

(ii) 化學結合의 二重結合性

Pauling(The Nature of the Chemical Bond, P. 175) 이 提唱한 바에 依하면 化學結合의 二重結合性 x 는 다음과 같다.

$$R = R_1 - (R_1 - R_2) \times \frac{3x}{2x+1}$$

여기서 R 은 實際의 化學結合距離를 表示하고, R_1, R_2 는 各各 그 結合이 純粹한 單一結合, 二重結合인 때의 距離를 表示한다. 그러므로 R_1 및 R_2 보다는 各各 單一結合 및 二重結合을 하였던 때의 C 와 O 의 共有結合半徑을 합한 것이다. 그리고 R 은 Resorcinol의 $C-O$ 結合距離(Branch and Calvin, The Theory of Organic Chemistry (Prentice-Hall), P.109

(1941)) 1.36Å 에 가까운 것으로 생각하고 그 數值를 그대로 썼다. 이러한 近似計算에 依하면 $x=0.14$ 이다. 따라서 Phenol 類의 $C-O$ 結合에 依하여 電荷가 傳達되는 比率은 0.55로 생각된다.

(III) 總 括

- (1) Phenol 類 및 Amine 類의 酸化反應은 3階段을 밟아서 일어난다고 假定하였다.
- (2) 置換基의 影響에 關한 李의 理論을 써서 $E_x^C - E_M^C$ 를 計算한 結果는 實驗値와 滿足할만한 一致를 보인다.
- (3) 이 計算에서 Phenol 類의 $C-O$ 結合이 二重結合性을 가지고 있음을 考慮하였다.

(中央工業研究所 無機化學科) (4282. 10. 10受理)

「텅스텐」冶金에 關한 研究

金 在 元

Colin J. Smithells: Tungsten (1936)

序 論

「텅스텐」의 冶金은 酸化「텅스텐」을 原料로 하여 適當한 還元劑를 高溫下에서 作用시켜 粉末狀態의 金屬「텅스텐」으로 하는 方法을 採用하고 있고 其他 電解式도 있으나 이는 아직 工業的實施에까지 이르지 못하고 있다. 純粹한 金屬「텅스텐」을 얻는 方法은 今日에 있어서는 水素還元法이 第一適合하다. 前者는 此法에 關하여 純粹하고 均一한 微粉狀態의 「텅스텐」을 얻는 가장 適正한 條件을 發見코저하여 實驗하였다.

此報告에서는 「텅스텐」酸 H_2WO_4 를 高溫에서 直接還元하여 「텅스텐」酸의 脫水과 三酸化「텅스텐」 WO_3 의 還元을 同時에 實施함으로써 「텅스텐」의 脫水工程을 略하고 또 一「煨燒된 三酸化「텅스텐」보다 一層活性化된 三酸化「텅스텐」을 還元시키코저 하는 意圖下에서 여러 가지 比較實驗한 바를 報告하고자 한다

此實驗實施에 있어서 下記諸條를 參考로 하였다.

試料及還元方法

使用한 試料는 「텅스텐」酸의 黃色微粉末이며 試料의 純度는 化學分析誤差範圍內에서 純品이라고 看做할수 있으며 實驗時와 같은 方法으로 110°C 에 一時間乾燥하여 800°C 에서 一時間加熱後의 脫水減量은 7.52% 인데 「텅스텐」酸이 三酸化「텅스텐」으로 轉變의 理論的脫水減量은 7.21% 이니 0.31%의 揮發의 不純分이 있다고도 볼수 있으나 三酸化「텅스텐」이 800°C 에서 一部分解하여 低級鹽化物이 되는에 의한 重量減少도 있을 것이다. 如何間本實驗에서는 絕對的純粹한 金屬「텅스텐」을 얻는 것이 目的이 아니므로 極少量의 不純分存在은 이를 無視하기로 하였다.

實驗方法은 다음과 같다 試料에서 發生되는 水素瓦斯는 充分脫水하여 電氣爐內에 導入하고 水素瓦斯量은 途中 濃硫酸瓶을 通過時의 氣泡數로서 測定하였다 電氣爐에는 通電開始前約二時間 水素瓦斯를 通함으로써 爐內의 空氣를 完全히 驅逐하였다 使用試料는 恒常約

2g.이며還元時間은 全部一時間으로 限定하였다 高溫計의 溫度指示는 可及의 正確함을 期하였으나 標準된 正確한 高溫計를 求得치 못한 것과 또 冷接點을 두지 아니 하였으므로 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 의 誤差는 있을 것으로 思料한다.

