検討を加えたいと考えている。

6. 結 論

インキ転移に関する基本的考え方については Walker らと意見を異にしないが、彼らの誘導したインキ転移式に対して、新しい角度から詳細な検討を加えた結果、凸版ベタ刷りにおけるインキ転移式が、次式によってもっともよく表示されるという結論を得た。すなわち

$$y = N_L(\mu_1, \sigma_1^2) [fx + b(1-f) \cdot N_L(\mu_2, \sigma_2^2)]$$

ただし x = 版面上インキ量

y = インキ転移量

f = 自由インキの紙への分割比

b = 固定化される最大インキ量

$N_L(\mu_1, \sigma_1^2)$ = 被覆関数

$N_L(\mu_2, \sigma_2^2)$ = 吸収関数

ここで $N_L(\mu, \sigma^2)$ という記号は $\log x$ の平均が μ , 分散が σ^2 であるような対数正規型累積分布関数を示す。したがって

$$N_L(\mu, \sigma^2) = \frac{\log e}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_0^x \frac{1}{x} e^{-\frac{(\log x - \mu)^2}{2\sigma^2}} dx$$

で与えられる。

つまり筆者らの見解によれば、被覆関数 $F(x)$ および

吸収関数 $\phi(x)$ は, NPIRI で報告されたような指数分布の累積曲線ではなく, 対数正規分布の累積曲線として与えるべきである。新しいインキ転移式が実測値 (x_i, y_i) を非常によく満足することを確認した。

文 献

- 1) W.C. Walker, et al., Am. Ink Maker 33 [12] 38~44, 69~71 (1955).
- 2) E. Rupp, K. Rieche, "Beiträge zur Bedruckbarkeit von Papier und Folien" 15(1959), Institut für Grafische Technik, Leipzig.
- 3) E. Rupp, Papier und druck [12] 177~182(1957).
- 4) Von F. Wulsch, K. Schubert, Das Papier 13 600~607 (1959).
- 5) 市川, 佐藤, 伊藤: 色材 36[1] 11~14 (1963).
- 6) 市川, 伊藤: 色材 30[5] 11~15 (1957).
- 7) H. Corte, Fundamentals of Papermaking Fibers (Transactions of the Symposium held at Cambridge, September 1957, Edited by F. Bolam) p.301~331, Technical Section of the British Paper and Board Maker's Association (1958).
- 8) R. R. Coupe, Baysung Hsu, J. Oil Colour Chem. Assoc. 43 [10] 720~736 (1960).

(21 ページからつづく)

体がばくぜんとしたものになってしまうであろうと考えたからで、この方に興味を持つ方には申し訳ない結果となったことをお詫びする。

終りに、この総説を書くにあたり桑原、安藤両博士の著書「顔料および絵具」を特に参考とさせて頂いた点が多かったので、ここに両博士に心から感謝の意を表わしたい。

文 献

- 1) 顔料については、これまでに著述がある。たとえば、桑原利秀、安藤徳夫、「顔料および絵具」共立出版社 (1953).
- 2) 樋田竜太郎, 「金属化合物の色と構造」増進堂, 大阪 (1944) は歴史的な展望をも含めて、金属化合物の色を解説した名著である。
- 3) 柴田雄次, 東京化学会誌, 40, 474 (1919).
- 4) 例えば, L. E. Orgel, "An Introduction to Transition-metal chemistry", Methuen and Co.,

London (1961).

- 5) げん密には Jahn-Teller 効果により、少し違ってくる。
- 6) 樋田竜太郎, 日化, 59, 536, 781, 819 (1938); Bull. Chem. Soc. Japan 13, 388, 436 (1938).
- 7) 長波長側に別の弱い吸収帯があらわれるが、ここではこれは省略する。
- 8) O^{2-} の非結合電子の転移によるものと考えられている。
- 9) 例えば、樋田竜太郎, 山田祥一郎: 無機化学全書「錯塩」, 丸善 (1959), p. 260, T. M. Dunn, "Modern Co-ordination Chemistry", Interscience Publishers, London (1960), p. 229.
- 10) 例えば, H. Nishikawa, S. Yamada and R. Tsuchida, Z. Naturforsch. 17b, 78 (1962); Z. anorg. allg. Chem. 316, 278 (1962); H. Nishikawa and S. Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1430 (1962).

