

人工眞珠 顔料로서 鹽基性 窒酸비스무트에 관한 研究

李 啓 胃

國立保健研究院

俞 炳 高

서울대학교 藥學大學

(Received January 17, 1978)

Gye Ju Rhee and Byung Sul Yu*

National Institute of Health, Seoul 122 and

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151*

Properties of Bismuthoxynitrate as a Synthetic Pearl Pigment

Abstract—The purposes of this investigation were to study the characteristic properties of bismuthoxynitrate formed by hydrolysis of bismuthnitrate according to various reaction conditions and to propose the property differences between synthesized pearl pigment and bismuthsubnitrate as pharmaceuticals by means of X-ray diffraction, IR, DTA and TGA. The pearl pigment could be obtained by reaction of bismuth nitrate-diluted nitric acid solution with cold water (5°) agitation at lower pH. The pearl pigment was $\text{BiO} \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in composition and crystalline form was thin plate of monoclinic system and its combination with water was assumed to be hydrated hydrous form between $\text{Bi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bond. On the other hand, bismuthsubnitrate was $5\text{BiO} \cdot 4\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in composition and crystalline form was pillar of rhombic system and the bond between Bi and H_2O molecules was assumed to be hydrous form. The different properties between two compounds in structure are presumed to be caused by the hydrolysing conditions of bismuthnitrate respectively.

소위 人工 眞珠 顔料에 관한 研究는 1962年의 櫻井¹⁾等에 의한 鹽基性 炭酸鉛의 眞珠光澤性 物質의 合成을 비롯하여 많은 研究가 盛行되어 왔다. 菅原²⁾等은 鹽基性 酢酸鉛溶液에 炭酸가스를 吹入하여 眞珠精 顔料를 合成한 例를 報告하였으며, 鉛化合物 以外の 對象의 研究로는 渡邊³⁾의 二酸化티탄에 의한 薄片狀 雲母質의 被覆으로 眞珠 光澤을 發現시킨 報告와, 天野⁴⁾等에 의한 合成雲母結晶의 育成條件을 研究한 報告等이 있다.

또한 合成條件 以外の 眞珠 顔料의 理想的인 展開 被覆條件에 관한 研究로는 齊藤⁵⁾等에 의한 眞珠精을 各種 有機溶劑相으로 展開시키는 方法, 溶媒置換에 의한 結晶處理法⁶⁾을 報告하고 있다.

이와같이 人工 眞珠 顔料의 研究는 主로 鉛化合物을 對象으로 工業用 眞珠 顔料의 合成 또는 利用研究가 盛行되어 技術面에서나 經濟面에서 高度의 水準에 이르고 있으나, 醫藥用 또는 化粧

品等の境遇는 前者와 같은 重金屬化合物의 使用은 不可能하여, 醫藥品の 製劑中 丸衣나 化粧品 醫藥部外品等の 眞珠光澤發現劑로는 現在 高價의 純銀箔, 알루미늄箔 또는 魚類(menhaden, herring, alewives or scabbard fish)의 비늘, 天然 guanine⁷⁾을 一部 化粧品과 그 容器等に 사용하고 있다.

이에 著者들은 醫藥品에 使用 可能한 새로운 眞珠箔 또는 眞珠精을 開發할 目的으로 眞珠 光澤性 鹽基性 窒酸 비스무트를 合成하여 우선 그 本態를 알아보고져, 非光澤性 次窒酸비스무트를 對比하여 各種 分光學的 手段을 비롯한 物理化學的 方法으로 그 物理化學的 性質을 追究하였다.

實 驗

試料의 合成—主對象物인 眞珠光澤性 鹽基性 窒酸비스무트의 合成은, 中性 窒酸비스무트 1 pts (w/w)를 2 pts의 稀窒酸에 溶解시켜 얻은 弱酸性窒酸비스무트溶液을 5°의 冷水 10 pts에 不斷히 攪拌하면서 注加하여 加水分解를 시킨다음, 吸引濾過하고 冷水로 洗滌하여 不純物을 除去한 다음 室溫乾燥하여 試料에 供하였다. 對比物인 非光澤性次窒酸비스무트의 合成은 一般的인 藥典品인 次窒酸鹽으로 日本藥局方注解⁸⁾에 準하여 合成하여 對比 使用하였다.

비스무트 및 窒素酸化物 定量—두 物質의 비스무트 含量은 大韓藥典⁹⁾의 次窒酸비스무트의 定量法에 準하였으며, 窒酸基는 英國藥典¹⁰⁾ glyceryltrinitrate tablets의 定量法을 準用하였다.

X線 回折像—Norelco 自己式 X線回折裝置를 使用하여 다음 條件으로 測定하였다. 측정 조건은 target Cu K α , filter Ni, detector G/H, scan speed 2° 20/min이다.

