

1족 원소의 음이온에 대한 대학 교재의 표현

문경아 · 채희권 *

서울대학교, 서울특별시 151-742

Representations of Anions of Group 1 Elements in the College Texts

Kyung-Ah Moon and Hee K. Chae *

Department of Chemistry Education, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

요 약

본 연구에서는 대학교 무기화학 교재에 표현된 1족 원소의 음이온인 하이드라이드와 알칼라이드를 주기율표상으로 비교분석하였다. 하이드라이드의 경우 17족처럼 음이온을 쉽게 형성할 수 있어 교과서에서 설명이 잘 되어 있으나 그 크기에 대한 그림과 설명은 상대적으로 부족하였으며 대표적인 소프트 염기인 이유를 크기와 연관지어 언급한 교과서는 없었다. 반면 알칼라이드는 1족 음이온으로 서술될 수 있으므로 최외각 ns^2 ($n = 2-6$) 전자구조를 지녀야 하는데 전자친화도, 이온 포텐셜 및 softness와의 관계 등을 설명하거나 Li 음이온이 존재하기 어려운 이유 등을 서술한 교과서는 없었다. 결론적으로, 주기율표를 물리학적 시각이 아닌 화학적인 시각으로 살펴 볼 수 있는 좋은 예인 1족 음이온에 대한 좀 더 깊이 있는 논의와 무기화학적 해석 그리고 다른 개념과의 연계설명은 필요한 것으로 해석되었다.

주제어 : 1족 원소, 하이드라이드, 알칼라이드, 대학교 교재, 주기율표

서 론

화학교과서에 대한 평가 기준은 다양하지만 미국과학진흥협회의(AAAS, 1986)에 따르면 크게 화학내용 (content), 교과구성 (organization) 및 교육학 (pedagogy)을 주요 기준으로 삼을 수 있다. 화학내용에 대해서는 물질의 물리화학적 특성을 비롯한 화학의 각 단원과 더불어 내용의 현재성, 정확도 및 전망에 대해 평가하도록 되어 있고, 교과구성에서는 각 교과와 조직, 구성, 적절성과 각 주제의 실험 및 토론 여부 등을 다루며, 교육학에서는 교과서와 학생간의 관계 즉 이해도, 수학의 난이도 및 보충 자료 취급 등을 평가하고 있다. 따라서 화학내용에서는 과학적 데이터의 정확한 설명과 그 이론 취급을 주요한 평가 항목으로 삼고 있다. 그런 면에서 Zuckerman(1986)은 대학교 화학 교과서는 읽기 쉽고 쉽게 배울 수 있도록 쓰여져야

하며 또한 서술적인 (descriptive) 과학의 특성을 잘 반영해야 한다고 주장하였다. 그에 의하면 사실(fact)에 기초한 서술적인 화학의 분야인 무기화학이 원자 분광학에 기반을 둔 이론 및 모델에 의해 점차 무기화학의 정체성을 잃어가고 있으며 Scerri(1991)는 더 나아가서 무기화학뿐만 아니라 화학 전체가 양자역학 등 물리학으로 환원되어 설명될 수 있는 학문으로 여겨질 수 있다고 우려한 바 있다.

무기화학은 R. Townsend에 의하면 모든 상태로 존재하는 원소와 그 화합물의 물리화학적 특성을 다루고 이들 물질의 응용성을 다루는 과학으로 정의할 수 있으며(Zuckerman, 1986) 일반적으로 유기화학의 대칭선상으로 흔히 탄화수소 이외의 모든 것에 관한 화학을 무기화학으로 부르나 무기화학 대신에 원소들의 화학이라 명하기도 한다. 이것은 탄소를 제외한 주기율표상의 나머지 원소들에 관한 화학을 일컫는 것이지만 1951년 페로센 발견이후 유기화학과의 서로 연계하는 유기금속화학이 발전하면서 유기화학과의 경계면이 원소 분류만으로는 불분명하

*교신저자: hkchae1@snu.ac.kr. Tel:02-880-7762, Fax: 02-889-0749.

*이 논문은 초청논문임.