(昭 37. 10. 4 大阪府立工業奨励館において講演)

総 説

配位化学的に見た顔料の色^{UDC} 667.622.1-12.:535.66 :541.65:541.572.5

The color of pigments containing metal ions as discussed
from the stand point of co-ordination chemistry

山 田 祥 一 郎*

YAMADA Shoichiro

1. は し が き

物質が顔料として使えるためには着色力、隠ぺい力耐久力などのような点においてすぐれていることが必要である。しかし、とにかく適当な色（白をも含めて）を持つことが顔料としての一つの主要条件であることは明らかである¹⁾。この総説ではその色の問題だけを取り上げ、金属を含む顔料の色が現在の化学、とくに、配位化合物に関する知識に基づいてどんな風に理解されるかを、構造および製造の反応に着目して考察したい。

2. 金属化合物の色についての理論

ある物質が色を持つのは、可視部の光を吸収するというその物質の性質に基づく。それではどんな物質が色を持つているのであろうか。物質の色については古くから多くの説が出されてきたが、ここでそれらについてくわしく述べる必要はないであろう²⁾。その中の代表的な理論の一つは Ostwald の「イオン有色説」である。彼は多くの単独のイオンがそれぞれ固有の色を持ち、たとえば、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} などは無色、 Fe^{3+} は黄色、 Co^{2+} は赤、 Ni^{2+} はみどり Cu^{2+} は青などで、これによつて金属化合物の色を説明することができると考えた。現在では Ostwald の考えが誤りであることは明らかで、上にあげた金属イオン固有の色とされたものは、これらの金属イオンの単塩が水に溶けたときに呈する色である。いいかえると、金属イオンに水分子が結合した $[\text{M}(\text{O} \text{H}_2)_x]^{n+}$ 形の錯イオンの色である。もう一つ例をあげると、 Co^{3+} を含む化合物にはさまざまな色を持つものが知られているが、その一部を表-1 に示す。 Co^{3+} がある固有の色を持つと考え、これは理解することができない。

昭 37.11.20 受理

* 大阪大学理学部化学教室

表-1 コバルト (Ⅲ) 錯化合物

化 合 物	色	
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	橙 黄	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	橙 赤	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	赤 紫	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	赤	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	みどり	トランス- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	すみれ色	シス- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

1919 年に柴田雄次博士は Ostwald の「イオン有色説」が誤りであることを指摘し、「錯基発色説」を提出されたが³⁾、これは金属化合物の色についての注目すべき卓見であつた。それによると、「無機化合物の可視および紫外部における著しい光線吸収は錯基の生成によって起こる。」単独の金属イオンが光線吸収をするのではなく、金属イオンが陰イオン、または中性分子とともに集団(錯基)をつくり、それが光線吸収を起こすと考え。しかし、光線吸収がたとえ起こつても、それが可視部の外にあるならば肉眼には無色である。分子内における原子の振動はずつと長波長部の赤外領域にあらわれ、したがって物質の色とは無関係である。これに反して、分子内の原子価電子の転移が可視あるいは紫外部にあらわれ、物質の色を生じる原因となる。とくに、中心金属がせんい元素のときに着色した化合物がでやすいが、これはどんな風に説明されるのであろうか、という問題が起こる。

3. 結晶場理論・Crystal field theory⁴⁾

せんい金属錯化合物の物性をあつかう理論として、最近急速に発展してきているものに結晶場理論とよばれるものがある。この理論によつてせんい金属錯化合物、たとえば、正八面体構造の錯基・ $[\text{MX}_6]$ について考えると、錯基を中心イオンと配位子との単なる集団と見なし、中心金属イオン・ M^{n+} のエネルギー水準がまわりの 6 個

の X のつくる電場から受ける影響を計算するのである。中心金属がせんに元素のとき、内側の電子は近似的には考える必要はなく、外側の d 電子だけを考えればよい。配位子場理論の結果だけを述べると、 d オービタルには5種類あって free ion のときは縮退して同じエネルギーの所にあるが、まわりに配位子による電場があるときにはこの縮退は除かれて、いくつかのレベルに分れる(図-1)。正八面体錯基では2コのレベルに分れ、低い方が三

