紺青に関する研究(第2報)^{*UDC} 667.622.1:661.872.844.001 :541.6

Studies on "Prussian blues" (II)

渡 辺 久 次^{**}

WATANABE Hisazi

要 旨

本研究においては紺青生成に際して普通工業的生産にも使用されているカリウム塩、アンモニウム塩のほか各種のアルカリ金属、アルカリ土類金属その他重金属の塩類を加えることによって紺青製品に及ぼす影響についての実験を行なった。

すなわちカリウム、アンモニウムを含む 16 種の金属をそれぞれ加えたもの、および鉄源として硫酸塩と塩酸塩を使用したものなどで合計 18 種類の紺青を合成し、それらの色相、耐光性、耐アルカリ性について試験を行なった。

これらの紺青製品については、かなり大幅な色相の変化が見られ、耐光性についてはアンモニウム基およびアルカリ土類金属を含むものが良好であった。耐アルカリ性についてはニッケル塩、コバルト塩、マンガン塩を含むものが興味ある結果を示した。

1. 緒 言

著者はさきの第1報において紺青製造に際して加えるカリウム塩およびアンモニウム塩が製品の性質に及ぼす影響について検討した。これらの実験のうち製品の色相に関しては、純度はかなりの変化が認められたがその主波長はあまり差違がなかった。すなわち同一製造法による場合、カリウム塩とアンモニウム塩とでは製品の主波長はほとんど変化なく、それらの塩の使用量によって純度のみが変化することがわかった。

本研究においては特に紺青製品の色相のか変わったものを求める目的をもって、さらには耐光性および耐薬品性のすぐれたものを発見する目的をもって実験を行ない、上記のカリウム、アンモニウム塩の外に各種のアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属塩を紺青製造中に加えて得られた製品について色相、耐光性および紺青の耐薬品性中とくに問題となる耐アルカリ性などの諸性質につ

いて検討した。

2. 実験および考察

2.1 試料の作成

試料の作成に使用した原料およびその量的関係、また反応条件は表1に示すとおりであるが、フェロシアン基としてはフェロシアン化カリウム ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$) およびフェロシアン化ナトリウム ($Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$) を使用し、鉄塩としては硫酸第一鉄 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) および塩化第一鉄 ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) を使用した。

すなわち $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 42.2 g (0.1 モル) あるいは $Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$ 48.4 g (0.1 モル) を蒸留水 500cc に溶解し 90°C に加熱し、一方 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 40.7 g または $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 28.9 g を 400cc の蒸留水に溶解したものに各種金属塩を加え溶解し 90°C に加熱した溶液を作る。フェロシアン化溶液をかきまぜながら徐々にこれに鉄溶液を加え、添加終了後さらに 30 分間かきまぜたのち約 1 昼夜放置し次にこれに硫酸 15g または塩酸 30g を加え 10 分間かきまぜたのち 2.2g の塩素酸ナトリウム $NaClO_3$ を 50cc の蒸留水に溶かした溶液を加え反応物を 90°C に加熱昇温し約 2 時間かきまぜ完全に酸化発色させる。一晚放置した後これを蒸留水で水洗し顔料含有液の pH が約 3.5~4.0 になったときこれをこしわけ、約 80°C で乾燥し粉碎して実験に供した。

表1に示す試料 3-ホは原料に黄血カリを使用し、鉄成分としては硫酸第一鉄を使用しその他の金属塩を全然加えないものである。試料 4-イは原料として黄血ソーダを使用し硫酸第一鉄、また試料 8-イは鉄成分として塩化第一鉄を使用したものであるがいずれもその他の金属塩を含まないものである。

その他の試料はそれぞれ表にある各種の金属塩を 0.1 ないし 0.2 モル (一価の金属の場合は 0.2 モル、二価の金属の場合は 0.1 モル) を鉄溶液に溶かして反応させた。試料番号 8 に属するものは Ni を除いて不溶性硫酸塩を生じるものであるからとくに塩化鉄を使用した酸化の場合の酸も塩酸を使用した。

