カドミウムセレン赤に関する研究 (第1報)

山内 俊吉・遠藤 幸雄

(東京工業大学)

Studies on Cadmium-Selenium Red, (I)

By Toshiyoshi YAMAUCHI and Yukio ENDO

(Tokyo Institute of Technology)

緒 言

カドミウム・セレン赤は、他の赤色顔料に較べて比較的新しいものとして知られ、1817年セレンが発見されてから約一世紀後、ドイツで顔料としてカドミウム・セレン赤が紹介された。このような明快な色調は永らく熱望せられていたので、その出現後たちちにヨーロッパでディナーセット装飾用として用いられた。用途としては周知のように陶磁器、硝子、珐瑯用顔料として、又絵具、ゴム、漆用顔料等として用いられている。名称も区々で、わが国ではカドミウム・セレン赤、カドミウム赤、セレン赤、火赤、南天赤等と称せられ、又ドイツでも Feuerrot, Korallrot, Drachenrot, Kadmiumrot 等と呼ばれている。

セレン又はセレン化合物を使用する赤色硝子と硝子の消色についての研究は多いが、それにくらべて顔料としてのカドミウム・セレン赤については秘密保持のためか、あるいは実際研究が少ないのか、その報告が割に少ない。本顔料は実際の使用条件によつて呈色状態を異にするが、よい呈色を得るには、まず優良顔料の製造が先決問題であろう。著者等は優秀なカドミウム・セレン赤を得るために種々の実験を行つた。本報告は、それらのうち各種合成方法の検討とX線分析結果についての大要を述べることにした。

I. 合成方法とその結果

合成方法を使用原料によつて大別すると、およそ次のようになる。すなわち

のようになる。すなわち

- (1) 硫化カドミウムと金属セレン
- (2) 硫化カドミウムと無水亜セレン酸
- (3) 炭酸カドミウムと金属セレンおよび硫黄
- (4) 硫化ソーダと炭酸カドミウムおよび金属セレン
- (5) 硫化アンモニウムと炭酸カドミウムおよび金属セレン
- (6) 硫酸カドミウムと硫化ソーダおよびセレン化ソーダ
- (7) 硫化バリウムと硫酸カドミウムおよび金属セレン

以上の内、(1)~(3)は乾式製法と称し得るもので、(4)~(6)は溶液反応から得た沈澱物を適当温度に焙焼するもの、および最後の硫化バリウム・硫酸カドミウムおよび金属セレンによるものは、800°~900°Cの加熱処理を必要とし、他の製法に比し主として熱経済の点から現在行われていないようである。

こゝでは(1)~(4)の方法についてのみ行つたので、その実験と結果について記述する。乾式法の操作はほぼ共通であるので一括すれば所要原料を配合比に秤量し、乾燥状態で乳鉢を用い、充分混合粉碎し、これを化学用磁製坩堝に取り、蓋をし、温度自動調節指示器をつけた電気炉で10分又は20分所定温度で急熱焙焼し、これを急冷した。得られた試料は乳鉢で磨砕しピーカーに移し、10分間熱水で洗滌した後乾燥

Table 1(I) Preparing Conditions and of Symbol of Samples

Roasting Temp. °C	Roasting Time min.	Se% (Weight)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
450	10		A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉	A ₁₀
450	20		A ₁₁	A ₁₂	A ₁₃	A ₁₄	A ₁₅	A ₁₆	A ₁₇	A ₁₈	A ₁₉	A ₂₀
500	10		A ₂₁	A ₂₂	A ₂₃	A ₂₄	A ₂₅	A ₂₆	A ₂₇	A ₂₈	A ₂₉	A ₃₀
500	20		A ₃₁	A ₃₂	A ₃₃	A ₃₄	A ₃₅	A ₃₆	A ₃₇	A ₃₈	A ₃₉	A ₄₀
550	10		A ₄₁	A ₄₂	A ₄₃	A ₄₄	A ₄₅	A ₄₆	A ₄₇	A ₄₈	A ₄₉	A ₅₀
550	20		A ₅₁	A ₅₂	A ₅₃	A ₅₄	A ₅₅	A ₅₆	A ₅₇	A ₅₈	A ₅₉	A ₆₀
600	10		A ₆₁	A ₆₂	A ₆₃	A ₆₄	A ₆₅	A ₆₆	A ₆₇	A ₆₈	A ₆₉	A ₇₀
600	20		A ₇₁	A ₇₂	A ₇₃	A ₇₄	A ₇₅	A ₇₆	A ₇₇	A ₇₈	A ₇₉	A ₈₀
650	10		A ₈₁	A ₈₂	A ₈₃	A ₈₄	A ₈₅	A ₈₆	A ₈₇	A ₈₈	A ₈₉	A ₉₀
650	20		A ₉₁	A ₉₂	A ₉₃	A ₉₄	A ₉₅	A ₉₆	A ₉₇	A ₉₈	A ₉₉	A ₁₀₀

