

金발삼에 관한 研究

朴 容 洙 金 忠 一*

漢陽大學校工科大学, *國立工業標準試驗所
(1974年 10月 19日 接受)

Studies on Gold Balsam

Yong-Wan Park and Chung-II Kim*

Hanyang University, *NISRI

ABSTRACT

For gold balsam, the suitable sulfur balsam which is made of lavender oil and sulfur is found to be the distillate with the content of 15~19% sulfur. The sulfur balsam is distilled under 20mmHg vacuum at 84~105°C.

The composition of the compound which is produced by reaction between sulfur balsam and gold chloride is recognized as $C_{10}H_{13}SAuCl_2$. This varies to $C_{10}H_{13}SAuCl$ in water.

The reaction constants K from $C_{10}H_{13}SAuCl_2$ to $C_{10}H_{13}SAuCl$ at 30, 40, 50°C are as follows:

$$K_1 = 7.97 \sim 9.28 \times 10^{-2}$$

$$K_2 = 2.81 \sim 3.79 \times 10^{-1}$$

$$K_3 = 4.74 \sim 6.74 \times 10^{-1}$$

The plots of T versus $\log K$ are linear, which shows pseudo-first order reaction. The lower temperature is, the more stable $C_{10}H_{13}SAuCl$ is. The gold balsam with excess sulfur balsam is increased in stability.

1. 緒 言

袖上彩色料로 널리 사용되는 水金の 製造法은, 概略적으로 記述된 文獻들이 있을 뿐, 자세한 製造條件에 對하여 報告된 것은 적다.

水金製造의 基本이 되는 黃발삼의 原料는 文獻上 여러가지로 나타나 있으나, 本 研究에서는 주로 linalyl acetate, linalool 그리고 少量의 geraniol, pinene, cineol 등의 ester로 構成되어 있는 lavender 油를 使用하였다. 이와같이 lavender 油는 여러가지 成分으로 되어있기 때문에 이것과 黃과의 作用은 매우 複雜하여 그 內容을 상세히 알기는 어렵다. 本 研究에서는, 黃발삼의 適正製造條件, 黃발삼과 鹽化金溶液과의 反應,

여기에서 生成된 金발삼의 元素分析, 濃度 또는 溫度 등의 變化에 따른 金발삼의 安定성과 變化速度 등을 究明해 보았다.

2. 實驗 및 結果

2.1 Lavender 油와 黃과의 反應

25°C에서 比重이 0.88, 旋光度가 -7.50 , 屈折率이 1.4585인 lavender 油 2,000gr 과, 昇華法으로 精製한 炭 700g을 3口플라스크에 넣고 攪拌機, 溫度計 및 還流冷却器를 부친 다음 그리스린浴槽에서 30時間 加熱 攪拌하였다. 이 때 플라스크內的 溫度는 135°C 였으며, 反應物은 黑褐色으로 漸次 變色한 것이었다.

이 反應物을 20mmHg의 減壓下에서 蒸溜하여, 60~

Table 1 Properties of the low boiling distillate

Sample No.	boiling pt. (°C)	distillate(gr)	d_4^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	n_D^{20}	sulfur(%)
1-1	60~62	41.8	0.8570	+0.15	1.48863	—
1-2	62~64	43.6	0.8599	+0.13	1.48985	—
1-3	64~66	42.8	0.8602	+0.15	1.49018	—
1-4	66~68	44.6	0.8604	~0.14	1.49054	—
1-5	68~70	45.5	0.8609	+0.13	1.49151	—

Table 2 Properties of the medium boiling distillate

Sample No.	boiling pt. (°C)	distillate(gr)	d_4^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	n_D^{20}	sulfur(%)
2-1	70~72	39.1	0.8632	+0.18	1.48534	—
2-2	72~74	36.7	0.8641	+0.32	1.48622	5.20
2-3	74~76	37.2	0.8649	+0.27	1.48808	7.73
2-4	76~78	36.5	0.8661	+0.29	1.48927	8.21
2-5	78~80	36.2	0.8751	+0.28	1.49061	9.36
2-6	80~82	48.2	0.8813	+0.34	1.49221	10.87
2-7	82~84	45.7	0.8842	+0.37	1.49527	12.71
2-8	84~86	55.4	0.8917	+0.32	1.49756	14.10
2-9	86~88	55.9	0.8934	+0.41	1.49929	14.80
2-10	88~90	56.2	0.8976	+0.48	1.50171	15.70