實驗結果

試料「링스덴」酸을 110°C 에서 一時間乾燥한 後 400 乃至 800°C 에서 水素還元시킨 結果는 第一表와 같다 이 結果에서 보노바와 같이 「링스덴」酸이 三酸化「링스덴」으로 될 때의 理論的 重量減少率은 7.21% 인데 400°C 에서 還元한 때의 重量減少率이 7.32% 이니 400°C 以下의 溫度에서 還元이 始作되는 것을 알 수 있으며 따라서 「링스덴」의 脫水와 還元이 重複될 可能性이 있는 것이다.

第一表

還元溫度(°C)	重量減少率(%)	每粒水素量(c.c.)	色 彩
400	7.32%	0.99	靑藍色
500	10.75	•	靑藍色
550	15.67	•	靑褐色
600	19.54	•	濃褐色
650	23.35	•	黑褐色
700	25.16	•	黑灰色
800	25.27	•	灰黑色

本實驗結果와 對照하기 위하여 「링스덴」酸을 800°C 에서 脫水하여 三酸化「링스덴」으로 한 後 이물 各溫度에서 還元하니 其結果는 第二表와 같다 이 結果를 볼 때 還元速度가 「링스덴」酸을 直接還元할 때에 比하여 遲々함을 알 수 있다 그러나 還元溫度가 800°C 에 이르러서는 오히려 三酸化「링스덴」의 還元이 容易한 結果가 되는데 이는 800°C (內外의 溫度에서는 三酸化「링스덴」이 水素氣流中이 아니라도 別樣分解을 始作하는 까닭이다.

第二表 (800°C 脫水)

還元溫度(°C)	重量減少率(%)	每粒水素量(c.c.)
400	0.00	0.99
500	3.62	•
550	5.80	•
600	7.52	•
650	9.32	•
700	13.32	•
750	18.61	•
800	20.13	•
900	20.59	•

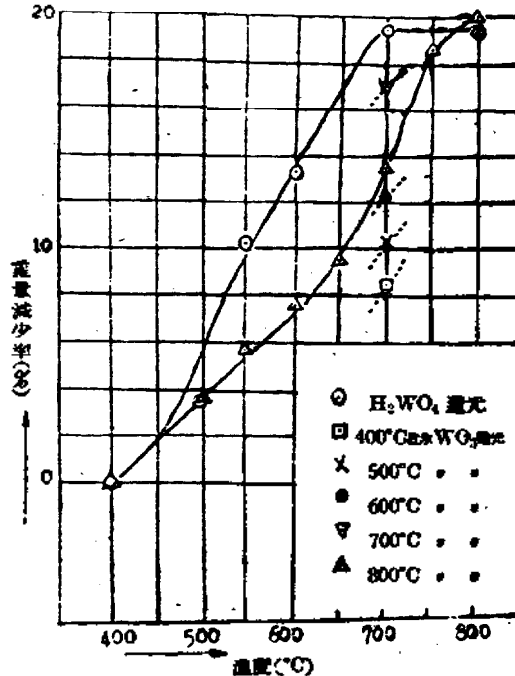
以上結果를 參照하고 또 工業的으로 三酸化「링스덴」의 還元이 700°C 近處에서 實施되는 것 입으로 各種溫度에서 煏燒한 試料(三酸化「링스덴」)을 700°C 에서 還元하였는데 其結果는 第三表와 같다 即 煏燒溫度의 高低에 따라 同一한 試料를 同一한 條件下에서 還元하더라도 重量減少率에 相當한 差異가 있는 것을 알 수 있으며 一般的으로 高溫煏燒할수록 其後의 還元이 容易하나 이는 또한 試料粉末度의 成長이라는 逆效果를 가져올 憂慮도 있는 것이다.

第三表 (700°C 還元)

煏燒溫度(°C)	重量減少率(%)	每粒水素量(c.c.)
400	3.42	0.99
500	10.34	•
600	12.18	•
700	16.88	•

以上結果를 「그라프」로 表示하면 第一圖와 같다 但「링스덴」酸 還元時의 重量減少率은 이것을 三酸化「링스덴」의 還元으로 換算하여 比較에 便利하게 하였다.