また次にしるす各金属塩はフェロシアン基によって単

昭 35. 11. 1 受理

* 第1報 本誌 33 [12] (1960) 555~560

** 日本ピグメント株式会社

表 1 試料の作成条件

試料番号	フエロシアン化物 (g)	鉄 塩 (g)	添加金属塩 (g)	反応 温度 (°C)	生成沈 殿物の 色	酸 化				収量 (g)
						酸 (g)	酸化剤 (g)	温度 (°C)	時間 (hr)	
3—ホ	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 42.2	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 40.7	— —	90	淡青色	98% H_2SO_4 15	$NaClO_3$ 2.2	90	2	35.0
4—イ	$Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$ 48.4	" "	— —	"	青白	" "	" "	" "	" "	34.4
4—ハ	" "	" "	KCl 14.9	"	淡青白	" "	" "	" "	" "	33.3
5—ハ	" "	" "	$(NH_4)_2SO_4$ 13.2	"	淡青白	" "	" "	" "	" "	32.0
6—イ	" "	" "	LiCl 8.5	"	青白	" "	" "	" "	" "	34.8
6—ロ	" "	" "	CuCl 19.8	"	"	" "	" "	" "	" "	39.8
6—ハ	" "	" "	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 28.8	"	"	" "	" "	" "	" "	37.3
6—ニ	" "	" "	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 19.8	"	"	" "	" "	" "	" "	36.3
6—ホ	" "	" "	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 23.8	"	黄緑	" "	" "	" "	" "	41.3
7—イ	" "	" "	$CdCl_2 \cdot xH_2O$ 18.3	"	青白	" "	" "	" "	" "	40.3
7—ロ	" "	" "	$TiSO_4$ 14.4	"	淡黄	" "	" "	" "	" "	41.0
7—ハ	" "	" "	$CrCl_3 \cdot xH_2O$ 10.6	"	青黄	" "	" "	" "	" "	41.5
7—ニ	" "	" "	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 16.1	"	青白	" "	" "	" "	" "	37.3
7—ホ	" "	" "	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 20.3	"	"	" "	" "	" "	" "	34.9
8—イ	" "	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 28.9	— —	"	"	35% HCl 30	" "	" "	" "	34.2
8—ロ	" "	" "	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 26.6	"	"	" "	" "	" "	" "	—
8—ハ	" "	" "	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 24.4	"	"	" "	" "	" "	" "	—
8—ニ	" "	" "	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 14.7	"	"	" "	" "	" "	" "	—
8—ホ	" "	" "	$NiCl_2 \cdot 7H_2O$ 23.7	"	青灰	" "	" "	" "	" "	38.0

独にはそれぞれ着色沈殿物を生じるものであるが、試料作成の際第一鉄塩とともに反応させて生じた沈殿物の色は表中に示すようにおおむね青白色であった。

フエロシアン化金属の色は次のとおりである。

Cu^{+} : 緑色, Ti^{++} : カツ色, Zn^{++} : 白色, Mn^{++} : 白色, Co^{++} : 青色, Cd^{++} : 白色, Cr^{+++} : 黒カツ色, Al^{+++} : 青白色, Ba^{++} : 白色, Ni^{++} : 青白色, なお K^{+} , NH_4^{+} , Li^{+} , Mg^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} は当量でフエロシアン基と反応させても不溶性の沈殿物は生じなかった。

なお表 1 中に示す収量を見れば前記の不溶性フエロシアン化金属を生じる金属塩を添加したものはいずれも試料の収量が多く、フエロシアン化ナトリウム 48.4g にたいし硫酸第一鉄 40.7g または塩化第一鉄 28.9g を加えた場合反応系に鉄イオンが過剰である (第 1 報参照) にもかかわらず、これらの金属塩が生成顔料に含まれることを示している。

