大日本窯業協會雜誌

第 48 集

第 574 號

昭和 15 年 10 月

報

文

ガラス鍍銀の研究

種々なる有機酸の添加が鍍銀結果に及ぼす影響

稻垣 敏夫

I. 緒 言

硝酸銀・アムモニア水溶液を適當な還元剤により還元して銀鏡を生成するガラス鍍銀に於て、鍍銀液中の他物質の存在が生成する銀鏡の良否に大いに影響することは銀鏡の製造に携はるものの屢々體驗する所である。Kohlshütter (*Z. Elektrochem.*, 1913, B. 19, S. 172.) は鉛、亜鉛、水銀等の無機鹽類の微量添加により良好なる銀鏡が得られるを指摘し、又 Freundlich (*J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1081) は最近銀コロイドの研究に於て硫酸銅の微量添加により良好なる銀鏡を生成せるを指摘した。

コロイド化學の觀點より見れば有機化合物も上述の無機鹽類と同様な効果があるは容易に推定し得る。依つて著者は前報(宮城・稻垣; 工業化學雜誌, 1938, 481, 122)と同様に鍍銀法中最も單純なるフォルマリン法を採用し、この還元液中に種々なる有機酸を添加して銀鏡の生成に及ぼす有機酸の影響を實驗した。

II. 實驗方法

ガラスの化學的鍍銀に於て亜鉛、鉛、水銀、銅等の無機鹽類の添加により良好なる銀鏡が得られるは前述せる如くに Kohlshütter 及 Freundlich の兩氏により認められたが、これは添加物が微量なる場合に於てのみ良好結果が得られるのであつて添加物が過量になると銀鏡に悪影響を及ぼすものである。有機酸に於てもこれと同じ作用があり得ると云ふ事は容易に推定し得る所である。依つて添加有機酸の濃度は努めて微量にし 0.001 mol/lit. とした。

鍍銀液の調合は全實驗を通じ次の處方に一定した。

- (1) 銀液; AgNO_3 10 g を H_2O に溶解し、 NH_4OH を滴加して中和し、後 H_2O にて 1000 cc に稀釋する。
- (2) 還元液; (a) 液, 局方フォルマリン 15 cc, アラビヤゴム 0.5 g, アルコール 100 cc, H_2O を加へて全容 900 cc とする。
(b) 液, 0.01 mol/lit の有機酸水溶液 100 cc。

上記の還元液 (a) 液及 (b) 液を鍍銀直前に 9:1 の割合に混合し、即ち (a) 液 90 cc, (b) 液 10 cc を容量 200 cc の試薬壺中に

取り、良く混合し、所望の 0.001 mol/lit の有機酸を含有する還元液とし、漸時放置後此の還元液と上記の銀液の等量宛を取り銀鏡を行つた。添加した有機酸は蟻酸、酢酸、乳酸、蓚酸、琥珀酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の脂肪酸と、安息香酸、サリチル酸、ピクリン酸の合計 11 種類である。

鍍銀すべきガラスの試料としては高さ 5.5 cm., 直径 5 cm. で其の鍍銀表面積は略 106 cm^2 なる市販の 100 cc のビーカーを用ひた。此れを先づ重クロム酸硫酸溶液に一晝夜以上浸漬し、更に重曹粉末で表面を清淨にし、充分水洗の後、0.5% SnCl_2 溶液に 10 分間浸し充分水洗して後、水を入れて恒温槽中に入れた。

鍍銀操作は總て恒温槽中で行ひ、鍍銀温度は 20°C とした。鍍銀液及ビーカーは長時間恒温槽中に放置し、鍍銀液及ビーカー内の水温が 20°C と一致するのを待つてビーカー内の水を棄去り、直ちに銀液 50 cc と前記の 0.001 mol/lit の有機酸を含有する還元液 50 cc 宛を同時に注加し、直径略 0.5 mm の細いガラス棒にて攪拌し良く混合せしめ、後攪拌を止め恒温槽中に静置して鍍銀を行つた。鍍銀液注加の直後から同液を棄去る迄の時間を秒時計にて測り鍍銀時間とした。

