— 研　　究 —

クロムバーミリオンの硫酸による変色とその防止法※

近畿大学応用化学科
桑原利秀・伊藤征司郎

要　　旨

クロムバーミリオンは硫酸によりｐＨの低下にともなって黄味が増し、ｐＨ１では黄色に変色するが、これはクロムバーミリオンが分解してクロム酸鉛単独の色が現われるためである。この変色を防止する方法につき検討した結果、リグニンスルホン酸ナトリウム、サポニン、溶性デンプン、アラビアゴムおよびゼインで表面処理することにより変色をほぼ完全に防止することができた。さらに、このような表面処理により硫酸溶液中における顔料の溶解性を著しく低下させることができた。また、ゼインの吸着等温線から単分子層飽和吸着に達する濃度付近で変色の防止が可能であることがわかった。

１．緒　　言

クロムバーミリオンはクロム酸鉛、モリブデン酸鉛１０～１５モル％、硫酸鉛３～１０モル％を含む正方晶系の固溶体[1]で、同色系統の黄鉛Ｒや５Ｒと比較して着色力が著しく大きく、その特性と経済性から有用な無機顔料であり、１９３３年にLederleら[2]によって初めて特許がだされてからもかなりの研究[3]が行なわれている。しかし、その組成および構造の面から考えて黄鉛などと同様に耐薬品性などの耐久性が劣ると思われるため耐久性を向上させる必要がある。

前報[4]において黄鉛およびクロムバーミリオンの種々の塩基性物質による変色とこの変色を防止する方法について検討し、アラビアゴムや溶性デンプンなどの有機物で表面処理することによって変色の防止が可能であることを報告した。

今回はクロムバーミリオンの硫酸による変色と表面処理剤にアラビアゴム、溶性デンプン、サポニン、リグニンスルホン酸ナトリウムおよびゼインを使用して変色防止におよぼす表面処理の効果について検討した。

※　本報告は色材協会誌４６、６６３（１９７３）に発表したものの一部であり、詳しくは原報を御覧いただきたい。

2. 変色試験および表面処理方法

前報[4]と同様の方法、すなわち、未処理の試料の変色試験はクロムバーミリオン4gをビーカーにとり、少量の水で懸濁させた後、硫酸を加えて所定のpHに調整し、毎日pH調整を行ないながら7日間室温で放置し、最終的には全容量が100mlになるようにした。これをロ過、乾燥（40±1℃）、粉砕して変色試料とし、変色の判定およびその他の実験に供した。

表面処理方法および表面処理試料の変色試験の方法も前報[4]とまったく同様に、表面処理剤の溶液50mlにクロムバーミリオン4gを加えてスターラーでかきまぜながら24時間放置して表面処理を行ない、これに硫酸を加えて所定のpHに調整し、前述の変色試験を行ない、これをロ過、乾燥、粉砕して変色防止判定用試料とし、以下の実験に供した。なお、ゼインの場合はDMF（N、Nージメチルホルムアミド）溶液中でボールミルで混合、粉砕しながら24時間表面処理を行なった後、一度乾燥したものについて変色試験を行なった。

3. 結　　果

3.1 変　色

3.1.1 色　彩

クロムバーミリオンは硫酸によって変色し、pHの低下とともに黄味が増し、pH1ではほぼ完全に黄色に変色する。図－1は種々のpHの硫酸溶液で変色した試料の反射率曲線で、1)の未処理の試料は紫から緑にかけて強い吸収があり、赤の部分の反射と相まって朱色を呈しているが、pHの低下にともなって、吸収が青の方へ移行し、反射も黄側へくい込み、色調が朱色から黄色に変化することを示す。

