子よりも黄色に富み、又色彩が明るくなつて居る。

(7) 曹達硝子も加里硝子も其等の硝子中の $\text{FeO}/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ の比の百分率は硝子中の全鐵分の量の少ない間は大きいが、鐵分が 0.5% を越すと其値は殆ど一定値になる。 $\text{FeO}/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ の比の百分率を酸化劑を加へないで熔融した FA セリース及び FAK セリースの其れと比較すると、鐵分の少ない間は FA-B-2 セリース及び FAK-B-2 セリースの方が著しく小さいが鐵分が多くなると其等の間の差が少なくなる。

(8) 硝子の透過曲線を求めた。其等の透過曲線を酸化劑を加へずして熔融した FA セリース及び FAK セリースのそれに比較して見ると、一般に酸化劑を加へた FA-B-2 セリース及び FAK-B-2 セリースの方が透過率高く、又スペクトルの赤の端の方の透過率も優つて居る。然し透過する最小波長には殆ど差がなかつた。

附記 此の研究に大なる助力を與へられたる安部俊夫氏及び廣瀬三夫氏に深き感謝の意を表す。

(東京電氣株式會社研究所硝子研究室) (昭和 10 年 10 月 18 日受理)

着色硝子の耐水性に就て

中 西 健 治

Studies on the dulabilities of coloured glasses.

by K. Nakanishi

The author studied on the dulabilities of chrome-green and carbon-brown glasses. The results were summerised as followed:

Green glasses, which were coloured by minute quantities of chrome oxide or other chrome salts, and brown glasses, which were coloured by carbon, showed the better dulabilities than those which were prepared from the batches of the same compositions except colouring materials as former.

These phenomena were considered to be caused by neither volatilisation of alkalies nor other changes of glass-compositions. Because the analysis of the above mentioned coloured and no colour glasses showed that the compositions of those glasses were regarded to be the same.

本 文

硝子の耐水性と云ふものは、たとへ原料の調合割合を變へなくても他の色々の方法によつて變へ得るものと云ふ事は既に多くの人々によつて認められてゐる事柄である。例へば出來上つた硝子の熱處理をすると云ふ事や、又は水や酸の如きもので極めて短時間處理してやるなどはその例であつて、斯くする事によつて其硝子の耐水性は明かに變るものである。

此の様な處理によつて、硝子の組成が處理前と變つてくるかと云ふに、普通の分析法によつて認められる程の變化は起らないのが一般である。斯くの如く、硝子の組成に著しい變化を與へずに、硝子の耐水性を變へると云ふ事は、工業的に相當意義のある事と考へる。

今茲に報告しやうとするのは、硝子に極めて僅かの着色劑を加へた場合に、出來上る硝子の耐水性が、着色劑を加へぬものより大であると云ふ事を實驗的に觀察した結果であつて、其添加する着色劑の量は極めて僅か

である爲に硝子の組成には殆んど變化を與へぬ。従つて、硝子の熔融とか加工とかの場合に於て、着色劑を加へぬものと全然變りがないと見做す事が出来るのである。

硝子の耐水性に對して其着色劑が影響をもつと云ふ事を觀察した報告は比較的少ない様であつて、著者の知る處では、昭和6年10月に、旭硝子株式會社試験所報告の中で上田、松尾、並木3氏が酸化鐵が硝子の耐水性を増加する效果の著しい事を指摘して居られる丈の様に思ふ。

著者は、木炭とクロム鹽類又は同酸化物の影響に就て實驗を行つたのであるが、木炭を加へた場合には多くの場合出來上る硝子は黄褐色になるが、原料調合物の中に多量の酸化劑が添加されてゐる場合には、全然色を現はさぬ事もある。此様な場合にも、矢張、耐水性には明かに影響が現はれてくるのであつて、以下の記載の中では、着色の度合とか又は有無とか云ふ事はあまり説明をつけなかつた。