2.2 測色

既報の方法と同様に、試料紺青 1 に対しルチル形チタン白 9 を加え、一定量のアルキド樹脂ビヒクルを用いて練和し、鉄板上に塗布したものを試料とし自記分光光度計によって測色した。

これによって x, y , 主波長 λ_a , 純度 P_e , 明度 Y を

表 2 色 特 性

試料番号	添加金属	x	y	λ_a	P_e	Y
3—ホ	K (黄血カリ)	0.198	0.210	478.2	53.0	18.10
5—ハ	NH_4	0.196	0.208	478.4	53.8	17.12
4—ハ	K	0.205	0.226	479.7	48.2	20.38
5—イ	Na	0.219	0.230	480.1	43.3	20.19
6—イ	Li	0.224	0.248	480.6	38.8	26.36
7—ニ	Al	0.220	0.245	480.7	40.7	23.25
8—ニ	Ca	0.229	0.253	480.9	36.5	23.92
7—ホ	Mg	0.221	0.246	481.0	40.0	22.77
6—ハ	Zn	0.240	0.263	481.1	31.2	32.28
8—ロ	Sr	0.234	0.258	481.1	34.1	26.65
8—ハ	Ba	0.239	0.263	481.3	31.4	29.70
7—ロ	Ti	0.229	0.257	481.6	35.9	25.33
7—ハ	Cr	0.245	0.269	481.7	28.9	33.00
7—イ	Cd	0.263	0.282	481.8	20.9	39.74
6—ニ	Mn	0.247	0.273	482.1	27.7	26.70
6—ホ	Co	0.280	0.307	487.1	12.0	35.20
8—ホ	Ni	0.260	0.308	489.0	19.3	33.17
6—ロ	Cu	0.303	0.316	490.0	2.6	50.94

求めたものは表2に示す。

なお分光反射率曲線は図1, 2, 3, 4に示すとおりである。

表2は主波長の波長の短いものから順にならべたもの

図1

図2

図3

図4

であるが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属の順序で次第に長波長に移動し、純度も次第に低下する傾向にあることが認められる。

2.3 耐光性

2.2の測色に用いたのと同じの試料板を使用し、フェドメーターによって耐光性を判定した。その結果は表3に示す、ただしフェドメーターの露光時間は100時間である。

表3 耐光性

試料番号	添加金属	判定	色変後の色の傾向
5-ハ	NH ₄	A	
7-ホ	Mg	A	
8-イ	Na(FeCl ₂)	A	
8-ロ	Sr	A	
8-ハ	Ba	A	
8-ニ	Ca	A	
4-イ	Na(FeSO ₄)	A-B	赤味がかかる
6-イ	Li	A-B	赤味がかかる
4-ハ	K	B	色がくすむ
8-ホ	Ni	B	退色
6-ハ	Zn	B-C	赤味がかかる
6-ニ	Mn	B-C	黄味がとれ青味がかかる
7-ロ	Ti	B-C	退色
6-ロ	Cu	C	黄味がとれ青味がかかる
7-イ	Cd	C	赤味がかかる
7-ハ	Cr	C	退色
7-ニ	Al	C	退色
6-ホ	Co	C-D	赤味がかかる

注：露光 フェドメーター 100 時間

A：ほとんど変退色せず

B：わずかに変退色する

C：かなり変退色する

D：非常に変色する

これらの結果を見るときわめて概略的であるがアルカリ土金属を含むものが最も耐光性にすぐれ、アルカリ金属含有のものがこれに次ぎ、重金属塩は概して耐光性がないことが認められる。

また試料 5-ハと 4-ハとは $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ および KCl をそれぞれ単独に添加したものであるが、前者の方が耐光性にすぐれていることは、この両者が工業的に一般に紺青の製造に使用されている点からみて重要である。