Table 3 Properties of the high boiling distillate

Sample No.	boiling pt. (°C)	distillate(gr)	d_4^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	n_D^{20}	sulfur(%)
3-1	90~92	55.1	0.9136	+0.61	1.49936	15.9
3-2	92~94	54.8	0.9271	+0.83	1.50041	16.2
3-3	94~96	55.6	0.9376	+0.91	1.49295	16.8
3-4	96~98	57.8	0.9381	+0.94	1.49445	17.2
3-5	98~101	50.3	0.9489	+0.92	1.48728	17.9
3-6	101~105	1.1	0.9502	+0.88	1.49796	21.6

115°C 사이에서 짙은 赤褐色의 溜出物 1300gr 을 얻었다. 이 液體를 다시 20mmHg 減壓下에서 蒸溜하여, 60~70°C의 低沸點物, 70~90°C의 中間沸點物, 90~105°C의 高沸點物의 3種으로 區分하였다.

2.2 黃芩素

앞의 低, 中間, 高沸點物의 物理 化學의 特性을 測定한 結果는 Table 1, 2, 3과 같다.

黃芩素는 一般적으로 $C_{10}H_{18}S$ 인 分子式을 갖는 것으로 알려져 있으며, 이中 黃의 理論含有量은 18.8%이다. 따라서 本 實驗에서 分別蒸溜한 것 中에서는 試料 3~5인 溜出物에 $C_{10}H_{18}S$ 成分이 가장 많이 含有되어 있으리라고 推測된다.

이 試料 10gr 에 CH_3I 8.5gr 을 加하여 물비가 1:1 이 되도록 하고, 30°C에서 反應시켜 沈澱物을 얻어서

Table 4 Chemical composition of the precipitate reacted sulfur balsam with iodomethyl

Sample weight (gr)	C (%)	H (%)	S (%)	I (%)
0.0976	43.15	6.47		
0.0696			10.47	
0.0922				40.57

元素分析을 한 結果는 Table 4와 같다.

Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 各成分의 比率는, $C_{11}H_{21}SI$ 의 理論比率 $C:H:S:I=42.29:6.78:10.27:40.66$ 과 類似하여 $C_{10}H_{18}SCH_2I$ 가 生成되었음을 알 수 있다. 이와같이 試料 3-5는 主로 $C_{10}H_{18}S$ 로 構되어 있음을 確認하고, 앞으로의 實驗은 이 試料를 갖 이고 進行하도록 하였다.

Table 5. Chemical analysis of gold balsam precipitated by sulfur balsam of various concentration

molar ratio	sample wt. (%)	Au wt. (gr)	Au (%)	S (%)
1 : 1	0.1106	0.0462	41.77	7.72
1 : 2	0.1211	0.0507	41.85	7.07
1 : 3	0.1151	0.0480	41.70	7.10
1 : 4	0.1130	0.0496	41.56	7.17
1 : 5	0.1024	0.0425	41.54	7.00

2.3 黄발삼과 鹽化金과의 反應

黄발삼 200gr 에 10% AuCl₃ 溶液 450ml 를 30°C 에서攪拌하면서 混合하여 反應시킨 結果 113gr 의 褐色 沈澱物을 얻었다. 이때 AuCl₃ 에 對한 C₁₀H₁₈S 의 物比를 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5 로 變化시키도 生成되는 沈澱物의 量은 거의 같았다. 沈澱物中의 金과 黃의 含量을 分析한 結果는 Table 5 와 같다.

金발삼 C₁₀H₁₈SAuCl₃ 中의 Au 와 S 의 理論含量은 Au 41.62%, S 6.77% 이며, Table 5 의 分析値는 이에 近似하므로, 本實驗에서 생긴 沈澱物은 C₁₀H₁₈SAuCl₃ 일 것으로 여겨진다.

그러나 이 沈澱物은 不安定하여 적차 無色油狀으로 變하면서 HCl 이 生成된다는 Hermann 의 報告에 따라, 時間이 經過하면서 生기는 HCl 是 Ba(OH)₂ 溶液으로 滴定한 結果는 Fig. 1 과 같다.