着色劑の影響を見る爲めに、之等の着色劑を加へる事によつて、其硝子の組成が明かに變つて了つては駄目であるから、極めて少量の着色劑を加へる事に留意し、猶、他の成分に關しては全く差異がないと斷定しても差支へない程度の試験體を作る爲めに、共通の原料は先づ一つの磁製乳鉢（内容約10立）で能ふ限り注意して乳棒を以て混和し、それを幾つかに等分して、全然着色劑を含まぬものと、着色劑を加へたものを作り、之れを夫々耐火粘土製坩堝に入れ、一つの瓦斯爐又は重油爐で同時に熔融する事にした。

熔融の了つたものは、以下述べる様な種々の方法によつて試験體を作り耐水試験に供し、着色劑を含まぬものと含むものとの耐水性を比較した。

斯くして作つた試験用硝子は、着色劑を加へぬものと加へたものとに於ては、普通の分析法では先づ組成の變化は認められぬ事を確めた。

例へば、第1表(1)に示した硝子3種の分析結果(SiO_2 丈けを見たもので、若し組成に明かに變化があれば SiO_2 丈けに於ても差異が顯著にある筈である)に示す様に、其組成は先づ變りないものと考えても差支へない。而して(1)は無色(2)は淡褐色、(3)は淡綠色である。

第1表(1)

	1	2	3
珪石粉	100	100	100
曹達灰	60	60	60
消石灰	8	8	8
木炭末	—	0.1	—
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	—	—	1

第1表(2)

	SiO_2			
	I	II	III	平均
1	71.26	70.97	71.19	71.14
2	71.09	71.40	70.81	71.10
3	71.15	—	70.88	71.02

此硝子は、原料調合物、各々約2.5kgを作り、それを一つの gas 爐中で加熱されて居る三つの耐火粘土製坩堝（口徑約14cm 深さ約20cm）に3回位に投入し約6時間加熱の後完全に熔融し氣泡の消失したのを確め其儘爐を密閉して徐冷し、常溫になつた時各坩堝を壊して中の硝子の中心部から幾つかの小塊を採り、それを鐵製乳鉢で夫々破碎し篩で篩ひ dia 1.5~2mm の間のものを採り、無水アルコールで洗ひ附着する粉末を洗ひ落した後 air oven で100~110°C に約1.5h 乾燥し、1瓦宛をとり銀製坩堝（内容約90cc）に入れ蒸溜水30cc フェノールフタレン10滴宛を加へ、其儘常溫で放置し時々液の赤變する程度を定性的に觀察した。

其結果(1)が最も速く赤色に變り出し(3)が最も遅れて赤變を始め、約2.5hの後の赤色の濃度を見た處が(1)が最も濃く(3)が最も淡色なる事を見た。

即ち重クロム酸加里又は木炭を加へたものは之等を加へぬものよりもアルカリの溶け出し方が少ない事を先づ定性的に認めたわけである。

次に此差異を定量的に觀察する爲めに第 2 表 (1) の様な硝子を作つて試験した。此硝子は出来るだけ速く熔けそして泡の速く消失する様に亜硫酸や硝石などを相當多く加へた。

此硝子も大體第 1 表 (1) の硝子の如くして作り試験體も同様の大きさの粒子のものにした。耐水試験は 90~100°C の水で不連續に約 20 時間加熱し (其間水の蒸發するだけ、一旦 boil し CO₂ free にした蒸溜水を時々補給し常に一定の水量を保つ様にした)。

加熱の終つた後、銀坩堝中の水を傾斜法によつて流し去り、更に 20cc 宛の蒸溜水を一回加へ軽く動かして洗滌した後其水を流し去り、然る後 110~120°C の air oven に入れ約 3 h 乾燥し、冷却の後秤量し、重々の減少を比較觀察した。

其結果は第 2 表 (2) に示す通りである。

第 2 表 (1)			
	1	2	3
珪石粉	100	100	100
曹達灰	60	60	60
消石灰	8	8	8
亜硫酸	1	1	1
智利硝石	3	3	3
硼砂	6	6	6
木炭末	—	1	—
K ₂ Cr ₂ O ₇	—	—	0.7

