

| | | | | |
|---|--|--|---|--|
| F | G | K | E | C |
| $-(S+Pe)$ | -S | $\frac{\partial E}{\partial P}$ | $\frac{\partial E}{\partial T}$ | $\frac{\partial C}{\partial T}$ |
| -SK | $-(SK+VE)$ | $-\epsilon \frac{\partial K}{\partial P} + K \frac{\partial E}{\partial P}$ | $-\epsilon \frac{\partial E}{\partial P} + K \frac{\partial E}{\partial T}$ | $E \frac{\partial E}{\partial T} + K \frac{\partial C}{\partial T}$ |
| PK | -V | $-\frac{\partial K}{\partial P}$ | $-\frac{\partial E}{\partial T}$ | $-\frac{\partial E}{\partial T}$ |
| $P(\epsilon^2+KC)$ +SE | SE-Vc | $-\epsilon \frac{\partial K}{\partial P} - \epsilon \frac{\partial E}{\partial P}$ | $-\epsilon \frac{\partial E}{\partial P} - \frac{\partial E}{\partial T}$ | $\epsilon \frac{\partial E}{\partial T} - \epsilon \frac{\partial C}{\partial T}$ |
| $TP(\epsilon^2+KC)$ +S(Tc+Pk) | $S(Tc+Pk)$ $-V(Tc-Pc)$ | $-\frac{\partial E}{\partial P} [Tc+Pk]$ $-\frac{\partial K}{\partial P} [Tc-Pc]$ | $-\frac{\partial E}{\partial T} [Tc+Pk]$ $-\frac{\partial E}{\partial T} [Tc-Pc]$ | $-\frac{\partial C}{\partial T} (Tc+Pk)$ $+\frac{\partial E}{\partial T} (Tc-Pc)$ |
| $-(S+PE)(V-Tc)$ +PK | $-S(V-Tc)$ -TVC | $-\frac{\partial E}{\partial P} (Tc-V)$ $-\frac{\partial K}{\partial P} Tc$ | $-\frac{\partial E}{\partial T} (Tc-V)$ $+\frac{\partial E}{\partial T} Tc$ | $-\frac{\partial C}{\partial T} (Tc-V)$ $+\frac{\partial E}{\partial T} Tc$ |
| 0 | $-V(S+Pe)$ -SPK | $-\frac{\partial E}{\partial P} Pk$ $+\frac{\partial K}{\partial P} (S+Pe)$ | $-\frac{\partial E}{\partial T} Pk$ $+\frac{\partial E}{\partial T} (S+Pe)$ | $-\frac{\partial C}{\partial T} Pk$ $+\frac{\partial E}{\partial T} (S+Pe)$ |
| $V(S+Pe)$ +SPK | 0 | $\frac{\partial E}{\partial P} V + \frac{\partial K}{\partial P} S$ | $\frac{\partial E}{\partial T} V + \frac{\partial E}{\partial T} S$ | $\frac{\partial C}{\partial T} V - \frac{\partial E}{\partial T} S$ |
| $\frac{\partial E}{\partial P} Pk$ $-\frac{\partial K}{\partial P} (S+Pe)$ | $-\frac{\partial E}{\partial P} V - \frac{\partial K}{\partial P} S$ | 0 | $-\frac{\partial E}{\partial T} V - \frac{\partial E}{\partial T} S$ | $-\frac{\partial C}{\partial T} V - \frac{\partial C}{\partial T} S$ |
| $\frac{\partial E}{\partial T} Pk$ $-\frac{\partial E}{\partial T} (S+Pe)$ | $-\frac{\partial E}{\partial T} V - \frac{\partial E}{\partial T} S$ | $(\frac{\partial E}{\partial P})^2 - (\frac{\partial E}{\partial T})(\frac{\partial K}{\partial P})$ | 0 | $-(\frac{\partial E}{\partial T})^2 - \frac{\partial C}{\partial T} \frac{\partial E}{\partial P}$ |
| $\frac{\partial C}{\partial T} Pk$ $+\frac{\partial E}{\partial T} (S+Pe)$ | $-\frac{\partial C}{\partial T} V + \frac{\partial E}{\partial T} S$ | $-\frac{\partial E}{\partial T} \frac{\partial E}{\partial P} - \frac{\partial C}{\partial T} \frac{\partial K}{\partial P}$ | $\frac{\partial E}{\partial T} V + \frac{\partial C}{\partial T} \frac{\partial E}{\partial P}$ | 0 |
| $\frac{\partial K}{\partial T} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial C}{\partial T} \frac{\partial C}{\partial T}$ | | | | |

引用文献

1) Bridgman, P.W.; "Condensed Collection of Thermodynamic Formilla" Harvard University Press, Cambridge, Mass, 1926.

