

Silver Halide의 均一沈澱法에 關한 研究

朴斗元* · 吳相午**

(1962. 6. 16. 受理)

Studies on the Homogeneous Precipitation of Silver Halide

By Doo Won Park and Sang O Oh

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Science,
Kyung Pook National University

The silver halide precipitate tends to separate in curdy form of flocculated colloid when it is precipitated by direct mixing of reactant solutions. This type of precipitate has a great tendency to adsorb or occlude foreign ions in the solution.

When silver halide is precipitated from homogeneous solution using the slow hydrolysis of Alkyl halide or Ally halide, the precipitate becomes dense, filterable and uniform in particle size which is very advantageous in gravimetric analysis.

We found that silver halide precipitates obtained from homogeneous solution with hydrogen halide formed by the hydrolysis of alkyl halide do not give the color change with fluorescein as adsorption indicator, while silver halide precipitates obtained by direct mixing method give sharply pink color which appear to be uniformly distributed through the solution in silver ion excess.

1. 緒 論

均一沈澱法에 關한 研究는 Willard 氏¹⁾의 Urea method를 爲始하여 L. Gordon 氏²⁾에 依한 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 의 加水分解를 利用한 Ca의 分別沈澱에 關한 研究가 있고, Flaschka 氏³⁾의 Thioacetamide의 加水分解를 利用한 硫化物의 沈澱에 關한 研究等 많은 業績이 나타나있다. 溶液內에 共存하는 다른 物質을 많이 吸着하는 傾向이 있는 無定形 또는 膠質性沈澱을 改良하는 研究로서 水酸化物, 硫化物, 硫酸鹽, 磷酸鹽, 黃酸바른 等에 關하여는 滿足할만한 研究의 報告가 있으나 膠質性을 띤 Silver halide의 均一沈澱法에 關한 研究는 아직 介紹 介紹가 있지 않으므로 本人들은 Alkyl halide와 Ally halide가 水溶液에서 완전히 加水分解되어 Hydrogen halide를 發生시킨다는에 着眼하여 Alkyl halide가 加水分解되는 均一相溶液으로부터 Ag 이온을 沈澱시켜 보았다. 實驗結果 生成한 沈澱의 粒子가 대단히 緻密하고 均一하여 濾過速度도 빠르고 共存하는 이온을 吸着하는 傾向도 顯著하게 減少했으며 Ag의 重量分析值에 있어

서도 誤差가 작은 滿足할만한 結果를 얻었다.

2. 試 藥

1) 本實驗에서 使用한 AgNO_3 , KCl , KBr , KI 等의 無機鹽類는 試藥等級의 品質이었다.

2) 有機沈澱劑로서 使用한 Alkyl halide와 Ally halide中 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 와 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 는 該當 Alcohol과 Alkali halide로부터 合成했고 其他 沈澱劑는 試藥等級의 市販品을 使用했다.

3) Fluorescein은 日本 Katayama's reagent를 使用했다.

3. 實 驗

A. 實驗方法

實驗은 Ag 이온을 直接混合法(Direct mixing method)과 均一沈澱法(Homogeneous precipitation)으로 各各 沈澱시켜서 兩沈澱物을 比較檢討하였다. 反應性을 檢討하는 實驗에서는 簡單한 定性試驗에 끝났고, 重量分析에 影響을 많이 주는 共沈現象에 關하여 重點을 두고, 實驗을 해보았다. 또 有機色素의 吸着現象에 關하여도 兩沈澱을 比較해보았다.

* ** 慶北大學校 文理科大學 化學科.

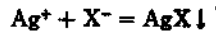
直接混合法으로서 Silver halide를 沈澱시킬 때는 沈澱劑로서 KCl, KBr, KI를 使用했고, 均一溶液中에서 沈澱시킬 때는 有機沈澱劑로서 低沸點인 Chloride를 除外하고 比較的 沸點이 높은 Ethyl bromide (b.p. 38°C), Ethyl iodide (b.p. 72.2°), Propyl bromide (b.p. 70.9°) Butyl bromide (91.3°)와 Ally type halide 중에서 Ally bromide와 Ally iodide를 實驗에 使用했다.

共沈量을 測定함에 있어서는 直接法으로서는 AgNO₃溶液과 KI溶液으로부터 얻은 沈澱을 選擇하였고 均一沈澱法으로서는 AgNO₃溶液과 Ethyl iodide의 加水分解로서 얻어지는 AgI를 代表的 沈澱形으로 選擇하였다. Alkyl halide와 Ally halide는 물에 難溶이므로 Alcohol溶液으로 하여, AgNO₃溶液과 混合해서 均一相에서의 反應을 시켜주었다.