게 되었다(Kealy and Pauson, 1951). 더군다나 학문분야가 세분화되면서 생화학이 연계된 생무기화학, 환경과학과 연계된 환경화학이 등장하였으며 최근에는 첨단과학이라 불리는 나노화학 및 기술과의 연계성이 있는 재료화학의 등장으로 무기화학의 영역이 확대되어 학제간 학문의 근간을 이루고 있다. 하지만 무기화학은 탄소를 대상으로 하여 s와 p 오비탈에 의한 일정한 규칙성이 존재하는 유기화학과는 달리 두 오비탈뿐만 아니라 d 그리고 f 오비탈까지 지닌 100가지가 넘는 원소들과 그 화합물을 대상으로 하기 때문에 결합과 물성을 이론과 모델로 단순화시키기에는 쉽지 않고 경우에 따라서는 아직도 설명할 수 없는 과학적인 사실을 내포하고 있으므로 사실을 서술적으로 나열하여 설명해야 하는 화학의 한 분야라 할 수 있다.

대학 무기화학 교재의 차이를 살펴보면 보통 수소 원자 및 다전자원자, 주기율표, 산-염기 등 물리화학적인 특성, 배위화학 및 유기금속화학과 더불어 원소와 그 화합물들을 주기율에 따라 서술적 설명으로 표현하고 있다. 따라서 무기화학은 배위화학을 제외하고는 다른 화학과의 차별성에서 모호한 점을 지닐 수밖에 없다. 최칠남과 박면용(1996)은 대학 일반화학과 무기화학 교재를 13항목으로 나누어 항목별로 공통점, 차이점을 분류하였는데 놀랍게도 11항목에 걸쳐 거의 유사한 내용으로 구성되어 있어 무기화학 교재에서 일반화학에 관련된 항목들은 재고되어야 한다고 주장하였다. 즉 원소와 그 화합물들을 주기율에 따라 분류하는 내용과 서술적 표현이 일반화학 교재보다는 좀 더 전문화되고 차별화되어야 한다고 제안하였다. 하지만 일반화학과 무기화학 교재의 구성이 원소의 소개를 비롯하여 첨단과학을 도입하는 경우에도 카본 나노튜브, CdSe 나노입자 등 나노기술에 관한 서술 면에서 거의 변함없이 일치하고 있다. 한편 물리화학 교재도 무기화학이 유사한 구성으로 수소에 대한 양자적 서술부분을 교과과정 도입부에 두고 분광학적 데이터와 물리학에 기초한 여러 가지 측정 및 이론으로부터 유도된 데이터들을 깊이 있게 다루고 있어 다전자 원소와 그 화합물을 다루는 무기화학이 물리화학의 후속 과정처럼 되어가고 있다는 주장(Zuckerman, 1986)이 설득력을 얻고 있다.

한편 무기화학에 대한 핵심적인 표현은 주기율표에 기인하고 있다고 알려져 있다(Laing, 2006; Zuckerman, 1986). 그것은 방대한 양의 무기화합물에 대한 관찰과 사실들을 비교적 간단히 표현해줄 수 있고 예측 가능한 법칙이 주기율표로 나올 수 있기 때문이다. 1897년 영국의 J. J. Thomson의 전자발견 훨씬 이전인 1869년에 러시아의 Dmitri Ivanovich Medeleev에 의해 원자량이 증가하는 순서로 각종 산화물과 수소화물의 서

로 유사한 물리 화학적 특성을 고려하여 이러한 법칙이 발견되었다. 즉 Figure 1과 같이 원소들을 나열한 것으로(Laing, 2006) 1족의 경우 수소를 제외하면 나트륨의 경우 리튬과 칼륨의 원자량인 7과 39로부터 평균값인 23이 원자량을 알 수 있다. 이러한 주기율 발견에 더해서 Medeleev의 화학적 통찰력은 Figure 1에서처럼 주기율표 배열시 화학적 성질이 맞지 않는 경우가 생긴 원자량 44, 68 및 72의 경우에는 빈칸으로 남겨둠으로서 스칸듐, 갈륨 그리고 게르마늄의 새로운 원소가 있음을 예언하였다. 그리하여 다음 15년 동안 세 원소를 각각 발견함으로써 비로소 학문적으로 주기율표의 가치를 인정받게 되고 무기화학의 근간을 이루게 되었다(Holden and Coplen, 2004). 하지만 현재 널리 사용되는 18족 형태는 1913년 원소의 원자량에 대한 X-선 스펙트럼에 의한 에너지를 분석한 Moseley, 1921년 전자 오비탈 구조를 제안한 Bohr 등 물리학자에 의해 제안되고 새롭게 발견되면서 개선되어 왔다. 화학적인 개념과 분류에 의한 주기율표가 전자 오비탈과 전자껍질 등 양자역학적인 계산과 이론 및 분광학 등 물리학의 범주로 재발견된 것이다. 이후 비약적인 계산 능력의 향상으로 주기율표는 물리학적 의미를 더해가고 반면에 수많은 새로운 화합물에 대한 화학적인 해석은 상대적으로 약화되어 가고 있다. 따라서 본 연구에서는 주기율표를 물리학적 시각이 아닌 화학적인 시각으로 살펴볼 수 있는 사례인 1족 음이온 화합물에 대한 교재의 표현과 설명에 대해 살펴보았다. 1족은 Table 1에서처럼 전기친화도 값이 Cs(146 kJ/mol)을 제외하고는 H, Li, Na, K 및 Rb이 각각 73, 60, 53, 48 및 47 kJ/mol로 17족의 원소들(295 kJ/mol, I ~ 349 kJ/mol, Cl)의 1/6 정도로 매우 낮아 음이온을 형성하기 어려운 것으로 알려졌다. 하지만 세슘보다는 오히려 수소가 금속과의 배위결합에서 하이드라이드 음이온으로 존재하여 유기합성에서 환원제로 오랫동안 사용되어서 서술적인 설명의 사례로서 적합하다고 판단되었다.

