

탄그스텐의 용량분석법에 관하여 - Pb 아말감법

崔圭源 · 閔庚祿

(1963. 6. 8. 受理)

Volumetric Determination of Tungsten Lead Amalgam Method

By Q. Won Choi* and Kyung Rok Min**

An attempt to improve the method of volumetric determination of tungsten developed by Luke^{7,8} has been made successfully. Using amalgam coated lead instead of pure metallic lead in the reduction procedure. W(VI)—W(III) reduction has been found to be quantitative in rather concentrated hydrochloric acid. Since there was no excessive dissolution of lead via reduction of hydrogen ion, lead surface was totally accessible for the reduction of tungsten and no trouble was caused by deposition of PbCl₂ crystals at the nozzle of Jones reductor. Furthermore, it has been confirmed that almost 100 mg. of WO₃ can be handled easily if the chloride concentration of the HCl is increased by adding solid NH₄Cl.

탄그스텐의 용량분석 방법에 관한 연구는 W(VI)를 금속 또는 금속의 아말감에 의하여 W(III)까지 환원한 다음 적당한 산화제의 표준 용액으로 적정하는데 집중되어 왔다. Someya¹⁾ 및 Holt, Gray²⁾는 액체상태의 Pb 아말감을 사용하였고, Geyer 및 Henze³⁾는 금속아연에 실재하고 카드뮴금속을 사용하였다. 또 Nakazono,⁴⁾ Stephen,⁵⁾ Witwit 및 Magee⁶⁾는 액체상태의 Bi 아말감을 사용하였다. 이들은 제각기 결점이 있는데 그중 가장 심각한 것이 불완전환원이라 할 수 있다. Luke^{7,8)}는 염산용액중에서 금속납과 끓여 거의 환원된 W의 용액을 금속납을 채운 유리관(Jones reductor)을 통과시킨것을 Fe⁺⁺⁺ 용액에 받아 생성된 Fe⁺⁺를 정량하는 방법을 발전시켰다. 이 방법에 있어서 99%까지는 환원이 되지만 금속납 표면에서의 수소발생 때문에 그 이상의 환원은 힘들뿐 만 아니라 수소발생반응에서 생성되는 PbCl₂가 너무 빨리 납표면을 싸 매우 불편하다.

본 연구에서는 금속납 대신 표면을 아말감화한 납을 사용하여 우선 염산용액에서 거의 환원을 끝낸 다음 아말감화된 납을 채운 Jones reductor를 통하여 환원된 결과가 매우 우수함을 알아내었다. 또 NH₄Cl을 녹인 염산을 사용하여 W(VI)의 안정도를 높이며

로서 100mg에 가까운 양의 W(VI)를 다룰 수 있었다.

1. 장치 및 시약

1. Jones 환원기

길이 60cm, 지름 2cm의 Jones 환원기에 -10/+20 mesh의 순수한 Pb 아말감을 채워서 사용하였다. Pb 표면을 아말감으로 덮기 위해 2% HgCl₂ 수용액 300 ml에 1~2ml의 진한 질산과 약 500g의 납을 넣고 5~10분 동안 잘 섞어준다. 헛물만 팔아내고 물로 두어번 씻은 것을 환원기에 약 25cm 높이까지 채우고 15g의 NH₄Cl을 150ml의 2:1 HCl에 녹인 용액을 천천히 흘려내린다. 이어 500ml의 끓는물로 씻어내리고 1:1 HCl을 채워둔다.

실험에 잘못이 있어 가끔 납표면이 갈색 내지 남색으로 변하는데 이는 W의 낮은 산화상태의 화합물의 침전이므로 납을 비이커에 쏟아내어 H₂O₂의 알카리성 용액으로 씻어준다.

2. 시약

W(VI)의 표준용액:

Na₂WO₄ 수용액을 진한염산으로 처리하여 얻은 WO₃를 다시 정제한 것을 알칼리에 녹여 2mg/ml 정도로 묽혀서 사용하였다.

Fe(III) 용액:

FeNH₄(SO₄)₂ · 12H₂O 10g을 20ml의 진한 염산에 녹이고 물 80ml로 묽힌 것을 사용하였다.

K₂Cr₂O₇(0.01N 및 0.02N) 표준용액:

* College of Liberal Arts and Sciences,
Seoul National University

** Sang-dong Mine, Korea Tungsten Mining Co.

A. R. $K_2Cr_2O_7$ 을 물에서 재결정한 것을 갈아 $180^\circ C$ 에서 열하여 탈수한 것을 사용하여 표준용액을 만들었다.

Diphenylamine sulfonic acid 용액(0.005M):

지시약으로 사용할 이 용액은 약 85mg의 디페닐아민을 100ml의 황산($d > 1.8$)에 녹여서 만들었다.