赤外線 吸收 스펙트럼—Beckman IR-4型을 使用하여 잘 乾燥된 試料를 KBr disc法인 常法으로 全領域을 測定하였다.

熱分析—DTA, TGA는 Shimatzu DT-2B型을 使用하였으며, 標準物質은 α -Al₂O₃를 使用, 昇溫速度 5°/min, range DTA · 250 μ V TGA 200 mg으로 1000°까지의 領域을 測定하였다.

結果 및 考察

實驗結果로서 本試料인 眞珠 光澤 비스무트化合物의 組成은 Table I에 表示한 바와 같이 Bi 含

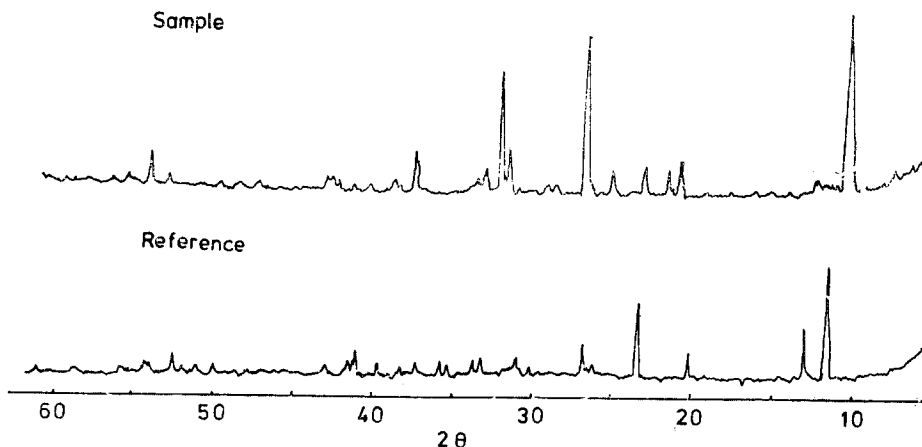


Fig. 1—X-ray diffraction pattern of pearl pigment and bismuth subnitrate.

량이 69.4%로 非光澤性 化合物의 72.6%에 比하여 Bi 含量이 相當히 낮으며 次窒酸비스무트의 藥典規定(71.5~74.5%)에 未達함을 알 수 있다.

窒素酸化물은 反對로 本試料인 光澤性 化合物이 많고(NO_3 로 19.8%) 非光澤性 化合物이 적게 나타난다(NO_3 로 17.5%). 水分은 光澤性化合物이 10.325%로 相當히 많고, 非光澤性 鹽이 4.335%로 매우 낮다.

以上の 分析值를, 藥典 次窒酸비스무트의 組成式을 BiO , NO_3 및 H_2O 의 몇가지 組成으로 推定함과 比較하면, 光澤性의 경우는 $\text{BiO} \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 組成式으로 表示되고, 非光澤性 鹽은 $5\text{BiO} \cdot$

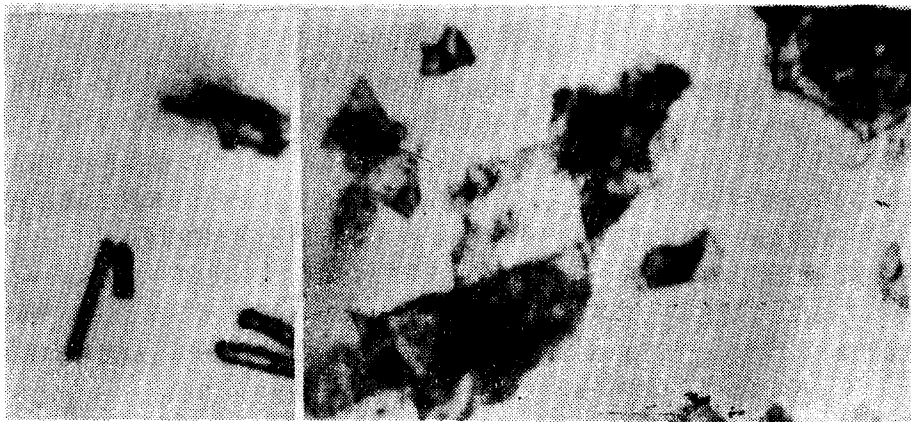


Fig. 2—Microscope pictures of pearl pigment(A) and bismuth subnitrate(B).

