

# キリヤ 色と化学の Q&A

Q63

ルビーはどうして赤いのですか？

## ルビーとサファイア



赤いルビー



青いサファイア

宝石にはいろんなものがある、透明なダイヤモンドやきれいな色が付いているものがあります。ルビーは赤、サファイアは青です。

ルビーのほとんどは**酸化アルミニウム**（alumina アルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）です。アルミ製の鍋に酢などを入れると、酸化されて白くなり、最後に穴があいてしまいます。この白いものが酸化アルミニウムです。

酸化アルミニウムは鉱物としては、網玉（コランダム corundum）と呼ばれ、赤いのがルビー（Ruby）、青いのがサファイア（sapphire）です。酸化アルミニウムは白色で、結晶になると透明ですが、そこに不純物としてクロム（Cr: chromium）が入ると赤に、鉄（Fe）とチタン（Ti）が入ると青になります。

Ruby はラテン語の赤 ruber に由来するものです。天然のルビーは稀少ですが、アルミナにクロムを入れて合成出来るので、安価な宝石ですが、合成ルビーは赤色レーザーに用いられるので、工業的には重要な宝石です。ただし、加えるクロムの量によって、赤、赤紫、赤オレンジ、ピンクなどに色が変わってきます。

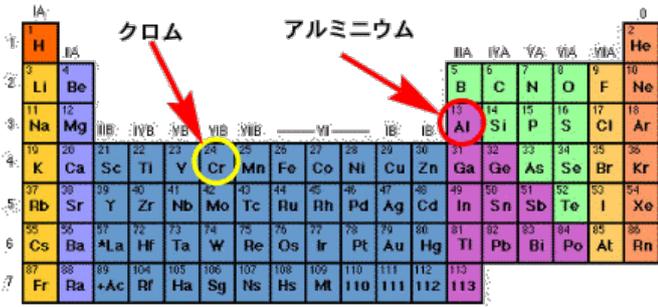
さて、白いアルミナにクロムが入るとどうして赤くなるのでしょうか？クロムは金属ですから、黒っぽい金属光沢をしています。電気ストーブやトースターにはニクロム線が使われていますが、電気を流さないと黒いものです。ニクロム線はニッケルとクロムの合金で、鉄やマンガンも入っています。

アルミナとクロムについて、その構造と色の原因について見てみましょう。クロムは鉄や銅などと同じく遷移金属ですが、アルミニウムは遷移金属ではありません。金属イオンの色については、まず Q62 の「白い硫酸銅を水に溶かすと、どうして青くなるのですか？」を読んでから、この Q63 に戻ってきて下さい。

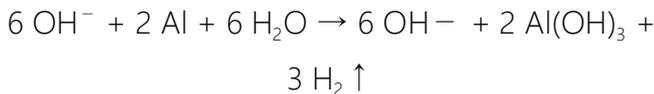
## アルミニウム

アルミニウム（Al: Aluminium）は、原子番号 13 の元素です。クロムは銅や鉄などと同じ遷移元素ですが、アルミニウムは違います。隣にはケイ素（Si）、リン（P）などがあり、これらは金属ではありません。アルミニウムは金属ですが、非常に反応性の高い金属なのです。アルミニウムは、可視光線のほぼ 99%、赤外線線のほぼ 95%を反射します。銀も反射率が高いのですが、酸化して黒くなるのが欠点です。反射率が高いのは、光を吸収せず、空気との屈折率が異なるためです。しかし、アルミニウムでは酸化アルミニウムの被膜ができるだけで、反射率は低下しません。このことから、ガラスの裏に塗って（蒸着）、鏡にします。

反射膜、ガラスとしては現在ほとんどがアルミニウムが使われています。



アルミニウムは軽い金属で1円硬貨に使われています。ボーキサイト鉱石 (bauxite)から作りますが、ボーキサイトは酸化アルミニウムが主成分です。酸やアルカリに侵されやすいのですが、空気中では表面に酸化膜（アルマイト）ができ、内部は侵されにくくなります。アルミニウムは両性金属で、酸にもアルカリにも溶解します。アルカリ性の水溶液では、次の反応によって水が還元されて水素を発生します。