연구 내용 및 방법

본 연구에서는 대학교 무기화학 교재로서 그동안 가장 많이 쓰였던 Huheey et al의 Inorganic Chemistry (4th, ed, 1993, 이하 A교재), 가장 최근 판인 Housecroft와 Sharpe의 Inorganic Chemistry (2nd ed, 2005, 이하 D교재) 그리고 Miessler와 Tarr의 Inorganic Chemistry (2nd ed, 1999, 이하 B교재, 3rd ed, 2004, 이하 C교재)를 대상으로 1족 음이온에 대한 표, 그림 그리고 설명을 비교 분석하였고 다른 단원과의 연계성을 조사하

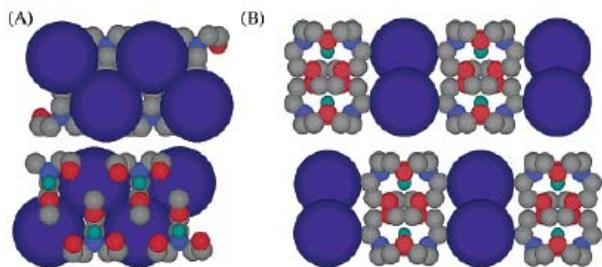


Figure 3. Ion and atom packing in $\text{Li}^+(\text{C}211)\text{Cs}^-$. Larger spheres mean Cs^- .

Li 음이온이나 Group 2에 해당되는 M (M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba)는 밝혀지지 않고 있다.

1족 원소에 대한 교재의 표현

하이드라이드

수소의 하이드라이드 음이온 형태는 s 오비탈을 지닌 1족과 2족 금속화합물에서 잘 알려져 있다. 1족인 경우 형성 표준자유에너지는 LiH, NaH, KH, RbH 및 CsH에서 각각 -68.4, -33.5, -36.0, -30.0 및 -32.0 kJ/mol로서 실온에서 열역학적으로 안정하다. 따라서 수소원소를 1족 대신에 17족으로 보는 견해가 있으며 이것은 Table 1에서 나타냈듯이 녹는점과 전기음성도에서 다른 알칼리 금속과 큰 차이점으로도 설명될 수 있다. 알칼리금속 하이드라이드 경우 1족에서 내려갈수록 금속 하이드라이드는 덜 안정하며 LiH를 제외하고는 유사한 값을 보여주고 있다. Figure 4는 하이드라이드 음이온이 3주기 나트륨 양이

Table 2. Estimated Diameters (in Å) of Alkali-Metal Anions (Huang et al, 1989)

Compounds	$r_M^-(\text{Å})^*$	r_{atom}
$\text{K}^+(\text{C}222)\text{Na}^-$	2.73(14)	
Na $\text{Rb}^+(\text{15C}5)_2\text{Na}^-$	2.89(16)	1.54
$\text{Cs}^+(\text{HMHCY})\text{Na}^-$	2.79(8)	
K $\text{K}^+(\text{C}222)\text{K}^-$	3.12(10)	2.27
$\text{Cs}^+(\text{15C}5)_2\text{K}^-$	3.14(16)	
Rb $\text{Rb}^+(\text{C}222)\text{Rb}^-$	3.21(14)	2.48
Cs $\text{Cs}^+(\text{C}222)\text{Cs}^-$	3.50(15)	2.65

*The numbers in brackets are the numbers of hydrogen atoms for averaging.

