

침전법에 의한 페로시아철의 합성

리훈, 리선미

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학을 연구하고 발전시키는 목적은 혁명과 건설에서 나서는 과학기술적문제들을 해결하여 나라의 부강발전과 인민의 유족한 물질문화생활을 보장하는데 있습니다.》

(《김정일선집》 증보판 제15권 489페이지)

우리는 화장품용페로시아철곤청색색감을 개발하여 화장품생산에 리용하였다.

일반적으로 프루시아청(Prussian blue)으로 알려져있는 페로시아철은 철감공업, 인쇄공업, 화장품공업에서 광범히 리용되고있다.[1-4]

론문에서는 류산철과 황혈염의 반응에 의한 페로시아철의 합성조건을 밝히고 그 구조와 기술적특성을 평가한 결과를 서술하였다.

실험 방법

시약으로는 순급의 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KClO_3 , H_2SO_4 를 리용하였다.

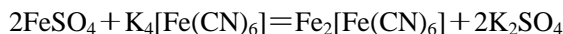
0.35mol/L 류산철용액을 반응용기에 넣고 500r/min의 속도로 교반하면서 방온도에서 0.263mol/L 황혈염용액을 5mL/min의 속도로 적하하였다. 얻어진 침전물을 1h동안 숙성시키고 증류수로 4~5회 경사세척하여 미반응물질을 제거하였다. 다음 침전물을 류산산성용액에서 염소산칼리움으로 60~70℃에서 30min동안 산화시켰다. 곤청색의 현탁액을 12h동안 숙성시키고 3배정도의 뜨거운 증류수로 5~7회 경사세척한 다음 려과하여 80~100℃에서 건조시켰다.

Fe^{2+} 은 페닐안트라닐산알림약에 의한 중크롬산칼리움적정법으로, Fe^{3+} 은 술폰살리칠산알림약에 의한 EDTA적정법으로 정량하였다. Pb는 흑연로원자흡광분석법으로, As와 Hg는 수소화물발생원자흡광분석법으로 정량하였다.

색감의 구조는 X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)와 나노레이자립도분석기(《BT-90》), 주사전자현미경(《Qvantor-200》)으로, 색도는 만셀색측정기(《4889-Colors》, 광원의 3차극값 $x=0.174$, $y=0.223$, $Y=2.021$)로 분석하였다.

실험결과 및 고찰

류산철과 황혈염사이의 반응방정식은 다음과 같다.



0.35mol/L FeSO_4 용액 1L에 0.263mol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 용액을 반응시킬 때 황혈염의 첨가량에 따르는 Fe^{2+} 의 침전률변화는 그림 1과 같다.

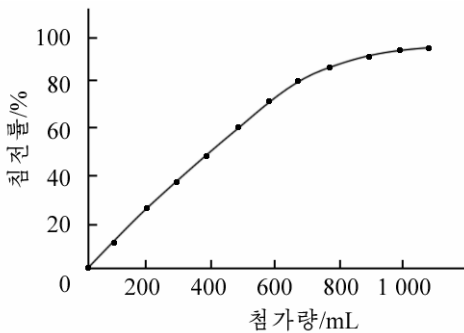
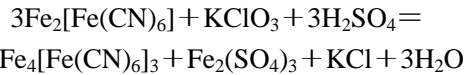


그림 1. 황혈염첨가량에 따르는 Fe²⁺의 침전률변화

그림 1에서 보느바와 같이 황혈염의 첨가량이 많아짐에 따라 Fe²⁺의 침전률은 점차 커지다가 황혈염첨가량이 1 100mL일 때 100%에 도달한다.

염소산칼리움을 첨가하면서 Fe₂[Fe(CN)₆]침전물 용액 1L를 산화시킬 때 색이 점차 곤청색으로 변하다가 첨가량이 6g이상일 때 더이상 변하지 않았다. 반응방정식은 다음과 같다.