図-1 配位子場による d -オービタルの分裂

重縮退 (de)、高い方が二重縮退 (dr) である。この場合の縮退の除かれ方は金属イオンの周りの配位子場の対称性によって異なる。たとえば、正四面体の錯基では、やはり2コのレベルに分れるが、正八面体のときとは逆で、 de の方が dr よりも高くなる。また、正八面体のときの Δ は正四面体のときの Δ' よりもずっと大きいことは注目すべきで、このために同一の配位子では de と dr の間の電子転移に基づく吸収帯は正四面体錯基のときに正八面体錯基のときよりもずっと長波長部にあらわれる。

これらのオービタルにエネルギーの低い所から電子をつめて行くと、金属イオンの電子構造が得られるわけであるが、正八面体錯基中の $Ti^{3+} \cdot 3d^1$ の基底状態は (de)¹ で、スペクトル記号 2D であらわされる。また、 $Cr^{3+} \cdot 3d^3$ では (de)³ で、記号 4F であらわされる。S, P, D, F, Gなどのエネルギー項が各種の対称性を持った配位子場によつて分裂するが、その一例を表-2に示す。今、free ionにおける励起状態が基底状態よりもずっと高い所にあるとすると、図-2の矢印で示された転移に対応す

表-2 正八面体状 $[M(OH_2)_6]^{n+}$ の吸収帯

M^{n+}	free M^{n+} の基底	配位子場により 生じる項の数	配位子場吸 収帯の数
Fe^{3+}, Mn^{2+}	S	1	0
	P	1	0
Ti^{3+}	D	2	1
Co^{2+}, Cr^{3+}	F	3	2
	G	4	3

図 - 2

る吸収帯があらわれるはずで、 $[Ti^{3+}X_6]$ では1コ⁶⁾、 $[Cr^{3+}X_6]$ では2コあることが分る。図中、 A_2 , T_1 , T_2 および E は各レベルに与えられた記号と考えておいて頂ければよい。 Ti^{3+} のときには de から dr へ電子が移るのに対応することは容易に分るであろう。この種の吸収帯は配位子場吸収帯とよばれ準禁制転移で、分子吸光係数は正八面体錯基では20~200で、金属イオンによつて多少の相違がある。同一金属のとき、正四面体錯基の吸収帯は正八面体のときよりも大きいことが理論から推定されるが、これは実験結果と一致している。

de と dr との間隔 Δ は中心イオンの種類により相違するが、また、配位子場が強いほど大きい。 Δ の大きさと X との関係は多数の研究結果から明らかにされている。その順序は樋田教授によりはじめて論じられたもので、「分光化学系列」・Spectrochemical series・とよばれているが⁶⁾、その一部を次に示す。この系列で右へ行く $C > N > O > Cl > Br > I$

ほど Δ は小さくなる。すなわち、配位子場吸収帯は長波長側へ順次移動して行く。

4. 顔料の色と構造

これまでに述べた基本的な事柄に基づいて、顔料およびそれと関係の深い金属化合物の色について考えて見よう。顔料によく使われるのは第一せんに金属 ($3d^n$ 構造) であるから主としてそれらを取り上げるが、第二 ($4d^n$) および第三 ($5d^n$) せんに金属も第一せんに金属に比べて幾分複雑なだけで根本的には考え方は同じであると言える。顔料の型としては、酸化物、紺青、有機物の金属化合物にとくに着目して話を進めたい。

(a) クローム

通常 Cr^{3+} は6配位、八面体構造を取る。 $Cr^{3+}(3d^3)$ の基底状態は (de)³・ 4F であらわされるが、正八面体状の配位子場により、図-2に示されるように分裂する。配位子場吸収帯は図中の矢印で示されるとおり2コあらわれるはずであるが、これは実験結果と一致している。代表的な例として $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ と $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ のスペクトルを図-3に示す⁷⁾。前者の吸収帯は後者よりも長波長

1. $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 2. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
図-3 クロム (Ⅲ) 錯体の吸収スペクトル

部にあらわれるが、これは分光化学系列中で OH_2 は NH_3 よりも下にあることと一致している。クロム明ばん、 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 結晶 (赤紫) 中には $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ が含まれ、色はこの錯イオンにもついている。

ルビーは α -アルミナ・ Al_2O_3 が主成分で、そのごく一部の Al^{3+} を Cr^{3+} でおきかえたものである。 α -アルミナ中では Al^{3+} は 6 コの O^{2-} によってかこまれており、ルビーの色は錯基 $[\text{Cr}(\text{O})_6]$ によるものである。吸収スペクトルも $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ と本質的には同じで、2 コの配位子場吸収帯を示す。