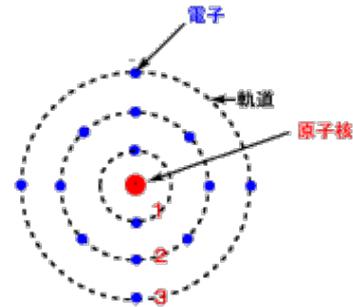


生成する水酸化アルミニウム ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) の溶解度は低く、ほとんど水に溶解しません。したがって、薄いアルカリでは皮膜が発生して反応が止まり、内部までは反応しません。しかし、強いアルカリ条件では水酸化アルミニウムが次式によって水溶性のアルミン酸 ( $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ) を形成するため、反応は表面のみでなく内部まで進行します。



水酸化アルミニウムは塩化アルミニウム ( $\text{AlCl}_3$ ) に水を加えることでも生成します。酸性とアルカリ性では溶解し、中性ではゲル状になって析出します。

このゲルを乾燥すると、部分的に脱水して酸化アルミニウムになるので、不溶となります。銅の場合と同じく、アルミニウム原子の軌道を見てみます。アルミニウムには d 軌道はありませんので、銅やコバルトのような色はありません。3s と 3p にある 3 個の電子が取れやすく、+3 価のアルミニウムイオン ( $\text{Al}^{3+}$ ) になります。



Al 原子の電子配置

↓ が 3 個抜けると Al イオン ( $\text{Al}^{3+}$ ) になる

主量子数	副量子数				合計	
	S	P				
1	↓↑				2	$1s^2$
2	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	8	$2s^2+2p^6$
3	↓↑	↓			3	$3s^2+3p^1$

### 酸化アルミニウム

酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) はアルミニウムの酸化物で、アルミナとも呼ばれます。白色の粉末で、融解塩電気分解でアルミニウムの材料となるほか、セラミックス材料にもなるので重要です。また、研削材等の高強度、高靱性、耐熱衝撃性を求められる分野や、自動車排ガス浄化触媒等の触媒の担体などに利用されています。モレキュラーシーブ (Molecular Sieve) は、酸化アルミニウムですが、水が入れるだけの穴が



Molecular Sieve Active Alumina

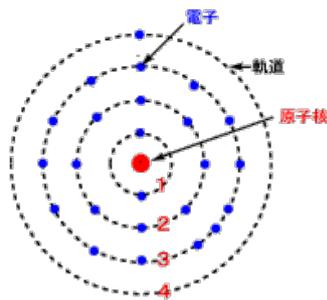
空いているので、有機溶媒中の脱水に使われます。天然には結晶が鋼玉（三方晶系）として産出するほか、水和物がボーキサイトの主成分として存在します。酸化アルミニウムではアルミニウムと酸素との結び付きは強く、ここからアルミニウムの単体を取り出すことは難しいのですが、アメリカのホール (Charles Martin Hall) とフランスのエルー (Paul Louis Toussaint Hoult) らは電気分解を用いてこれに成功しました（ホール・エルー法）。

### クロム

クロムは銀白色の金属で、酸化性の酸には不動態となり溶けません。不動態とは、金属表面に腐食に耐える酸化被膜ができることです。希酸には溶けて青色の  $\text{Cr}^{2+}$  となりますが、 $\text{Cr}^{2+}$  は空气中で酸化されやすく  $\text{Cr}^{3+}$  になります。クロムは、不動態をつくりやすいので、めっきに用いられるほか、合金として用いられます。クロム鋼、ステンレス鋼、ニクロムなどがよく知られています。ステンレス (stainless steel、stain とは汚れ、着色などの意味です) は鉄に 10% 程度のクロムを含む合金で、表面にクロムの酸化被膜ができ、それ以上は錆びません。



クロム



クロム原子の電子軌道

クロム原子の電子は 24 個で、3d に 5 個、4s に 1 個の電子が入っています。↑ の電子が抜けてクロムイオンになります。1 ~ 6 個の電子が抜けて、+ 1 ~ +