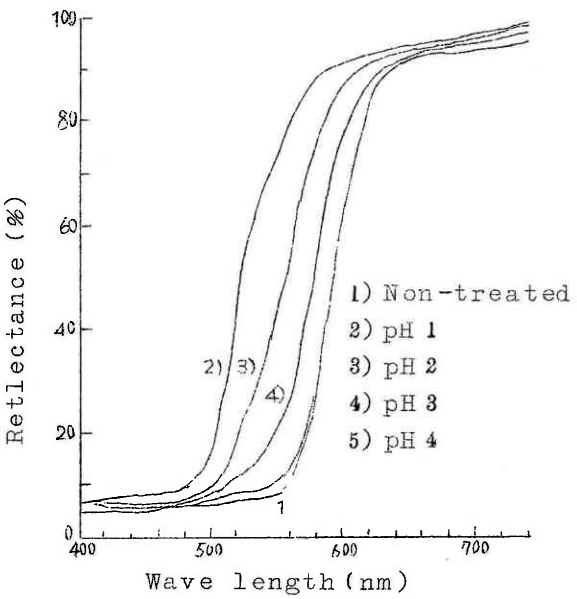

Fig 1. Reflectance curves of chrome vermilion discolored in various pH of sulfuric acid solution

このようにクロムバーミリオンは朱色から黄色に変色するが、これは3.1.2で述べるX線回析の結果から、硫酸によって固溶体が分解し、クロ

ム酸鉛単独の色が現われるためである。

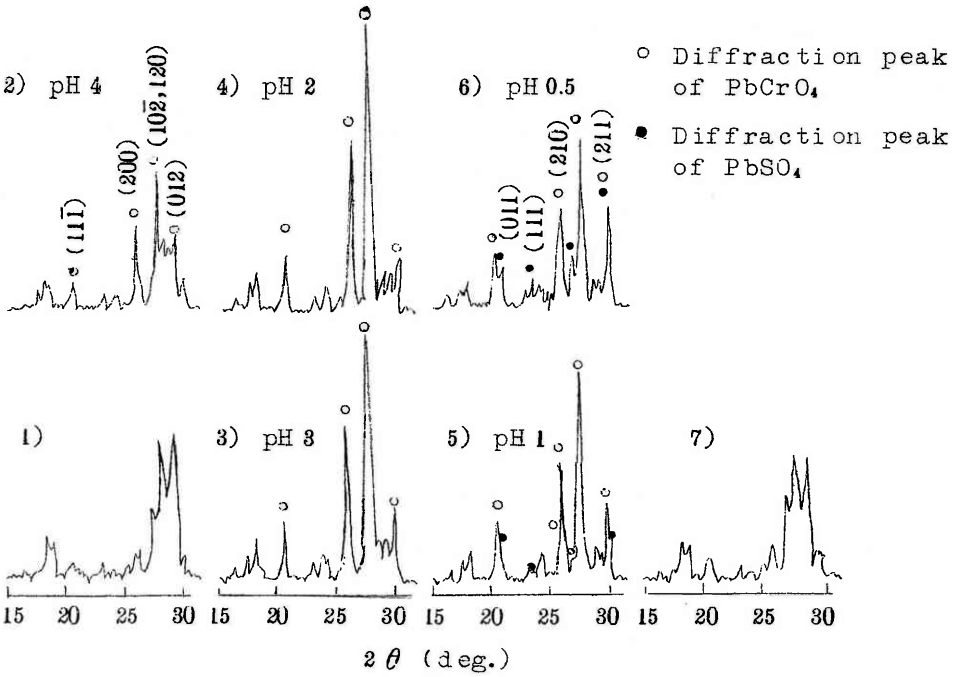

Fig 2. X-ray diffraction patterns of chrome vermiliom

1) Non-treated, 2)～6) Discolored in various pH of H_2SO_4 solution, 7) Non-discolored in H_2SO_4 solution (pH2) after treatment with 0.16% saponin

3.1.2　X線回析

3.1.1で述べたようにクロムバーミリオンは種々のｐＨの硫酸で変色するが、これらの変色試料のＸ線回析図を図－２に示す。この図から、硫酸鉛、クロム酸鉛、モリブデン酸鉛の３者の固溶体であるクロムバーミリオンは 1）の未処理の試料の回析図からわかるように完全には単一な固溶体になっていないようである。ｐＨ４で変色した試料2）では$2\theta \fallingdotseq 27.7°$と$2\theta \fallingdotseq 28.6°$にあるクロムバーミリオンの２本の最強回析線が著しく小さくなり、クロム酸鉛の回析ピークが明リョウに現われた。ｐＨ３で変色した試料３）はクロムバーミリオンの回析ピークは痕跡程度となり、クロム酸鉛の回析ピークが著しく発達して現われた。ｐＨ２で変色した試料４）ではｐＨ３で変色した試料に比べて、クロム酸鉛の回析ピークはわずかに発達し、クロムバーミリオンの回析ピークはその帰属が困難なほど衰退している。ｐＨ１で変色し

