

ROSEリポジトリいばらき（茨城大学学術情報リポジトリ）

Title	コバルト・ブルーについて
Author(s)	青谷, 薫
Citation	茨城大学工学部研究集報(2(1)): 28-36
Issue Date	1949-09
URL	http://hdl.handle.net/10109/7837
Rights	

このリポジトリに収録されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作権者に帰属します。引用、転載、複製等される場合は、著作権法を遵守してください。

お問合せ先

茨城大学学術企画部学術情報課（図書館） 情報支援係
<http://www.lib.ibaraki.ac.jp/toiawase/toiawase.html>

コバルト・ブルー について*

On the Cobalt Blue.

青 谷 薫 (Kaoru Aotani)

ABSTRACT— There are many compounds for pigments in which blue pigment known as Cobalt Blue is mainly Cobalt aluminate produced by the reaction between alumina and cobalt oxide at high temperature. I considered this reaction and the result obtained is as follows.

(1) The compound produced at about 1000° is indigo-blue cobalt aluminate ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), and the reaction is proceeded by the diffusion. It is clear that Fander's diffusion formula can be applied to this reaction.

(2) The existence of this compound is ascertained through the X-ray analysis, and the lattice constant of the spinell type cubic lattice is 8.03 \AA .

(3) In this reaction, activation energy of diffusion is 30000 cal.

I. 緒 言

所謂コバルト・ブルー (Cobalt Blue) として知られている顔料はアルミン酸コバルト ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) を主成分とする顔料である。アルミン酸コバルトはスピネル型構造を有する化合物であるが、コバルト化合物の中には美麗な色を有するものが多く、例えばこの他に $\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$, $\text{ZnO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ 等はそれぞれ淡青、緑、紅等の色である。

Cobalt Blue はまた古くから Thénard Blue, Cobalt-ultramarine, Leyden Blue, 或は Leithner's Blue と称されているものであるが、これは 18 世紀末スエーデンの Gahn が発見したに始まり爾来多くの研

* 橋本、青谷、山中：日本金属学会誌，12，2-3 (1948)，35.

究がなされ、就中 Thénard はこれが製造に成功し爾後 Thénard Blue とも称されるに至つたのである。現在この製造法として一般に用いられる方法には次のものがある。

(1) 硝酸コバルト 1, 明礬 12 の混合溶液に炭酸ソーダを加え、沈澱を滷過水洗後焙焼する。硝酸コバルトの代りに塩化コバルトも使用される。

(2) 硝酸コバルトに燐酸ソーダを加えて燐酸コバルトを作り、これに沈降性アルミナを混合し焙焼する。(Thénard 法)

(3) 硝酸コバルトとアルミナの混合物を焙焼す。

(4) 硝酸コバルトと明礬との混合物を焙焼す。

これらの方法による Cobalt Blue の生成は要するに酸化コバルトとアルミナとの高温反応によるものと云える。Hedvall によると、 1100°C で焙焼すると青色のアルミン酸コバルト ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), $1300 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ に於いては緑色のアルミン酸塩 ($7\text{CoO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) を生ずるものとし、これらの物質をそれぞれ分析して決定した。

焙焼生成物の着色物質がこゝに生じたアルミン酸塩であることは後述する如く明らかな事実であらう。

II. 実験方法

試料として酸化コバルトとアルミナ粉末を採り、これを所要の一定比に混合し乳鉢に入れてすり粒子の大きさを揃え、なおこれを湿式の方法によつて攪拌し充分混合したる後乾燥した。次にこの粉末混合物をそのまゝ磁製ボートに入れてエレマ電気炉中でそれぞれ所要の温度に焙焼した。焙焼は空気中で行い、所要時間後直ちに試料を取り出して分析に供した。

III. 実験結果

(1) 酸化コバルトとアルミナとの種々の混合比に於ける焙焼実験

上記の如く両者の混合物を 1100° 及び 1000° に焙焼した結果を才 1 図に示す。こゝに生成率とは理論生成量に対して実際に生成したアルミン酸コバルトの割合である。今焙焼試料を 5N HCl によつて遊離の酸化コバルトを溶解し、アルミン酸コバルト及び遊離アルミナを残渣として残し、溶解したコバルトより逆算によつて生成量を計算したのである。図より明らかな如く両者の混合比が 0.9 ~ 0.8 に於いて生成率が最低に達し、当量比ではむしろ大きくなつてゐる。混合比