6 までの酸化状態がとれますが、+ 3 が最も安定な状態です。

主量子数	副量子数										合計	
	S	P			d							
	↓↑										24	
1	↓↑										2	1s
2	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑							8	2s+2p
3	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑	↑		13	3s+3p+3d
4	↑										1	4s

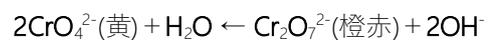
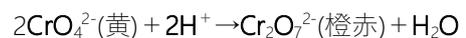
代表的なものにクロム酸カリウム  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  やニクロム酸カリウム  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  があり、これらの 6 価化合物は有毒です。 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  の黄色水溶液に酸を加えると  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  が生じて橙赤色になり、逆に  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  の溶液に塩基を加えると  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を生じて色が変わります。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  の酸性水溶液は強い酸化剤です。



$\text{K}_2\text{CrO}_4$



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



クロムの化合物には、いろんなものがあり、いろんな色をしています。

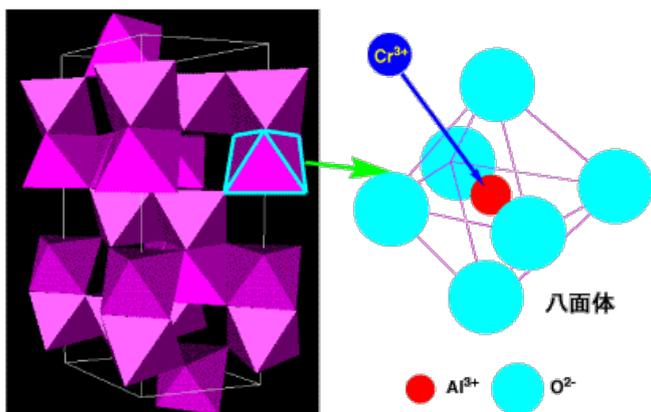
化学式	イオン	色	溶解性
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}^{3+}$	緑	不
$\text{CrO}_3$	$\text{Cr}^{6+}$	赤	溶、潮解
$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}^{3+}$	灰緑	不
$\text{CrCl}_3$	$\text{Cr}^{3+}$	紫	溶
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}^{3+}$	青紫	溶
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}^{3+}$	紫	溶
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	$\text{Cr}^{3+}$	紫	溶

$K_2CrO_4$	$Cr^{6+}$	黄	溶
$K_2Cr_2O_7$	$Cr^{6+}$	赤	溶

## ルビーの赤

ルビーは酸化アルミニウムの構造で、一部のアルミニウムがクロムになっているものです。赤色はクロムの3d軌道に空きがあるからで、6個の酸素に囲まれ、3d軌道が分裂しています。水に囲まれた銅イオンの3d軌道の分裂は、緑-赤色の光のエネルギーでしたが、クロムの場合は波長が短くエネルギーの高い青-緑の光を吸収するので、赤く見えます。

サファイアの青色は鉄イオンとチタンイオンによるものですが、アルミナのAlにFeやTiが入っても、青くはなりません。これは、少し複雑な電荷移動によるもので、後日別のところで説明します。



$\alpha$ -アルミナ( $Al_2O_3$ )の結晶構造

アルミニウム  $Al^{3+}$  は6個の酸素に囲まれている。微量の  $Cr^{3+}$  (0.01~3 mol%) が  $Al^{3+}$  に換わるとルビーになる。

### ●著作権について

キリヤ色と化学のQ&Aの文書、画像、デザインなどの著作権は、キリヤ化学株式会社に帰属します。このサイトの内容を転載される場合は、弊社までご一報下さり了解をお取り下さい。なお、提供者が記載されている写真・絵に関しましては、著作権は提供者に属しますので、恐れ入りますがそちらの方へ直接お問い合わせ下さい。

### ●内容について

できるだけ科学的に間違いの無いようにしていますが、わかりやすく説明するために実際とは異なる記述もあります。また、科学的に証明がされていないことも述べていますので、ご自身でご確認されますようお願いいたします。

キリヤ色と化学のQ&A内の情報のご利用により、万一何らかの損害が発生したとしても、当社は一切の責任を負いません。

<https://www.kiriya-chem.co.jp>