破壊応力が増大する場合には、 K_{Ic} の値も見掛け上増大するが、この傾向は E/σ_b の値の大きい材料で高くなる。

(3) 断面 5×5 mm の試験片による SENB の曲げ試験においては、ノッチ幅が小さく、試験スパンがで、またノッチ深さが試験片高さの $1/4$ の場合に、 K_{Ic} 測定値が平均的に低く適当な条件と考えられる。

(4) ノッチドビームの曲げ試験による破壊靱性の測定法は、セラミックス材料の特性を知るために有用であり、また曲げ強さ試験法の延長上にある評価方法として便宜な手段と考えられる。

文 献

- 1) W.F. Brown and J.E. Srawley, *Am. Test. Mater. Soc. Publ.*, **410**, 1-129 (1966).
- 2) 西田正孝, “応力集中”, 森北出版 (1973) p. 573.
- 3) L.A. Simpson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**[4] 151-54 (1974).
- 4) 村上宏明, 本間恭二, 電気通信大学卒業論文, 1-33 (1980).
- 5) R.F. Pabst, J. Steeb and N. Clausen, “Fracture Mechanics of Ceramics” Vol. 4, Ed. by R.G. Bradt, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, Plenum Press (1977) p. 821-33.
- 6) R.L. Jones and D.J. Rowcliffe, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 1195 (1975).
- 7) 松野外男, 若井史博, 昭和 55 年度窯業協会東海支部研究発表会前刷, 28-29 (1980).

論 文・Paper

ウルトラマリンに関連した反応の研究

(カオリンからのウルトラマリン合成過程の研究 (第 1 報))

石田 信 伍・藤村 義 和・藤 吉 加 一*・若 松 盈**

(中部工業大学 工業化学科
* 岐阜県陶磁器試験場
** 京都工芸繊維大学 無機材料工学科)

カオリン, 炭酸ナトリウム, 活性炭及び硫黄からウルトラマリンを合成する際の反応生成物をガスクロマトグラフや化学分析で調べて, 硫黄が存在すれば Na_2CO_3 は 450°C でも容易に分解すること, この結果生成した Na_2O がカオリンと $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : n\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ の比率で反応することが分った. Na_2O と H_2O から同時に生成した NaOH は次の反応式で硫黄と反応する.

500°C 以上では, Na_2SO_4 は活性炭によって Na_2S へ還元され, CO , COS 及び CO_2 が発生する.

カオリン及び Na_2O ・カオリンの表面積測定から, Na_2S_x は 7 層以上になっており, Na_2O ・カオリンの表面を広く覆っていることが推論された.

CS_2 や SO_2 を Na_2S_x と接触させると S_3^{2-} (青色発色団) が生成した. この事実はウルトラマリン・ブルーの合成の際に CS_2 や SO_2 が重要な役割をすることを示唆する.

(1981 年 7 月 13 日受付)

Studies of the Reactions Relating to Ultramarines

(The Synthetic Process of Ultramarine from Kaolin, Part I)

Shingo ISHIDA, Yoshikazu FUJIMURA, Kaichi FUJIYOSHI* and

Mitsuru WAKAMATSU**

(Department of Industrial Chemistry, Chubu Institute of Technology
1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi 487
* Gifu Prefectural Ceramic Institute
** Department of Inorganic Materials, Kyoto Institute of Technology)

Gas-chromatographic and chemical analyses of reaction products during the synthesis of ultramarine from kaolin, Na_2CO_3 , active charcoal and sulfur revealed that Na_2CO_3 easily decomposed under the presence of sulfur even at 450°C and thus formed Na_2O reacted with kaolin in the ratio of $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$. Simultaneously formed NaOH from Na_2O and H_2O reacted with sulfur according to the following equation:

Above 500°C , reduction of Na_2SO_4 to Na_2S_x by active charcoal occurred with the evolutions of CO , COS and CO_2 . From the surface area measurements of kaolin and Na_2O -kaolin, it was assumed that Na_2S_x , forming more than 7 layers extensively covered the surface of Na_2O -kaolin. CS_2 or SO_2 introduction on to Na_2S_x led to the formation of S_3^{2-} (blue chromophor). This fact indicates the important roles of CS_2 and SO_2 in the ultramarine blue synthesis.