Table 1 (II) Color of Samples

Samples Symbol	Color	Samples Symbol	Color
A ₁	2J 12	A ₅₁	3J 12
A ₂	3J 12	A ₅₂	2K 12
A ₃	3J 12	A ₅₃	3L 11
A ₄	2L 12	A ₅₄	3L 10
A ₅	2L 11	A ₅₅	3L 9
A ₆	3L 12	A ₅₆	5L 10
A ₇	3L 12	A ₅₇	5L 9
A ₈	4K 12	A ₅₈	5L 7
A ₉	3L 10	A ₅₉	6L 7
A ₁₀	4L 12	A ₆₀	7L 7
A ₁₁	1H 12	A ₆₁	3H 12
A ₁₂	1J 12	A ₆₂	3I 12
A ₁₃	2K 12	A ₆₃	3J 12
A ₁₄	1K 11	A ₆₄	3J 12
A ₁₅	2L 11	A ₆₅	3K 11
A ₁₆	3L 11	A ₆₆	3K 10
A ₁₇	3K 11	A ₆₇	3L 11
A ₁₈	3K 11	A ₆₈	3L 10
A ₁₉	3K 10	A ₆₉	3L 9
A ₂₀	4L 12	A ₇₀	3L 12
A ₂₁	2H 12	A ₇₁	4J 12
A ₂₂	2I 12	A ₇₂	4J 12
A ₂₃	1J 12	A ₇₃	4K 12
A ₂₄	2K 12	A ₇₄	4K 12
A ₂₅	2L 11	A ₇₅	4L 11
A ₂₆	3L 11	A ₇₆	4L 10
A ₂₇	3K 11	A ₇₇	3L 9
A ₂₈	3L 12	A ₇₈	3L 9
A ₂₉	4K 11	A ₇₉	4L 8
A ₃₀	4K 11	A ₈₀	3L 8
A ₃₁	3I 12	A ₈₁	3H 12
A ₃₂	3J 12	A ₈₂	3I 12
A ₃₃	3K 12	A ₈₃	3J 12
A ₃₄	3K 11	A ₈₄	3K 12
A ₃₅	3L 11	A ₈₅	3K 11
A ₃₆	3L 10	A ₈₆	3L 11
A ₃₇	3L 10	A ₈₇	3L 10
A ₃₈	3L 10	A ₈₈	3L 10
A ₃₉	3L 6	A ₈₉	3L 9
A ₄₀	3L 10	A ₉₀	4L 10
A ₄₁	2G 12	A ₉₁	4J 11
A ₄₂	2H 12	A ₉₂	4K 11
A ₄₃	2J 12	A ₉₃	5J 11
A ₄₄	2K 12	A ₉₄	4K 10
A ₄₅	2K 11	A ₉₅	4K 10
A ₄₆	3K 11	A ₉₆	4L 11
A ₄₇	3K 10	A ₉₇	4L 9
A ₄₈	3K 10	A ₉₈	4L 9
A ₄₉	4L 10	A ₉₉	4L 9
A ₅₀	5L 10	A ₁₀₀	8L 6

器で乾燥した。

(1) CdS-Se 系 重量比 Se 11~20%, CdS 80~89%の配合で 450~650°C で 10 分と 20 分の急熱急冷焙焼を行つた。加熱前の色調はヒヨ色で、加熱直後の色は暗色であるが、冷却するに従い赤色を発現する。

配合比と加熱条件による色調の比較は等色法により Maerz & Paul の色票により行い、その結果は Table 1 (II) に示すようである。表中呈色番号の始めの数字は上記色票の頁、アルファベットは縦列、三番目の数字は横列を示す。この結果から、色調は配合によつて最も影響され、又同一配合でも加熱条件により色調を異にし、なかんずく加熱温度の高くなるに従い、暗色味を帯びる傾向が認められる。大体色調は Se 11~13% のものは橙赤色、14~16% のものは紅、17~20% のものは深紅色となり、Se の配合比により、橙赤色から深紅色に至る連続した色調の系列が得られる。