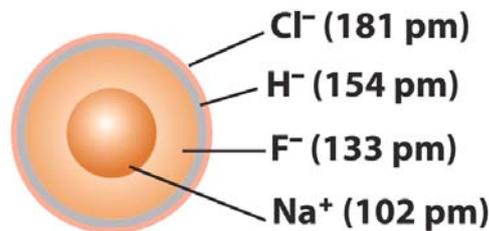


Figure 4. Schematic diagram of the ionic sizes of H^- , Na^+ and halides.

온과 2주기 플루오르 음이온보다 크기가 크다는 것을 보여주는 것으로 (Atkins and Jones, 2008) H가 Pearson(1963)의 Hard & Soft Acid-Base (HSAB)의 이론에서 무른 염기로 분류되는 근거가 되기도 한다. 하지만 무기화학 네 가지 교재에서 하이드라이드 설명이나 HSAB 이론에서 H가 무른 염기인 이유를 밝힌 곳은 찾아 볼 수 없었다. 이것은 Pearson의 HSAB에 관한 첫 논문(1963년)에서 굳고 무른 산에 대해서만 표로 정리되어 있고 굳고 무른 염기에 대해서는 서술적으로 추정된 내용이 나중에 (Pearson, 1968) 굳고 무른 염기도 표에 추가되면서 일반화한 것으로 여겨진다. 따라서 하이드라이드에 대한 무른 염기에 대한 학습자의 오개념이나 무개념을 방지할 수 있는 방법 중의 하나가 교재에 Figure 4와 같이 분명한 이온의 크기 비교나 softness에 대한 설명이 도입되어야 할 것으로 여겨진다.

알칼라이드

알칼라이드에 대한 교재 설명을 분석하여 보면 Table 3과 같이 나눌 수 있다.

A교재의 경우 금속과 전자가 반응하여 알칼라이드 이온을 형성하고 있는 반응식 $[M + e^- \rightarrow M^-]$ 과 알칼라이드 이온을 형성할 때의 몰 비율에 대한 설명이 제시되어 있었다. 용매의 성질과 리간드의 화학량론에 따라 알칼라이드 이온의 안정성에 대한 설명 및 Na^- 과 Cs^- 의 안정도를 비교, 알칼라이드 이온의 안정성에 따른 $[M(\text{ligand})]^-$ 의 안정화 상수의 차이에 대한 내용이 제시되어 있었다. 이것과 관련하여 Octahedral hole에 Na^- 이 채워져 있는 $[\text{Na}(\text{macrocycle})]^- \text{Na}^+$ 구조를 그림으로 제시하고 있었다. Na^- 를 제외한 알칼라이드 이온에 대해서는 Cs^- 의 이온 반지름에 관한 설명만 언급되어 있었다.

B교재의 경우 1974년 Na^- 이 처음 보고된 이후 많은 alkali metal anions이 보고되었다는 설명과 함께, cryptand[2.2.2]에

Table 3. Description of Alkalides in the College Texts

Text	Kinds of Alkalides and their explanations in the Text	Figure
A	Na^- $2\text{Na} + 18\text{-crown-6} \rightarrow [\text{Na}(18\text{-crown-6})]^+ + \text{Na}^-$ $\text{Na} + \text{K} + 18\text{-crown-6} \rightarrow [\text{K}(18\text{-crown-6})]^+ + \text{Na}^-$ Cs^- The largest known monoatomic ion with a radius of about 310-350 pm. In one salt there is anion-anion contact giving an effective radius 319 pm. Na^- is the most stable, and the Cs^- is the least.	Packing of $[\text{NaC222}]^+$ and Na^+ ions in sodium sodide,
B	Na^- $2\text{Na} + \text{N}((\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N} \rightarrow [\text{Na}(\text{N}((\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N})]^+ + \text{Na}^-$: Disproportion of Na into Na^+ and Na^- A 1- charge of alkalide ions give rise to an s^2d^{10} electron configuration. Alkalide ions are powerful reducing agents.	none
C	Same as text B	$\text{Na}^+\text{H}^- 3^6$ adamantane complex
D	Na^- $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Na}^-$ $[\text{Na}(\text{crypt-}[222])]^+\text{Na}^-$ is diamagnetic and golden yellow. The effective radius of the sodide ion is 230 pm. $[\text{K}(\text{L}_1)]^+\text{Na}^-$ and $[\text{K}(\text{L}_1)]^+\text{K}^-$ is useful for study of alkalide complexes by increasing their thermal stability. In the solid state, the Na^- ions pair up to give $[\text{Na}_2]^{2-}$, in which the Na-Na distance is 417 pm. By using L_2 , the dimer appears to be stabilized by $\text{N-H}\cdots\text{Na}^-$ hydrogen bonded interactions. Cs^- , Rb^- Molar ratio of cryptand : metal is 1:2	The structure of $[\text{Na}(\text{crypt-}[222])]^+\text{Na}^-$ (X-ray diffraction)