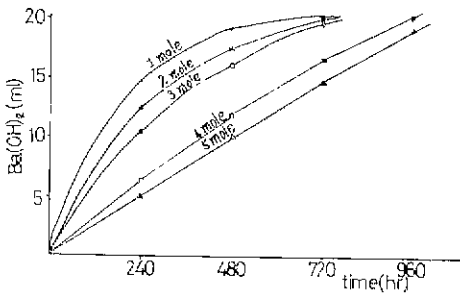


Fig. 1. Variation of C₁₀H₁₈SAuCl₃ according to time.

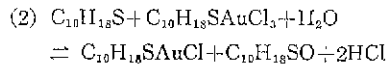
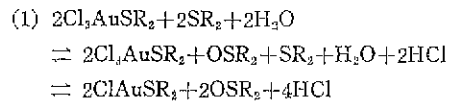
또 金발삼의 濃度와 時間經過에 따라 還元析出된 金의 量을 測定한 結果는 Table 6 과 같다.

Table 6 및 Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 金발삼의 分解는 대략 30日이 經過하면 停止되어 安定해진다. 또 AuCl₃ 에 對한 黄발삼의 物比가 클수록 生成된 金발삼의 沈澱物이 安定하다는 것도 알 수 있다. 이때

Table 6. Reduction of gold in gold balsam

Sulfur balsam added(molar)	reduced gold(gr)			
	10 days	20 days	30 days	40 days
1	1.7861	1.9791	2.1327	2.1716
2	1.3243	1.6371	1.8256	1.8316
3	1.1149	1.3218	1.5371	1.5492
4	0.8561	1.0029	1.0319	1.1103
5	0.5781	0.7712	0.8726	0.8934

不安定한 沈澱物이 油狀으로 變한 것을 分析해 본 結果는, Au 25.43%, Cl 5.73% 였으며, Hermann 이 報告한 反應式 (1)에 비추어, (2)와 같은 變化를 한 것이 아닌가 推定해 보았다.



2.4 金발삼과 黄발삼과의 反應速度

金발삼 C₁₀H₁₈SAuCl₃ 의 黄발삼 C₁₀H₁₈S 의 反應이 (2)式과 같이 進行되는 것으로 보므로 C₁₀H₁₈S 를 過量으로 添加하여 反應狀態를 檢討하여 보았다. 卽, 金발삼 1 mole 에 黄발삼 12mole 을 加하여 30°C, 40°C, 50°C 로 維持시켜 金발삼의 還元狀態를 iodometry 法으로 滴定하여 反應速度를 測定하였으며, 그 結果는 Table 7, 8, 9 와 같다. 이때 K의 값은

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

로 求했다. 여기서

a: 金발삼의 濃度

x: 變化한 金발삼에 相當하는 Na₂S₂O₃ 의 ml 數

Table 7 Reaction velocity to C₁₀H₁₈S AuCl at 30°C

time(hr)	titer of Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	reaction rate	rate constant (K ₂)
0	22.4	—	—
1	20.6	8.0	0.0838
2	19.1	14.7	0.0847
3	17.2	23.2	0.0881
4	15.8	29.5	0.0873
5	14.4	35.7	0.0881
6	13.1	41.5	0.0894

濃度別로 時間에 따른 log K를 그림으로 나타낸 것은 Fig. 2, 3, 4 와 같다.

以上과 같은 實驗結果에 따르면, 黄발삼과 金발삼의

Table 8. Reaction velocity to $C_{10}H_{18}S$ AuCl at $40^{\circ}C$

time (hrs)	titer of $Na_2S_2O_4$ (ml)	reaction rate	rate constant (K_2)
0	20.4	—	—
1	15.4	24.5	0.281
2	11.2	45.1	0.300
3	7.8	61.8	0.321
4	5.3	74.0	0.337
5	3.2	84.3	0.358
6	2.1	89.7	0.379

Table 9. Reaction velocity to $C_{10}H_{18}S$ AuCl at $50^{\circ}C$

time (hr)	titer of $Na_2S_2O_4$ (ml)	reaction rate	rate constant (K_2)
0	20.4	—	—
1	12.7	37.7	0.474
2	6.8	76.7	0.549
3	3.3	83.8	0.607
4	1.6	92.2	0.637
5	0.7	96.6	0.674