2. 실험

1. 받는 용액

1l 물이 석션플라스크에 증류수 500ml, 85% 인산 25ml, $Fe(III)$ 용액 5ml 및 지시약 5방울을 넣고 잘 섞은 다음 환원기를 마개의 구멍에 꽂는다. W(VI)의 환원직전에 약 2g의 $NaHCO_3$ 를 넣어 받는 용액위의 풍기를 CO_2 로 치환한다.

2. W(VI)의 환원 및 적정

약 100mg의 WO_3 를 포함하는 시료용액을 열한 마이어플라스크에 취한 다음 약 50ml로 묽히고 10g의 NH_4Cl 을 넣고 끓을때까지 열한 뒤 진한 염산 50ml를 넣고 열판위에서 끓인다(WO_3 의 양이 50mg 이하인 경우에는 25ml로 묽히고 5g의 NH_4Cl 및 25ml의 진한 염산을 넣어주면 충분하다) 아말감으로 표면이 덮힌 납 약 10g을 넣고 2~4분 동안 끓인다. 더운 용액은 지체없이 환원기에 맡아놓고 찬찬히 흘러 내리는 동안 플라스크와 납을 최소량의 진한 염산으로 3번쯤 씻어 환원기에 옮긴다. 시료용액이 환원기의 납의 위쪽에 이르러 1:1 HCl 10ml로 한번, 물 15ml씩으로 두번 기벽을 씻어내리고 끝으로 1:1 HCl 15ml로 씻어내린다. 환원기를 빼어내고 약 1g의 $NaHCO_3$ 를 더 넣고 $K_2Cr_2O_7$ 표준용액을 담은 뷰렛를 마개의 구멍에 끼우고 지체없이 적정한다. 시료용액 대신 같은 부피의 증류수를 사용하여 Blank test를 한다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에서 실험결과를 종합해 두었다. 이로부터 W(VI)→W(III)의 환원반응은 정량적임을 알 수 있다.

아말감으로 표면을 쓴 Pb를 사용하면 수소발생이 없으므로 환원은 매우 능률적으로 진행될 뿐만 아니라 환원된 더운용액이 환원기의 꼭지를 지날때에 염화납의 고체의 석출도 없어, 순수한 금속납을 사용할때^{7,8}보다 실험이 편 용이하다. 환원의 첫 과정에서 NH_4Cl 을 넣은 다음 진한 염산을 넣어 줄때에 용액의 온도가 거의 끓는 점이 되어 있지 않으면 W(VI)의 W(III)까지의 환원은 불안정하여 많은 W(V)의 침전이 생긴다.

Table 1 Volumetric Determination of Tungsten.

WO_3 Added (mg)	WO_3 Found (mg)	Standard Deviation	Standard Deviation of the mean
5.000	4.996	0.014	0.006
10.00	9.987	0.031	0.010
15.00	15.00	0.046	0.014
20.00	19.98	0.063	0.026
25.00	25.00	0.019	0.007
30.00	30.00	0.09	0.03
35.00	34.99	0.10	0.04
40.00	39.99	0.09	0.04
45.00	44.96	0.13	0.05
50.00	49.97	0.14	0.05
70.00	70.02	0.10	0.04
100.00	99.98	0.02	0.01

그리고 일단 침전이 생기면 새로 시료를 취하여 실험하는 편이 빠르다.

또 NH_4Cl 을 사용하므로써 다룰 수 있는 WO_3 의 양은 진한 염산만을 사용할때^{7,8}의 약 배로 늘릴 수 있었다. 그러나 NH_4Cl 은 진한 염산에 용해도가 비교적 작기 때문에 Cl^- 농도 증가를 위한 NH_4Cl 의 사용으로 이 이상 개량할수는 없다고 생각된다.

4. 결 론

1. W(VI)→W(III)의 환원은 진한 염산산성에서 순수한 금속납보다 아말감으로 표면을 쓴 납을 사용할때에 정량적으로 진행된다. 그리고 필요 이상의 납의 용해를 피할 수 있어 환원기를 오래 사용할 수 있을 뿐더러 실험중의 불린($PbCl_2$ 의 석출)도 덜 수 있다.

2. NH_4Cl 과 진한 염산을 같이 사용함으로써 다룰 수 있는 WO_3 의 양을 증가시킬 수 있다.

끝으로 본 연구는 재단법인 금속연료종합연구소에서 이루어진 것임을 밝힘과 동시에 동 연구소장 吳俊錫박사의 많은 조언과 협조에 감사드리는 바이다.