の割合によってアルミン酸コバルトの生成率が過剰の酸化コバルト或はアルミナによって如何に作用せられるかを比較するには、第1図の左右を

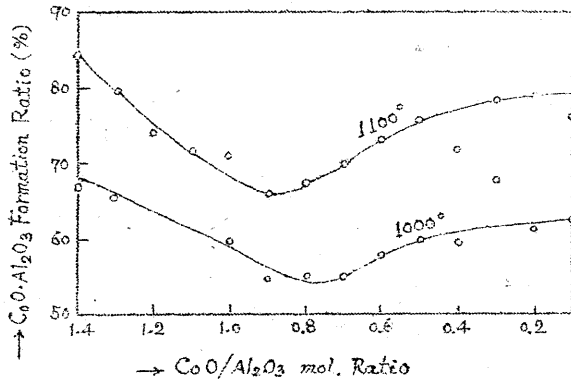


Fig. 1.

これは後述する如くこの反応が拡散によって行われるものであり、しかも拡散成分の大部分がコバルトによって行われることを示すものである。第2図には反応温度による生成率の変化を示す。

(2) 酸化コバルトとアルミナ 1:1 モル混合物の焙焼。

CoO: Al₂O₃ = 1:1 モル比に混合した試料を種々の時間に加熱焙焼した時のアルミン酸コバルトの生成量を定量した。焙焼温度は 900°, 1000°, 1100° である。第3図にこれを示す。

(3) X線解析によるアルミン酸コバルトの確認。

アルミン酸コバルトはスピネル型構造を有し、この結晶構造は Mg₃Al₂O₄ 型の立方晶で単位格子に 8 原子を持つものである。この原子配列は第4図に示す如く、Co 原子は正四面体状に O 原子に囲まれ、Al 原子は正八面体状に O 原子に囲まれていて、この両者が互に頂点を共有し、立体的に無限に連る構造である。格子常数は Natta, Passerini

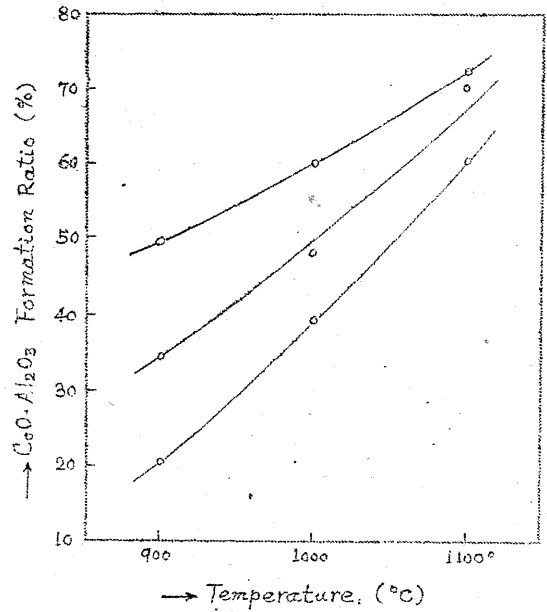


Fig. 2.

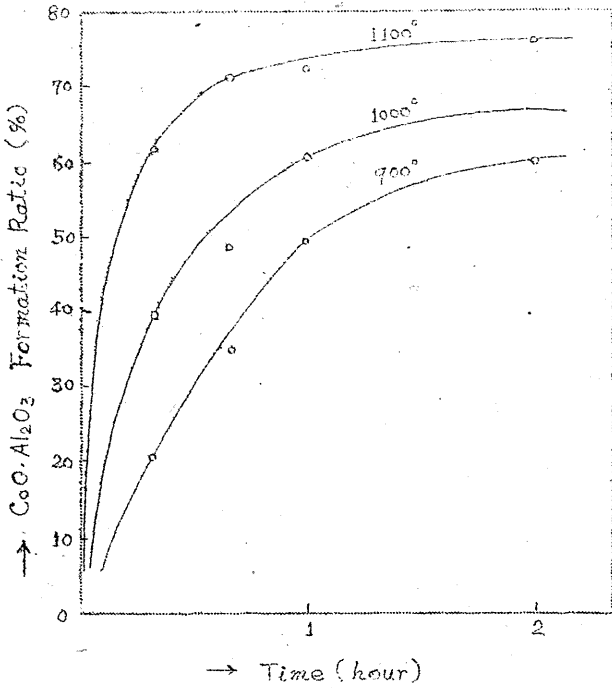


Fig. 3.