[Received July 13, 1981]

Key-words : Ultramarine, Kaolin, Synthetic process, Blue chromophor

1. 緒 言

青色鉱物ラピス・ラズリはマルコポーロの時代から広く知られるようになり、貴石 (precious stone) として観賞され、またラピス・ラズリを粉碎したものは絵の具として貴重品扱いにされてきた。その人工鉱物であるウルトラマリン・ブルーは 19 世紀初期に仏人化学者 Guimet (1828 年) によって合成され、その独特な鮮青色によりインク、ペイント、白色鮮明材料として今なお使用されているが、酸に弱いことが欠点となって用途が限定されている。ウルトラマリン・ブルーは顔料としての用途の他に脱硫・脱水触媒能を有していることが報告されており、この触媒能の原因として硫黄ラジカルが存在が示唆されている¹⁾。

本研究は、今なお不明であるウルトラマリンの製造化学を、主として生成してくるガスの分析によって明らかにすることを試みたものである。ウルトラマリンの製造過程を ESR 法²⁾あるいは粉末 X 線回折法³⁾で追跡した研究報告はあるが、ガス分析をした報告はなく、生成ガスの分析によって製造過程の表面反応を別の立場から研究できる。

実験結果を述べる前に、従来のウルトラマリン・ブルー合成法及びそれに含まれる発色団について簡単に述べておく。

1.1 ウルトラマリン・ブルーの合成法

これまでのウルトラマリン・ブルーの工業的合成法は大別すると 1 段階法と 2 段階法の 2 方法がある。まず別図に 2 段階法を示す。

なお、1 段階法は工程 (2) を省略し、かつ工程 (1) は 820°C で約 24 時間仮焼するものである。

日本におけるウルトラマリン・ブルーの工業的合成法は最終的に空気酸化して青色を濃くする方法である⁴⁾。

実験室的合成法を以下に述べる。粘土、硫黄、炭酸ソーダ及び炭をるつばに入れ、ふたをして約 90 分赤熱し、次いでふたをとって約 30 分赤熱する。しかる後これを放冷すれば青色のウルトラマリン・ブルーがきょう雑物

別 図

として生成する⁵⁾。山口ら⁶⁾によれば、無酸素系でもウルトラマリン・ブルーが得られる。すなわち、カオリンと炭酸ソーダの焼結物と硫黄に硫化ナトリウムを加えて窒素雰囲気下で 950°C に加熱するか、上記の系の硫化ナトリウムを Na_2O と活性炭に代えて 850°C で 1 h 加熱すればウルトラマリン・ブルーが得られる。ただし、この際青色の発色が認められるためには硫黄蒸気圧を高くする必要があり、このことは固相系あるいは固相表面上にある程度の吸収された硫黄の存在することが発色に不可欠であることを示すと考えられる。ウルトラマリン・グリーンやレッド等の実験室的合成法は Hofmann らの論文に記述されている⁷⁾。

上記工業的合成法も実験室的合成法も本質的には同じ系であると考えられるが、その合成機構はあまり分っていない。ただ、ウルトラマリン・ブルー中には 1.2 節で述べるように Na_2S_3 , Na_2S_2 等が含まれており、このことから Na_2CO_3 と硫黄と炭素系還元剤から多硫化ナトリウム (Na_2S_x 及びこれが開裂した NaS_y) が生成し、これが固相内に侵入してウルトラマリン構造ができあがることは間違いあるまい。

これらの他に、水溶液中でアルミン酸ナトリウムとケ

イ酸ナトリウムを用いて、水熱合成法でウルトラマリン・ブルーを合成した報告があるが⁹⁾、カオリンを出発材料とする場合と違った機構で反応が進行すると考えられるので、ここでは述べない。

1.2 ウルトラマリン・ブルーの構造及び発色団

ウルトラマリン・ブルーがソーダライト単位胞を有し、この細孔の中に Na_2S_x あるいは NaS_x ($x=2$ or 3) を捕捉していることは明確になっている^{2),9)} が、発色が S_2^- か S_3^- によるものかは長らく論争された。なお、 $x \geq 4$ のものは細孔の大きさから見て存在するのは困難であると考えられている¹⁰⁾。

最近の精度の高い量子化学計算によって、 S_3^- が青色を与えることが示された¹¹⁾。実際、ポリスルフィドを含む青色の水溶液¹⁰⁾、アルカリを含むホウ酸系ガラス（青色）^{12),13)} 中にあるいはウルトラマリン・ブルー¹⁴⁾ 中に S_3^- による ESR 吸収が見いだされることも S_3^- 発色団説を支持する。

なお、ウルトラマリン・グリーン、ブルー及びレッド中の発色団については、Cobbold ら¹⁵⁾ の最近の論文に詳しく述べられている。

一般にウルトラマリン・ブルーの構造は $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$ とされており、 Na_2S_4 は Na_2S_2 と NaS_3 の混合体と考えられている²⁾。カオリンからウルトラマリン・ブルーを合成する場合、多硫化ナトリウム種が固相に侵入することが必要であるが、その場合分子が小さくて軽い場合が有利であり、したがって Na_2S_2 と NaS_3 の 4 原子分子が侵入しやすいと考えられる。