인용 문헌

- 1) K. Someya, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **145**, 168(1925)
- 2) M. L., Holt, A.G. Gray, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **12**, 144(1940)
- 3) R. Geyer, G. Henze, *Z. Anal. Chem.*, **172**, 409 (1960)
- 4) T. Nakazono, *Sci. Repts. Tôhoku Imp. U.*, **14**, (1925) 109
- 5) W.I. Stephen, *Ind. Chem.*, **29**, (1953) 31
- 6) A.S. Witwit, R.J. Magee, *Anal. Chim. Acta.*, **27**, 366(1962)
- 7) C.L. Luke, *Anal. Chem.*, **33**, 1365(1961)
- 8) C.L. Luke, *Anal. Chem.*, **33**, 1965(1961)

改正 大韓化學會投稿規定 (太字는 改正部分)

1) 報文은 本誌에 投稿하기 前에 다른 學術雜誌에 原報로서 發表되지 아니한 것이어야 한다. 但 最近 2 年內에 外國에서 發刊되는 雜誌에 發表된 論文으로서 이를 國文으로 한 것은 編輯委員會의 審議를 거쳐 이를 掲載할 수 있다. 이 경우에는 原報가 發表된 雜誌名, 號數 및 共著者가 있을 때에는 共著者의 姓名을 明記하여야 한다.

2) 報文 投稿者는 會員에 限한다. (但 共同研究者는 會員이 아니더라도 無妨하다)

3) 原稿採擇은 編輯委員會에서 定한다.

4) 編輯委員會는 原稿中 字句의 加減 修正을 하는 경우가 있다.

5) 報文은 本會에 到着된 날을 受理日로 한다.

6) 書式은 橫書로 하고 文字는 明確히 써야 한다.

7) 報文은 200 字 原稿紙에 記入하여 投稿하되 40 面 以內이어야 한다(表 그림 등 包含).

8) 報文은 英語, 獨語 또는 佛語로 發表하려는 경우에는 約 26×21 cm 用紙에 한 줄 건너서 打字한 것 15 面 以內이어야 한다(表, 그림 등 包含).

9) 모든 報文의 總括大意는 英語, 獨語 또는 佛語 (800 語 以內)로 記述하여 本文 앞에 넣어야 한다. 報文이 外國文으로 되어 있는 경우에는 國文으로 된 大意(800 字 以內)를 붙여야 한다.

10) 모든 表, 그림, 線圖의 說明은 英語, 獨語 또는 佛語로 하여야 한다.

11) 그림, 線圖의 原本은 트레이싱 페이퍼(약 21×

14 cm)에 깨끗이 먹으로 그려야 하며 모든 說明은 寫本에 적어 넣어 原本과 함께 提出하여야 한다.

12) 引用文獻은 다음과 같이 著者名, 雜誌名, 卷, 頁, 年의 順序로 記述하여 全部를 本文 끝에 모아야 한다.

H. Adkeis, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 695(1935)

13) 引用雜誌名의 略號는 Chemical Abstracts 의 그것과 같이 한다.

14) 數量의 單位는 되도록 Meter 法을 使用한다.

15) 數字는 아라비아 數字를 使用하고 또 모든 單位는 原語로써 記入하여야 한다.

예 : (괄호 속의 書式은 避할 것).

78~85°C (攝氏 七十八度 乃至 八十五度)

9~11hr. (九時間 乃至 十一時間)

78,960 ton (七萬八千九百六十噸)

1945 年 8 月 15 日 (一九四五年 八月 十五日)

m(米), cm(釐), km(浬), m²(平方米), m³(立方 米), l(立), g(瓦), kg(貳), mg(越), ton(噸), %, mmHg, cal, kcal, °C(攝氏), volt, amp.

16) 報文에 나오는 固有名詞는 반드시 原語로 써야 한다.

17) 다음의 경우에는 實費를 徵收한다.

ㄱ) 寫眞版에 아-트紙를 使用하는 경우.

ㄴ) 不潔한 圖面을 訂正 또는 淸書하는 경우.

18) 本會誌에 掲載된 報文의 別刷는 20 部까지 는 著者에게 無料로 提供한다

1963 年 6 月 25 日 印刷 · 1963 年 6 月 30 日 發行

大韓化學會誌 第 7 卷 第 2 號

發行所

大韓化學會

서울特別市 鐘路區 東樂洞 199

組版 · 印刷

東亞出版社工務部

서울特別市 西大門區 忠正路 2 街 157