ただし顔料においては同一化学組成であっても製法の相違による粒子の大きさなどの物理的の要因が耐光性に大いに作用すると考えられるから、ここに述べたことは全く同一条件で製造した場合のことであることを付記する。

2.4 耐アルカリ性

紺青の耐薬品性中いちばん問題になることはその最大の欠点である耐アルカリ性がないことであるからとくに本項において全試料に対し耐アルカリ性試験を行なった。

耐アルカリ性に関する試験法は JIS にも規定してあるが、著者の行なった所では紺青については判定しにくい場合が多く、かつ実際のではないと思われるので次のような方法を用いた。

すなわち 2.2 測色に用いたのと同様の紺青 1, チタン白 9 の顔料混合物をアルキド樹脂ビヒクルで練和し、鉄板上に塗布したものを約 1 週間放置し塗膜の完全に硬化したものを試験片とした。

この試験片をアンモニア飽和水を底部に満たしたデンケーターの陶板上にならべ蓋をして密閉し一定時間ごとに取り出して、アンモニアにふれない標準試料片と比較し肉眼で色変を判定した。

表 4 に示すのがその結果で、試料は 5 分後、30 分後、1 時間後、2 時間後、24 時間後の 5 回判定を行なったものである。

この表によって、最初から色変退色をはじめそのまま急速に色を失って行くもの、はじめからかなりの抵抗を示し比較的なだらかに退色して行くもの、また最初から色変はするがその後はほとんど変化を示さないものなど種々の傾向が認められる。

この表において 2 時間後に B を示すものは紺青としては比較的良好な耐アルカリ性を有するものといえる。

すなわち K , NH_4 , Sr を含むものがそれに該当する。

なお表中 * 印を付したもの、すなわち Mn , Co , Ni を含有するものについては、最初は急激に色変をきたすが、

表 4 耐アルカリ性

試料番号	添加金属	5 分後	30 分後	1 時間後	2 時間後	24 時間後
3-ホ	K (黄血カリ)	A	C	C	C	DD
4-ハ	K	A	A	B	B	D
4-イ	$\text{Na}(\text{FeSO}_4)$	A	B	C	C	D
5-ハ	NH_4	A	B	B	B	D
6-イ	Li	A	B	B-C	C	D
6-ハ	Zn	C	D	D	D	DD
6-ニ	Mn	B	C	C	C	C*
6-ホ	Co	B	C	C	C	C**
7-イ	Cd	B	C	C	D	DD
7-ロ	Ti	B	D	D	D	DD
7-ハ	Cr	C	D	D	D	DD
7-ニ	Al	C	D	D	D	DD
7-ホ	Mg	B	C	C	C	D
8-イ	$\text{Na}(\text{FeCl}_2)$	A	B	C	C	D
8-ロ	Sr	A	B	B	B	D
8-ハ	Ba	A-B	B	B-C	C	D
8-ニ	Cd	A	B-C	B-C	C	D
8-ホ	Ni	B	C	C	C	C***

備考 A : ほとんど変退色しい

B : わずかに変色する

C : かなり変色する

D : 非常に変退色する

DD : 全く色を失う

* : 変色はするが赤味がかった青色が相当濃度で残存する

** : やや赤味に濁るけれども相当濃度で残色する

*** : 青味に変色するがかなりの濃度でしかもさえた青色が残る

その後はほぼ一定の色相濃度を保ち 24 時間後も相当の青～赤味がかった青の濃度を保有し、表には記載してないがその後 3 昼夜経過しても同一の色相濃度を保有し現在なお試験を続行している状態であってきわめて興味ある耐アルカリ性能を有するものである。

なお従来諸文献、特許などに示されている紺青の耐アルカリ性を増進する方法としてニッケルまたはコバルト塩で紺青を処理する方法が述べられているが、著者らが追試した範囲ではそれほどすぐれた耐アルカリ性を示すものはなかった。

紺青の耐アルカリ性に関しては上記実験を基礎として今後なお研究を行なう予定である。