

<研究論文>

니켈鍍金液의 硼酸分析에 關한 研究

廉 熙 澤*

Theoretical Study of Boric Acid Determination
In Nickel Plating Solution

Hee Taek YUM

ABSTRACT

"Rapid Determination of Boric Acid in Nickel Plating Solution" by the addition of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ and thus preventing the precipitation of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ during titration, has previously been reported. In this paper, the exact amount of glycerine and the complexing possibility of oxalate with nickel has been determined by means of conductivity titrations. This experimental work has been supported by the mathematical application of the Debye-Hückel and mass action equations as well as statistical analysis. The results were: (1) For determining boric acid in nickel plating solution, 20ml of 400ml/l glycerine was sufficient, since 97% of the H_3BO_3 was dissociated by this addition. (2) In the absence of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, the continuous precipitation of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ during titration with NaOH even past end-point for boric acid determination resulted in considerable analytical error. (3) In the presence of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ during titration, Ni^{2+} combined with $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ to form NiC_2O_4 . The solution with this precipitate of very fine, colloidal, translucent particles, remained quite clear for approximately 2 hours. Therefore it was shown that the presence of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ prevents the formation of gross $\text{Ni}(\text{OH})_2$ precipitation by forming NiC_2O_4 instead of a complex salt with Ni^{2+} , which did not interfere with the visible determination of the end-point for boric acid with NaOH titration. This observation may be interpreted in the light of the previously published solubility ratio for NiC_2O_4 and $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 0.3mg/100g H_2O (25°C), and 1.3mg/100g H_2O (25°C), respectively. Precipitation of the less soluble, albeit transparent salt, NiC_2O_4 precluded therefore the precipitation of the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ salt.

1. 序 論

從來 一般的으로 行하고 있던 니켈鍍金液中的 硼酸分析法은 分析時 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 沈澱을 隨伴하기 때문에 滴定終點附近에서의 PH의 變化와 페놀·프타레인의 變色이 緩慢하여 誤差가 생기는 原因이 되는 것을 本人의 前論文¹⁾에서 指摘한 바 있다. 따라서 前番實驗에서 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 沈澱이 생기지 않도록 溶液에 硼酸나트륨을 添加하는 分析法을 提案한 바 있다. 이 새로운 方法에 依하면 페놀·프타레인의 變色範圍인 PH8.2~10.0에서 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 등의 沈澱이 생기지 않으며, 따라서 分析液은 透明하여

正確迅速히 分析을 할 수가 있었다. 한편 同論文에서 最適量의 硼酸나트륨과 글리세린을 규명한 바 있으나 이때 實驗的 結果에만 置重하였고 理論的 뒷받침은 本論文으로 미루었었다. 따라서 本論文에서 硼酸나트륨 添加로 因한 硼酸錯鹽의 形成與否와 滴定中の 溶液의 變化를 電氣傳導度測定으로 追跡해보았고 또한 計算으로 溶解度를 檢討해 보았다.

2. 實驗方法

2-1. 本實驗에 使用한 器具 및 試藥

(1) 傳導度測定器——Conductivity Bridge, Type R. C. Industrial Instruments Inc., U. S. A.

* 서울大學校 工科大學 教授

Seoul National University, Seoul, Korea

- (2) PH 메에터—Beckmann Zeromatic, U. S. A.
- (3) 黃酸니켈(NiSO₄ · 7H₂O), 鹽酸니켈(NiCl₂ · 6H₂O) 및 蓆酸나트륨(Na₂C₂O₄ · 5H₂O)—E. Merck A. G. Germany.
- (4) 硼酸—Retort Pharmaceutical Co., U. S. A. 分析用.
- (5) 水酸化나트륨—和光純藥工業株式會社 分析用.
- (6) 글리세린—Certified, Laboratories Inc., U.S.P.
- (7) 페놀·프타레인—Conary, U. S. A.

(8) 메질알콜—和光純藥工業株式會社 分析用.

2-2. 傳導度測定器의 容器定數:

니켈鍍金液, 混合指示藥 및 滴定試藥間의 反應을 傳導度의 變化로 探知하는데 있어서는 먼저 傳導度測定器의 容器定數를 알 必要가 있다. 容器定數測定用 標準溶液으로는 0.1mol KCl 및 0.01mol KCl 溶液을 使用하였고 既 table⁶⁾에 依해서 表 1 및 表 2를 作成하여 溫度와 傳導度 사이의 相關係數⁷⁾를 求해 보았다.

(1) 0.1mol KCl 溶液의 境遇

表 1. 0.1mol KCl 溶液의 溫度와 比傳導度

	x	y	xy	x ²	y ²
	0	7.1295 × 10 ⁻³	0	0	5.082977 × 10 ⁻⁵
	5	8.2055 × 10 ⁻³	4.10275 × 10 ⁻²	25	6.733023 × 10 ⁻⁵
	10	9.3158 × 10 ⁻³	9.3158 × 10 ⁻²	100	8.678413 × 10 ⁻⁵
	15	1.0460 × 10 ⁻²	1.56905 × 10 ⁻¹	225	1.0941788 × 10 ⁻⁴
	18	1.11636 × 10 ⁻²	2.009448 × 10 ⁻¹	324	1.2462596 × 10 ⁻⁴
	20	1.1639 × 10 ⁻²	2.3278 × 10 ⁻¹	400	1.35466 × 10 ⁻⁴
	25	1.28524 × 10 ⁻²	3.2131 × 10 ⁻¹	625	1.651842 × 10 ⁻⁴
	30	1.40996 × 10 ⁻²	4.22988 × 10 ⁻¹	900	1.987987 × 10 ⁻⁴
Σ	123	8.48657 × 10 ⁻²	1.4691133	2599	9.384369 × 10 ⁻⁴

[註] x: 溫度(°C), y: 比傳導度(ohm⁻¹ cm⁻¹)

$$r = \frac{\sum xy - (E_x E_y)/n}{\sqrt{[\sum x^2 - (\sum x)^2/n] \cdot [\sum y^2 - (\sum y)^2/n]}}$$

$$= \frac{1.469113 - 123 \times 8.48657 \times 10^{-2} / 8}{\sqrt{(2599 - 123^2/8) [9.384369 \times 10^{-4} - (8.48657 \times 10^{-2})^2/8]}}$$

$$= \frac{0.1643033}{\sqrt{708 \times 0.381635 \times 10^{-4}}} = \frac{0.1643033}{0.1644} \approx 1 \dots \dots (1)$$

로서 x와 y와의 사이에는 아주 강한 直線의인 相關關係가 成立된다.

則 y = a + bx $\dots \dots \dots (2)$

여기서 常數 a, b를 求하면

$$a = \frac{\frac{\sum y \sum x}{\sum x \sum x^2}}{\frac{\sum y \cdot \sum x^2 - \sum xy \cdot \sum x}{n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2}}$$

$$= \frac{8.48657 \times 10^{-2} \times 2599 - 1.4691133 \times 123}{8 \times 2599 - 123^2}$$

$$= 0.007039558 \dots \dots \dots (3)$$

$$b = \frac{\frac{\sum x \sum xy}{\sum x \sum x^2}}{\frac{x \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2}}$$

$$= \frac{8 \times 1.4691133 - 123 \times 8.48657 \times 10^{-2}}{8 \times 2599 - 123^2}$$

$$= 0.000232107 \dots \dots \dots (4)$$

따라서 0.1mol KCl의 溫度에 關한 傳導度 k₁의 函數는

다음의 關係를 갖게 된다.

$$k_1 = 0.007039558 + 0.000232107t \dots \dots \dots (5)$$

(2) 0.01mol KCl 溶液의 境遇:

앞서 0.1mol 溶液에서 한바와 같은 計算에 依하면

$$r = 0.9398 \approx 1 \dots \dots \dots (6)$$

이것 亦是 0.1mol의 경우와 마찬가지로 강한 直線의인 相關關係를 나타내고 있다.