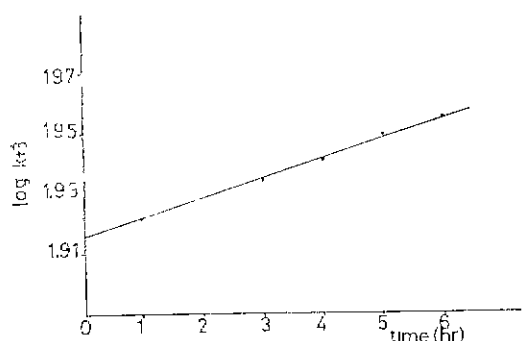


Fig. 2 Time vs. $\log K+3$ at $30^{\circ}C$

反應은, 黃발삼의 過量存在下에서는 pseudo-first order reaction 임을 알 수 있다. 또 黃발삼이 過量存在하면, $C_{10}H_{18}S$ AuCl로 부터 생기는 $C_{10}H_{18}S$ AuCl이 安定하다는 것도 알 수 있었다. 그리고 $C_{10}H_{18}S$ AuCl을 黃발삼과 물의 存在下에서 加熱하면 Au를 遊離하고, 이 分子中의 Cl의 大部分이 HCl로 된다는 事實도 알 수 있었다.

2.5 黃發삼의 添加量의 影響

金發삼을 加熱할 때 생기는 變化에, 黃發삼의 量과 溫度가 어떠한 影響을 미치는 가를 檢討해 보았다.

$C_{10}H_{18}SAuCl$, 1 mole 에 對하여 $C_{10}H_{18}S$ 를 8, 15, 21, 27 mole씩 加하고, $120^{\circ}C$ 에서 5時間 加熱했을 때 還元析出하는 金量과 水中에서 HCl로 遊離되는 Cl

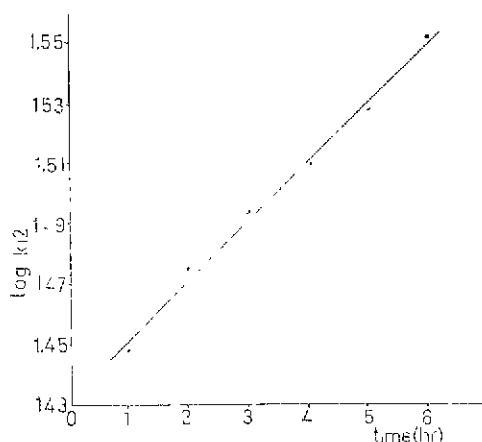


Fig. 3 Time vs. $\log K+2$ at $40^{\circ}C$

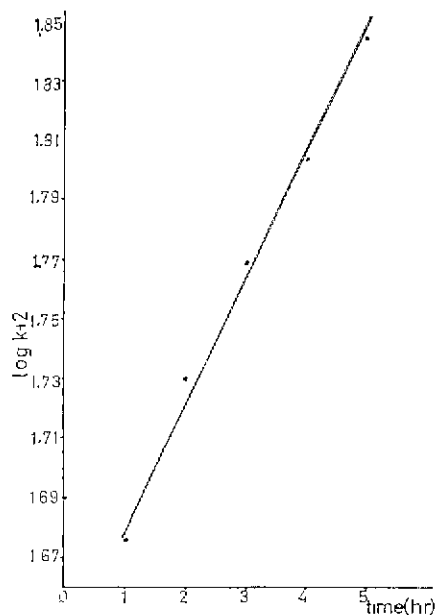


Fig. 4 Time vs. $\log K+2$ at $50^{\circ}C$

量을 測定한 結果는 Table 10과 같다.

Table 10에서 볼 수 있는 바와 같이 $C_{10}H_{18}S$ 의 添加量이 많을수록 還元析出하는 金의 量은 적어진다.

2.6 溫度의 影響

$C_{10}H_{18}S$ AuCl의 分解速度에 미치는 溫度의 影響을 檢討하여 보기 爲해서 $C_{10}H_{18}S$ AuCl, 1 mole에 對하여 $C_{10}H_{18}S$ 27 mole을 混合, 이를 $100^{\circ}C$, $110^{\circ}C$, $120^{\circ}C$ 로 加熱하면서 時間經過에 따른 還元金의 析出 및 鹽