Na_2S_2 あるいは NaS_3 を取り巻くソーダライトケージは口径が小さいから酸素ガスの侵入が困難であり、 S_3^- を保護する役割を果たす。

実験室的合成法では硫黄圧を 1 気圧以上にすることが困難であり、山口らも指摘しているように生成したウルトラマリンの青色は濃くないが、この場合でもウルトラマリン構造は完全に近くできあがっているから、主として Na_2S_2 がソーダライトケージに入っているのではある。

ウルトラマリン・ブルーの顔料としての価値は主として青色発色団 S_3^- の濃度によって決まる。 S_3^- 濃度を高くするために、硫黄濃度を高めて $\text{Na}_2\text{S}_6 \rightarrow 2\text{NaS}_3$ の反応を起こすか、あるいは SO_2 や空気中の酸素等の酸化剤で酸化して、例えば $\text{Na}_2\text{S}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{NaS}_3 + \text{NaSO}_2$ なる反応で S_3^- を生成することが必要である。本研究では S_3^- の生成過程についても調べた。

2. 実験方法

2.1 出発材料

カオリンは鉄分の少ない蘇州カオリン（粉末 X 線回折法ではほぼ純カオリナイト、微量ギブサイトを含む）を

Table 1. Chemical composition of Soochow kaolin.

Constituents	Weight %	
	Before heat treatment(a)	After heat treatment(b)
SiO_2	45.0	50.89
Al_2O_3	40.3	45.57
Fe_2O_3	0.13	0.15
TiO_2	0.01	0.01
Na_2O	0.03	0.03
K_2O	0.01	0.01
CaO	0.07	0.08
MgO	0.01	0.01
Ig.Loss	14.39	3.24(a)
Total	99.95	100.0

a) Observed values.

b) The heat treatment was carried out for 2hr in air.

The weight % values except that of Ig.Loss were obtained from calculations.

加熱して有機物を除いたものを使用した。蘇州カオリンはかなりの量の水分を含むが、空気中 500°C で 2 時間加熱脱水処理で蘇州カオリンは非晶質になった。脱水処理蘇州カオリンの表面積は 38 m²/g であり、室温で空気中に放置しても、ほとんど吸水性を示さなかった。蘇州カオリンの分析結果を表 1 に示す。分析法は JIS 粘土分析法によった。

Na_2CO_3 (G.R.), NaOH (G.R.), 硫黄 (E.P.) 及び活性炭 (E.P.; 半井化学薬品社製) はそのまま使用した。この活性炭 0.1 g を室温で 30 分排気し、真空装置内で 800°C まで加熱し生成してくるガスを高表面積を有するシリカゲルに液体窒素温度で吸着させ、このガスの種及び量をガスクロマトグラフとマノメーターを使って測定したところ CO_2 が約 1 cc, CO が約 3 cc 生成していた。

固体表面上の NaOH と硫黄の反応を調べるために塩基性水酸基を持たず、かつ NaOH と反応せず更に脱水カオリンと表面積が著しくは異ならない担体として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を選択した。この $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (DTA 用、西尾工業社製) の表面積は 59 m²/g であった。多硫化ナトリウムと CS_2 (G.R.) や SO_2 の表面反応を ESR 法で調べるときにラジカルを含む活性炭が障害となるので、理想系としてモレキュラーシーブ 5A に多硫化ナトリウムを担持し、これに CS_2 や SO_2 ガスを導入して反応を調べた。この MS 5A (パウダータイプ、西尾工業社製) の組成は $\text{Ca}_{4.5}\text{Na}_3\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$, K_2O 0.24 wt%, Fe_2O_3 0.06 wt% である。この SO_2 は真空装置内で Cu 片と H_2SO_4 を反応させ、生成ガスを液体窒素を用いて捕集し、その中留分をとったものである。空気との接触を断つために反応は窒素雰囲気下で行うが、この窒素はボンベ詰めのもので Cu-ケイソウ土で脱酸素して使った。

2.2 反応装置及び生成ガス等の分析法

小さな石英管に硫黄(以後 S と略記)を入れ、この上に加熱脱水処理した蘇州カオリン(以後カオリンと略記)、

Na_2CO_3 及び活性炭 (C と略記) を乳鉢中で粉碎混合したものを石英管の口まで詰める。この時の重量比はカオリン : S : Na_2CO_3 : C = 4 : 3 : 3 : 0.1 である。この上に石英製のふたをすきまがあるように置いて、これより大きな大石英管の中におく。加熱に際して、反応物が入った小石英管とこれを収容する大石英管の熱伝導をよくするため石英砂をこのすきまに詰めておく。大石英管の外側には、熱電対が固定してあり、またその口から常時 N_2 ガスが流入し、また流出しているが空気は入らない。