めることが出来る。アルミナ塊の面に於いては青色物質が一樣に生成し、更に内部に拡散侵入して行くように見えるが、コバルト塊に於いては極く薄い濃緑色の膜が認められるに過ぎない。これより本反応の拡散成分は明らかにコバルト側にあることを知ることができる。

IV. 生成反応の熱化学.

一般に固体反応の中、固体→固体の反応に於いては拡散によって反応が進行するものである。従って固体界面より一つの固体の原子或はイオンが

によれば 8.06 Å, Holgerasson によれば 8.059 ± 0.003 Å である。種々の試料について行った実験によれば、アルミン酸の生成を確認し、その格子常数は平均 8.03 Å であった。

(4) 肉眼による観察.

アルミナと酸化コバルトとの正縮成型塊をそれぞれ接触して焙焼したる後取出してその接触面の状況を検した。その結果、両者で状況が著実に相違するのを認

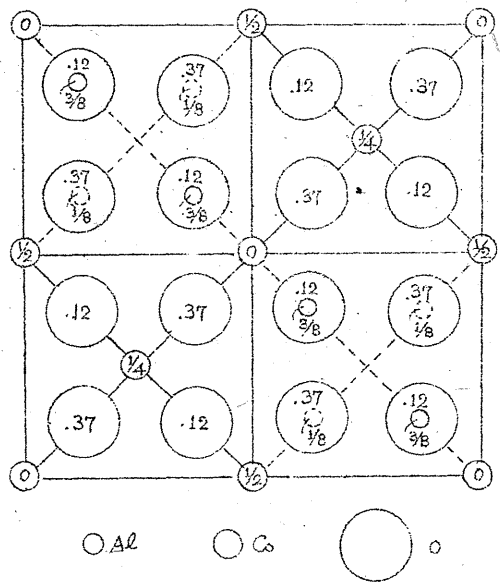


Fig. 4.

(from Wyckoff: The structure of Crystals (1931))

他の格子に拡散侵入してその位置を交換して行くのである。

拡散による固体反応については次の如き考察が行われている。即ち生成物層の厚さを y , 反応時間を t とすれば、拡散速度は生成層の厚さ y に比例するから、生成速度 $\frac{dy}{dt}$ は

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k'}{y}$$

これを積分して $y^2 = 2k't + C$

$t=0$ に於いて生成層がないものとするれば、 $C=0$

$$\therefore y^2 = 2k't$$

今この固体反応が球状固体粒子間に於いて行われるものと考えれば、生成層の厚さ y は変化した量の割合 x で表わされる。即ち

$$(1 - \sqrt[3]{1-x})^2 = k't \quad \dots \dots \dots (1)$$

k' は実験的速度恒数を表はす。この式によれば生成率 x の値より求めた $(1 - \sqrt[3]{1-x})^2$ と時間 t とは直線関係で表わされることになり、この関係は Jander の拡散式と称せられ固体反応が拡散によって行われるか否かを判断する手段として従来広く行われて来たものである。才3 図の生成率曲線は拡散による一般固体反応と同様の傾向を示し Jander 拡散式成立の可能性を思わせる。今この反応を球状固体粒子が互に拡散によって行われるものと仮定して生成率 x より $(1 - \sqrt[3]{1-x})^2$ を計算し、これと時間との関係を求めると才5 図のような直線となり Jander の拡散式が成立するのである。たゞこれらの直線が原典より少しはづれる理由は、他の類似の反応に考えられるようにこの反応の初期に於いては反応が容易に進行して両成分の接触する界面の温度が部分的に上昇し、反応が促進される結果であるとも考えられるのである。