* L_1 :Ligand which is replaced of the O atoms in crypt-222 by NMe groups.

* L_2 :Ligand which is replaced of the O atoms in crypt-222 by NH groups.

서 $[\text{Na}(\text{cryptand}[2.2.2])]^+$ 로 형성되는 반응을 제시하고 있다. 하지만 A교재와는 다르게 이에 대한 그림은 제시되지 않았으며 Na^- 가 cryptand에 배워된 N과 O로부터 멀리 떨어져 있다는 설명이 문자로 제시되어 있었다. 이 외 알칼라이드 이온의 전자 배치에 대한 설명과 알칼라이드 이온이 두 전자를 이용하여 강력한 환원제로 이용되고 있다는 내용이 기술되어 있었다.

C교재는 B교재의 개정판으로, 그 내용과 구성면에서 큰 차이를 보이지 않았다. 단지 B교재에서는 없었던 최근 합성된 'inverse sodium hydride' $\text{Na}^+\text{H}^- 3^6$ adamantane에 대한 설명과 그림이 제시되어 알칼라이드의 크기를 인식하는데 도움을 주고 있으나 Na^+ 이온과의 크기 차별성은 제시하지 못하고 있다.

D교재에서는 다른 교재에 비해 알칼라이드 이온에 대해 비교적 자세하게 설명하고 있다. 이 교재에서는 $[\text{Na}(\text{crypt-}[222])]^+\text{Na}^-$ 의 물리적 성질 뿐만 아니라 그 반지름을 할라이드 이온과 비교하여 제시하였고, 이 구조에 대한 설명을 Figure 5와 같이 제시하고 있어 Na^- 와 Na^+ 의 크기 비교가 분명하게 제시되었다. 또한 crypt-222의 산소 원자 자리에 다른 원자단(NH 또는 NMe)이 치환되어 생긴 리간드(L_1 , L_2)를 사용해 알칼라이드 착화합물의 안정성에 대한 설명을 제시하고 있으며, 특히 L_2 리간드와 결합하였을 경우 H로 인한 수소 결합으로 이합체를 형성하면서 안정화 되고 있음을 기술하고 있다. 이 외에도 Rb^- , Cs^- 의 경우 cryptand : metal 몰 비율이 1:2 로 반응한다는 것을

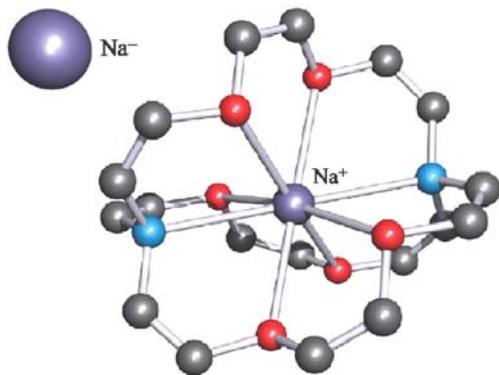


Figure 5. The structure of $[\text{Na}(\text{cryptand-222})]^+\text{Na}^-$.

제시하고 있었다.