第 2 表 (2)			
	1	2	3
原重量	1.2108	1.2155	1.2134
処理後の重量	1.2027	1.2092	1.2074
減量 (gr)	0.0081	0.0063	0.0060
〃 (%)	0.67	0.52	0.49

即ち此結果も重クロム酸加里を加へたものを重量減少割合は最小で耐水性は 3 者中最大なる事を示す。又木炭を加へたものも、何も加へぬものよりは耐水性大なる事を示してゐる。

第 1 表と第 2 表に示した硝子には綠色硝子の着色劑として重クロム酸加里を使用したもので、加里が極めて微量乍ら硝子に加はる事になる (即ち第 1 表の場合には K₂O として約 0.3 第 2 表の場合には約 0.2)。此微量乍らはいはる加里の影響が懸念されるので、次に全く加里のはいらぬ様にする爲めに酸化クロムを使用して同じ様な實驗を行つて見た。試験硝子は第 3 表 (1) に示したもので、此熔融、Sampling 等は全く前 2 回の場合と同様である。

第 3 表 (1)			
	1	2	3
珪石粉	100	100	100
曹達灰	50	50	50
消石灰	3	3	3
アンチモン	2	2	2
Cr ₂ O ₃	—	—	0.1
C	—	0.6	—

第 3 表 (2)			
	1	2	3
原重量	0.6612	0.6601	0.6620
減量 (gr)	0.1462	0.1035	0.1041
〃 (%)	22.2	15.7	15.6

第 3 表 (3)			
	1	2	3
原重量	4.8891	3.8964	5.6089
減量 (gr)	0.4376	0.4010	0.4816
〃 (%)	9.0	10.3	8.5

茲に得られた硝子は (1) は無色 (2) は淡褐色 (3) は淡綠色
耐水試験法は Autoclave で 140~150°C に 1 時間加熱し、重量の減少を比較した。其結果は第 3 表 (2)

の如く、(1) は (2) (3) に比して明かに減量多く耐水性劣る事を示した。(2) と (3) の間には殆んど差異を認めぬ。

次に此同じ硝子を用ひて條件を變へて耐水試験を行つた結果を見るに此場合には、C を加へたものが一番惡

く、無色のものが中位を示した。然しクロムを加へたものが耐水性良好な事は前同様であつた。(第 3 表 (3) 参照)

但し此場合は試料の粒子は 1~1.5mm, 加熱條件は 100~130°C に約 3 時間である。

此試験では試験體の採り方が餘り差異が大であつた爲めに幾分加熱の際に水と試験體との間の關係が三者に於て同一でなかつたかも知れぬ懸念はある。

以上は耐水性を重量減少程度のみで比較した例であるが、次にアルカリ溶出量を比較した例を掲げる。

試験用硝子は第 4 表 (1) の如きもので、其作り方は前回記載のものと同様である耐水試験も前回同様銀垢場を用ひ行つた。

此硝子は種々の條件の下に耐水試験を行つて見たが、其結果は、要するに、クロムを加へた硝子は之を加へぬ硝子よりも常に耐水性大である事、C を加へたものは、耐水試験の時の條件によつて、時には何も加へぬものより耐水性悪くなり、時には良くなると云ふ結果を示してゐる。アルカリの定量は、一定時間水で處理した硝子試験體を乾濾紙を用ひて濾過し液と分ち、更に一定量の水で (10~20 cc) 一定回数 (1~3 回) 洗ひ、濾液及洗液を合せて、N/50 HCl で滴定 (メチルオレンジを指示薬とす) し、其 HCl の cc を以て結果の比較數値とした。

其結果は第 4 表 (2)~第 4 表 (6) 迄に示してある。

第 4 表 (1)

	1	2	3
珪石粉	100	100	100
曹達灰	50	50	50
消石灰	5	5	5
アンチモン	2	2	2
硝石	2	2	2
亞砒酸	2	2	2
Cr ₂ O ₃	—	—	0.1
C	—	0.6	—
色	無色	淡褐	淡綠