固体反応の速度恒数と温度との間には

$$k = A e^{-\frac{q}{RT}} \quad \dots \dots \dots (2)$$

が成立つ。 k は反応速度恒数、 A は物質の状態に関する恒数、 q は活性化エネルギー、 R はガス恒数である。これより $\log k$ と $\frac{1}{T}$ とは比例する。今反応速度恒数を前式より求め $\log k$ と $\frac{1}{T}$ との関係を図示すると、才6 図のように直線となる。この関係より活性化エネルギーを求めると、

$$k_2 = 1.7 \times 10^4 e^{-\frac{30,000}{RT}} \quad (3)$$

となる。即ち本反応の活性化エネルギーは 30,000 cal. である。この値は従来多く測定せられた拡散反応の活性化エネルギーの値と

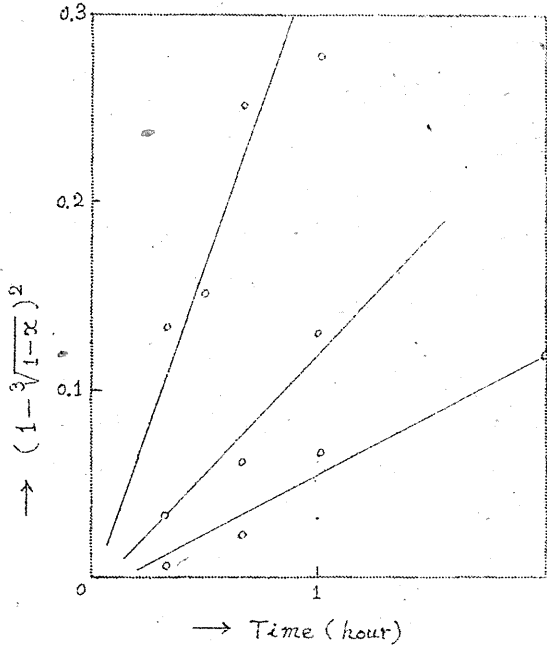


Fig. 5

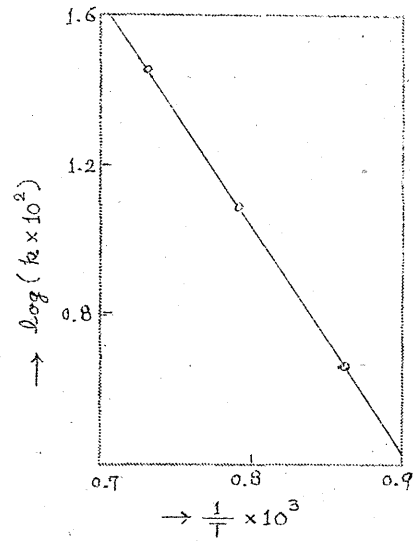


Fig. 6

近似する値を示してゐる。

V. Cobalt Blue の色について

Cobalt Blue が如何にしてあのような美しい青藍色を呈するかということは極めて興味ある問題であるが、又極めて困難な問題である。今ここではこの問題について理論的に導出するとゆうことは到底できないが、従来行われてきた種々の発色機構に関する研究結果を引用して要約すれば次の如くなる。

元素物質が着色して認められるとゆうことは、その物質が自ら発光しない限り光を吸収する固有の性質があるからである。例えば青を吸収すれば黄色に見え、赤を吸収すれば青緑色を呈するとゆう具合であつて、物質の色そのものは物質の固有の性質ではない。

然らば光の吸収は如何にして行われるかは勿論原子論的に論ぜられなければならないのであるが、Lewis の説に従つて極めて簡単に

説明すると次のようになる。即ち原子は原子核と電子とより成るが、これらの粒子はその位置を中心として或る振動数で振動することができる。今この粒子が光の電磁波を受ける場合、光の振動数が粒子の固有の振動数に近いと粒子は振動を始めそれによる摩擦によって入った光のエネルギーは吸収されるのである。しかし普通の場合にはこの振動数の差が大きいので可視光線の範囲では吸収を起すことがない、その結果無色である。ところが物質の構造に変化を来して電子の束縛の力が弱まると振動数が小さくなって始めて可視光線のうち比較的高い振動数の光即ち紫青等を吸収することができるようになり、従って黄色を呈するようになる。構造の変化が大きくなればなるほど吸収部が黄以外の部分に進んで行くというのである。