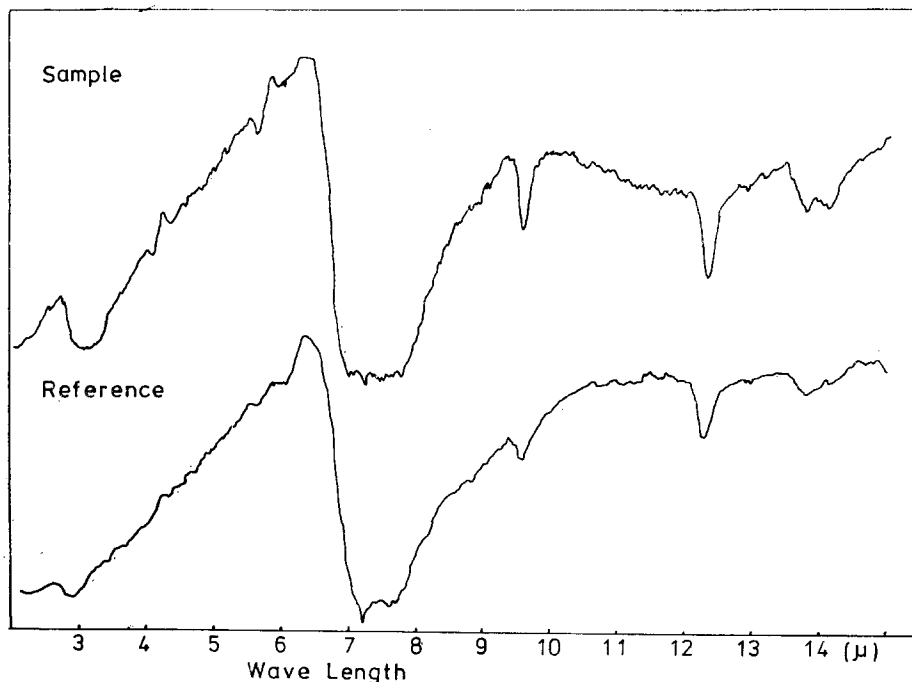


Fig. 3—Infrared spectra of pearl pigment and bismuth subnitrate.

Table I—Composition of pearl pigment and bismuth subnitrate

	BiO(%)	NO ₃ (%)	H ₂ O(%)	Formula
Pearl pigment	69.875	19.8	10.325	BiO·NO ₃ ·2H ₂ O
Bismuth subnitrate	78.165	17.5	4.335	5BiO·4NO ₃ ·6H ₂ O

4NO₃·6H₂O의 組成式으로 表示된다. 이같은 組成의 差는 加水分解條件에 따른 水和度의 差異에 基因하는 것으로 考慮되며, 主原因은 加水分解時의 溫度和 pH 등에 依한 것으로 推定된다.

X線回折像에서 光澤性化合物은 8.67 Å, 3.34 Å, 2.80 Å, 2.404 Å 및 1.70 Å의 面이 잘 發達하였고, 非光澤性 試料의 경우는 7.694 Å, 3.817 Å, 6.916 Å, 3.33 Å의 順으로 結晶面이 發達하여, 加水分解 條件에 따라 結晶型의 差異를 나타낸다(Fig. 1, 2). 即 前者가 單斜晶系의 簿板狀結晶인데 反해 後者는 斜方晶系의 柱狀結晶임이 觀測된다. 이는 含量關係에서 보이는 組成의 差에 起因할수도 있겠으나 常用次窒酸비스무트製造時의 溫度, pH 또는 攪拌效果등 物理的 條件에 의하여 面角의 發達の 差異를 가져오는 것으로 생각된다.