た試料 5) はクロムバーミリオンの回析ピークはほとんど消失したが、クロム酸鉛の回析ピークの強度も減少し、新たに硫酸鉛の回析ピークが現われ、ｐＨ 0.5 で変色した試料 6) ではこの傾向がより一層明リョウに表われた。

3.1.3　溶 解 量

種々のｐＨの硫酸溶液中へのクロムバーミリオンの成分の溶出量を測定し、表－1 に示す。

Table 1. Solubility of chrome vermilion in sulfuric acid solution at 25℃

Surface treatment	pH	Solubility (mg/100 ml)	
		CrO_4^{2-}	MoO_4^{2-}
Non-treated	6.2 (H_2O)	0.3$_6$	Non-detected
	5.0	0.5$_2$	Non-detected
	4.0	0.5$_7$	Non-detected
	3.0	0.9$_4$	Non-detected
	2.0	12.0$_9$	Non-detected
	1.0	25.8$_2$	22.0$_2$
	0.5	112.6$_3$	27.7$_5$
0.16% Saponin	2.0	0.8$_7$	Non-detected

この表からわかるように、CrO_4^{2-} の溶出量はｐＨ３までは徐々に増加する程度であるが、ｐＨ２以下では急激に増加し、特にｐＨ 0.5 ではクロムバーミリオン１ｇ当たり１１２.６$_3$ mg 溶出し、MoO_4^{2-} はｐＨ１以下で溶出し始め、ｐＨの低下とともに増加し、Ｘ線回析図 (図－２) に硫酸鉛の回析ピークが現われるｐＨと CrO_4^{2-} および MoO_4^{2-} の溶出量が著しく増加するｐＨとが一致しており、クロム酸鉛およびモリブデン酸鉛が溶解して硫酸鉛が生成し、生成した硫酸鉛がＸ線回析図に現われるのであり、クロムバーミリオンの組成中の硫酸鉛の回析ピークではないと考えるのが妥当と思われる。なぜなら、もし組成中の硫酸鉛の回析ピークであれば固溶体の分解の程度から考えてもっと高いｐＨ、すなわち、ｐＨ３位で現われ、さらに、その含有量から考えてもかなりの回析強度が得られると思われるからである。

なお、Pb^{2+} の溶出もジチゾンによる抽出比色法[8]で検出を試みたが認められなかった。

3.2　変色防止

3.1 で述べたようにクロムバーミリオンは硫酸により固溶体が分解して黄色に変色するが、2.1 の表面処理剤で 2.2 の方法で表面処理した試料は硫酸で変色せず、変色の防止が可能であ

った。図－3は種々の濃度のリグニンスルホン酸ナトリウムで表面処理した後、ｐＨ２の硫酸で変色試験を行ない、変色の防止におよぼすリグニンスルホン酸ナトリウムの濃度の影響を反射率曲線で示したもので、3.1.1の変色の場合とは逆に、リグニンスルホン酸ナトリウムの濃度の増加とともに吸収が青緑から緑の方に徐々にくい込み、0.０８％のリグニンスルホン酸ナトリウムで表面処理した試料は未処理の試料とほとんど同じであった。しかし、反射率は異なり、特に６００nmより長波長側では低下が明リョウに認められ、このような傾向が得られる原因はリグニンスルホン酸ナトリウムの濃度が増加するほどより顕著に表われることなどからリグニンスルホン酸ナトリウム自身の色（褐色）が影響していると思われる。これらのことから0.０８％のリグニンスルホン酸ナトリウムで表面処理することにより、硫酸による変色の防止が可能であるのがわかる。

