

공침법에 의한 Zn^{2+} 과 Al^{3+} 수화물전구체의 합성

리 훈

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《현대과학기술의 빠른 발전은 기초과학의 성과에 토대하고있으며 과학기술분야에서의 자립성은 기초과학분야에서부터 시작됩니다.》(《김정일선집》 증보판 제10권 485페이지)

스피넬형 $ZnO \cdot xCr_2O_3 \cdot (1-x)Al_2O_3$ 색감은 그 조성비에 따라 연한보라색으로부터 장미색, 붉은보라색에 이르는 여러가지 색을 나타내며 내구성이 좋기때문에 화구용, 화장품용, 도자기용색감으로 널리 리용된다.[1] 지난 시기 색감은 산화아연과 산화크롬, 수산화알루미늄을 용제와 함께 섞어 1 300°C의 고온에서 소성하는 건식법으로 합성하였다.[4]

우리는 소성온도를 낮추고 ZnO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 의 조성비를 정확히 결정하기 위하여 공침법[2]을 리용하여 Zn^{2+} 과 Al^{3+} 의 류산염혼합용액으로부터 수화물전구체를 얻고 여기에 중크롬산암모니움 또는 중크롬산칼리움을 첨가하여 열분해시키는 방법을 적용하였다.

론문에서는 가성소다와 탄산나트륨을 침전제로 하는 공침법으로 Zn^{2+} 과 Al^{3+} 의 수화물전구체를 합성하기 위한 공침조건과 공침물의 조성, 구조에 대하여 논의하였다.

실험 방법

시료로는 순급의 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$, $NaOH$, Na_2CO_3 을, 기구로는 pH미터(《HANA 300》), 적외선분광기(《FTIR-8101》), X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)를 리용하였다.

방온도에서 Zn^{2+} 과 Al^{3+} 의 농도가 각각 0.1mol/L인 혼합염용액 100mL를 250r/min의 속도로 교반하면서 여기에 1mol/L $NaOH$ 또는 Na_2CO_3 용액을 0.5mL/min의 속도로 적하하였다.

맑은 $BaCl_2$ 용액에 의하여 흰색흐림이 나타나지 않을 때까지 공침물을 증류수로 5회 이상 경사세척하고 원심분리한 다음 100°C에서 12h동안 건조시켰다.

Zn^{2+} 은 시료용액에 4% NH_4F 용액을 넣어 Al^{3+} 을 $[AlF_6]^{3-}$ 으로 엄폐시키고 초산완충용액과 크실레놀오렌지(XO)알림약을 첨가한 다음 0.02mol/L EDTA 용액으로 적정하였다.

Al^{3+} 은 초산완충용액과 α -피리딜- β -아조나프톨(PAN)알림약을 리용하여 EDTA 용액을 약간 과잉으로 첨가한 다음 나머지 EDTA를 0.02mol/L $CuSO_4$ 용액으로 역적정하여 분석하였다.

실험결과 및 고찰

$NaOH$ 의 영향 0.1mol/L 혼합염용액(pH 3.9)에서 $NaOH$ 농도에 따르는 pH와 공침률변화는 표 1, 그림 1과 같다.

표 1. NaOH농도에 따른 pH변화

NaOH/(mol·L ⁻¹)	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.32	0.35
pH	4.2	4.5	5.5	6.0	6.7	8.2	10.5

표 1, 그림 1에서 보는바와 같이 NaOH농도가 증가함에 따라 반응용액의 pH와 Zn²⁺ 및 Zn²⁺-Al³⁺의 공침률은 증가하다가 0.32mol/L(pH 8.2)에서 Zn²⁺의 침전과 Zn²⁺-Al³⁺의 공침이 끝난다.

Na₂CO₃의 영향 0.1mol/L 혼합염용액에서 Na₂CO₃농도에 따른 pH변화와 공침률변화는 표 2, 그림 2와 같다.

표 2. Na₂CO₃농도에 따른 pH변화

Na ₂ CO ₃ /(mol·L ⁻¹)	0.10	0.20	0.30	0.35
pH	4.5	6.5	7.2	8.2

표 2, 그림 2에서 보는바와 같이 Na₂CO₃농도가 증가함에 따라 반응용액의 pH와 Zn²⁺ 및 Zn²⁺-Al³⁺의 공침률은 증가하다가 0.35mol/L(pH 8.2)에서 Zn²⁺의 침전과 Zn²⁺-Al³⁺의 공침이 끝난다.

Na₂CO₃를 침전제로 리용할 때 NaOH를 리용할 때보다 용액의 pH와 대응한 Zn²⁺ 및 Zn²⁺-Al³⁺의 공침률은 크지만 침전마감pH는 8.2로서 같고 침전제의 농도는 오히려 약간 더 높다.