鍍銀後のビーカーは充分水洗して 10 cc の稀硝酸 (1:1) にてビーカーの内面に鍍着した銀を溶解し、これをコンカルビーカーに移し、 H_2O にて 100 cc に稀釋し、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を指示薬として NH_4CNS にて滴定し、銀を定量し、ビーカーの内面に鍍着した全銀量を以て銀鍍着量とした。

III. 實驗結果

A. 銀鍍着量

各種の有機酸を添加した場合の銀鍍着量と鍍銀時間との關係は第 1 圖に示す如くである。同圖に於て縦軸は各個のビーカー内面に鍍着せる銀の量を重量で示したもので、圖の各點は各々別個のビーカーを試料とせる實測値なる故各點の點綴は必ずしも平滑な曲線を期待し得ぬが之にて大體の傾向を察し得よう。

同圖の曲線番號は添加した有機酸を示すもので次の如くである。
尙曲線 1. は有機酸を添加せぬ場合である。

第 1 圖 有機酸を添加した場合の銀鍍時間と銀鍍着量との関係

1. —	2. 蟻酸
3. 醋酸	4. 乳酸
5. 琥珀酸	6. 琥珀酸
7. リンゴ酸	8. 酒石酸
9. クエン酸	10. 安息香酸
11. サリチル酸	12. ピクリン酸

此れ等曲線の勾配は銀鍍着の速度と考へられるが其の速度は有機酸の添加により著しく低下し、最も遅きものはクエン酸にして、次にサリチル酸と云ふ順序で圖に示す如くに大となり、乳酸が最も大である。有機酸を添加せぬ場合は銀鍍液注加後 4~5 分にして液体内の銀粒子は凝固して懸濁状となり、銀はガラス面に析出する能力がなくなり、銀鍍着量は飽和値に達する。有機酸を添加した場合に於ても同様に或る時間後に飽和値に達するが Ag_2O が還元せられて生成したコロイド状銀がゲル化する迄の時間即ち膠状銀の持続時間は圖に示す如くに有機酸の添加により非常に長くなり、ピクリン酸以外の有機酸は總て保護膠質の作用あるを認めた。

銀鍍着量は有機酸を添加せぬ場合は 10.5 mg であるが、有機酸を共存せしめると其の影響は極めて顯著にして乳酸、蟻酸、醋酸は銀鍍着量を著しく増加せしめ、乳酸、蟻酸の共存により銀鍍着量は約 2 倍の 20 mg 位まで増加する。琥珀酸、酒石酸、安息香酸等は銀鍍着量を稍増大せしめ、クエン酸、ピクリン酸は却つて銀鍍着量を低下せしめ、其の他の酸は殆んど影響を認めない。

以上の實驗に於て添加した有機酸の種類が餘りに僅少なるために有機酸の銀鍍着量に及ぼす影響に就て斷定的な結論は見出し得ないが、蟻酸、乳酸、醋酸、琥珀酸、リンゴ酸、酒石酸、蔞酸、クエン酸等の脂肪酸に就て其の影響を考察するに、蟻酸、醋酸、乳酸等の如く分子量の小なるものは銀鍍着量を著しく助成せしめ、分子量の大なるものは銀鍍着量を低下せしめる傾向にある。

銀鍍反應に於てガラス面上に析出する銀量は銀鍍液中の或る一部の銀のみで過半量の銀は凝固して銀鍍能力を喪失し、使用銀量の過半量は棄却せられるものであるが、上記の如き蟻酸、乳酸、醋酸等の銀鍍着量を助成せしめる有機酸の適當量を銀鍍液中に共存せしめることにより銀の鍍着能率を向上せしめ、以て銀鍍の單價を最も多く左右する銀鹽の節約を期し得よう。又クエン酸根を共存せしめると圖に示す如くに銀鍍着の速度は著しく低下する故銀鍍時間を適當に選ぶことにより適宜の厚さを有する均一堅牢なる薄膜が得られる。其れ故從來困難視して居つた半透明銀鏡の製造も此の結果を利用すれば容易に均一堅牢なる半透明鏡が得られる。