加熱に先立ち充分 N_2 を流し空気と N_2 を置換する。置換が充分かどうかは、流出してくるガスをガスクロマトグラフ (充てん剤 : モレキュラーシーブ 5A) に打ち込み、 O_2 ピークの有無で判定した。空気と N_2 との置換が終わったら、外管を軽くたたいて小石英管のふたをする。

加熱によって反応が起こり、キャリアーガスの N_2 とともに CO_2 , COS, H_2S , 及び CS_2 ガスが流出してくるが、これらのガスはジメチルスルフォラン-C-22 カラムを使って分析した。また CO 及び微量の H_2 も流出してくるがこれはモレキュラーシーブ 5A カラムで分析した。流出ガスの同定及び定量は CS_2 を除き常法によって調製したガスをガスクロマトグラフに打ち込んで、保持時間及びピーク面積を比較して行った。 CS_2 は既知量の CS_2 (液体) を気化して同様な方法で同定及び定量をした。流出ガスの流量は石けん膜流量計で測定した。

外側の石英管の容量は約 70 ml であり、この中に N_2 が室温で 5 ml/min の速度で送り込まれてきたとする。この N_2 ガスが 300°C に加熱されたとなると流入速度は約 10 ml/min になる。これが 70 ml の容器中のガスの 50% を置換するに要する時間は約 5 分と計算される。したがって、ガス分析した時点のガスは約 5 分前に生成したガスであることになる。昇温速度は $150^\circ\sim 160^\circ\text{C}/\text{h}$ であったから、5 分間で約 13°C 昇温する。したがって、反応温度と流出ガス組成を対応させる場合、この補正が必要になる。

また、石英管外壁の温度は反応物が入っている小石英管内壁の温度と異なる。反応物が入っていない条件であるが、小石英管内壁と大石英管外壁の温度を調べると、ほぼ 20°C ほど石英管外壁の温度が高かった。以上とりまとめると、分析時のガスはその時の石英管外壁温度よりも約 30°C 低い反応温度で生成したものと考えられる。以後表示する図中にはこの補正した値が使っている。

2.3 ウルトラマリン合成反応途中及び反応後の

SO_4^{2-} , S^{2-} , 全硫黄及び活性炭量の測定

試料を三角フラスコに入れ、これに希塩酸を滴下する。この際生成する H_2S ガスは三角フラスコとゴム管で連結した AgNO_3 及びアンモニア水の入った洗浄びんを通して Ag_2S として沈殿させる。希塩酸の滴下が終わ

たら三角フラスコを温めながら N_2 ガスを送り込み、生成した H_2S を全部 Ag_2S とする。

三角フラスコ中には SO_4^{2-} イオンが残るが、これをガラスフィルターで汙過し、汙液に BaCl_2 水溶液を加えて、 BaSO_4 の沈殿としてこの量を測定する。

S^{2-} イオン量は洗浄びん中の Ag_2S 沈殿を再度アンモニア水で洗浄し、これを硝酸で分解した後、暗所で AgCl とし、これをガラスフィルター上にとって乾燥しこの重量から計算した。

SO_4^{2-} イオン分析の際、ガラスフィルター上に残った活性炭の定量は、まず最初に 110°C で乾燥し、これに CS_2 を注いで硫黄を除き、更に $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ で洗い、次いで水洗して再度 110°C で乾燥する (I)。残った活性炭はガラスフィルターに密着し、採集が困難であったから、活性炭量の測定はこれを酸化分解した前後の重量差で決定した。このため加熱した $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液及び HCl 水溶液をガラスフィルター上の活性炭に交互に注ぎ、活性炭を酸化分解し、活性炭の黒色が認められなくなるまでこの操作を繰り返し、その後でガラスフィルターを 110°C で乾燥した (II)。活性炭量は (I) 操作の重量から (II) 操作の重量を引いて算出した。 $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 及び HCl を交互に注ぐ方法は短時間で活性炭を酸化するよい方法であり、活性炭のみ 79 mg の酸化を試みた際、わずか 2 回の処理で 60 mg が酸化された。

全硫黄量は試料に HCl と Br_2 を加えすべての硫黄化合物を SO_4^{2-} とし、これを BaSO_4 として分析した。

2.4 Na_2SO_3 及び未反応 NaOH の分析

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上の NaOH と硫黄の反応あるいはカオリンからのウルトラマリン合成の際に、未反応の NaOH や Na_2SO_3 が存在する可能性がある。 Na_2SO_3 の分析は 2.3 節で述べた方法と同様に試料に希塩酸を注ぎ、発生した H_2S 及び SO_2 ガスを AgNO_3 -アンモニア水に吸収させ、 Ag_2S 沈殿物をガラスフィルターで汉過して除く。もし Na_2SO_3 が存在していたならば、 Ag_2SO_3 はアンモニア水に溶解するからこの汉液には SO_3^{2-} が存在しているはずである。この汉液に H_2O_2 水を加えると酸素ガスの発生が認められるが (多分、アンモニア水中の OH^- の触媒作用によるものと考えられる)、このまま一昼夜放置して SO_3^{2-} を酸化し、この溶液中の Ag^+ イオンを除き、 BaCl_2 を加えて BaSO_4 の沈殿の有無で Na_2SO_3 の有無を判定した。