第 4 表 (2)

	HCl cc
1	2.3
2	2.0
3	1.6
粒子 1.5~2mm 試料	
1.5 gr 宛 80°C の水溶	
中に 3 時間 20 cc の水	
で 3 回宛洗滌	

第 4 表 (3)

	HCl cc
1	0.7
2	0.7
3	0.5
微粉試料, 0.1 瓦宛冷	
水に一分間浸漬, 濾過	
後 10 cc の水で 1 回宛	
洗滌	

第 4 表 (4)

	HCl cc
1	3.2
2	3.4
3	2.2
微粉試料 0.1 gr 宛 50°	
C の水溶中に 5 分間加	
熱, 10 cc の水で 1 回	
洗滌	

第 4 表 (5)

	HCl cc
1	10.5
2	10.8
3	7.6
微粉試料 0.2gr 宛煮沸	
水中に 15 分加熱, 10cc	
の水で 2 回宛洗滌	

第 4 表 (6)

	HCl cc
1	7.3
2	6.9
3	5.9
微粉試料 0.1 gr 宛 35	
分間煮沸, 10 cc の水	
で 2 回宛洗滌	

第 4 表 (7)

	I	SiO ₂ II	平均
1	75.96	75.92	75.94
1	76.68	75.97	76.33
3	76.20	76.07	76.13

上記の結果から見ると、C を加へた硝子は、水に接する時間の短い間は、C の無い硝子よりも耐水性劣る事があるが、長時間水に接して居る時には、C の無いものよりも耐水性が大である。

此第 4 表の硝子の (1) (2) (3) の間に組成の差異があるか否かを知る爲めに SiO₂ 丈けを定量して見た。然し其結果は第 4 表

(7) に示した様に、顯著な差異は認められなかつた。若し組成に明かに差異のあるものなら SiO₂ に於ても差

異が明かに現はれる筈である。もつとも第 4 表 (7) に於ては (3) は幾分 SiO_2 が他のものより多い様な傾向を示してゐるが、然し後に第 6 表 (2) に示した様にクロム含有硝子が必ずしも SiO_2 が多くなる許りとは限らぬ様であつて、耐水性が此 Cr_2O_3 含有硝子が 大なる原因は他にありさうに想像される。

次に實際工業的に作られてゐる硝子に就て前述の様なクロム又は C を含む硝子と之等を含まぬ硝子との間に差異があるか否かをしらべて見た。

C を以て着色する硝子は無色硝子とは原料の調合割合が大分異つてゐるが、クロム緑硝子はクロム以外の他の原料は全く無色硝子のそれと同様である事を確めたので、其無色硝子と綠色硝子とについて耐水性を比較した。工場で綠色硝子を作るには、上述の如く無色硝子の調合へ重クロム酸加里の微量を添加するのであつて其量は珪石粉の 200 分の 1 程度で出来上る硝子の組成に對しては殆んど影響がないと見做して差支へない。

2 ケ所の工場の製品について試験したものであつて、一つは船燈用の圓筒形硝子、他の一つは化粧瓶用硝子で各々無色と綠色のものを比較試験に供した。

之等の硝子は夫々鐵製乳鉢で破碎し、篩分、酒精洗滌、乾燥等全く前述の諸實驗と同様で、耐水性は重量の減少とアルカリ溶出程度 (N/10HCl cc) とを以て表はした。

船燈用硝子の試験結果

第 5 表

		無色硝子		綠色硝子	
I.	180°C	原重量	4.6030	4.6043	
	1 時間加熱	HCl cc	4.6	3.4	
		減量(gr)	0.0170	0.0150	
		" (%)	0.4	0.3	
II.	200°C	原重量	4.5992	4.5909	
	1 時間加熱	HCl cc	5.1	3.7	
		減量(gr)	0.0179	0.0155	
		" (%)	0.4	0.3	