単独の $\text{Cr}(\text{O})_6$ がルビーの色の原因であるが、固体の酸化クロム・ Cr_2O_3 はこの $\text{Cr}(\text{O})_6$ の八面体が酸素イオンを共有して重合しているものと見ることができる。事実、反射スペクトルには 2 コの極大が見られ、その点では $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ と類似しており、ただ極大の位置が長波長側に移動したにすぎない。すなわち、重合によって $\text{Cr}(\text{O})_6$ の配位子場吸収帯が長波長側へ移動したものである。 Cr_2O_3 中では八面体の $\text{Cr}(\text{O})_6$ の単位が無限につながっていると思われるが、吸収スペクトルは重合の様式、 $\text{Cr}(\text{O})_6$ の形によって変化することは注意すべきであろう。もし、重合が余り規則正しく行なわれておらず、したがって、重合の様式に各種のものが混じっていたり、 $\text{Cr}(\text{O})_6$ が正八面体からひどくずれる、あるいはその形が不揃いであるときには、それぞれの単位の吸収スペクトルも大なり小なり異なり、それらのすべてが重なったものが全体の色に対応する。このような場合、余りあざやかな色を示さないことになる。さらに、 O^{2-} を橋渡しにして金属イオンが無限につながった化合物では、酸素と金属イオンとの間の電荷の移動に基づく吸収帯 (charge transfer band) が比較的長波長に近づく可能性があることも注意すべきである。 Cr_2O_3 はこの例で、この種の吸収帯のはしが可視部にはいつてきて色をにぶくする原因の一つをなすことも考えられる。 Cr_2O_3 中の

O^{2-} の一部が OH^- になることも可能で、このときには CT 吸収帯*は O^{2-} のときほど長波長部には近づかないであろう。したがって、かなりの数の O^{2-} が OH^- によつておきかえられるならば、CT 吸収帯が可視部に入ってくるのがさまたげられるであろう。比較的あざやかなみどり色を呈する Viridian がこれに当ると思われる。

黄色の CrO_4^{2-} では、 $\text{Cr}(\text{VI})$ に 4 コの O^{2-} が四面体状に配位しているが、 $\text{Cr}(\text{VI})$ は d 電子を持たないので、配位子場吸収帯はあらわれない。したがって、その色は別の原因に帰せられており⁸⁾、吸収強度も配位子場吸収帯よりずっと大きい。

(b) コバルト

コバルトには 2 価と 3 価がよく知られている。いわゆるコバルト錯塩は 3 価のコバルトを含むものが多く、それらにはさまざまな色を示すものがあり、色についての研究も多数行なわれてきている⁹⁾。しかし、現在までの所では実用的に顔料として使われるコバルト (Ⅲ) 化合物はごくまれであるから、ここではそれにふれないこととし、2 価のコバルト化合物について述べることにする。

コバルト (Ⅱ) 化合物には 6 配位と 4 配位のものが知られている。6 配位るとき八面体構造であることは明らかである。4 配位るときには平面正方形構造と四面体構造の二つの可能性があるが、最近の研究結果によると、四面体構造の方がむしろ安定な傾向があることがわかった¹⁰⁾。可視部およびその近くにあられる「配位子場吸収帯」は 図-4 中の矢印で示される転移によるものが主要なものである**。八面体型の例は $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (ピンク) や $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (橙色) であるが、後者は非常に酸化されやすい。四面体型の例は $[\text{CoX}_4]^{2-}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$ など) で、すべてこい青である。コバルト (Ⅱ) 塩水

図-4 コバルト (Ⅱ) 錯体

* CT 吸収帯=charge transfer band

** 実際には CoX_4 では $\text{A}_2 \rightarrow \text{T}_1$, CoX_6 では $\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow \text{T}_1(\text{P})$ も可視部に入ってくる。

1. $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 2. $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$
図-5 コバルト(Ⅲ)錯体の吸収スペクトル

溶液中では、 $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ は存在せず、 $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ の形になっていると考えられているが、もし $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ を持つ化合物を作ることができたとすると青い色を持つであろうことは分光化学系列の知識から容易に推定することができる。実際に、固体酸化物には4コの O^{2-} にかこまれた四面体状 $[\text{Co}(\text{O})_4]$ を含むものがありこれは青を示す。