第一圖



以上과 같은 條件下에서 還元하였던 할지라도 「텅스텐 酸과 三酸化」 텅스텐」의 還元에 關하여는 爐內의 水蒸氣分壓과 水素瓦斯分壓에 差異가 顯著할 것이므로 그의 影響을 보기爲하여 各溫度에서 脫水한 試料을 每秒水素量 1.65cc를 通하면서 700°C에서 還元하였을 때 其結果는 第四表와 같다 또 脫水溫度와 還元溫度를 700°C로 하여 通하는 水素量을 變更한 結果는 第五表와 같다.

第四表 (700°C還元)

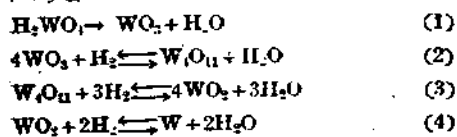
脫水溫度 °C	重量減少率(%)	每秒水素量(cc)
400	18.62	1.65
500	19.56	•
600	20.04	•
700	20.11	•
800	20.26	•
900	23.75	•

第五表 (700°C 脫水及還元)

重量減少率(%)	每秒水素量(cc)
7.37	0.066
18.62	0.33
20.14	3.30

考 察

Smithells 에 依하면 WO_3 가 金屬「텅스텐」까지 이르는 途中에 W_2O_{11} 及 WO_2 라는 中間生成物의 階程을 밟는다 하여 또 岡田其他사람들은 W_2O_3 의 存在를 말하고 있다 W_2O_{11} 는 黑色이고 WO_2 는 褐色이라 하는데 還元되는 途中에 이러한 色彩와 또 各색의 混合色이 나타나는 것으로 보아서 WO_3 가 W까지 가는데 있어서 各中間生成物과의 平衡이 成立되는 것은 確實하다. 卽



이러한 平衡이 成立되는 各溫度와 分壓과의 關係는 Chaudron 에 依하면 다음과 같다

$$\log K_1 = -\frac{2468}{T} + 3.15$$

$$\log K_2 = -\frac{817}{T} + 0.88$$

$$\log K_3 = -\frac{1111}{T} + 0.845$$

$$\text{但 } \log K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

여기서 적어도 W_2O_{11} 의 生成溫度는 K가 적은 範圍內에서는 相當히 알은 것이다 例를 들면 $\log K_1 = -0.4$ 卽 $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{1}{10,000}$ 일 때는 400°C未滿溫度에서 (2)式이 成立된다 그러면 이러한 溫度에서 「텅스텐」酸이하 즉 脫水過程에 있으면 脫水와 還원이 同時에 일어나므로써 還원이 一層容易하게 될 것을 豫測할 수 있다 이 豫測은 實驗結果와 一致하였으며 第一圖에서 그를 明白히 看取할 수 있다 卽全般적으로 보아서 「텅스텐」酸의 直接還元時가 一旦 煏燒한 三酸化「텅스텐」의 還元에 比하여 約 100°C 以上の 低溫에서 벌써 同等한 重量減少率에 達하고 있다 特히 600°C와 700°C의 範圍內에서 그의 影響이 크다.

다음에 煏燒溫度의 高低에 依한 影響은 第一圖에서 보는바와 같이 煏燒溫度가 알을수록 오히려 重量減少率이 적은 結果로 되어 있다 이것은 우리의 豫期한 바와는 相反되는 結果인데 그에 關한 說明은 本實驗結果만으로는 明白히 알 수가 없다 第一圖에서 700°C와 800°C에 煏燒한 試料의 重量減少關係가 例外的으로 反對現象으로 되어 있는 비 이는 實驗時의 高溫計의 不正確에 起因된 것으로 生覺한다 煏燒溫度가 800°C를 超過하면 煏燒한 試料의 重量減少率이 「텅스텐」酸直接還元時에 比하여 크게 되는데 그 理由는 다음과 같다 卽三酸化「텅스텐」은 大體로 700°C까지는 其組成에 變化가 없으나 800°C 以上이 되면 空氣中에서 分解를 始作하여 一部 還元이 되어 있는 것이다 그러므로 800°C 以上溫度에서 還元시키면 分解와 還원이 併行하게 되고 따라서 還원이 容易하게 된다 그러나 實地에 있어서 800°C 以上이라는 高溫還元으로서 는 微粒子를 얻지 못하므로 實施할 수 없으니 還元이 容易하다 할지라도

實用價値가 있을 것이다.