即ち 2 回の試験共綠色硝子の方が無色硝子よりも耐水性大なる傾向を示してゐる。

化粧瓶硝子の試験結果

第 6 表 (1)

		綠色硝子		無色硝子	
I.	150°C	原重量	4.0034	4.0006	
	2 時間加熱	HCl cc	1.7	5.3	
		減量(gr)	0.0131	0.0239	
		" (%)	0.3	0.6	
II.	150~160°C	原重量	4.0100	4.0099	
	1.5 時間加熱	HCl cc	1.3	4.9	
		減量(gr)	0.0101	0.0242	
		" (%)	0.3	0.6	

第 6 表 (2)

	SiO_2		平均
	I	II	
綠色硝子	76.09	76.38	76.24
無色硝子	76.20	76.52	76.36

此試験結果に於ては綠色硝子は無色硝子より顯著に耐水性が大なる事を示した。

此化粧瓶硝子に就てその成分に顯著な差異があるか否かを見る爲めに之れを分析して見た。(但し SiO_2 丈けを定量)

其結果は第 6 表 (2) に示した如く、 SiO_2 含有量にはまづ差異はないと見做し得る様であり、従つて他の成分にも普通の分析に於て示し得る程度の差異はないと見做してもよいと考へる。

以上述べた如く數回的一致する實驗結果から、クロム又は炭素は極めて微量加へても硝子の耐水性を増加する効果がある事は疑なく、そして其耐水性を増す原因は、之等のものを加へた爲めに硝子の、例へばアルカリ成分の如きものが揮發し去る爲ではないらしい事は、上記の分析結果から推察される。

著者は嘗て硝子に微量の硫黄を加へると矢張其耐水性が増加する事を認めた事があつたが(工業化學雜誌, 1934, Vol 37, No. 2, P. 149) 其場合にも矢張其増加の原因が硝子中の或成分の揮發に在るとのみ考へられぬ場合のある事を認めた。又一方に於て、硝子を SO_2 又は CO_2 等の gas 中で或温度に加熱しても亦其耐水性を増す事が出来、又硝子を C 粉の上に置いて加熱しても耐水性を増す事が出来る等の事實がある。之等の事を考へ併せて見ると何れの場合にも共通の原因が耐水性増加の作用をしてゐる様に想像される。これに關しては今後の研究によつて幾分でもそれを闡明し度いと思つてゐる。

兎に角微量の着色劑を加へて硝子の耐水性を増加せしめ得ると云ふ事實は、硝子の容器例へばアンプル、其他の藥品容器又は、一般食料品容器を硝子を以て作る場合に直ちに之れを應用する事が出来るのであつて工業上相當興味ある事だと信ずる。

本實驗の實施を許可され猶報告の發表に際して多大の便宜を賜つた本所々長渡邊博士及び第三部主任庄野博士に深甚の謝意を表す。(昭和 10 年 12 月 3 日受理)

硝子の消色

一般の町工場では硝子の色を消す爲めには、ゴス(二酸化マンガン)、セレン・ニツケル又はコバルトなどが使はれる。(亜砒酸や硝石なども用ひらるれ共、之等は消色劑としてよりは寧ろ泡切り劑としての意味で使ふ場合の方が多く様に見受ける)

ゴスやセレンやニツケルで消色するのは勿論結構な事であるが、唯、どうかすると、之等のもので消色した硝子は作つてから年月がたつと、硝子が黃色褐色又は灰色、又時には淡赤紫色などに着色して汚ない外觀になる缺點がある。又どうかすると、長年月を経なくても、既に成形後生し窯の中でも或ひはマツフル窯中で色の焼付けなどの時にさへ、此様な色が出てくる事がある。

此様にあとから色が出る原因は、硝子中に加へたセレンなどの幾分過剰にあつたものの、粒子の大きさの變化や、又マンガンや、鐵などの幾分低級酸化物であつたものの、酸化度が進んだ爲め等と考へられる。

セレンを消色劑とする時亜砒酸を一所に加へると過剰のセレンに原因する着色を防ぐ事が出来る。