2) Show, A. N.; Phil. Trans. Boy. Soc. (London) A234, 299-328. 1935

(大塚科大學化學科) (4284年9月20日受理)

3 綠豆澱粉 Gel 에서의 Liesegang 現象

張世憲 韓 華 運

(序 論)

Gelatin Aga-agr, 또는 silica gel 等에서 이러나는 Liesegang 現象에 대한研究는, 現在까지 數百種 報告되어있으나, 澱粉 Gel 에서의 이現象에 대한報告는 著者들의 調査에 依하면 二三種이 不通하다.

이것에 대한 最初의研究는 1926 年 Chatterji-Dhar¹⁾ 가 Liesegang 現象에 대한 그들의 一系列研究報告中 澱粉 Gel 中에서 PbJ_2 , $PbBr_2$, Ag_3PO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$, $Ni(CN)_2$, AgJ , HgJ_2 , $Zn_2Fe(CN)_6$, Ag_2SiO_3 等の文獻生成 試驗の結果, 其中 rhythmic precipitation 을 만드는 것이 있어, 特殊한 形態의 沈澱을 이룬다고 簡略히 報告한 것이 第一 篇 論文이다. 그 후 1931 年 S. Roy²⁾ 는 Chatterji-Dhar 보다 若干 詳細하게 PbJ_2 , CaJ_2 , HgJ_2 , AgJ , TlJ_3 의 沈澱生成의 條件을 報告하였다.

그러나 이것의 Liesegang 現象에 관한 다른目的을 가진研究報告中의 一部로서, 詳細한 記述이 없음을 勿論 事實報告도 없다. 이 외에도 불만한報告가 하나있다.³⁾

著者들은 starch gel 中에서 이러나는 이現象의 좀더 詳細한 研究를 目的으로, 爲先 우리나라에서 採어볼수있는 澱粉澱粉을 使用하여, S. Roy 의 實驗을 trace 하여, 그結果를 觀察하고, 其에 몇가지 方法을 澱粉澱粉 gel 에 應用하여 보았다.

(實驗方法과 結果)

I. 澱粉澱粉의 調製

澱粉澱粉을 除去한後 물에 불어서, 멧물로 잘고, 이것을 布製자루에 넣어서 干다. 이것을 sedimentation 後 decantation 하여, 洗滌, 이것을 日光에 말려서 水分을 除去하고, 이것을 粉末로 만든다.

이것을 다시 水洗, 布濾通後, alcohol, Ether 로 씻어서 乾燥後 粉末로 만든다.

II. gel 의 調製

Roy의 方法에 따라, 5%의 Gel 을 만들었다. 水浴上에서 加熱, 氣泡는 盡히 除去해서 靜어낸다. 80-85°C 에서 Paste 가 된다.

沈澱은 모다 數滴을 使用하는 方法을 썼다.

沈澱管은 紫外光線관鏡에 gelatine - Potassium - Chromate 色 緋는 film 을 붙여서 썼다. 이 film 은 30% gelatine 溶液을 使用하고, 0°C 以下로 冷却된곳에서 沈澱管에 붙인다. 이것을 日光에 쬐어서 不溶性 gelatine 으로 만들고, 저러면 물에 씻어서 gelatine 中の Potassium Chromate 를 씻어버린白使用한다.

(I) PbJ_2

a) 澱粉澱粉 4g 과 KJ 1g 을 물 80 c.c. 에 溶解하고, 水浴上에서 85°C 까지 加熱하여 gel 을 만든다.

이것을 gelatine film 을 붙인 沈澱管에 注加, 一晝夜 放置後 0.5N 의 $Pb(NO_3)_2$ 溶液을 添加한다.

* 如 gel 의 濃度는 5% 內部電解管의 濃度

는 0.008N 以下, gel의濃도는 全部5%
물 80C.C.를 使用한다.

(結果) 黃色の 微細한 Crystal이 速
期的으로 層을 이루면서 沈殿을 이룬다 (暗
所에서). 日빛에조인것은, 沈殿이 全量昇
하는 同時에, gel全體가 灰色黑灰하여 晝夜
의變化로 若干色이다르나, 沈殿의 速期性을
認定하기 困難하다.

b) a) 와같이하고, gel을만들기前에
K-Na-tartarate 微小結晶을 添加하
여둔다.

(結果) 層 不透明하지만 helicoid 模
樣의 結晶이 많은 沈殿의 生成이 특히 나
난다.

* Silica gel 에 K-Citrate 또는
K-tartarate 를 添加하면 PbJ₂ 의
速期的인 沈殿이 생긴다.⁴⁾

(2) AgJ

内部電解質 KJ의濃度 0.008N의 5%
綠豆澱粉 gel 에, 外部電解質로서 8.5%
AgNO₃ 溶液을 添加한다.