未反応の NaOH の分析法について述べる。 AgNO_3 水溶液に試料を入れると、 NaOH が存在すれば、 Ag_2O が沈殿する。この Ag_2O はアンモニア水に溶けるから、沈殿物を水洗した後でアンモニア水を加え、溶出した Ag^+ を AgCl として、この AgCl 量から NaOH 量を判定した。

2.5 粉末 X 線回折, ESR 及び表面積測定

ウルトラマリン合成反応後の反応物はウルトラマリン相に特有な $2\theta=24^\circ$ (Cu K α) のピークを示すが, これは島津製作所社製 X 線回折装置で測定した. ウルトラマリン相の成長の度合を比較する基準試料として, 関東化学社製のウルトラマリン・ブルー (CI 77007; 分析結果 SiO₂ 37.3, Al₂O₃ 25.1, Na₂O 19.8, S 14.9, Fe₂O₃ 0.4, K₂O 1.6, CaO+MgO 0.7 wt%; 粘土分析法による) を採用した.

ESR 測定は日本電子社製 3 BX 型装置で, ESR スペクトルの g 値は Mn²⁺ マーカーで計算した. カオリン等の表面積は N₂ ガスを液体窒素温度で吸着させる BET 法で測定した.

3. 実験及び考察

3.1 合成反応時の生成ガス

図 1 は, カオリン, Na₂CO₃, 活性炭及び硫黄の混合系を加熱昇温した際に生成してくるガスの流出速度 (18°C) を示したものである. 炭酸ガス及び H₂S が 400°C 500°C の間に大量に流出し, 520°C でいったんガスの発生が止まり, 570°C から CO₂, COS, CO の順で再度ガスが発生してくることが分る.

図 1 の横軸は時間であるから, これを積分すれば流出量になり, 図 2 にこれを示した. 図 2 の流出ガス量は標準状態 (STP) のガス量である.

図 3 から, 炭酸ナトリウムとカオリンの反応において, 硫黄の存在が CO₂ の発生を容易にしていることが分る. 硫黄蒸気中の主分子種である S₂ はアルカリ金属中に侵入し, 陰イオンと置き換わることが知られてお

Fig. 1. Rates of the formation of gases during ultramarine synthesis. The stating materials and their quantities were the same as described in Table 2.

Fig. 2. Amounts of the formed gases during ultramarine synthesis. Figure 2 was derived by the integrations of the curves in Fig. 1.

り, 例えば KI と硫黄蒸気の反応では S₂⁻ が生成する¹⁶⁾. この系と類似した Na₂CO₃ と硫黄の反応でも, CO₂ が生成するが, その生成速度は小さい (図 3; Na₂CO₃+S). また, 固体 Na₂CO₃ とカオリンの約 500°C における反応では CO₂ はほとんど生成しない (図 3; Ka+Na₂CO₃). したがって, カオリン, Na₂CO₃, 活性炭及び硫黄の混合系では硫黄が溶媒のようになり, Na₂CO₃ を溶解し, これとカオリンが 450°C のような低い温度でも反応して CO₂ が発生したものと考えられる.

図 3 からはまた, カオリン, Na₂CO₃ 及び硫黄の混合系に活性炭がある場合 (Ka+Na₂CO₃+S+C) と, ない場合 (Ka+Na₂CO₃+S) では, 前者の方が CO₂ 発生量が大であることが分る. このことから, 活性炭が 500°C 近辺から還元作用をしていることが分る.

図 1 に戻って H₂S について考えてみる. 450°C 近辺の H₂S の生成は CO₂ の生成と連動している. CO₂ は Na₂CO₃ が分解して生成したものであり, 同時に生成した Na₂O の一部はカオリンに含まれる H₂O 及び活性炭に吸着していた H₂O と反応して NaOH になるものと思われる. 反応式等不明な点が多いが, 塩基性の OH⁻ と S が反応して H₂S 及び Na₂SO_x (x=3 or 4) が生成すること

Fig. 3. Effect of the sulfur on the decomposition of Na_2CO_3 in contact with kaolin.

Designation (used quantities; mg) Ka: Dehydrated kaolin (947), Na_2CO_3 (713), S: Sulfur (758), Ka^* : Kaolin without dehydration treatment (947)

Temperature rise: $(155 \pm 25)^\circ\text{C}/\text{h}$, carrier gas (N_2), flow: 5 ml/min

は^{17),18)},既に指摘されている. なお, H_2S が分解して H_2 が生成する可能性があるが, $540^\circ\sim 700^\circ\text{C}$ の間で反応生成ガス中にわずかな量の H_2 が認められた. 発生した H_2 ガスの総量は約 3×10^{-3} ml であり H_2S の分解反応は無視できた.