따라서 0.01mol KCl의 溫度에 關한 傳導度 k₂의 函數는

$$k_2 = a + bt$$

이며 앞서와 같은 모양으로 常數 a, b를 求해보면

$$a = 7.588649 \times 10^{-4} \dots \dots \dots (7)$$

$$b = 2.57814 \times 10^{-5} \dots \dots \dots (8)$$

따라서 k₂ = 7.588649 × 10⁻⁴ + 2.57814 × 10⁻⁵t $\dots \dots \dots (9)$

한편 本傳導度測定實驗에서는 極間距離 3cm 와 1cm 의 두 種類가 쓰여졌으며 各各의 境遇 容器定數는 다음과 같이 算出되었다.

(A) 3cm 極間距離의 容器定數 K₁:

지금 容器定數를 K₁ 이라고 하고, k를 傳導度 R를 抵抗이라고 하면

$$K_1 = kR \dots \dots \dots (10)$$

의 式이 成立된다.

따라서 前論文¹⁾에서는 分析誤差 %와 글리세린의 量을 比較檢討하였는데 本研究에서는 反應(13)에 의한 H⁺의 增加를 傳導度測定으로 追跡하여 보았다.

(2) 니켈이온의 一定量과 글리세린과의 關係 :

實際 分析에 使用하는 Ni²⁺濃도에 미치는 글리세린의 作用을 알기 위하여 傳導度測定을 試圖해 보았다.

(3) 니켈鍍金液과 글리세린과의 關係 :

이 니켈鍍金液에는 Ni²⁺과 硼酸이 存在하며 (2)에서는 NiSO₄와 NiCl₂의 Ni²⁺만에 미치는 글리세린의 影響만을 檢討했으나 이곳에서는 NiSO₄, NiCl₂, H₃BO₃의 3者가 있는 實地鍍金液에 대한 글리세린의 影響을 傳導度로서 檢討하였다.

(4) 니켈鍍金液을 글리세린 없이 0.1 N NaOH로 滴定했을 경우 :

글리세린이 없으면 鍍金液內의 H₃BO₃는 反應(13)과 같이 強하게 電離될 수 없으나 參考의으로 0.1N NaOH로 滴定함으로써 傳導度の 變化를 檢討해 보았다.

(5) 니켈鍍金液에 글리세린을 添加한 液에 대한 0.1N NaOH의 滴定 :

이 方法은 現在 一般의으로 行하여지고 있는 方法으로서 誤差가 생기기 쉬운 分析法이기는 하나, (4)와의 繼續的인 檢討로서 滴定후에 일어나는 傳導度の 變化를 追跡한 것이다.

(6) 純粹硼酸溶液에 대한 硼酸나트륨의 滴定 :

實際鍍金液濃도에 해당하는 純粹鹽酸溶液에 硼酸나트륨을 添加함으로써 어떠한 影響을 받는가를 알기 위해 傳導度測定으로 追跡해 보았다.

(7) 니켈이온에 대한 硼酸나트륨의 滴定

實際操作濃도에 該當하는 니켈溶液인 NiSO₄와 NiCl₂의 混合液에 대한 硼酸나트륨의 影響을 檢討하기 위하여 傳導度測定을 해 보았다.

(8) 니켈鍍金液과 混合指示藥과의 混合溶液에 대한 0.1 N NaOH의 滴定 :

最終的으로 實際滴定分析時에 나타나는 變化를 傳導度測定으로 追跡했고, 滴定の 終末點도 傳導度變化에 의해서 分間할 수 있는가를 알아 보았다.

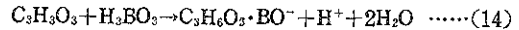
本實驗에서는 以上과 같은 여러가지 反應을 통해서 前論文¹⁾에서 推測하였던 Ni²⁺ 이온과 C₂O₄²⁻ 이온과의 錯이온 形成與否를 檢討할 수 있었으며, 또 한편으로는 Debye-Hückel 理論을 適用하여 溶液內의 이온強度變化에 따르는 活動度係數의 變化를 算出하고 純粹液의 既知溶液解積을 利用하여 平衡定數를 計算한 다음 이 K 값에 의해서 混合溶液內의 溶解度를 算出하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1. 글리세린에 의한 H₃BO₃의 電離 :

實際分析에서 使用하는 量인 45g/l H₃BO₃ 1ml을 40ml의 물로 稀釋시킨 다음 450ml/l의 글리세린으로 傳導度 滴定한 結果 그림 1과 같은 曲線을 얻었다. 이 曲線에 의하면 글리세린 添加에 의한 電離度の 急上昇은 硼酸 1mol에 대해서 約 120mol까지이며 電離는 글리세린이 約 218mol 添加되었을 때 더 以上 進行되지 않는다.

即 弱電解質인 硼酸이 強電解質로 電離될 수 있는 글리세린 添加의 限界點은 硼酸 1mol에 대해 글리세린 約 220mol이다. 그런데 筆者가 前論文¹⁾에서 實驗的으로 決定한 글리세린의 濃度 즉 400ml/l의 濃度인 글리세린을 20ml 添加하는 量은 硼酸 1mol에 대해 150mol이며, 그림 1에서 約 97%가 電離되는 것으로 算出되므로 理論的으로 充分한 量임을 뒷받침해 준다. 그런데 硼酸과 글리세린과의 反應²⁾은



가 아니고 (13)式으로 表示된다.

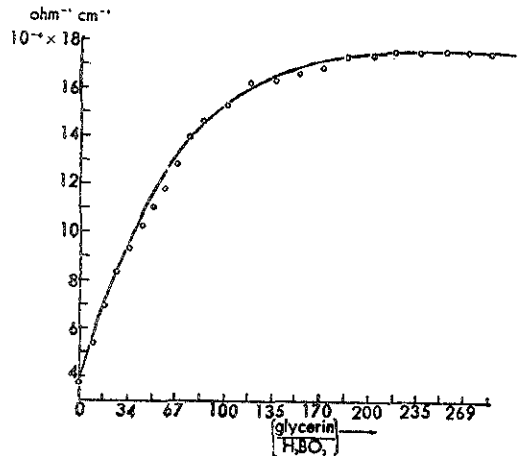
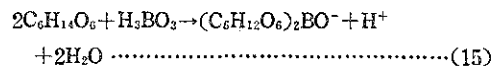


그림 1. 45g/l 硼酸 1ml+물 40ml에 450ml/l 글리세린으로 滴定 (溫度 29°)

이와같이 글리세린이 硼酸에 비해 많은 量이 必要로 한다는 뒷받침으로는 硼酸分析에 역시 많이 쓰이고 같은 效果를 주는 보다 高級알콜인 만닛톨(C₆H₁₄O₆)에서도 볼 수 있으며, 이 경우 硼酸 1mol에 대해 만닛톨 27mol이 所要³⁾된다. 그러나 反應上으로는 만닛톨 2mol에 대해서 硼酸 1mol이 該當되며, 硼酸은 이 경우에도 一鹽基酸으로 作用한다.