銀の鍍着能率は操作中の銀鍍液の攪拌の程度により著しく左右

せられるものであるが、此の場合に於ても上記の有機酸根の影響は認められ、乳酸、蟻酸の共存は銀鍍着量を助成をしめ、クエン酸は銀鍍着量を低下せしめる。

B. 銀膜の色調

銀膜の色調は銀鍍せられたビーカーの外表面より觀察するときは大して差異を認めぬが、銀鍍せられたビーカーの内面より觀察するときは銀膜の色調は添加有機酸の種類により第 1 表に示す如くに種々なる色を呈する。

第 1 表の銀膜の色調及銀量は何れも銀鍍着量が飽和値に達した後銀鍍液を棄去り觀察及定量した値にして、其の色調はガラス面上に析出した最後の銀粒子を示すものである。蟻酸、醋酸、乳酸、酒石酸は赤黄色、蔞酸は白黄色、クエン酸、サリチル酸は灰黄色を呈し、琥珀酸、リンゴ酸、安息香酸、ピクリン酸は有機酸を添加せぬ場合と同色の灰色を呈する。

第 1 表

酸	分子式	固-液相		氣-液相
		色	銀量 (mg)	
蟻酸	$\text{H}\cdot\text{COOH}$	赤黄色	19.0	有
醋酸	$\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$	赤黄色	16.4	有
乳酸	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	赤黄色	22.1	有
蔞酸	$\text{COOH}\cdot\text{COOH}$	白黄色	9.6	無
琥珀酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	灰色	11.8	有
リンゴ酸	$\text{HOOC}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$	灰色	11.3	無
酒石酸	$\text{HOOC}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$	赤黄色	13.4	無
クエン酸	$\text{COOH}\cdot\text{COOH}\cdot\text{COOH}$ $\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2$	灰黄色	9.8	無
安息香酸	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$	灰色	11.3	無
サリチル酸	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	灰黄色	11.6	無
ピクリン酸	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$	灰色	7.1	無
有機酸を添加せぬ場合		灰色	10.5	無

斯様に銀膜の色調に差異を呈することはガラス面に析出した銀粒子の性状の差異によるものにして、恐らく銀粒子の大きさの差異によるものと考へられる。

次にこれ等有機酸を添加した場合に於ける銀膜の密着度であるが、從來銀膜の密着状態を觀察する適當な方法がないので、定性的ではあるが銀膜面を手にて摩擦して其の堅牢度を試験した。一般に保護膠質の作用あるこれ等有機酸の添加は銀膜の堅牢度を増し、又膠状銀の生長速度を著しく低下し、比較的銀の微粒子が均一に順次ガラス面に析出する故、針穴のない均一な良好な銀鏡が得られる。

ガラスの化學的銀鍍は不均一系反應にして從來主としてガラス面と液體との界面即ち固-液相の界面に於てのみ銀が析出するものであるが、蟻酸、醋酸、乳酸、琥珀酸等を添加するときは固-液相の界面のみならず、他の新なる界面即ち氣-液相の界面に於ても銀が析出する。然し大部分の銀はガラス面に析出し、氣-液相の界面に析出する銀量は極めて微量で到底定量し得ない程である。(第 1 表の液-氣相の銀量は“有”、“無”を以て示した。) この氣-液相の界面に析出した銀は結晶状の銀と良く類似し、銀片が互に集合して薄膜を形成し液體の表面に浮遊して居る。

IV. 結 言

フォルマリン還元液による銀鍍法により、有機酸の微量添加が銀鏡の良否に及ぼす影響を實驗した。

乳酸、蟻酸、醋酸は銀鍍着量を著しく増加せしめ、琥珀酸、酒石

酸、安息香酸は銀鍍着量を少々増加せしめ、クエン酸、ピクリン酸は却つて銀鍍着量を低下せしめる。リンゴ酸、サリチル酸、脣酸は銀鍍着量に影響を認めない。ピクリン酸以外の此れ等有機酸は保護膠質の作用あるを認めた。其れ故此れ等有機酸の微量添加により膠狀銀の微粒子が順次ガラス面に析出し、均一堅牢なる銀鏡が得られ