3.2 合成反応時の固体表面生成物

複雑なカオリン上での反応を調べる前に, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上での NaOH と硫黄の反応生成種を調べた.

既知量の NaOH を含浸させた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を 500°C で加熱乾燥し (N_2 気流中), これと硫黄を混合し 500°C で約 1 h 反応させた. 反応時のキャリアーガスとして He を用い, 生成した H_2S を液体窒素でトラップして真空装置に移し, 水銀柱を用いてその容量を測定した.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上の NaOH と硫黄の反応の結果 (出発系: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2 g, NaOH 109 mg, 硫黄 1 g), 反応した NaOH 101 mg (2.53 mmol), 生成した Na_2S_x 0.93 mmol (NaOH 74 mg に対応), Na_2SO_4 0.34 mmol (NaOH 27 mg に対応), H_2S 0.13 mmol (3 ml) であった. なお Na_2SO_3 は認められなかった. このことは, Na_2SO_3 は不安定で高温では Na_2S と Na_2SO_4 に変化するとされていることと調和する¹⁹⁾.

反応式は次の (1), (2) 及び (3) が合体した (4) か

らなるものとする.

上記 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上の反応結果は $\alpha \approx 1.7$ に対応し, (1) 式で生成した H_2S の大部分は更に NaOH と反応して Na_2S_x になることが分る.

カオリン, Na_2CO_3 , 硫黄及び活性炭の混合系では既述した (4) 式の他に以下の反応式が加わり, 更に複雑になる.

カオリン系の反応でも, カオリンの表面層には未反応の NaOH (or Na_2O) や Na_2SO_3 が存在する可能性があるが, 450°C 昇温後 1 h 保温及び 800°C まで昇温後の試料の分析結果では未反応の NaOH や Na_2SO_3 は存在しなかった.

500°C 以下の反応では, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上の NaOH と硫黄の反応の場合, 未反応の NaOH が存在したこと, また 1 h 後でも H_2S の生成が検知されたこと (流出ガスを AgNO_3 -アンモニア水に通すと溶液はわずかに黒変する) から分るように, NaOH と S の反応はかなり遅い. したがって, (5) の反応で生成した Na_2O はカオリンと中和する Na_2O を除いて (7) の反応ですべて NaOH になっているものと考えられる. したがって, また, Na_2O が直接硫黄と反応する $4\text{Na}_2\text{O} + 4\text{S} \rightarrow 3\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ の式は考えなかった.

表 2 はカオリン, Na_2CO_3 , 硫黄及び活性炭混合系での反応生成種の量的関係を表示したものである. ここで 450°C , 1 h 保温の値及び 800°C 昇温後の値は同一実験のものではないが, 反応条件が類似しているので, 同一のものとしなした. 表 2 において昇温途中 450°C で 1 h 保持した場合, Na_2SO_4 はかなりの量が生成しているが, Na_2SO_4 と Na_2S の量的関係から α を計算すると $\alpha \approx 0.4$ になる. このことは生成した H_2S が NaOH と反応することを示している. 更に 800°C まで加熱すると Na_2SO_4 がほとんど消失し, また活性炭量が減少していることが分る. 活性炭の減少は Na_2SO_4 の還元に使われたことによると考えられる. 実際, 活性炭が Na_2SO_4 と反応して消費されることは, 活性炭を使わない系 ($\text{Ka} +$

Table 2. Reaction processes involved in the ultramarine synthesis.

Reactants		(temp. rise: 155°C/hr)		Products (800°C)	
Soochow Kaolin 947 mg (dehydrated)	dehydration			916 mg (assumed)	
		formation of Na ₂ O·Kaolin		Na ₂ O 250 mg (calc)	
Na ₂ CO ₃ 713 mg	Na ₂ O 417 mg (or NaOH) (calc)				
Na ₂ O 167 mg (calc)	reaction (450°C) with sulfur				
		Na ₂ S 125 mg (obs)		Na ₂ S 210 mg (obs)	
		Na ₂ SO ₄ 150 mg (obs)			
			reduction with C		
C 94 mg	108 mg* (obs)			45 mg (obs)	
S 758 mg	polysulfide formation			138 mg (obs)	
total weight					1.56 g (obs)
Compositiion of polysulfide: Na ₂ S _{2.6}					

* The weight increase of active charcoal seems to be due to the sulfur adsorption.