3-2. 니켈이온과 글리세린과의 關係 :

實際鍍金에 사용되고 있는 Ni 이온의 濃度인 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 300g/l 와 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50g/l 의 混合溶液으로부터 1ml 를 取한 다음 이 溶液을 물 40ml 로 稀釋하여 實際條件에 맞는 480ml/l 濃度의 글리세린으로 傳導度 測定하였다. 그 結果는 變化없는 緩慢한 下降曲線이며 다만 글리세린 添加로 因하여 傳導度의 減少만이 일어났다. 왜냐하면 글리세린의 水溶液은 弱酸性이어서 電離恒數¹⁰⁾은 $K_1=5.9 \times 10^{-10}$, $K_2=1.8 \times 10^{-13}$, $K_3=3 \times 10^{-14}$ (25°C) 에 不過한 非電解質이기 때문에 글리세린의 量的增加가 溶液을 稀釋할 따름이므로 오히려 傳導度의 減少만을 招來하는 것으로 解釋된다.

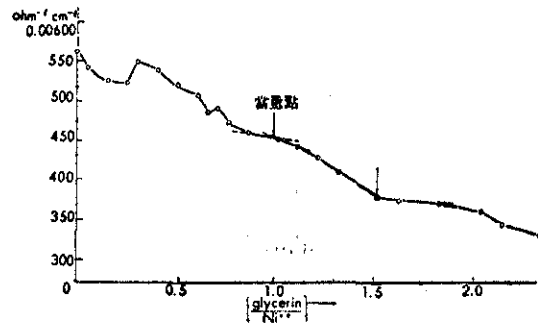


그림 2. 黃酸니켈 300g/l 1ml+물 40ml 을 4.8m/l 鹽化니켈 50 # 글리세린으로 測定 (48.2°C)

그림 2는 Ni^{++} 이온 1.2795mol 을 包含하는 溶液을 0.065 mol 의 글리세린으로 測定할때의 傳導度變化를 나타냈다. 그림에서 볼 수 있는 바와같이 Ni^{++} 이온과 글리세린 사이에는 化合物形成可能性이 存在한다.

3-3. 니켈鍍金液과 글리세린과의 關係 :

앞의 3-2에서는 硼酸分이 없는 니켈鍍金液을 檢討했

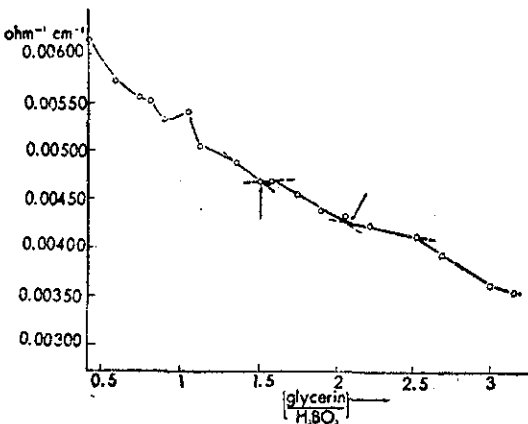


그림 3. 黃酸니켈 300g/l 鹽化니켈 50g/l 硼酸 45g/l 1ml+물 40ml 을 4ml/l 글리세린으로 測定

으나 여기서는 硼酸이 45g/l 들어있는 實際의 니켈鍍金液에 대한 稀薄한 글리세린 즉 4ml/l 의 濃度로 測定했을 때의 傳導度變化를 檢討해 보았다. 그 結果는 그림 3 과 같으며 여기서는 硼酸 1mol 과 글리세린 1mol 에 該當하는 點에서 極大가 나타나고 있다. 그런데 極大는 反應(13)으로 因한 H^+ 이온의 放出이라 解釋된다. 反應(13)에 의하면 글리세린 2mol 에 대하여 H_3BO_3 1mol 가 所要되는데 그림 3에서는 2배된 化驗 결과가 이 點에 該當된다.

그런데 Ni^{++} 이온과 H_3BO_3 의 混合溶液에서는 앞서 言及한바와 같은 Ni^{++} 이온과 글리세린과의 反應이 優勢하여 曲線은 계속 降下하지만 $\left(\frac{\text{Glycerin}}{\text{Ni}^{++}}\right) = 1.5$ 이하에서는 H_3BO_3 와 글리세린과의 反應에서 생겨나는 H^+ 이온 때문에 曲線의 下降은 緩慢하게 된다. 이 경우 H^+ 이온 生成에도 不拘하고 曲線이 上昇하지 못하는 理由는 Ni^{++} 이온이 溶液內에서 Ni-glycerin 化合物을 形成하여 移動速度가 매우 느려지는 反面 液의 粘度上昇과 글리세린에 依한 稀釋이 相乘的으로 作用하는 것으로 思料된다. 그림 4는 400ml/l 의 전한 글리세린으로 測定했을 때의 傳導度 曲線이며, 여기서는 傳導度의 緩慢한 降下만이 나타나고 있다.

3-4. 니켈鍍金液을 글리세린 없이 0.1N NaOH 로 測定했을 境遇 :

앞의 3-3와 똑같은 니켈鍍金液에 直接 0.1N NaOH 로 傳導度 測定을 한 結果는 그림 5와 같다. 이 曲線의 經過로 보면 글리세린이 없을때는 NaOH 가 硼酸에 의한 中和反應으로 消耗되는 것 보다는 溶液內의 Ni^{++} 이온이 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 로 沈澱된 다음 硼酸과의 中和反應이 일어나는 것으로 推測된다. 왜냐하면 그림 5에서 볼 수 있는 바와같이 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沈澱은 NaOH 加入直後 觀察할 수 있으며,

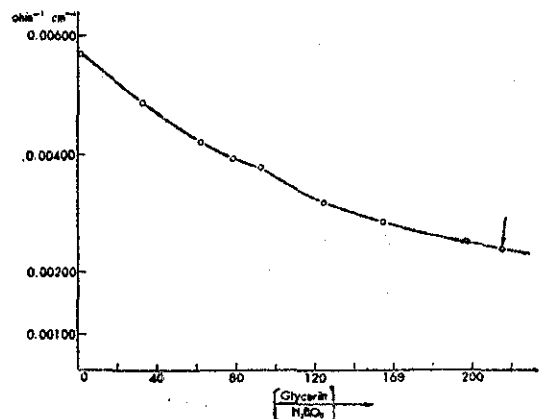


그림 4. 黃酸니켈 300g/l 鹽化니켈 50 # 硼酸 45 # 1ml+물 40ml 에 400ml/l 글리세린으로 測定 (46°C)

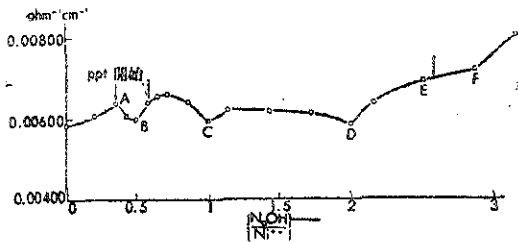


그림 5. 黃酸나켈 300g/l
 鹽化나켈 50 # 1ml+물 40ml 을 0.1N
 硼 酸 45 #
 NaOH 으로 滴定(46°C)

Ni(OH)₂가 完全沈澱하는 D점에 이르기 까지는 다른 水酸化物沈澱反應에서 흔히 볼 수 있는 不規則的이면서도 傳導度의 變化가 거의없는 水平의 曲線의 經過를 나타내고 있다.