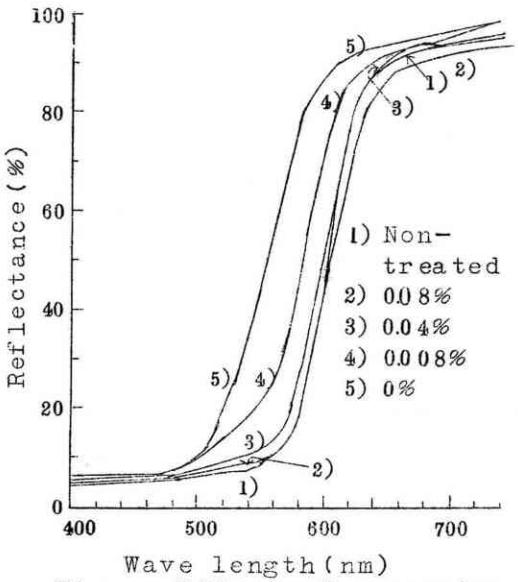

Fig 3. Effect of concentration of sodium lignin sulfonate on prevention of discoloration of chrome vermilion in sulfuric acid solution (pH 2)

他の表面処理剤を使用した場合も同様に変色の防止が可能であり、表面処理後、硫酸で変色試験を行なっても変色しなかった試料の測色結果をC.I.E. 法で表－２に示す。表中の表面処理剤の濃度は変色防止に要する最小濃度を表わしており、したがって、0.１６％サポニン、0.４０％溶性デンプン、0.４０％アラビアゴムで表面処理することにより変色の防止が可能であることを示している。これらはいずれも水溶液中で表面処理した場合であるが、0.５６％ゼインのＤＭＦ溶液中で表面処理しても変色の防止が可能であった。また、2.2で述べたようにＤＭＦ溶液中で表面処理した試料の変色試験は一度乾燥したものについて行ない、水溶液中で表面処理した試料の変色試験は乾燥しないで行なったが、表面処理後、乾燥してもしなくてもすでに報告[4]した塩基性物質による変色の防止の場合と同様に同等の効果を認めた。

なお、これらはいずれも変色試験をｐＨ２の硫酸溶液で行なった結果であるが、ｐＨ１で変色試験を行なった場合、変色防止の効果はわずかではあるが劣っていた。0.１６％サポニンで

Table 2. Prevention of discoloration of chrome vermilion in sulfuric acid solution (pH 2)

Surface treatment	C.I.E.				
	x	y	Y (%)	λd (nm)	Pe (%)
Non-treated	0.556	0.353	24.25	601.8	75.7
0.16 % Saponin	0.552	0.353	23.66	601.5	74.7
0.40 % Soluble starch	0.552	0.354	23.67	601.3	74.9
0.40 % Gum arabic	0.550	0.354	24.25	601.3	74.4
0.56 % Zein in DMF solution	0.554	0.353	23.65	601.7	75.2

表面処理した後、ｐＨ１の硫酸で変色試験を行なった試料の測色結果を例として挙げておく。

Y (%) = 24.63, x = 0.548, y = 0.359

以上、クロムバーミリオンを種々の表面処理剤で処理することにより硫酸による変色の防止が可能であることを色彩の面から述べたが、構造的にもサポニンで表面処理した後にｐＨ２の硫酸で変色試験を行なっても変色しなかった試料は図－２に示したように未処理のＸ線回析図とほとんど同じであり、変化していなかった。

また、クロムバーミリオン中の CrO_4^{2-} の溶出量も表－１からわかるように、0.16％サポニンで表面処理することにより、未処理の試料に比べて1／10以下に減少した。

文　　献

1) W.G.Huckle, E.Lalor : Ind. Eng. Chem., 47, 1501 (1955)
2) E.Lederle, H.G.Grimm : Ger.P., 574379, 574380 (1933), U.S.P., 1926447 (1933)
3) 例えば、L.W.Coffer, A.L.McCoy : Am.Ink Maker, 55, (1) 7, (2) 27, (3) 25, (4) 29 (1947)
4) 伊藤、桑原：色材、46, 427 (1873)
5) 長江、杉山、桑原、福田：色材、33, 297 (1960)
6) 日本分析化学会編：分析化学便覧、P. 83, 丸善、(1971)
7) 日本分析化学会編：有機試薬による分離分析法（上）（新分析化学講座 5）、P. 183 共立出版 (1963)
8) 7)のP.196