Table 10 Effect of C₁₀H₁₈S on the reduction of C₁₀H₁₃SAuCl₃ at 120°C

C ₁₀ H ₁₃ S AuCl ₃ (mole)	C ₁₀ H ₁₈ S(mole)	0.0473N Ba(OH) ₂ (ml)	free Cl(%)	reduced Au(gr)	reduced Au(%)
0.5338(1)	0.7894(8)	10.20	69.16	0.0895	82.43
0.4992(1)	1.2984(15)	8.00	58.00	0.0694	68.35
0.5194(1)	1.9020(21)	7.70	53.65	0.0648	61.34
0.5240(1)	2.4956(27)	7.30	50.43	0.0612	57.42

Table 11 The decomposition of C₁₀H₁₈S AuCl₃ heated at 100°C

time(hr)	C ₁₀ H ₁₈ SAuCl ₃ (gr)	C ₁₀ H ₁₈ S(gr)	0.0473N Ba (OH) ₂ (ml)	free Cl(%)	reduced Au	
					(gr)	(%)
1	0.5216	2.4186	0.45	2.78	0.0010	0.94
2	0.5148	2.5158	0.50	3.52	0.0012	1.15
4	0.5360	2.5212	0.65	4.05	0.0034	3.12
6	0.5020	2.3827	2.60	14.42	0.0088	8.62

Table 12 The decomposition of C₁₀H₁₈SAuCl₃ heated at 110°C

time(hr)	C ₁₀ H ₁₈ SAuCl ₃ (gr)	C ₁₀ H ₁₈ S(gr)	0.0473N Ba (OH) ₂ (ml)	free Cl(%)	reduced Au	
					(gr)	(%)
1	0.5254	2.5646	1.20	8.00	0.0054	4.89
2	0.5586	2.6122	1.95	12.63	0.0108	9.51
4	0.5442	2.5642	3.70	21.61	0.0132	28.19
6	0.5182	2.4506	5.10	35.62	0.0424	40.23

Table 13 The decomposition of C₁₀H₁₈S AuCl₃ heated at 120°C

time(hr)	C ₁₀ H ₁₈ SAuCl ₃ (gr)	C ₁₀ H ₁₈ S(gr)	0.0473 N Ba (OH) ₂ (ml)	free Cl(%)	reduced Au	
					(gr)	(%)
1	0.5388	2.5418	1.85	7.05	0.0030	2.74
2	0.5208	2.4604	3.60	25.02	0.0284	26.81
4	0.5226	2.4152	5.80	40.17	0.0502	47.23
6	0.5373	2.5352	9.50	64.01	0.0858	78.52

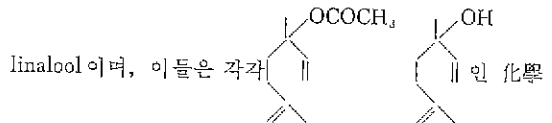
化水素로 移行하는 Cl의 量을 測定한 結果는 Table 11, 12 및 13과 같다.

Table 11에서 볼수 있는 바와 같이 C₁₀H₁₈SAuCl₃는 C₁₀H₁₈S가 過量으로 있으면 100°C에서도 相當히 安定하며, Au의 析出 보다는 Cl이 HCl로 되는 量이 더 多을 알 수 있었다.

110°C 및 120°C로 加熱했을 때, 初期에는 Cl이 Au보다 多이 分離되지만, 時間이 經過함에 따라 점차 Au의 析出量이 더 多아져, 120°C 6시간에서는 Au가 거의 80%나 遊離되고 있다.

3. 考 察

Lavender 油의 主成分인 ester는 linalyl acetate의



式으로 表示되고 있으며, 다같이 double bond를 갖고 있다. Pratt²⁾에 따르면, 黃芩 lavender 油가 加熱되어 反應을 이르면 H₂S가스를 發生하는데, 이는 置換反應에 起因하는 것이라고 說明하였다. 그러나 생

成物은 元素分析한 結果로는 단순한 置換反應만이 아니고 添加反應도 일어나고 있다고 한다. 또 蒸餾降下法으로 分子량을 測定한 結果에 따르면, 黃과 lavender 油로부터 생긴 化合物은 둘 또는 그 上的의 分子들이 結合되어 있는 것이라는 說도 있다.