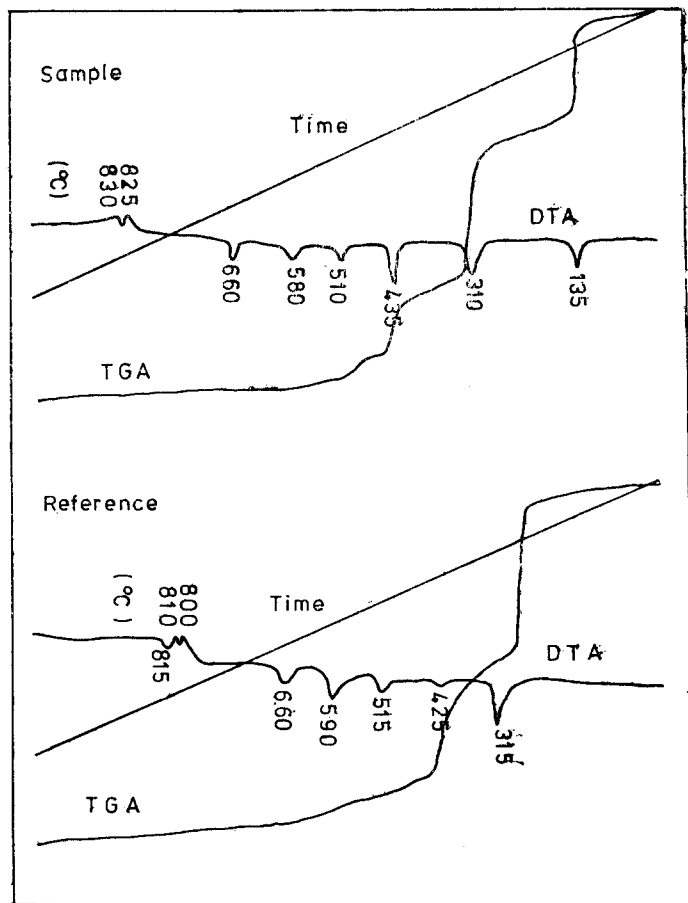


Fig. 4—DTA and TGA thermograms of pearl pigment and bismuth subnitrate.

赤外線吸收스펙트럼의 結果는 他의 無機化合物에서 觀測할 수 있는 것 처럼, 本試料의 경우도 大端히 broad 한 吸收帶를 나타내어 具體的인 構造를 알기에는 어려우나 3μ 領域에서 水分子 또는 化合物內의 部分的加水分解에 의한 OH 基에 起因하리라 생각되는 OH 伸縮振動의 吸收帶가 觀測되며, 6μ 및 10μ 領域에서도 OH의 變角振動이라 推定되는 吸收帶로 觀測할 수 있으나 對比化合物의 경우도 이와 類似하나 相對的으로 弱화 또는 disappear 되는 것을 보아 構造上의 差異가 있음을 알 수 있다.

熱分析에 의한 結果로서는 本試料인 光澤性 化合物의 경우, 135° 와 310° 의 2段階 脫水反應과 同時에 減量을 觀測할 수 있으며, 其他 430° , 510° , 580° , 685° , 830° 등의 溫度에서 吸熱反應을 나타냄과 825° 에서 發熱反應의 曲線을 觀測할 수 있는데 比하여 非光澤性物質의 경우 315° 에서 一段階 脫水反應과 減量을 나타내고 있고, 其外 425° , 515° , 590° , 675° , 815° 등의 溫度에서 吸熱反應과 800° 및 810° 에서 發熱反應을 나타내고 있어 構造上의 差異點을 發見할 수 있다(Fig. 4). 實際 두 化合物의 熱分析 結果는 全部 解析이 不可能하나 脫空酸反應, 結晶轉移 및 融解反應 등에 의한 曲線으로 推定되며, 兩化合物이 모두 820° 附近에서 吸熱反應이 나타나는 것은 α -bismuth oxide의 m.p.¹¹⁾와 一致하여 이는 融解反應點으로 解析할 수 있으며, 675° 및 685° 의 吸熱反應은 結晶轉移點¹¹⁾으로 α 型으로부터 β 型으로의 轉移라고 解析된다.

結 論

醫藥用 眞珠 顔料의 開發目的으로 合成한 鹽基性 窒酸비스무트는 그 光澤이 良好하며 組成이 $\text{BiO} \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 로서 常用의 次窒酸비스무트의 $5\text{BiO} \cdot 4\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 組成과 差異가 있다.

또한 이들은 結晶型에도 差異가 있어서 光澤性 鹽은 單斜晶系의 板狀에 反하여 非光澤性 鹽은 斜方晶系의 柱狀 結晶으로 結晶型이 다르다.

水和物 形成에서도 差異가 있어서 Bi와 H_2O 分子間의 結合이 光澤性 鹽은 二段階 結合이며 非光澤性 化合物은 一段階 結合임을 알았다.

文 獻

1. 櫻井清一, 青木俊子, 信貴久治, 日本特許公報, 昭 37-6969, (1962).
2. 菅原清, 遠藤重孝, 今井茂, *ibid.*, 昭 39-7609, (1964).
3. 渡邊昭, *ibid.*, 昭 39-28885, (1964).
4. 天野隆司, 平尾穂, 大門信利, 工化, **67**, 36 (1964).
5. 齊藤秀雄, 駒澤啓泰, 遠藤重孝, 日本特許公報, 昭 38-26559, (1963).
6. 齊藤秀雄, 中条澄, 駒澤啓泰, 遠藤重孝, *ibid.*, 昭 39-7608, (1964).
7. Sagarin, *Cosmetics, Science and Technology*, Interscience Publishers, Inc., 1957, p-684.
8. 日本藥局方註解(K), 廣川書店, 東京, 1976, p-756.
9. 大韓藥典 第3改訂 1976, p-471.
10. *British Pharmacopoeia*, 1973, p-29.
11. 理化學辭典 第3版, p. 518 岩波書店 東京, 1972, p-518.