代表的なコバルト(Ⅱ)錯化合物の吸収スペクトルを図-5に示すが、赤色の六配位の $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と青色の四配位の $[\text{CoX}_4]^{2-}$ とは吸収スペクトルの様子が大きく違っている。一般に、四配位四面体状コバルト(Ⅱ)錯化合物の方が吸収強度が相当に(約100倍)大きく、600ないし700 $\text{m}\mu$ 付近の吸収帯には、はっきりした、特有の微細構造が見られ、赤外部に見られる吸収帯も強度はずっと大きい。このように、八面体型と四面体型とでは、吸収スペクトルは著しく異なっており、これらを見分けることは実際に、比較的容易である。この場合、UV-スペクトルは配位の型をきめるのに“diagnostic”であるといわれる。

コバルトを含む顔料として古くから知られているものにテナール青(Thénard's blue)がある。これは $\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ で示される組成を持っているが、加熱すると酸化物となるような両方の成分の化合物をまぜて1200°C付近に加熱することによって製造される。 n は大体4ないし6である。この物質の反射スペクトルが測定されているが、それによると、可視領域赤色部に四面体構造のコバルト(Ⅱ)錯基に特有の微細構造を持つ強い吸収帯

が見られる。したがって、この物質の青は四面体状の $[\text{CoO}_4]$ によることがわかる。アルミナ・ Al_2O_3 が主体になり、 Co^{2+} がこの Al^{3+} の一部をおきかえているものとする、青を示すためには、 α -アルミナではなくて、 γ -アルミナの状態になっていることが必要である。なぜならば、 α -アルミナ中では Al^{3+} はすべて6コの O^{2-} によってかこまれているが、 γ -アルミナでは Al^{3+} に2種類あり、一方のものは4コの O^{2-} によって四面体状に、他方のものは6コの O^{2-} によって八面体状にかこまれているからである。 CoO が食塩型格子を持ち、この中では Co^{2+} が6コの O^{2-} によって八面体状にかこまれていることを考えると、製造に CoO を使用するのは青色のものをつくるためには余り好ましくないであろうと推測される。また、主体が γ -アルミナであるとする、四面体状の Al^{3+} の場所は全体の Al^{3+} の一部で限られているから、 CoO の割合が多すぎると青のあざやかさは失われて行くであろう。 $[\text{CoO}_6]$ の吸収帯は $[\text{CoO}_4]$ に比べてずっと弱いけれども、これがまじると、細かい色調には影響を与えると思われる。 CoO の量が余り多くなると、これ以外の因子も入って来て、色はかなり変わることであろう。

セルリアン青は組成 $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$ であらわされる青空色の顔料である。 SnO_2 とコバルト塩に石こうやけい酸をまぜて1200°C位に熱するとえられる。反射スペクトルからすると、四面体状の $[\text{CoO}_4]$ がこの色の原因になっていることがわかる。原料の一つである SnO_2 はルチール型(TiO_2)で Sn^{4+} は6コの O^{2-} によってかこまれている。 CoO では、 Co^{2+} は6コの O^{2-} によってかこまれており、上の組成式は、もち論、実際の構造をあらわしたものではないことは、他の多くの顔料のときと同様に、注意しなければならない。いずれにしろ、製造過程では構造に著しい変化が起こっている。

コバルト塩とマグネシウム塩とをまぜ、1200°C前後に熱すると得られるコバルトマグネシア赤は六配位の $[\text{CoO}_6]$ に基づくと考えられるスペクトルを示す。 CoO も MgO もともに食塩型格子を持ち、金属イオンのまわりには6コの O^{2-} がとりかこんでいるから、製造は割合容易で、ただ、 Co^{2+} をできるだけ全体に分散させるように気を付ければよいわけである。その安定性も、上のことからよく理解できる。ただし、 CoO の含量が余り多くなると色は汚くなって行くが、これはまた他の原因である。

コバルト化合物と亜鉛化合物とをまぜて1100°C前後に熱すると緑色のコバルト緑(Rinnmann's green)がえられる。組成は $\text{ZnO} \cdot n\text{CoO}$ である。反射スペクトルか

らすると四面体状の $[\text{CoO}_4]$ の存在することがわかる。 ZnO は Wurtzite 型構造で、 Zn^{2+} は 4 コの O^{2-} によって四面体状にかこまれているが、 CoO では Co^{2+} は 6 コの O^{2-} によりかこまれている。したがって、この顔料は ZnO のものと構造は余りこわされずに、比較的少量の Co^{2+} が Zn^{2+} の一部をおきかえたようなものであると考えられる。これが青色ではなくて緑色を示すのは、近紫外部から可視部にかけて強い CT 吸収帯を示すために、青と重なるからである。これは、おそらく Zn^{2+} と O^{2-} との間の電子移動によるものであろう。