그러나 D점을 지나 E와 F에 이르는 동안에는 弱酸固有的 中和曲線이 形成되고 있으며, 그림에서 화살표로 表示한 것과 같이 H₃BO₃와 NaOH의 當量點은 點 E와 F 사이에 位置한다. 이를테면 傳導度는 NaOH의 增加와 더불어 緩慢히 增加하다가 點E前後에서는 硼酸과의 反應完結때문에 增加率이 약간 減少한후 나중에는 急激한 增加率을 보이게 된다.

그런데 當量點 이후에서 이러나는 이러한 現象은 Na⁺ 이온과 OH⁻이온의 增加로 나타나는 傳導度의 增加로 해석된다. 한편 當量區域인 點E와 F 사이의 水平에 가까운 曲線은 硼酸이 弱酸이기 때문에 緩慢한 反應을 하기 때문이라고 볼 수 있다.

3-5. 니켈鍍金液에 글리세린을 添加한 溶液에 대한 0.1 N NaOH의 滴定

이 方法은 現在一般的으로 行하여지고 있는 分析法的 하나이며, 역시 Ni(OH)₂ 沈澱下에 滴定終點을 얻게된다. 이의 傳導度滴定的 結果는 그림 6과 같다.

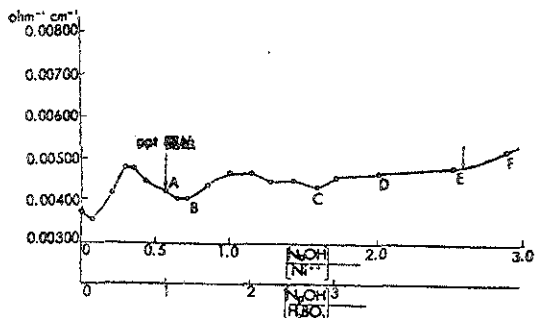


그림 6. 黃酸나켈 300g/l
 鹽化나켈 50 # 1ml+글리세린 400m/l
 硼 酸 45 #
 20ml+물 20ml 을 0.1N NaOH 로 滴定(46°C)

그런데 그림 5에서는 點D가 Ni(OH)₂의 沈澱完結點이었는데 反하여 그림6에서는 沈澱完結現象이 나타나지 않으며, 이들 두 그림사이에는 단지 H₃BO₃와 Ni(OH)₂이 完全히 中和 및 沈澱完了하는 點F만이 共通性을 지니고 있을 따름이다.

또한 앞서 筆者가 發表한 論文¹⁾에서는 Ni(OH)₂가 沈澱할 경우 글리세린 添加溶液에서의 PH變化가 緩慢하여 페놀-프타레인의 變色이 分明치 않음을 指摘하였고 따라서 在來式 方法이 不正確하다는 結論을 내린바 있다. 이와같은 在來式方法의 缺陷은 決局 첫째 Ni(OH)₂의 沈澱物로 因한 溶液內의 變色點의 分間이 힘든다는 것과, 둘째로 Ni(OH)₂ 沈澱에 의한 OH⁻이온의 吸着으로 必要以上の 滴定液의 消費, 그리고 셋째로는 兩者가 同時에 作用한것 등으로 믿어진다. 그러나 理論上으로는 H₃BO₃와 글리세린에서 생긴 H⁺이온이 優先的으로 中和된 다음 Ni(OH)₂의 沈澱이 생겼어야 하는데 이것을 調査하기 위해서 表 5와 같은 實驗結果를 얻어보았다. 即

表 5 各液에 대한 0.1N NaOH의 滴定 (f=1.037)

被滴定液	(A) H ₃ BO ₃ (45g/l)1ml ³ + Glycerin 8ml	(B) NiSO ₄ (1M)1ml + (A)液	(C) 標準니 켈鍍金液 + Glycerin 8ml
0.1N NaOH의 滴定量			
指示藥 (ph. ph)의 變色點	*ml 7.15(7.02)	*ml 22.83(26.6)	*ml 28.16(31.82)
Ni(OH) ₂ 生成開始點	—	7.15(*7.02)	7.18(7.02)

但 (*)는 理論滴定量

表 5의 結果에 의하면 硼酸에서 遊離된 H⁺이온이 優先的으로 中和된 다음 비로소 Ni(OH)₂가 生成하기 始作함이 나타났으며, 이것은 理論과 잘 符合되고 있다. 한편 글리세린이 없는 溶液에서는 그림 5에서 볼 수 있는바와 같이 Ni(OH)₂가 먼저 沈澱完了한 후에야 비로소 硼酸이 中和되기 始作하였는데, 이것은 그림 6과는 正反對의 現象이다.

3-9. 純硼酸溶液에 대한 蓆酸나트륨의 滴定 :

純硼酸 一定量 即 實際鍍金液濃度에 해당하는 硼酸液을 蓆酸나트륨으로 滴定했을때 어떤反應이 일어날 수 있는가를 알아내기 위하여 이 實驗을 進行하였는데 그 結果는 그림 7의 II와 같다. 即 傳導度는 처음에 少量의 Na₂C₂O₄가 加入되므로서 急激히 上昇하다가 다음 緩慢한 經過를 보이고 있다. 따라서 이 最初의 急激한 上昇이 蓆酸나트륨에 의한 硼酸의 電離促進인가의 與否를 確認하기 위하여 純粹한 蒸溜水에 蓆酸나트륨을 加入하였을 때의 傳導度變化를 追跡하여 보았으며 이 結果는 그

릴 7의 1과 같다. 그런데 이 그림으로 보아 最初의 傳導度는 弱酸性 硼酸自體의 傳導度에 起因되어 있음이 分明하다. 따라서 이들 두 曲線의 結果로 보아 H_3BO_3 과 $Na_2C_2O_4$ 사이에는 何等의 反應이 일어나지 않음을 알수 있다.

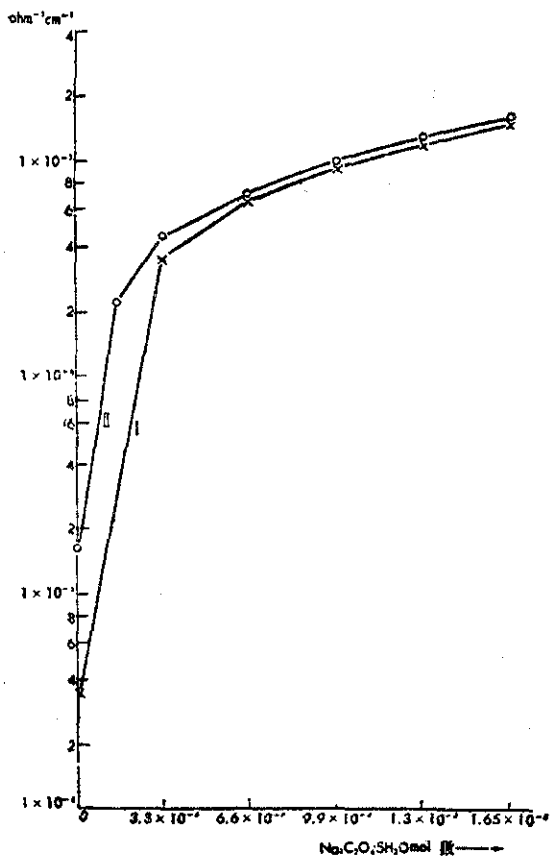


그림 7. 純水 및 硼酸溶液에 대한 蓆酸나트륨의 滴定
I: 純水에 대한 曲線,
II: 硼酸溶液에 대한 曲線

3-7. 니켈 이온에 대한 蓆酸나트륨의 滴定:

實際使用濃度の 니켈溶液인 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 300g/l와 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 50g/l의 混合液을 蓆酸나트륨으로 滴定해본 結果는 그림 8과 같다. 즉 蓆酸나트륨의 添加에 따라서 傳導度는 直線의 으로 上昇하나 $(\frac{C_2O_4^{2-}}{Ni^{2+}}) \approx 0.5$ 인 點A

에서 약간 上昇率이 減少하는 것은 코로이드狀의 蓆酸니켈(NiC_2O_4)의 沈澱이 생기기 시작하기 때문이라고 생각 된다. 한편 Ni^{2+} 이온과 蓆酸나트륨의 當量點인 點B에서 는 이 沈澱反應이 完結되므로 해서 曲線은 다시 急激한 上昇率을 보이기 始作한다.

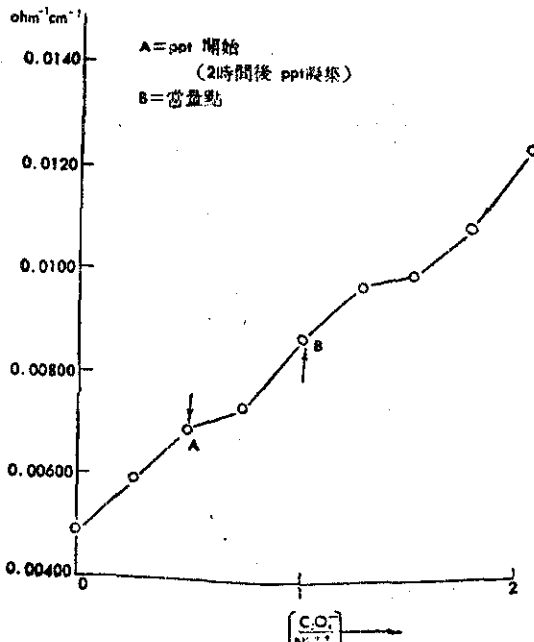


그림 8. 黃酸니켈 300g/l } 1ml+물 30ml 물 35g/l
鹽化니켈 50 # }
蓆酸나트륨으로 滴定

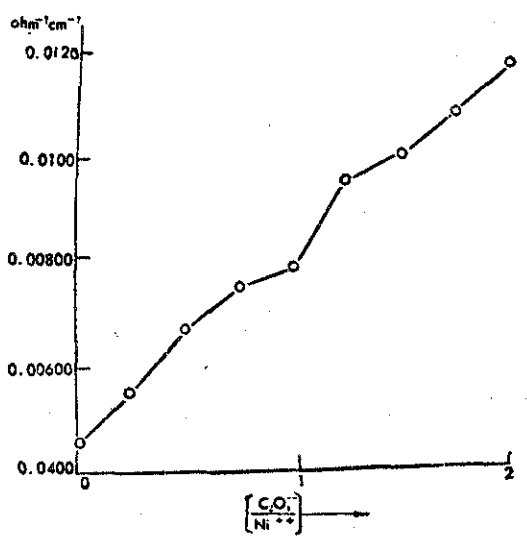


그림 9. 黃酸니켈 300g/l } 1ml+물 30ml 물 35g/l
鹽化니켈 50 # }
글리세린 480ml/l }
蓆酸나트륨으로 滴定

한편 그림 9는 니켈溶液에 實際條件에 附合된 글리세린을 含有시킨 溶液을 蓆酸나트륨으로 滴定한 것인데 曲線의 經過는 그림 8과 大同小異하며, 글리세린의 影響을 別로 받지 않음을 나타내고 있다.

단지 後者の 경우, 글리세린의 添加로써 多少 傳導度

의 減少가 나타나는 것은 글리세린은 $\Lambda_{0.0005} = 0.007^{13)}$ (25°C) Ω^{-1} 로서 水溶液에서는 거의 傳導性이 없기 때문 이라고 생각된다.

3-8. 니켈鍍金液과 混合指示藥 混合液에 대한 0.1N NaOH의 滴定:

最終的으로 實際鍍金液과 混合指示藥과의 混合溶液에 대하여 NaOH로 滴定했을때의 傳導度變化에 따른 終點의 明確한 確認與否, 그리고 溶液內에서 일어날 수 있는 反應을 間接的으로 알아보기 위해서 이實驗을 하여보았다. 그 結果는 그림 10과 같은 曲線의 經過를 나타냈다. 그림에서 볼 수 있는 바와같이 傳導度는 처음에 減少하였다가 다시 上昇하여 H₃BO₃의 一鹽基酸의 當量點인 $\left(\frac{NaOH}{H_3BO_3}\right) = 1$ 에서 오히려 極大를 나타내고 있는데, 이와같은 現象은 Ni⁺⁺ 이온과 글리세린사이에 이루어진 化合物때문에 易動度가 빠른 H⁺이온이 中和될수록 傳導度가 急減하였다가 나중에는 加入되는 Na⁺이온 때문에 다시 上昇하는 것으로 推測된다.

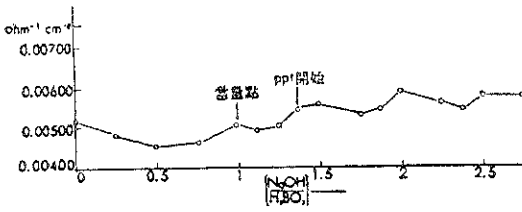


그림 10. 標準鍍金液 1ml + 물 20ml + 混合指示藥 20ml 에 0.1N NaOH로 滴定

그런데 H₃BO₃의 當量點을 지나서는 NiC₂O₄가 沈澱하기 始作하여 傳導度는 沈澱反應에서 볼 수 있는 不規則의 經過를 보이고 있다.

4. 滴定중 沈澱이 생기지 않는 理由의 理論的 考察

4-1. 強電解質이 들어감에 따른 溶解度變化:

電解質水溶液內에서 一定한 이온에 대한 活動度係數 f_{ai}는 다음式으로 나타내어진다.

$$\log f_{ai} = -\frac{e_0 v \sqrt{4\pi N_L n_i^2}}{2 \cdot 2.303 (\epsilon k T)^{3/2}} \sqrt{\frac{\Gamma}{1,100}} = -\frac{1.291 \cdot 10^{-6}}{(\epsilon T)^{3/2}} n_i^2 \sqrt{\Gamma} \dots (16)$$

여기서 e₀=이온의 靜電引力, 4.802 · 10⁻¹⁰esu
= 1.602 · 10⁻¹⁹ Amp. sec

N_L=Avogadro의 數, 6.023 · 10²³/mol

n_i=이온의 原子價

ε=물의 透電恒數, 78.5

k=Boltzman Const. 1.38 · 10⁻¹⁶ erg/deg

T=절대溫度

Γ=이온의 總濃度

따라서 25°C의 水溶液에서는 이 식이 다음 모양을 取한다.

$$\log f_{ai} = -0.360 n_i^2 \sqrt{\Gamma} \dots (17)$$

여기서 $\Gamma = \sum n_i^2 C_i = C_0 \sum Z_i n_i^2 \dots (18)$

C₀=I當의 濃度

C_i=i 이온의 "

Z_i=i 이온의 數

이며, Γ는 이온의 總濃度를 意味한다.