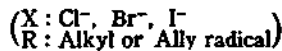
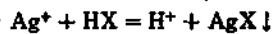
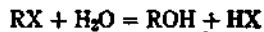
B. 反應性檢討

直接混合法에 依한 沈澱反應은 瞬間적으로 일어나지만 均一溶液中에서의 反應은 천천히 進行하여 長時間에 걸쳐서 完結하게 된다. 反應式은 아래와 같다.

a. Direct mixing method



b. Homogeneous precipitation



前述한 數種의 Alkyl halide와 Ally halide에 對하여 加水分解 및 沈澱生成速度를 定性的으로 試驗해서 다음과 같은 結果를 얻었다.

- 1) Allyl type halide는 Alkyl type halide보다 같은 溫度에서 沈澱速度가 훨씬 빠르다.
- 2) Alkyl halide 相互間은 炭素數가 增加할수록 反應이 遲遲하다.
- 3) RCl, RBr, RI中 Ag 이온과의 反應이 가장 容易하고 迅速한 것은 Iodide다.
- 4) 水溶上에서 反應을 시키면 沈澱速度가 대단히 빠르지만 沈澱의 一部分이 分解하여 黑變한다.

C. 共沈現象

Silver halide中 溶解度가 가장 작고 均一溶液中에서의 沈澱生成이 容易하고 迅速한 AgI를 選擇하여, 이것을 直接法과 均一沈澱法으로 各各 沈澱시켜 Paneth-Hahn adsorption rule에 따르는 Cation과 Anion 各各 數種을 選定하여 AgI 一定量에 吸着시켜 共沈量을 測定하였다. 吸着劑로서의 AgI 沈澱의 크기는 直接法에 있어서는 0.1M AgNO₃溶液 25 ml에 0.1M KI溶液 27 ml를

加해서 約 12時間 放置하여 熟成시킨 沈澱을 使用했고 均一沈澱法에서는 0.1M AgNO₃ 25 ml에 C₂H₅I 2.5 ml를 50 ml Ethanol에 녹인 溶液을 加해서 沈澱시킨 AgI를 吸着劑로서 使用했다.

共沈實驗에서는 共沈의 傾向이 크다우 期待되는 Cation으로서 Pb⁺⁺, Cu⁺⁺, Ag⁺을 選擇하였고, Anion으로서는 Cl⁻, SCN⁻을 選擇하였다. 共沈量의 測定은 前記의 一定量의 沈澱에 添加이온 一定量을 pipet로서 加하고 때때로 攪拌하면서 2時間 放置한後 濾過해서 濾液에 殘留하는 이온量을 EDTA 標準溶液으로 滴定하였다. 添加이온량과 殘留하는 이온량과의 差로서 共沈量을 定했다. 各이온의 共沈量을 測定한 結果는 아래와 같다.

TABLE I
Cocprecipitation of Chloride Ion

Taken (mg)	Direct mixing method		Homogeneous pptn.	
	Found (mg)	Co-ppted. (mg)	Found (mg)	Co-ppted. (mg)
104.3	97.4	6.9	101.9	2.4
41.7	40.2	1.5	40.6	1.1
20.9	20.5	0.4	20.6	0.3

1. Amounts of adsorbent (in direct mixing method): Precipitates obtained from 25 ml of 0.1 M AgNO₃ solution and 27 ml of 0.1 M KI solution.
2. Amounts of adsorbent (in homogeneous pptn.): Precipitates obtained from 25 ml of 0.1 M AgNO₃ solution and 50 ml of ethanol solution in which 2.5 ml of pure C₂H₅I is dissolved.

TABLE II
Cocprecipitation of Thiocyanate Ion

Taken (mg)	Direct mixing method		Homogeneous pptn.	
	Found (mg)	Co-ppted. (mg)	Found (mg)	Co-ppted. (mg)
150.7	133.6	17.1	142.4	8.3
59.3	47.8	11.5	52.6	6.7
29.7	26.7	3.0	28.5	1.2

TABLE III
Cocprecipitation of Lead Ion

Taken (mg)	Direct mixing method		Homogeneous pptn.	
	Found (mg)	Co-ppted. (mg)	Found (mg)	Co-ppted. (mg)
257.6	230.9	26.7	244.5	13.1
103.6	100.8	2.7	101.6	1.9
51.8	51.0	0.8	51.4	0.4

TABLE IV
Coprecipitation of Copper Ion

Taken (mg)	Direct mixing method		Homogeneous pptn.	
	Found (mg)	Co-ppted. (mg)	Found (mg)	Co-ppted. (mg)
155.9	135.8	20.1	145.6	10.3
62.3	51.2	11.1	55.2	7.2
31.2	25.7	5.5	26.4	4.8