(c) 銅

銅(Ⅱ)の配位化学を説明するために青色の硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を取ろう。これは平面の $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ を持ち、そのために青を呈するとよく説明されるが、この記述は厳密には正しいものといえない。なぜなら、実際には、O 原子が図-6中のXの位置をしめ、 Cu^{2+} は 6 配位と見

図-6 銅(Ⅱ)錯体

られるからである。ただし、図で $\text{Cu}-\text{X}$ のきよりは $\text{Cu}-\text{A}$ のきよりに比べるとかなり大きいのが普通である。Xのない、完全に四配位、平面構造の銅(Ⅱ)化合物も存在するが、Oで配位して行く型のものでは6配位銅化合物が普通である。一般に、平面四配位錯基の方が六配位のものよりも吸収帯を短波長に示すが、両方の型のスペクトルの相違はコバルト(Ⅱ)化合物のときほど大きくない。平面からずれた四配位構造を持つものも例外的に知られており、 $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$ がその例である。olivenite $\cdot \text{Cu}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$ について結晶解析が行なわれたが、それによると銅(Ⅱ)は6配位で、Xは AsO_4^{3-} のOである。エメラルドグリーンをはじめとして銅(Ⅱ)を含む多くの顔料は類似の $[\text{Cu}(\text{O})_6]$ 型錯体を持つと思われるが、このOが OH_2 , OH^- , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- などの中のどれであるかによって色調は幾分変わるであろう。酢酸銅を原料の一つとして使うときには、この含量

図-7 酢酸銅複核錯体 $\cdot \text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の分子構造

が増すと酢酸銅自身の分子構造(図-7)が残ることもないとはいえない。

(d) 鉄

2価と3価があるが、顔料として多く利用される3価の鉄化合物について述べよう。鉄(Ⅲ)は6配位化合物を作りやすいが、たまに4配位のものも知られている。配位子が OH_2 のときには6配位の $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ が知られているのみで、4配位は特別な条件下(たとえば、固体中)で起こる可能性があるにすぎない。4配位の例としては $\text{K}[\text{FeCl}_4]$ などがある。

$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の色は淡紫色である。鉄明ばんや過塩素酸第二鉄はこの錯イオンを含み、結晶はともに淡紫色である。しかし、これらの結晶を水にとかすと黄色または褐黄色であり、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は結晶でも褐黄色である。無水塩化第二鉄 $\cdot \text{FeCl}_3$ では Fe^{3+} が6コの Cl^- にかこまれた $[\text{FeCl}_6]$ 単位がおそらく3コの Cl を共有して無限につながったような構造を持っている。

$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の吸収スペクトルを図-8に示すが、可視部の吸収帯が他の $\text{Co}(\text{Ⅲ})$ や $\text{Cr}(\text{Ⅲ})$ などの6配位の錯イオンに比べてずっと(約 1/100)弱いことは注目すべきである。 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 中の $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ の基底状態は $(d\epsilon)^3(d\gamma)^2$ で 6S であらわされるが、S項は表-2

図-8 鉄(Ⅲ)錯体の吸収スペクトル

から見られるとおり、まわりの配位子場によっても分裂することはなく、配位子場吸収帯はあらわれない。しかし、基底状態 6S から最初の励起状態 4G への転移が可視部にあらわれる。ただ、多重度 6 から 4 への転移（多重度が変化する転移）でこれは強く禁制されるので、非常に弱い吸収帯としてあらわれるものである。

水にとけたとき鉄明ばんが褐黄色を示すのは $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 中の配位している OH_2 が H^+ を放ち、 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_{6-n}(\text{OH})_n]^{3-n}$ となるからである。この変化に対応して CT 吸収帯が長波長の方へシフトして行き、この吸収帯のすそが可視部にかかり、褐黄色を呈することになる。CT 吸収帯は構造や結合の少しの変化によっても大きいシフトが起こりやすく、しかも、吸収強度は配位子場吸収帯よりもずっと大きいから、酸化鉄系の顔料であざやかな色のもを作るのは困難であるし、そのためには製造条件に非常な注意を要するであろう。