페로시아철은 CN⁻과 굳게 결합된 Fe²⁺과 함께 Fe³⁺도 포함하고있으며 결정살창사이에 물과 다른

이온들도 포함할수 있다. 즉 페로시아철의 정확한 구조식은 FeNH₄[Fe(CN)₆], KFe[Fe(CN)₆]·5H₂O, Fe₄[Fe(CN)₆]₃·15H₂O 등 여러가지로 표현할수 있다. 모든 구조의 페로시아철은 쉽게 분산되어 푸른색의 현탁용액을 만들며 물에 용해되지 않는다.

페로시아철의 X선회절도형은 그림 2와 같다.

합성한 페로시아철의 X선회절도형은 표준도형과 잘 일치한다. 페로시아철은 공간군 Fm-3m[225]이고 a, b, c가 각각 10.155인 립방정계구조를 가진다.

페로시아철의 레이자립도분포측정결과는 표 1과 같다.

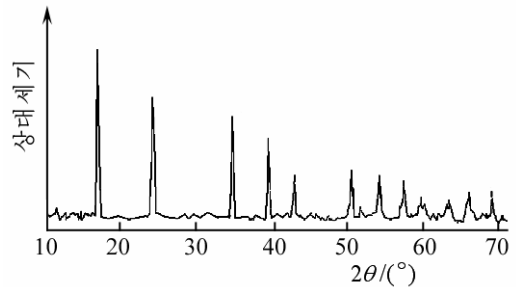


그림 2. 페로시아철의 X선회절도형

표 1. 페로시아철의 립도분포

직경/nm	≤56.1	≤78.2	≤109	≤152	≤212	≤295	≤412	≤575	≤802	≤1 119
합량/%	0.00	0.08	0.73	5.48	29.63	68.85	93.07	99.07	99.89	100.00

표 1에서 보느바와 같이 페로시아화철의 립도분포는 78.2~802nm이며 평균립도(D50)는 250nm이다.

투과전자현미경분석결과 페로시아철은 건조과정에 구상의 단일립자들이 응집된 상태에 있다. 페로시아철의 기술적특성은 표 2와 같다.

표 2. 페로시아철의 기술적특성

지표	값
pH	6.0~7.0
색상(H)	7.5PB
밝기(V)	1.5
포화도(C)	4
순도/%	84.7
주파장/nm	477.4
은폐력/(g·m ⁻²)	11.1
연/(·10 ⁻⁴ %)	11.5
비소/(·10 ⁻⁴ %)	0.042
수은/(·10 ⁻⁴ %)	0.12

맺 는 말

FeSO₄과 K₄[Fe(CN)₆]의 반응에서 황혈염첨가량이 1 100mL일 때 Fe²⁺의 침전률은 100%에 도달한다.

합성한 페로시아철은 Fm-3m[225](a, b, c=10.155)인 립방정계결정이며 립도는 78.2~802nm, 평균립도(D50)는 250nm이다. 페로시아철의 색상(H)은 진한 곤청색(7.5PB)이고 주파장은 477.4nm, 은폐력은 11.1g/m², 중금속함량은 시료 1g당 1.5mg이하이다.

참 고 문 헌

- [1] 리홍명; 화학공업편람 17, 과학백과사전출판사, 35~45, 1989.
- [2] Edilso Reguera; Transition Metal Chemistry, 24, 648, 1999.
- [3] Jerzy Mierzejewski; Military Pharmacy and Medicine, 2, 32, 2015.
- [4] Agata Wawrzynczak; Chemik, 65, 2, 82, 2011.

주체105(2016)년 11월 5일 원고접수

Synthesis of Ferric Ferrocyanide by Precipitation Method

Ri Hun, Ri Son Mi

Ferric ferrocyanide synthesized by precipitation reaction of ferrous sulfate and potassium ferrocyanide is the crystal of isometric system of $Fm-3m[225](a, b, c=10.155)$ and the average particle size(D50) is 250nm.

Key words: ferric ferrocyanide, precipitation method