TABLE V
Coprecipitation of Silver Ion

Taken (mg)	Direct mixing method		Homogeneous pptn.	
	Found (mg)	Co-ppted. (mg)	Found (mg)	Co-ppted. (mg)
264.0	243.8	20.2	247.9	16.1
105.6	89.0	16.2	95.4	10.2
52.8	49.7	3.1	50.9	1.9

D. Fluorescein의 吸着

直接的으로 沈澱시킨 AgI와 均一溶液으로부터 沈澱시킨 AgI에 對하여 Ag 이온過剩의 溶液에서 Fluorescein을 滴下해서 吸着시켜 보았더니 前者에 있어서는 鋭敏한 pink色이 溶液全體에 나타났지만 後者에 있어서는 全히 色調의 變化를 發見할 수 없었다. Fluorescein을 滴下해서 吸着시킨 後, 다시 濾過해서 Fluorescein의 變化를 調査해 보았는데 前者의 경우에는 Fluorescein 特有的 色이 完全히 消失되었고 後者의 경우에는 變化하지 않고 Fluorescein 固有的 色이 그대로 存積하고 있었다.

E. 重量分析

均一溶液에서 C_6H_5I 를 加水分解시켜서 얻은 AgI의 沈澱이 定量的으로 이루어졌는지 試驗하기 爲하여 重量分析을 해보았다. 一定量의 $AgNO_3$ 를 取해서 直接法과 均一沈澱法으로 各各 完全히 沈澱시켜서 濾過하고 洗滌해서 $150^\circ C$ 에서 約 2時間 乾燥한後 精秤해서 다음과 같은 重量値를 얻었다.

TABLE VI
Gravimetric Analysis of Silver Iodide

Taken(gms)	Found(gms)	Difference(gms)
0.5282*	0.5241	-0.0041
0.5282**	0.5267	-0.0015

*Direct mixing method

**Homogeneous precipitation

4. 結果 및 考察

實驗結果 均一溶液에서 Alkyl halide 또는 Ally halide를 加水分解시켜서 얻은 Silver halide는 Ag 이온과 Alkali halide를 從來의 方法으로 直接 混合시켜서 얻은 Silver halide에 比하여 粒子가 가지는 諸性質로 보아 越等하게 分析의 目的에 適應된다는 것을 알았다. 이것은 均一溶液에서 沈澱되는 粒子는 그 하나하나가 대단히 單단하고 膠質性을 가지고 있지 않으므로 膠質分散을 일으키지 않는 까닭이라 하겠다. 共沈現象에 있어서도 均一沈澱法으로 沈澱시킨 AgI는 Paneth-Hahn adsorption rule에 適用되는 Foreign ion을 吸着하는 傾向이 顯著하게 減少하고 있음을 알 수 있다. Fluorescein의 吸着性을 比較해본 實驗에서도 直接法으로 沈澱시킨 AgI는 Ag 이온過剩狀態에서 色素를 吸着시키고 固有的 色을 消失시키고 pink色을 나타내는데 均一溶液에서 沈澱된 AgI는 全히 色素가 吸着된 證據가 없고, Fluorescein을 濾過했을 때, 特有的 螢光이 그대로 남아 있었다. 兩沈澱이 Fluorescein을 吸着한 量을 分光光度法으로 測定해본 結果, 微量이 吸着되었을 뿐이고, 兩沈澱에 큰 差가 없었다. 色素의 吸着現象은 直接法으로 沈澱시킨 AgI가 吸着에 對한 表面積을 많이 가졌기 때문에 AgI가 positive charge를 띠는 瞬間 急激히 Fluorescein의 陰이온을 吸着시키므로 Fluorescein 分子內部에서 Electronic Distortion을 일으켜서 Fluorescein 特有的 色을 消失하고 pink로 變하는 것으로 믿어진다. 한편 均一溶液에서 沈澱된 AgI는 吸着에 對한 表面積이 적을뿐만 아니라 positive ion 過剩의 狀態에서도 primary layer에 positive ion이 loose한 吸着相을 이루고 있을 것이므로 Counter layer에 色素의 陰이온을 急激히 吸着시키는 傾向이 前者에 比해서 훨씬 적은 것으로 보인다.

引用文獻

- 1) H.H. Willard, N.K. Tang: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1190 (1937)
- 2) L. Gordon, A.F. Wroczynski: *Anal. Chem.*, **24**, 896 (1952)
- 3) Flaschka: *Chemist Analyst*, **44**, 2 (1955)
- 4) A.H.A. Heyn, E. Schupack: *Anal. Chem.*, **26**, 1243 (1954)
- 5) L. Gordon, K.J. Shaver: *Anal. Chem.*, **25**, 784 (1953)
- 6) K. Fajaus: *Newer method of volumetric analysis* (translated by R.E. Oesper), D. Van Nostrand Co. (1938)