Na₂CO₃+S) では COS や CO がほとんど生成しなかったことと調和する。更に、このことを確認するためにカオリンに Na₂SO₄ を担持し (含浸法)、これと活性炭を乳鉢中で混合し (Ka: Na₂SO₄: C=1: 0.5: 0.2)、これを N₂ 中で昇温加熱していったところ 500°C から H₂S 及び 600°C から CO の流出が認められた。H₂S の生成は SO₄²⁻ の S⁶⁺ から H₂S の S²⁻ まで S イオンが還元されたことを示す。

表 2 において、Na₂CO₃ より生成した Na₂O または NaOH のうち Na₂S 及び Na₂SO₄ に変化しなかったものはカオリンと中和したものとみなした。

また、800°C までの昇温でカオリンは完全に脱水されるものとみなした。

カオリンの表面積は 38 m²/g であったが、800°C まで昇温して反応させた系を活性炭を除くため 750°C で 30 min 空気酸化したものは 8 m²/g に表面積が減少した。しかし、これを水洗して表面上の Na₂SO₄ や多硫化物等を除いたものの表面積は 35 m²/g であった。このことは反応前後でカオリンの表面構造があまり変化してないことを示すと考えられる。

多硫化物が Na₂O・カオリンの表面上にあるとして、多硫化物層の厚さを考察する。表 2 のすべての硫黄が多硫化物を形成したとするとその組成は Na₂S_{2.6} であるが、この密度は不明であり、したがって分子断面積も計算できない。この多硫化物の分子断面積を小さく見積も

って Na₂S と同じと仮定すると、Na₂S_{2.6} 348 mg は約 300 m² の面積を占有する。Na₂O・カオリン 1.17 g (表 2) の表面積は 41 m² と計算されるから、多硫化物は 7 層以上の厚さで Na₂O・カオリンの表面を被覆していることになる。上述した表面積の減少は Na₂O・カオリンの表面が多硫化物によって覆われ、その結果細孔がふさがれたと考えれば理解できる。

3.3 物質収支

3.1 節で硫黄の存在下ではカオリンと Na₂CO₃ の反応が速やかに起こることを述べた。このことはカオリンの酸点が Na₂O と反応することを示唆する。もし、カオリンと Na₂O からウルトラマリンと同様な NaAlSiO₄ 組成ができたとすれば、表 2 のカオリン量に対しては Na₂O が 249 mg 必要であると計算される。この際、カオリンに含まれる微量のギブサイトは反応に関与してないものとして無視した。カオリンとの結合に使われた Na₂O の量は化学分析の結果 250 mg と算出されたが、これは理論量とよい一致を示した。

炭素収支について考えてみる。C に関係するものは出発系では活性炭と Na₂CO₃ であり、生成系では CO₂, COS, CO 及び CS₂ である。表 2 における C の減量は 97 ml の上記含炭素ガスの生成に対応する。また、Na₂CO₃ から 151 ml の CO₂ が発生する。含炭素ガスの発生量は図 2 から 151 ml+92 ml と計算され (CO₂: 151+38, COS: 44, CO: 9, CS₂: ≈1 ml)、かなりよく一致している。

同様に酸素収支についても計算した。Na₂CO₃ が分解して生成した 151 ml の CO₂ を除いた CO₂, COS 及び CO の酸素は、最終的に Na₂S に変化するはずの 167 mg の Na₂O の酸素 (表 2) と H₂O が H₂S 32 ml (図 2) となった際の酸素に由来する。CO に換算した場合、前者の酸素量は 60 ml、後者の酸素量は 32 ml であり、合計 92 ml になる。実測された含酸素ガスは、CO 換算で 2×38(CO₂)+44(COS)+9(CO)=129 ml であり、計算量 (92 ml) と合わないが、これは活性炭に含まれる含酸素基や N₂ と置換不十分な残存酸素のためと思われる。

3.4 ウルトラマリン構造の生成及び発色

450°C まで加熱しただけでは、ウルトラマリン構造に特有な 2θ=24° の回折ピークは認められなかった。800°C まで昇温して約 30 min、800°C に保温すると (800°C 昇温後のガス分析操作、流速測定等で約 20 分経過、その後の空冷で、約 30 分保温したと見なした)、2θ=24° の回折ピークが認められ、回折ピークの大きさは市販品のそれと比較して約 30% であった。5 h、800°C で保温したものは 70%, 17 h でほぼ 100% のピーク高

Fig. 4. ESR spectra of S_3^- formed from Na_2S_x by the reaction with CS_2 or SO_2 .

- (2) CS_2 introduction on to (1) at room temp. ($P_{CS_2}=50$ Torr), followed by the heating at $500^\circ C$ for 10 min.
- (3) SO_2 introduction on to (1) at room temp. ($P_{SO_2}=60$ Torr).
- (4) The heat treatment of (3) at $350^\circ C$ for 40 min.