따라서 이 反應은 lavender 油에 含有된 各種 分子들과 黃이 反應하여 생긴 여러가지 化合物이 섞인 것이라고 보는 것이 妥當할 것이다. 蒸餾結果를 보면 低沸點部의 溜分은 黃을 含有하지 않고 있으며, 旋光度가 levo에서 dextro로 變하고 있음을 보아서, Budnikoff⁴⁾가 確認한 p-cymene, dipentene 또는 構造未詳의 terpen 類가 생겼음을 알 수 있다. 中間沸點部의 溜分은 試料 2-2서 부터 黃이 含有되어 있다. 이는 linalyl acetate 와 linalool 등이 黃과 反應해서 脫水 또는 deacetylation 을 이르게 分子內의 再配列과 함께 cyclization 을 하여 $\rightarrow C-S-C\leftarrow$ 基를 갖는 thioether 型 및 $>C=S$ 基를 갖는 thioketon 型的 化合物이 存在하는 것으로 여겨진다⁵⁾. 高沸點部의 溜分은, 脫水 및 deacetylation 이 더욱 많이 일어났다고 볼 수 있으며, 試料 3-5는 元素分析을 한 結果 $C_{10}H_{18}S$ 인 것이 確認되었으며, 소위 黃발삼은 이것이 主成分으로 되어 있다고 보아야 할 것이다.

30°C에서 $AuCl_3$ 1 mole 에 對하여 $C_{10}H_{18}S$ 를 1~5mole 까지 變化시켜서 添加한 結果, $C_{10}H_{18}S$ 1 mole 은 $AuCl_3$ 1 mole 과 反應함을 알 수 있었다. 이때 생긴 沈澱物은 $C_{10}H_{18}S$ 가 過量으로 存在할수록 安定하였다. 이것은 過量의 $C_{10}H_{18}S$ 가 存在하면 安定성이 높은 $C_{10}H_{18}SAuCl_3$ 의 生成이 促進되기 때문인 것으로 풀이 된다.

各 溫度에 따른 反應速度定數를 計算한 結果, 金발삼의 生成은 一次反應에 屬하며, 反應速度는 $C_{10}H_{18}S$ 의 濃度에 比例하였다.

$C_{10}H_{18}SAuCl_3$ 1 mole 에 對하여 $C_{10}H_{18}S$ 를 8, 15, 21, 27mole 씩 共存시켜 120°C의 高溫에서 鎔이 還元

析出되는 狀態를 檢討한 바로는 $C_{10}H_{18}S$ 가 많은 수록 安定하다는 것을 確認할 수 있었다. 또 $C_{10}H_{18}S$ 의 添加量을 一定히 하고 溫度를 100, 110, 120°C 로 하였을 때, 溫度가 높을 수록 金발삼이 不安定해지는 것도 볼 수가 있었다.

4. 結 論

(1) 金발삼을 製造하는데 使用할 수 있는 黃단삼은, lavender 油와 黃을 反應시킨 것 中, 20mmHg 로 蒸餾하여 84~105°C 에서 溜出된 것이다.

(2) 金발삼은 처음에는 $C_{10}H_{18}SAuCl_3$ 의 組成을 가진다. 걸차 $C_{10}H_{18}SAuCl$ 로 變한다.

(3) $C_{10}H_{18}SAuCl_3$ 가 $C_{10}H_{18}S$ 와 共存하면서 $C_{10}H_{18}SAuCl$ 로 變하는 速度定數를 求한 結果는, $K_1=7.97\sim 9.28\times 10^{-2}$, $K_2=2.81\sim 3.79\times 10^{-1}$, $K_3=4.74\sim 6.74\times 10^{-1}$ 이었다.

(4) $\log K$ 와 T 는 直線關係를 나타냈으며, 이는 pseudo-first order reaction 인 것을 시사하는 것이었다.

(5) 金발삼의 安定성은 黃발삼이 過量 共存할 때 크며, 溫度가 높으면 적어진다.

參 考 文 獻

- 1) E. Guenther, "The Essential Oils" D. Van Nostrand Co., Ltd., New York (1952).
- 2) A. Nakatsuchi, "Sulfur compounds of terpenes, VI. Action of gold chloride on $C_{10}H_{18}S$ " *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, **38**, 511~12 (1935).
- 3) W. B. Pratt, "Sulfur-terpene substitution compounds" *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 178~81 (1923).
- 4) P. P. Budnikoff and E. A. Shilow. "Action of sulfur and of a few sulfur compounds on terpenes" *Ber.*, **55B**, 3848~53 (1922).
- 5) A. W. Wetkampthe. "Action of sulfur on terpene", (1959).