실험결과 pH변화에 미치는 침전제농도의 영향은 Na₂CO₃보다 NaOH가 더 크다는것을 알 수 있다.

공침물의 조성과 구조 Zn²⁺-Al³⁺공침물의 적외선 흡수스펙트르를 측정하였다.

NaOH침전제를 리용한 경우 파수 1 120, 1 200cm⁻¹에서 SO₄²⁻기의 변각 및 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 650, 3 450cm⁻¹에서 OH⁻기의 변각 및 신축진동에 해당하는 흡수띠[2, 4]가 나타났다. 즉 공침물은 염기성류산아연(Zn₄(OH)₆(SO₄)·H₂O)과 염기성류산알루미늄(Al(OH)SO₄)의 혼합물이다.

Na₂CO₃침전제를 리용한 경우 파수 1 120, 1 200cm⁻¹에서 SO₄²⁻기의 변각 및 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 350, 1 530cm⁻¹에서 CO₃²⁻기의 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 650, 3 450cm⁻¹에서 OH⁻기의 변각 및 신축진동에 해당하는 흡수띠[3, 4]가 나타났다. 즉 공침물은 염기성류산알루미늄(Al(OH)SO₄)과 염기성탄산아연(Zn₄(OH)₆(CO₃)·H₂O)의 혼합물이다.

Na₂CO₃침전제를 리용한 경우 염기성류산염과 염기성탄산염의 공침혼합물이 생성되는 것은 Al³⁺이 Zn²⁺보다 산성매질에서 먼저 침전되는것과 관련된다고 볼수 있다.

X선회절분석에 의하면 NaOH 또는 Na₂CO₃침전제를 리용하였을 때 얻어진 Zn²⁺-Al³⁺공침물은 모두 무정형고체이다.

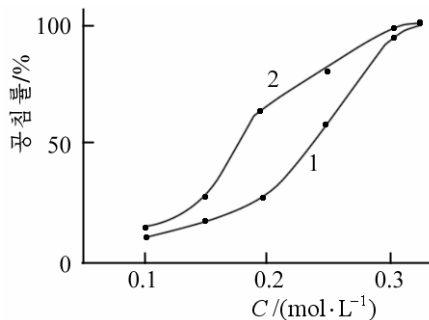


그림 1. NaOH농도에 따른 공침률변화
1—Zn²⁺, 2—Zn²⁺-Al³⁺

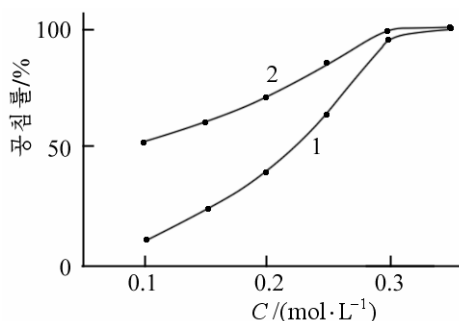


그림 2. Na₂CO₃농도에 따른 공침률변화
1—Zn²⁺, 2—Zn²⁺-Al³⁺

맺 는 말

0.1mol/L Zn^{2+} - Al^{3+} 혼합염용액에서 Zn^{2+} - Al^{3+} 의 공침은 NaOH농도가 0.32mol/L(pH 8.2)일 때, Na_2CO_3 농도가 0.35mol/L(pH 8.2)일 때 끝난다.

NaOH침전제를 리용하여 합성한 공침물은 무정형의 염기성류산아연과 염기성류산알루미늄의 혼합물이며 Na_2CO_3 침전제를 리용하여 합성한 공침물은 무정형염기성류산알루미늄과 염기성탄산아연의 혼합물이다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 58, 1, 99, 주체101(2012).
- [2] N. D. Kandpal; Journal of Scientific & Industrial Research, 73, 2, 87, 2014.
- [3] 中剛 島 等; 日本化學會誌, 114, 9, 1029, 1993.
- [4] 古川雅一 等; 色材協會誌, 49, 1, 15, 1976.

주체105(2016)년 10월 5일 원고접수

Synthesis of Hydroxide Precursor of Zn^{2+} and Al^{3+} by Co-Precipitation Method

Ri Hun

Co-precipitation of Zn^{2+} - Al^{3+} in the mixture solution of 0.1mol/L Zn^{2+} - Al^{3+} sulfate is finished when the concentration of NaOH is 0.32mol/L(pH 8.2) or that of Na_2CO_3 is 0.35mol/L(pH 8.2). Co-precipitation synthesized by using NaOH as precipitant is the mixture of the amorphous basic sulfate of zinc and aluminum, using Na_2CO_3 it is the mixture of amorphous basic sulfate of aluminum and basic carbonate of zinc.

Key words: co-precipitation, hydroxide precursor