그러나 式(17)은 매우 稀薄한 溶液에 限하여 適用되며 濃度가 진할 때는 다음式이 適用된다.

$$\log f_{ai} = -0.360 \frac{n_i^2 \sqrt{\Gamma}}{1 + 0.233 \cdot 10^3 a v \sqrt{\Gamma}} \dots (19)$$

但 T=298°

여기서 a는 이온의 直徑을 뜻한다.

그런데 本試驗에 使用한 溶液의 濃度는 다음과 같다.

A液 (鍍金液)	{	NiSO ₄ · 7H ₂ O (分子量=280.87g) ... 300g/l
		NiCl ₂ · 6H ₂ O (分子量=237.70g) ... 50 "
		H ₃ BO ₃ (分子量=61.80g) ... 45 "
B液 (混合指示藥)	{	글리세린 (400ml/l) ... 500g/l
		Na ₂ C ₂ O ₄ · 5H ₂ O (分子量=224) ... 37 "
		CH ₃ OH (分子量= 32) ... 100ml/l
		Phenolphthalein ... 2g/100ml CH ₃ OH

지금 이들 溶液의 濃度를 mol/l로 나타내면:

$$NiSO_4 : \frac{300}{280.87} = 1.068 \text{ mol/l}$$

$$NiCl_2 : \frac{50}{237.70} = 2.103 \times 10^{-1} "$$

$$H_3BO_3 : \frac{45}{61.8} = 7.28 \times 10^{-1} "$$

$$Na_2C_2O_4 : \frac{37}{224} = 1.65 \times 10^{-1} "$$

그런데 實際 滴定에서는 A溶液 1ml에 H₂O 20ml을 加한 다음, B溶液 20ml를 混合해서 滴定하게 되므로 溶液의 總容積은 41ml가 된다.

即 41ml중의 各強電解質의 濃度는

$$NiSO_4 = \frac{1.068}{41} = 2.604 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$NiCl_2 = \frac{2.103 \times 10^{-1}}{41} = 5.129 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$H_3BO_3 = \frac{7.28 \times 10^{-1}}{41} = 1.776 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$Na_2C_2O_4 = \frac{1.65 \times 10^{-1} \times 20}{41} = 8.05 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

이 溶液에 대한 Γ를 求하면

$$\begin{aligned} \Gamma &= 2.604 \times 10^{-2} \times 2^2 + 2.604 \times 10^{-2} \times 2^2 \\ &+ 5.129 \times 10^{-3} \times 2^2 + 5.129 \times 10^{-3} \times 2 \times 1^2 \\ &+ 1.776 \times 10^{-2} \times 3 \times 1^2 + 1.776 \times 10^{-2} \times 3^2 \\ &+ 8.05 \times 10^{-2} \times 2 \times 1^2 + 8.05 \times 10^{-2} \times 2^2 \\ &= 0.935 \end{aligned}$$

한편 溶液內의 이온의 半徑 r 은 다음식으로 算出된다.

$$\begin{aligned} r^{(17)} &= \frac{1}{e_0} \sqrt{\frac{\epsilon KT}{4\pi N_0 \sum n_i^2 Z_i}} = \frac{1}{e_0} \sqrt{\frac{1000 \epsilon KT}{4\pi N_L C_0 \sum n_i^2 Z_i}} \\ &= 0.281 \times 10^{-9} \sqrt{\frac{\epsilon T}{C_0 \sum n_i^2 Z_i}} \dots\dots\dots(20) \end{aligned}$$

여기서 $N_0=1\text{ml}$ 當 이온을 形成하는 分子의 數

$C_0=l$ 當濃度

그런데 式(18)에서 $\Gamma=C_0 \sum n_i^2 Z_i$ 이며 Γ 는 0.935이므로

$$r=4.48 \times 10^{-9} \text{cm}$$

따라서 式(19)에 의해서 f_{ai} 를 求하면

$$\begin{aligned} \log f_{aNi^{++}} &= \log f_{aC_2O_4^{--}} \\ &= \frac{-0.360 \times 2^2 \sqrt{0.935}}{1+0.233 \times 10^8 \times 2 \times 4.48 \times 10^{-9} \sqrt{0.935}} \\ &= -0.462 \end{aligned}$$

$$\therefore f_{aNi^{++}} = f_{aC_2O_4^{--}} = 0.346$$

한편 純粹한 NiC_2O_4 溶液의 f_a 를 求하면 NiC_2O_4 의 溶解度는 18°C 에서 $3 \times 10^{-3} \text{g/l}$ 이므로

$$S = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{146.73} = 2.04 \cdot 10^{-5} \text{mol/l}$$

$$\therefore \Gamma = (2.045 \times 10^{-5} \times 2^2 \times 1) \times 2 = 16.36 \times 10^{-5}$$

따라서

$$\begin{aligned} \log f_{aNi^{++}} &= \log f_{aC_2O_4^{--}} \\ &= \frac{-0.360 \cdot 2^2 \sqrt{16.36 \cdot 10^{-5}}}{1+0.233 \cdot 10^8 \times 2 \times 4.52 \cdot 10^{-9} \sqrt{16.36 \cdot 10^{-5}}} \\ &= 0.9821 - 1 \end{aligned}$$

$$\therefore f_{aNi^{++}} = f_{aC_2O_4^{--}} = 0.961$$

式(19) 代身 式(17)으로부터 $\Gamma=2l$ 를 代入한

$$\log f_i = -0.509 \cdot n_i^2 \sqrt{l}$$

을 使用하면

$$\begin{aligned} \log f_{aNi^{++}} &= \log f_{aC_2O_4^{--}} = -0.509 \times 2^2 \cdot \sqrt{8.18 \cdot 10^{-5}} \\ &= 0.9815 - 1 \end{aligned}$$

$$\therefore f_{aNi^{++}} = f_{aC_2O_4^{--}} = 0.9625$$

따라서 平衡定數는

$$\begin{aligned} K &= K_{sp} \cdot f_{aNi^{++}} \cdot f_{aC_2O_4^{--}} \\ &= S^2 \cdot f_a^2 = (2.04 \times 10^{-5})^2 \times 0.961^2 \\ &= 4.16 \cdot 10^{-10} \times 0.921 = 3.83 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

따라서 混合溶液의 溶解度積은

$$K_{SP} = \frac{K}{f_{aNi^{++}} \cdot f_{aC_2O_4^{--}}} = \frac{3.83 \cdot 10^{-10}}{(0.346)^2} = 32.4 \cdot 10^{-10}$$

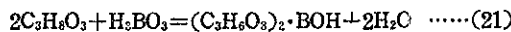
$$\therefore S = \sqrt{32.4 \cdot 10^{-10}} = 5.69 \cdot 10^{-5} \text{mol/l}$$

따라서 滴定溶液內의 NiC_2O_4 의 溶解度 S_T 와 純粹溶液의 NiC_2O_4 의 溶解度 S_0 를 比較하면

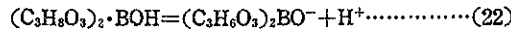
$$\frac{S_T}{S_0} = \frac{5.69 \cdot 10^{-5}}{2.04 \cdot 10^{-5}} \approx 2.79$$

即 2.79배나 混合溶液 내의 溶解度가 큼을 알 수 있다
4-2. $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ 와 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Glycerin}$ 의 混合溶液에서의 NiC_2O_4 의 沈澱 與否檢討:

이 溶液內에서 글리세린과 H_3BO_3 은



으로 反應하며 이것이 또한



으로 電離한다. 따라서 式(22)의 電離度는 硼酸의 電離度보다도 월등히 크기 때문에 溶液은 酸性을 나타내게 된다. 그러므로 各 酸度에서의 NiC_2O_4 의 沈澱與否를 計算해 보면 다음과 같다.