4종의 무기화학 교재 분석 결과, 실제 알칼라이드가 Figure 3과 같이 이합체로 존재하고 있음에도 불구하고 알칼라이드 원소 단일 음이온 형태로 비쳐져서 오개념을 불러일으킬 수 있다. 알칼라이드가 이합체로 안정화에 대한 설명은 D교재 한 종뿐 이었고, 이에 대한 그림은 packing 구조를 사용하여 그림을 제시한 A교재 한 종 뿐이었다. 하지만 A 교재의 경우 packing 구조에서 거대고리 양이온을 Na^+ 구 형태로 표시하고 Na^- 를 오히려 조그만 까만 점으로 표기하여 알칼라이드의 크기에 대한 시각효과가 반대로 양이온이 음이온보다 클 수 있다는 오개념을 불러일으킬 수 있다. 이에 대해 교재에서 학생들이 이해하기 쉽도록 보다 정확한 구조를 제시할 필요가 있다. 또한 알칼라이드가 왜 형성이 되고, 이것이 complex를 형성하면서 어떻게 안정화가 되는지에 관한 설명은 부족한 실정이고, 알칼라이드에 대한 일반적인 경향성 보다는 특정 알칼라이드 이온에 관한 서술적인 설명이 주를 이루고 있었다. 음이온의 극성화 정도는 전자구름의 찌그러지는 정도인 softness에 기인하는데 이것을 유효 핵전하와 크기의 비인 이온 전위 (ionic potential) ($\phi = Z/r$) (Cartledge, 1928)과 전기음성도를 이용하면 Li의 알칼라이드는 ϕ 가 상대적으로 너무 커서 생성되지 못한다는 것을 주기율표로 설명할 수 있을 것으로 판단된다.

결론적으로 하이드라이드 및 알칼라이드 등 1족 음이온에 대한 무기화학 교재의 기술은 지금까지 발표된 논문을 바탕으로 지나치게 서술적인 면에 치우쳐져 있다. 주기율표를 물리학적 시각이 아닌 화학적인 시각으로 살펴 볼 수 있는 좋은 예인 1족 음이온에 대한 좀 더 깊이 있는 논의와 무기화학적 해석

그리고 산-염기 등 다른 개념과의 연계설명이 추가되어야 할 것으로 여겨진다.

ABSTRACT

In this study, we analyzed and compared the description of hydride and alkaliides which are anions of group 1 elements periodically each other in the college inorganic chemistry texts. In the case of the hydride each text well explains the formation, example and application of the hydride except its size and softness. On the other hand, it also describes the history, formation, and example of the variety of alkaliides with figures and tables in detail but none of the text suggests the periodicity of the anions of group 1 elements with electron affinity, ionic potential and softness.

Key words : hydride, alkaliide, college text, periodicity

참고문헌

- 최칠남, 박면용 (1996) 대학 일반화학과 무기화학 교재의 내용에 관한 비교 검토. 화학교육 23(3): 150-162.
- Atkins, P and Jones, L (2008) Chemical Principles, 4th Ed. W. H. Freeman & Company, p587 & pA22-A31.
- American Association for the Advancement of Science (1986) Chemistry Text Special. Science Books & Films 21(5): 249-293.
- Cartledge, GH (1928) Studies on the periodic system. I, the ionic potential as a periodic function. Journal of American Chemical Society 50: 2855-2863.
- Dye JL, Ceraso JM, Lok MT, Barnett BL and Tehan FJ (1974) A crystalline salt of the sodium anion (Na^-). Journal of American Chemical Society 96: 608-609.
- Holden NE and Coplen T (2004) The periodic table of the elements. Chemistry International 26: 8-9.
- Housecroft CE and Sharpe AG (2005) Inorganic Chemistry, 2nd edition. Pearson. pp268-271.
- Huang RH, Ward, DL and Dye JL (1989) Alkali-metal-anion dimers and chains in alkaliide structures. Journal of American Chemical Society 111: 5707-5708.
- Huheey JE, Keiter EA and Keiter RL (1993) Inorganic Chemistry, 4th edition. Harper Collins. pp525-529.

- Ichimura AS, Huang, RH, Xie, Q, Morganelli P, Burns, A and Dye JL (2006) One-dimensional zigzag chains of Cs-. *Journal of Physical Chemistry B* 110: 12293-12301.
- Kealy TJ and Pauson PL (1951) A new type of organo-iron compound. *Nature* 168: 1039-1040.
- Laing M (2006) Where put hydrogen in a periodic table. 9: 127-137.
- Miessler GL and Tarr DA (1999) *Inorganic Chemistry*, 2nd edition, Phipe. pp232-236.
- Miessler GL and Tarr DA (2004) *Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Pearson. pp249-253.
- Pearson, RG (1963) Hard and soft acids and bases. *Journal of American Chemical Society* 85: 3533-3539.
- Pearson, RG (1968) Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: fundamental principles. *Journal of Chemical Education* 45: 581-586.
- Scerri ER (1991) Chemistry, spectroscopy, and the question of reduction. *Journal of Chemical education* 68(2): 122-126.
- Zuckerman JJ (1986) The coming renaissance of descriptive chemistry. *Journal of Chemical education* 63(10): 829-833.