은 아니다. 이러한 현상을 이용하여 알고있는 화합물과 미지시료가 일치하는지의 여부는 녹는점내림이 일어나지 않는 것으로 확인할 수 있다. 알고있는 시료와 미지시료를 대략 같은 양을 곱게 분쇄하여 약 주걱으로 섞는다. 이 혼합물을 모세관으로 넣고 원래의 두 시료와 함께 나란히 세워서 녹는점을 측정한다. 시료를 냉각시켜 재결정화 한 다음 녹는점을 다시 측정한다. 혼합물의 녹는점이 원래의 두 시료 중 하나보다 낮으면, 그것들은 동일한 것이 아니다. 그러나 이것으로 확인을 마칠 수는 없으며, 보다 더 확실한 검증과정을 거쳐야 한다. (예 : infrared spectra 의 비교 등)

(5) 녹는점 내림

순수한 용매에 일정한 질량의 용질을 첨가했을 경우 발생하는 녹는점내림으로부터, 첨가된 용질의 분자량을 결정할 수 있다.

3. 참고문헌

- D. P. Shoemaker, C.W. Garland and J. W. Nibler, " Experiments in Physical Chemistry" , McGraw-Hill, New York (1989)
- Laboratory Techniques Manual, 1 st, pp 14-1~14-7, MIT, 1979