酸性溶液內에서는 $\text{Ni}^{++} + \text{C}_2\text{O}_4^{--}$, HC_2O_4^- 이온이 共存하게 되므로



로 나타낼 수 있다.

또한



그런데

$$\frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{--}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 6.1 \cdot 10^{-6.31} \dots\dots\dots(25)$$

$$\therefore [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{--}]}{6.1 \cdot 10^{-6.31}} \cdot [\text{H}^+] \dots\dots\dots(26)$$

한편 NiC_2O_4 의 溶解度는 18°C 에서 $0.3\text{mg}/100\text{gH}_2\text{O}$

$$\text{即 } \frac{3 \cdot 10^{-3}}{146.73} = 2.04 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \dots\dots\dots(27)$$

또한 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Ni}^{++} + \text{C}_2\text{O}_4^{--}$

은 難溶物質이므로 溶解積 K_{sp} 는

$$K_{sp} = S^2 = (2.04 \times 10^{-5})^2 = 4.16 \cdot 10^{-10} \dots\dots\dots(28)$$

따라서 各 酸度에서 溶解積을 생각하면

① PH=3의 경우: 溶液內에서

$$[\text{Ni}^{++}] = 3.12 \cdot 10^{-2}, [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = 8.05 \cdot 10^{-2}$$

$$\therefore [\text{Ni}^{++}][\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = 2.52 \cdot 10^{-3} \dots\dots\dots(29)$$

이것은 溶液內의 Ni^{++} 이온濃度와 $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ 이온濃度의 積이다. 그런데 溶液이 酸性이 되므로서 NiC_2O_4 의 溶解度는 커지며, 溶液內에서는, HC_2O_4^- 이온이 形成된다.

$[\text{H}^+] = 10^{-3}$ 이므로

$$\begin{aligned} [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{--}]}{6.1 \cdot 10^{-6.31}} \cdot [\text{H}^+] \\ &= 1.34 \cdot 10^3 \times 10^{-3} = 1.34 \end{aligned}$$

$$[\text{Ni}^{++}] = 1.34 + 8.05 \cdot 10^{-2} = 1.42$$

이것은 PH=3일때 Ni^{++} 이온은 이만큼 存在할 수 있다는 의미다. 그런데

$$\begin{aligned} [\text{Ni}^{++}][\text{C}_2\text{O}_4^{--}] &= 1.42 \times 8.05 \cdot 10^{-2} = 1.14 \cdot 10^{-1} \\ &> 2.52 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

即 $1.14 \cdot 10^{-1}$ 보다 Ni^{++} 과 $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ 의 濃度가 크면 沈澱

이 일어난다. 그러나, 實際이온積은 $2.52 \cdot 10^{-3}$ 으로서 이보다 훨씬적으므로 沈澱은 溶液內에서 생기지 않는다

② $[H^+] = 10^{-4}$ 의 경우:

$$\begin{aligned} [HC_2O_4^-] &= 1.34 \cdot 10^3 \times 10^{-4} = 1.34 \cdot 10^{-1} \\ [Ni^{++}] &= 1.34 \cdot 10^{-1} + 8.05 \cdot 10^{-2} = 2.15 \cdot 10^{-1} \\ [Ni^{++}] [C_2O_4^{--}] &= 2.15 \cdot 10^{-1} \times 8.05 \cdot 10^{-2} \\ &= 1.73 \cdot 10^{-2} > 2.52 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

따라서 $PH=4$ 에서도 沈澱이 일어나지 않는다.

③ $[H] = 10^{-5}$ 의 경우:

$$\begin{aligned} [HC_2O_4^-] &= 1.34 \cdot 10^3 \times 10^{-5} = 1.34 \cdot 10^{-2} \\ [Ni^{++}] &= 1.34 \cdot 10^{-2} + 8.05 \cdot 10^{-2} = 9.39 \cdot 10^{-2} \\ [Ni^{++}] [C_2O_4^{--}] &= 9.39 \cdot 10^{-2} \times 8.05 \cdot 10^{-2} \\ &= 7.56 \cdot 10^{-3} > 2.52 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

即 $PH=5$ 에서도 沈澱은 생기지 않는다.

④ $[H] = 10^{-6}$ 의 경우:

$$\begin{aligned} [HC_2O_4^-] &= 1.34 \cdot 10^3 \times 10^{-6} = 1.34 \cdot 10^{-3} \\ [Ni^{++}] &= 1.34 \cdot 10^{-3} + 8.05 \cdot 10^{-2} = 8.18 \cdot 10^{-2} \\ [Ni^{++}] [C_2O_4^{--}] &= 8.18 \cdot 10^{-2} \times 8.05 \cdot 10^{-2} \\ &= 6.58 \cdot 10^{-3} > 2.52 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

即 $PH=6$ 에서도 沈澱은 생기지 않는다.

⑤ 當量點인 $[H^+] = 10^{-7}$ 의 경우

$$\begin{aligned} HC_2O_4^- \text{가 없으므로} \\ [Ni^{++}] [C_2O_4^{--}] &= 3.12 \cdot 10^{-2} \times 8.05 \cdot 10^{-2} \\ &= 2.52 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

따라서 沈澱은 이 점에서 서서히 생기기 始作한다.

그러므로 $PH \geq 7$ 이면

$$\begin{aligned} [Ni^{++}] = [C_2O_4^{--}] \text{가 成立되므로} \\ [Ni^{++}] = \frac{4.16 \cdot 10^{-10}}{[C_2O_4^{--}]} \end{aligned}$$

한편 被滴定溶液內의 $C_2O_4^{--}$ 의 濃度は $8.05 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ 이므로

$$[Ni^{++}] = \frac{4.16 \cdot 10^{-10}}{8.05 \cdot 10^{-2}} = 5.17 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$$

으로서 鹽基性溶液內에서는 Ni가 定量的으로 沈澱함을 알 수 있다.

위에서 計算한 것을 뒷받침 하기 위해서 NaOH의 滴定途中 $PH=6$, $PH=7$ 에서 放置하였더니 $PH=6$ 에서는 長時間 放置하여도 沈澱이 생기지 않으나 $PH=7$ 에서는 約 2時間 放置 후에는 눈으로 볼 수 있는 NiC_2O_4 의 沈澱이 생겼다. 이 沈澱은 처음에는 極히 微小한 코로이드 狀態로서 溶液이 透明하며 到底히 沈澱을 볼 수 없으나 時間의 經過에 따라서 凝集하여 沈澱이 보이게 된다.