ところで無機塩類の色は光の吸収がその構造の如何なる真に於いて起るためであろうか。これに答えるものは柴田雄次博士による“錯基発色説”である。博士による Ni, Co, Cr, Cu 等の有色錯塩及び無機にある無色金属錯塩水溶液の吸収スペクトルの研究の結果、その結論として光線吸収の行われる真は錯基の中心である金属とこれと直接連繫する各原子、分子或は原子団中の非金属原子との間にあることを見出した。即ち“有色金属塩の発色並びに変色に於いて無機塩の紫外部及び外視部に於ける著しい光線吸収は錯基の生成によって起る”というのが錯基発色説の要諦である。従って光線吸収は化学構造に起因するものであって、イオン^{*}によるものでもなく、原子に固有の性質でもない。発色の原因は錯基が生成するためとするのである。

酸化物、硫化物、或はハロゲン化物等に見られる着色については、これらの着色化合物は皆不溶性であるが、溶解という現象は溶質と溶媒との間に強弱の差はあつても、とにかく一種の錯化合物を生ずる場合に限って起るものと考え、このような不溶性物質を高度の重積体としもはや溶媒と化合物を形成する余地のないことを示しているものと解釈するのである。即ち不溶性物質は重積的錯化合物であると考えたと説明できるのであって、結局有色無機金属化合物は塩類でも酸化物でも総て錯化合物であると断言するのである。

又柴田藤太郎博士による“配位原子価説”によると、中心金属イオンの有

* 例えばコバルト塩溶液の色は Co^{++} による色ではなくて $[Co(H_2O)_6]^{++}$ なる錯基の色である。

効原子番号が稀ガス構造又は擬稀ガス構造のそれと同じ四配錯基は正四面体構造[⊕]であり、その他の場合は正方形構造[⊕]である。又典型元素でも遷移元素でも週期表の族の番号と同じ原子価で四配位化合物を作る場合は正四面体構造の化合物を与え、週期表の族の番号と異なるときは正方形構造の化合物を作るとゆう。従つて Co^{++} は本来四配位錯基を作るときは正方形であるべきである。

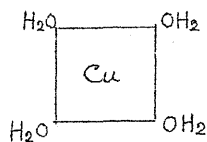
そこでアルミン酸コバルト CoAlO_4 の構造については先に述べた通り Co が四面体に O に囲まれ、 Al は正八面体状に O に囲まれていてこの両者が入り混つて互に頂点を共有しつゝ、立体的に無限に連つた重積的錯化合物であると見ることが出来る。従つてこの構造は相当に複雑であつて、そのためにこの構造が立体障壁を受け、本来 Co^{++} の平面構造であるべき錯基が正四面体になつて現われるのである。この大きな歪のため著しい光の吸収が行われ、従つて著しい着色が起り、深色的効果を有するものであるから甚だ深い色即ち青色を呈するに至る。要するに $[\text{CoO}_4]^{-6}$ * なる錯基の第一吸収帯の色を示すことになるのである。

VI. 総括

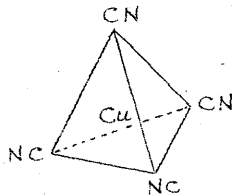
(1) アルミナと酸化コバルトの混合粉末試料を用いてその高温反応の機構を検討した。

(2) その結果 1000° 前後に於いて生成する化合物は青藍色のアルミン酸コバルトであり、コバルトを拡散成分とする拡散反応によつて行われ、

⊕ 例えは $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ の構造

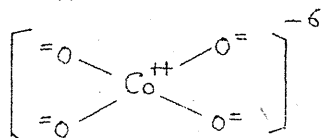


⊕ 例えは $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{--}$ の構造

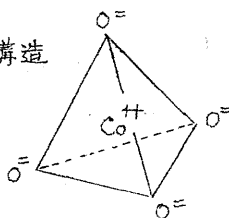


* $[\text{CoO}_4]^{-6}$ の構造

平面構造



立体構造



本反応にも Jander の拡散式が適合することを示した。又 X 線によって本化合物の存在を確認し、スピネル型立方晶型で格子定数は 8.03 \AA であった。

(3) 本反応の拡散の活性化エネルギーは 30000 Cal. であった。

(4) コバルト・ブルーの発色機構を考察した。

終りに臨み、本研究に絶えず御指導を賜った橋本宇一博士、並びに全力を捧げて遂に病魔のために不帰の客とされた故山中藤彦君の靈前に本稿を捧げ度い。又実際問題に対して種々の助言を与えられた東京美校教官寺田春弋氏に感謝する。