ベンガラ・ Fe_2O_3 は古くから知られているが、原料、加熱温度、時間によって黄色から赤褐色にわたるさまざまな色調のものがえられる。 Fe_2O_3 は $\text{Fe}(\text{O})_6$ の八面体が O を共有して無限に重合した構造を持つているが、どの程度に規則正しく重合しているかが色と大きく関係している。 Fe^{3+} が O を共有してつながるときにも、1 コの O、2 コの O、または 3 コの O を共有してつながって行くことができ、これによって CT 吸収帯は変化する（図-8）。これらのつながり方が一つの顔料の中に同時に起こるとそれぞれの形の吸収が重なり、色のあざやかさが失われることになる。これは製造原料によって変ってくる。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を加熱してベンガラをつくる方法がある。このときは、 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ が酸化されて $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ となり、これが縮合して Fe_2O_3 ができ上る。このような反応であると、淡い色のものを作るときは一応よいが、こい色のものを作りたいときは時間は長くかかるであろうし、条件を非常に注意しないと色の汚ないものができやすいであろう。水酸化第二鉄・ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を熱して Fe_2O_3 を作る方法は、反応は簡単なようであるが、それほど容易な製法ではないようである。このときには、 $[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ が OH を共有してつながったような構造がはじめからでき上がっており、加熱によって、主な構造を根本的にはかえることなく水を失なってベンガラを生じる。したがって、色の濃いものができやすいであろう。また、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ といっても実はいろいろの構造のものがあるはずで、この点では Fe_2O_3 と全く同じである。ゆえに、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を原料とする方法では、原料の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の製法によって、えられる Fe_2O_3 の性質が支配される。

(e) 配位子場吸収帯を持たないもの

鉛の酸化物には色のあるものがかなり知られている。鉛イオンは d -shell は全部つまっており配位子場吸収帯は考えられない。色の原因は CT 吸収帯にあるものと考えられる。 Cu_2O 、 PbO 、 CdS 、 HgS などの色もこれに入れることができる。

一般に、発色中心となる M^{n+} の含量が小さいときには単独の $[\text{M}(\text{O})_x]$ 単位を考えればよく、これが近似的に正しい。しかし、 M^{n+} の含量が多くなると、単独の $[\text{M}(\text{O})_x]$ とは違ったこともあらわれる。 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 などがその一例で、CT 吸収帯のシフトにこれがはっきりみとめられる。とくに、同一の金属元素で酸化数の異なるものがまじると、両者の間の相互作用のために特別の新しい種類の吸収帯があらわれることがある。代表的な例は紺青である。この化合物では、組成からすると形式的には Fe^{2+} と Fe^{3+} とを含むように思われるが、実際は両方の鉄イオンは同等であると考えてよく、 CN^- を通して鉄イオンが相互作用をおよぼし、ばらばらの成分錯イオンには見られない吸収帯が新たにあらわれたものと見てよいであろう。 Fe_3O_4 、 Co_3O_4 でも全く同じで、形式的には 2 価と 3 価の鉄イオンあるいはコバルトイオンが O^{2-} を及ぼし合っており、両方の鉄あるいはコバルトイオンは同等であると見ることができる。両者の暗い色はこれに基づいていると考えられる。 Pb_3O_4 でも幾分似ており、 Pb^{2+} と Pb^{4+} とが O を通してある種の作用を及ぼし合っており、そのために異常に深い色を示すものと考えてよいであろうが、紺青のときと違っている点は Pb^{2+} と Pb^{4+} とが同等ではないことである。

(f) その他

レーキ顔料、フタロシアニン顔料は大きい有機化合物グループに金属イオンが結合しているものであるが、有機化合物の部分だけでも可視部に強い吸収帯を持っており色の原因となっている。金属イオンが結合することによってこの部分がかなり小なり影響を受け、吸収帯はふ通は長波長側へシフトする。このシフトの度合は金属イオンにより異なる。金属イオンがせまい金属で配位子場吸収帯を示すものではこれも有機化合物の吸収帯と重なって来るが、一般に配位子場吸収帯の強度はこれら有機化合物部分の吸収帯よりもずっと弱い。これらの面についての詳細は紙面もつきたことでもあり、ここでは割愛したい。

紺青、レーキ、フタロシアニン系顔料、などについての記述が非常に簡略になったけれども、これらをも含めようとする余りにも膨大となりすぎるか、あるいは全

(15 ページにつづく)