る。

最後に本研究に對して種々御助言を賜つた東京工業大學教授田端博士、直接御指導を賜つた當所技師小川建男氏、並びに前所員宮城精吉氏の諸氏に對し深甚の謝意を表する。(逓信省電氣試験所第五部、6月28日) (昭 15. 7. 5 受附)

Abstract

STUDIES ON SILVERING OF GLASS

EFFECT OF ORGANIC ACIDS ON THE FORMATION OF A SILVER MIRROR.

by Tosio Inagaki

The chemical formation of a silver mirror on glass is influenced by a presence of foreign substances in silvering solution. A large variety of Organic acids were added in Formalin reducing solution, so that the quantity of every organic acid was such as 0.001 mol per l. of the final solution to investigate the effect of the organic acid on a silver mirror.

The results were summarized as follows;

(1). Lactic acid, Formic acid and acetic acid greatly increased the deposition of silver; and tartaric acid, Benzoic acid and succinic acid increased in some degree, while citric acid and picric acid exhibited a negative effect.

(2). A smooth, fine surface of a silver mirror without traces of pin-holes resulted upon the addition of these acids, even if citric acid was introduced. With picric acid this was not the case. The formation of a smooth, uniform mirror by the addition of these acids is supposed to be the result of these acting as something of a protective colloid upon reduced silver particles. (Electrotechnical Laboratory, Ministry of Communications, Tokyo).

水和ポルトランド・セメントの膨脹收縮に就て

近 藤 清 治・鈴 木 信 一

ま へ が き

本報告は世界動力會議大堰堤國際委員會日本國內委員會にて昭和 11 年 12 月に少数を刷つた際の論文で正確なる名稱は第 2 回國際大堰堤會議提出並國內研究論文集である。共同研究者の 1 人たる鈴木信一が故近藤教授より該論文に掲載の分を本誌に寄書するべく淨書を命ぜられたる儘御存命中に果し得ざりしもので茲に謹んで筆を取りたる次第である。尙本報の繼續も機會を見て淨書の責を了したいと考へてゐる。(昭和 15 年 7 月 13 日記)

要 旨

水和セメントの種々の材齡に就て次の各項目に互に實驗を行つた。(1) 無水アルコールにて處理せる場合及び處理せざる場合の熱膨脹の比較、(2) 加熱による減量と無水アルコール處理による減量との比較、(3) 熱分析による水和生成物の推定、(4) 水和體試料の蒸氣壓と溫度との關係、(5) 水和體及モルタル試験體の膨脹收縮に及ぼす溫度並に濕度の影響。

此等の實驗結果より次の結論に到達した。

- (1) 水和セメントの熱分析曲線は無水アルコール處理により著しき影響を受ける。
- (2) 水和セメントの加熱による減量は約 100°C までは材齡の増すに従ひ減少するが其以上の溫度にては却つて増加する。
- (3) 無水アルコールは水和セメント中の半結合水の大部分を脱水するらしい。
- (4) 水和セメントの熱分析曲線は 2 個の強吸熱を示す。

(5) 水和セメントの蒸氣壓は其濕分並に材齡に依りて異り、材齡 3 日~4 ヶ月、溫度 25°C に於て 10~20 mm, 50°C にては 20~80 mm の範圍にある。

(6) 濕度を一定に保てる時、水和セメントは溫度の上昇に伴ひて收縮し且重量を減少する。其の現象は殊に低濕度の場合に著しい。此等の影響は重量の變化よりも長さの變化に對して大きいやうである。

結 言

ポルトランド・セメント水和體は水和生成物たるゲル狀物質、無定形水和物、結晶質水和物、液相及び未水和燒塊等より成る聚合體である。此系に於て水分は(1) 結晶水の如く分子の構成、表面吸着、ゲルの濕潤等と與りて大なる引力に依りて保持せられ又(2) 毛細管及肉眼に於ても充分觀察し得る程度の大小の穴、孔、間隙等を充填して平衡を保つものと考へられる。水和セメントが水分の移動出入によりて膨脹收縮を起す時、果して夫れが如何なる狀態の水に原因