(結果) 暗所에서는 白은파灰色의 沈殿이
速期的으로 생긴다.

빛이왔는데에서는, 沈殿의 처음部分은 靑
色, 다음이白은 다음에는白은과黃褐色 沈殿이
速期的으로 생기고, 끝에 白은 赤色 沈殿이
생긴다. Roy 의報告와 一致한다

(3) HgJ₂

内部電解質 其他 gel의 内容 (I) (2) 와같이
10% HgCl₂ 溶液을 外部電解質로 使時,
暗室内에 放置한다.

(結果) 黃色 沈殿과 赤色 沈殿의 層狀 沈殿이
기나 ring 의 形成이 明瞭치 못하다.

(4) AgBr (Structure Catalyst⁵⁾ 依한方法)

AgNO₃ 1.5g, 綠豆澱粉; 4g, 水 80C.C.;
gel을 調製하여 沈殿管에 넣고 INKBr₂ 溶液
0.1g 의 K₂Cr₂O₇ 을 添加하여, KBr - K₂Cr₂O₇
의 混合溶液 100C.C. 中에 攪拌하여 外部電解質로
用한다.

(結果) 晝夜의 變化의 影響으로 認定되는 色
의 變化以外에, Liesegang 現象으로 볼수 있는 速
期的 沈殿은 생기지 않는다.

(5) CuCrO₄³⁾

内部電解質로서 0.5g 의 K₂CrO₄ 를 包含하여
gel에 0.5N CuSO₄ 溶液을 外部電解質로서
使用한다.

(結果) Silica gel 中에서의 CuCrO₄
와 같이 특이하지는 않으나, 相當히 明瞭한 速期的
沈殿을 生成한다.

總 括 .

以上實驗으로서

(1) 綠豆澱粉 gel에 Roy 의方法을 適用하였는
바, PbJ₂, AgJ, HgJ₂, 의 沈殿生成은 Roy 의
報告와 一致하는 結果를 얻었다.

(2) 특히 PbJ₂ ring 形成이 있어서
Silica gel 에 K 또는 Na 의 陽子 聚
核 聚 盛 量 少量 添加하면, 同은 明瞭한 速期的 沈
殿이 生成한다는 伊藤村의方法을 여기에 適用
하여 좋은 結果를 얻었다.

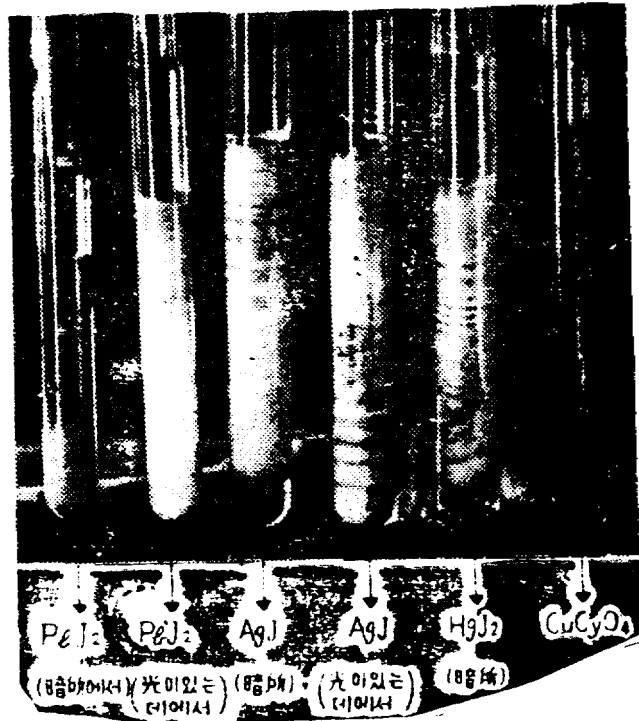
(3) Liesegang 의 所謂 Structure Cata-
lyst 法을 相用하여, Ag Br 의 沈殿生成을 檢

~26~

察하였으나, 靛藍澱粉 gel 에서는 直線的인 沈澱生成을 認定할수없었다.

분달某, 奇々하고 特殊沈澱의 直線的沈澱가 生じた.

(4) Taboury - Tournat의 方法을 따라 이 gel 中에서 $CuCrO_4$ 의 沈澱生成을



引用文献

1) Kolloid Z., 40, 97, 1926

2) Kolloid Z., 54, 190, 1931

3) F. Taboury, & L. Tournat, Bull. Soc. chim., 4, 66, 1937; * The phenomenon

of Liesegang in Starch Paste"

4) 伊藤村壽三, 日化誌, 58, 58, 1937,

Liesegang, Kolloid Z., 81, 1, 1937.

(大韓蒸氣協會) (4284年7月20受理)

4. 磁器中 Fe_2O_3 의 發色及耐火度에 關한 研究

金容瓊