다음에 (2)(3)(4)式에서 보는바와 같이 平衡溫度는 爐內의 水蒸氣壓과 水素瓦斯壓의 比에 依하여 決定되는 것이며 水蒸氣의 分壓이 적을수록 效果의인 것은 勿論이다 卽 第三表와 第四表를 比較하면 爐內에 들어가는 水素量이 每秒 0.99c.c. 일때와 1.65c.c. 일때에 重量減少率에 있어서 實로 7乃至10%의 差異를 보이고 있다 每秒의 水素量 0.99c.c.라는 量도 理論的 必要量에 比하면 6倍에 達하고 있는 것이니 水素量과 重量減少率間의 關係는 工業的見地에서 어떠한 適當한 範圍가 存在한다는 것을 알 수 있다 또 通하는 水素量이 增加될수록 煨燒溫度의 高低에 起因되는 重量減少率의 差異가 적어지는 것을 第三表와 第四表에서 볼 수 있다.

最後로 第五表를 보면 以上の 結論을 더욱 明白하게 할 수 있다 卽 水素量이 增加되면 重量減少率은 顯著하게 增大하고 있다 그러나 水素瓦斯量이 每秒 0.33c.c. 일때와 3.3c.c. 일때의 重量減少率의 差는 2%未滿인 데 0.066c.c. 일때와 0.33c.c. 일때의 差는 10%를 超過하고 있다 第四表와 第五表의 700°C 에서 脫水하고 還元한 結果에 있어서 通한 水素量이 每秒 1.65c.c. 와

3.3c.c.의 兩例結果가 同一하게 된 것은 若干의 實驗誤差는 있다 할지라도 注目할 事實이다

結 論

以上實驗結果와 考察에서 얻을 수 있는 結論은 다음과 같다.

1) 「헝스덴」酸의 水素還元이 加熱脫水한 三酸化「헝스덴」의 還元보다 一屬容易하다.

2) 이렇게 還元이 容易한 程度는 使用水素量이 적을수록 크다.

3) 三酸化「헝스덴」은 800°C 以上이 되면 分解을 結作함으로 이러한 高溫에서 水素還원을 하면 結局不安定狀態의 三酸化「헝스덴」을 還元케 되므로 還元이 容易한데 이와 같은 論法으로 「헝스덴」酸의 脫水와 還원은 同時에 함으로서 反應性을 크게 하고 또한 生成된 金屬「헝스덴」의 粒度를 적게 할 수 있을 것이다.

4) 水素瓦斯의 使用量이 많을수록 還元速度가 빠르게 되는 것은 勿論이나 過히 많아도 別效果가 없으므로 適當한 量的關係를 選擇할 必要가 있다.

本實驗의 一部는 尹相鎭氏가 擔當한 것이니茲에 深甚한 謝意를 表하는바이다

(中央工業研究所 窯業科) (4282. 9. 30. 受理)

세레늄을 利用한 陶磁器用 赤色 彩色料에 關한 研究

李 鍾 根

머 리 말

窯業用 彩色料中 가장 製造가 困難한 것으로 認定되어 왔으며 國內에서 이러한 彩色料의 生産이 없으므로 一般的으로 잘 알려져 있는 세레늄·硫化카드미늄系統의 彩色料로서 窯業用 特別 陶磁器用 釉上彩色料을 製造하는 條件을 究明코져 세레늄·硫化카드미늄系統의 彩色料 및 彩色料와 台釉와의 關係에 對하여 基礎的 實驗을 한 것이다.

研究着手의 便宜上 세레늄赤色 釉上彩色料

와 台釉即熔劑를 먼저 決定할 目的으로 爲先 適當한 台釉를 여러가지로 定하여 原料를 調合하여 이에 세레늄과 硫化카드미늄을 着色劑로 添加하여 熔融한 다음 그 生成된 釉의 色을 그대로 또는 600°C 에 再加熱하여 檢討한 結果 珪酸 50, 亞鉛華 10, 소-다灰 30, 無水糊砂 10, 의 重量比로 調合하여 熔融한 釉質의 色이 가장 優秀하였으므로 이 調合에 依하여 熔融한 釉質을 本研究의 台釉로 決定한 것이다.

이와같이하여 台釉를 決定한 다음 本實驗에