따라서 앞서 發表한 論文¹⁾에서는 滴定終點에서 $Ni(OH)_2$ 가 생기지 않고, 透明한 狀態에서 滴定을 할 수 있어 分析誤差가 거의 없는 磷酸定량을 할 수 있었다고 말하였고, 한편 $Ni(OH)_2$ 의 沈澱이 생기지 않는 것은 $[Ni(C_2O_4)_2]^{4-}$ 와 같은 錯鹽形成에 따른 것이라고 結論을 내

린바 있다. 그러나 本論文에서는 實驗과 計算을 通하여 Ni^{++} 이온이 $C_2O_4^{--}$ 와 錯鹽을 形成하는 것이 아니고, 溶解度가 $1.3 \times 10^{-3} \text{ g/100gH}_2\text{O}^{20)}$ 인 $Ni(OH)_2$ 보다 $0.3 \times 10^{-3} \text{ g/100gH}_2\text{O}$ (18°C에서)인 溶解도를 가진 NiC_2O_4 가 먼저 沈澱하며, 코로이드 狀態로 維持하면서 分析操作時間동안 分析液을 透明하게 維持해 주며 滴定液인 NaOH를 전혀 消耗시켜 주지 않기 때문에 正確한 分析을 할 수 있다고 본다.

5. 結 論

以上の 實驗과 計算에 의해서 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) 筆者의 前論文¹⁾에서 結論내렸던 글리세린의 所要量 400ml/l 은 45g/l 의 H_3BO_3 을 97%까지 電離시켜 준다는 것을 그림 1에서 確認하였다. 따라서 이 量은 이 分析에서는 必要하고도 充分한 量이라고 볼 수 있다.

(2) 前論文에서는 $Ni(OH)_2$ 의 沈澱이 일어나는 境溫 當量點을 前後하여 PH -變化가 너무나 緩慢하기 때문에 正確한 變色點을 얻지 못하였다.

그런데 本實驗의 그림 6과 表 5에서 나타나는 바와같이 글리세린 存在下의 滴定에서는 먼저 H_3BO_3 에서 遊離된 H^+ 이온이 反應 完結한 다음 바로 Ni^{++} 이온이 反應하게 된다. 따라서 $Ni(OH)_2$ 沈澱이 繼續되기 때문에 PH 는 緩慢한 變化를 일으켜 結果의으로 滴定終點이 明確히 나타날 수 없음을 알았다.

(3) 前論文에서 碳酸나트륨을 包含한 混合指示藥을 使用했을 때는 Ni^{++} 이온이 碳酸鹽과 더불어 $[Ni(C_2O_4)_2]^{4-}$ 를 形成하므로서 分析終點에서 $Ni(OH)_2$ 의 沈澱을 防止할 수 있었다고 結論을 내린바 있다.

그러나 本實驗과 計算에 의하면 Ni^{++} 이온은 錯鹽으로 되는 것이 아니고 $Ni(OH)_2$ 沈澱에 앞서 눈에 보이지 않는 微細한 코로이드狀의 NiC_2O_4 로 沈澱되어 버린다. 따라서 滴定液인 NaOH는 全혀 消耗됨이 없이 透明한 液의 狀態에서 終點에 達하게 된다. 그런데 實際 鍍金液內에서의 溶解度積을 理論의으로 計算한 結果에 의해서도 NiC_2O_4 는 $Ni(OH)_2$ 보다 優先的으로 沈澱한다는 것이 證明되었다. 왜냐하면 NiC_2O_4 의 溶解度積은 4.16×10^{-10} 으로서 溶解도가 $3.0 \times 10^{-3} \text{ g/l}$ 인데 비해 $Ni(OH)_2$ 의 溶解도는 $1.3 \times 10^{-3} \text{ g/l}$ 이기 때문이다. 따라서 計算上으로는 $Ni(OH)_2$ 에 앞서 NiC_2O_4 가 沈澱하기 마련인데, 이것을 確認하기 위하여 實際操作時 $PH 7$ 이상의 透明한 分析液을 約 2時間 以上 放置하므로서 NiC_2O_4 의 凝集沈澱을 눈으로 볼 수 있는 結晶으로 成長시킬 수 있었다. 한편 計算에 의하면, $PH \geq 7$ 인 경우에 限하여 NiC_2O_4 가 沈澱할 수 있는데, 混合 分析溶液內에서의 NiC_2O_4 의 溶

解度は單純 NiC_2O_4 溶液의 溶解度の 2.72倍에 지나지 않으며 $8.87 \cdot 10^{-3} \text{g/l}$ 로서 위의 事實이 그대로 適用될수 있음을 아울러 確認할 수 있었다.

最後로 本論文에 있어서 처음부터 끝까지 指導해 주신 申允卿博士께 深甚한 感謝를 드리는 바이며 實驗에 많은 協助를 해준 金屬工學科 李禮贊氏의 勞苦에 謝意를 表明하는 바이다.

參 考 文 獻

- 1) 廉熙澤, 金屬表面技術(日本), p. 11~16, Vol 20, No. 4, (1969)
- 2) D. Gardener Foulke & F. D. Crane, Electroplater's Process Control Handbook, p. 203(1963)
- 3) Graham A. K., Electroplating Engineering Handbook, p. 237 (1955)
- 4) 金屬表面技術協會編: 金屬表面技術便覽(新版) p. 454 (1963)
- 5) Metals and Plastics Publications, Metal Finishing Guidebook Directory, p. 337 (1966)
- 6) International Critical Table (1921), p. 230
- 7) 鄭英鎮: 近代統計學의 理論과 實際 (1967), p. 182
- 8) 分析化學研究會, 分析化學의 理論과 計算 (1964) p. 24
- 9) Max Hollander and Wm. Rieman, III, nd., Ed 17, 602-3 (1945)
- 10) 化學大辭典編集委員會: 化學大辭典, Vol. 8, p. 603
- 11) Stroitel Belorusii(Minsk) Sbornik 1956, No. 1, 115-16; Referat, Zhur., Met. 1957, Abstr. No 8224
- 12) A. Wogring and G. Kudernatsch (Tech. Hochschule, Vienna). Prakt Chem. (1950), 194-9
- 13) ICT, p. 264
- 14) 廉熙澤, 金屬表面技術(日本), Vol. 20, No. 4, p. 162 第4圖(1969)
- 15) A. Eucken & E. Wicke, Grundriss der Physikalischen Chemie, p. 547 (1959)
- 16) 同上 p. 548
- 17) 同上 p. 542
- 18) E. Serfass, Etal, Plating 40. 1388 (1953)
- 19) E. E. Halls, Metallurgia. 26, No. 152, 65-9(1942)
- 20) H. C. Barry, J. Assoc. Office Agr. Chemists, 33, 359-62 (1950)
- 21) F. L. Hahn. Anal. Chem. 33, 316-7 (1961)
- 22) Z. Anal. Chem. 123, 187-97(1942)
- 23) J. B. Mohler and H. J. Sedusky, Metal Finishing 46, No. 11, 68-75 (1948)
- 24) M. Bartusek and L. Hevelkova, Collect. Czeck. Chem. Commun. 32(11), 3853-62 (1967) (Ger.)
- 25) H. J. Van Giffen, Pharm. Weekblad 78, 81-8(1941)
- 26) V. I. Boyovina and V. G. Selivanov, Zavodskaya Lab. 24, 1200-2 (1958)
- 27) F. J. Miller and P. F. Thomason (Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn.) Talanta 2, 109-14(1959)
- 28) J. Boeseken, Rec. trav. Chim. 61, 77-81 (1942)
- 29) J. Boeseken, Rec. trav. Chim. 61, 82-7 (1942)
- 30) E. Riesenfeld, Lehrbüch der Anorg. Chem 340(1934)
- 31) Chemical Rubber Co., Handbook of Chemistry & Physics. p. 164 (1956)