さを示した。17 h, $800^\circ C$ で保温したものは空気酸化しなくても青色を示した。

青色を示すためには NaS_3 が生成し、ソーダライトケージに侵入することが必要である。長時間 $800^\circ C$ 保温の結果青色になったことは、この間硫黄圧が高くなることなく、また酸素が侵入したとも考えられないから、別の理由によるものと考えられる。

1.1 節で述べたように、山口ら³⁾は $NaAlSiO_4+Na_2S+S$ 系と $NaAlSiO_4+Na_2O+C+S$ 系でウルトラマリンを合成しているが、後者の系では低い硫黄圧でも青色に発色している。このことから、活性炭が青色発現に寄与しているのではないかと想像される。

図4は CS_2 と多硫化ナトリウムの反応を示したものである。 CS_2 がどのような作用で S_3^- を生成するか明らかではないが、とにかく S_3^- を生成する作用があることが分る。青色が認められなかった試料も $750^\circ C$ で 30 min 空気酸化すれば青色が認められた。ただし、この酸化処理でウルトラマリン相に特有な回折ピークの大きさは変化しなかった。このことは、ただ単に既にできあがっているソーダライトケージ中の NaS_3 濃度が高くなったことを示すと考えられる。

多硫化物を空気酸化すれば SO_2 が生成する。 SO_2 がウルトラマリンの青色を濃くする作用があることは既に指摘されているが³⁾、 SO_2 の S_3^- 生成作用を図4に併示しておく。図4から分るように、 SO_2 の場合、 Na_2S_x と

反応して室温では明りょうな SO_2^- のシグナルが現れるが、高温では SO_2^- は極めて少なくなる。しかし、 CS_2 の場合、 S_3^- は生成したが、 CS_3^- と考えられるラジカルは認められなかった。 SO_2 との類推から CS_2 の作用を推定すれば、

なる反応で S_3^- を生成すると考えられる。

なお、図4において S_3^- との同定は g 値及び室温でも測定可能なこと（類似した g 値を示すことがある S_2^- は室温では測定しにくい）から^{11)~13), 16), 20)}、 SO_2^- の同定は g 値²¹⁾から行った。

また、モレキュラーシーブ5Aに多硫化ナトリウムを担持してMS5A- $Na_2S_{2.3}$ を調製する方法は、MS5Aを飽和 Na_2S 水溶液に浸漬後、 $500^\circ C$ で N_2 気流中にて乾燥する。これに $500^\circ C$ で硫黄を吸収させる。多硫化物の組成は、 Na_2S 浸漬操作で Na_2S ばかりでなく $NaOH$ も吸収され、計算は簡単でないが(4)式、吸収硫黄量及び化学分析から計算した。

文 献

- 1) Z. Dudzik and K.F. Preston, *J. Colloid and Interface Sci.*, **26**, 375 (1968).
- 2) A. Wieckowski, *Phys. Stat. Sol.*, **42**, 125 (1970).
- 3) G. Yamaguchi and Y. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 2645 (1968).
- 4) Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" **15**, 540, John Wiley (1968).
- 5) 海外技術研究所編, "日本化学商品辞典" 4-13 (1975). 色材協会編, "色材工学ハンドブック" 朝倉書店 (1967) p. 129-131.
- 6) 千谷, "無機化学・中巻" 産業図書 (1959) p. 517.
- 7) U. Hofmann, E. Herzenstiel, E. Schönmeyer and K.H. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **367**, 119 (1969).
- 8) S.D. McLaughlan and D.J. Marchall, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1359 (1970).
- 9) A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry" Clarendon Press (1975) p. 832.
- 10) W. Giggensbach, *Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 3189 (1968).
- 11) F.A. Cotton, J.B. Harmon and R.M. Hedges, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1417 (1976).
- 12) Y. Matsunaga, *Can. J. Chem.*, **38**, 310 (1960).
- 13) W. Giggensbach, *Inorg. Chem.*, **10**, 1308 (1971).
- 14) R. Böttcher, S. Wartewig, W. Windsch and A. Zschunke, *Z. Naturforsch.*, **23**, 1766 (1968).
- 15) R.J.H. Clark and D.G. Cobbold, *Inorg. Chem.*, **17**, 3169 (1978).
- 16) L.E. Vanotti and J.R. Morton, *Phys. Rev.*, **161**, 282 (1967).
- 17) J.H. Lunsford and D.P. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **58**, 2079 (1973).
- 18) W. Giggensbach, *Inorg. Chem.*, **10**, 1306 (1971).
- 19) "Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry" **10** (1930) p. 263.
- 20) A.K. Kolosov, V.A. Shvets, N.D. Chuvylkin and V.B. Kazansky, *J. Cat.*, **47**, 190 (1977).
- 21) A.K. Kolosov, V.A. Shvets and V.B. Kazansky, *J. Cat.*, **37**, 387 (1975) and references herein.