(2) CdS-SeO₂ 系 SeO₂ は Se を conc. HNO₃ で酸化し、できた粗製 SeO₂ をカセロール上に倒立せしめたロートに昇華させて、得た白色針状結晶の純 SeO₂ を使用した。配合は SeO₂ 18~22%, CdS 78~82%として行つたが、SeO₂ が潮解性相当強く、混合のみで発熱反応を起し、桃色の蒸気を生じ、操作にやゝ困難を加える欠点があつた。配合比と加熱条件によ

Table 2 (I) Preparing Conditions and Symbol of Samples

Roasting Temp. °C	Roasting Time min.	SeO ₂ % (Weight)				
		18	19	20	21	22
450	10	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
450	20	B ₆	B ₇	B ₈	B ₉	B ₁₀
520	10	B ₁₁	B ₁₂	B ₁₃	B ₁₄	B ₁₅
520	20	B ₁₆	B ₁₇	B ₁₈	B ₁₉	B ₂₀
550	10	B ₂₁	B ₂₂	B ₂₃	B ₂₄	B ₂₅
550	20	B ₂₆	B ₂₇	B ₂₈	B ₂₉	B ₃₀
650	10	B ₃₁	B ₃₂	B ₃₃	B ₃₄	B ₃₅
650	20	B ₃₆	B ₃₇	B ₃₈	B ₃₉	B ₄₀

Table 2 (II) Color of Samples

Samples Symbol	Color	Samples Symbol	Color
B ₁	4L 12	B ₂₁	3L 12
B ₂	4L 11	B ₂₂	3L 11
B ₃	5K 12	B ₂₃	5L 8
B ₄	5L 11	B ₂₄	5L 7
B ₅	6L 10	B ₂₅	6L 9
B ₆	3L 12	B ₂₆	4L 10
B ₇	3L 11	B ₂₇	5L 9
B ₈	4L 10	B ₂₈	5L 8
B ₉	4L 9	B ₂₉	6L 9
B ₁₀	5L 9	B ₃₀	6L 9
B ₁₁	4L 11	B ₃₁	4L 11
B ₁₂	4L 9	B ₃₂	6L 9
B ₁₃	5L 9	B ₃₃	6C 7
B ₁₄	6L 9	B ₃₄	6L 10
B ₁₅	6L 9	B ₃₅	6L 10
B ₁₆	4L 10	B ₃₆	8J 8
B ₁₇	4L 9	B ₃₇	8J 7
B ₁₈	5L 9	B ₃₈	8E 7
B ₁₉	5L 8	B ₃₉	8E 7
B ₂₀	6L 9	B ₄₀	8E 9

る色調の変化は Table 2 (II) に示す通りであり、色調の表示法は(1)の場合と同様である。(1)の場合に比し、Se の量がおおよそ等量のもので色調が暗色化する傾向が見られ、この場合、配合時に少量の硫黄を添加することは暗色化防止に効果があると認められた。配合比と加熱条件による色調の関聯は、大体(1)の場合と同様な関係にあるが、全体として褐色調を加え、B 36~B 40 の場合は全部灰黒色又は黒褐色となり、赤色を認め得なかつた。

(3) CdCO_3 -Se-S 系 配合比は、Fig. 1 に示

Fig. 1 Samples position in the CdCO_3 -Se-S System

す各点であらわされる 23 種を選び、処理条件は 550°C 、10 分および 15 分のみとした。

H.E. Marley²⁾は CdCO_3 58~78%, S 21~23%, Se 9~15%が、又 W. Ja. Lokoschin 等³⁾は CdCO_3 78.6%, S 13.4%, Se 8%が好結果を与えると述べている。本実験の結果では図上 1 と 22 を結ぶ直線附近のものが好ましい赤色を与えるようであり、14, 15, 18, 19, 21, 23 の各点のものは黄橙色乃至橙色、4, 10 は赤褐色を与えた。この結果からは S : Se が大体 1~2 程度が赤色を与え、この比が 2~4 位なら橙色を与えることがわかつた。なお色調の表示法は前と同様で、配合、焙焼条件、呈色については Table 3 に示すようである。

Table. 3 Preparing Conditions and the Color

Sample No.	CdCO_3 %	Se %	S %	Roasting Temp. $^\circ\text{C}$	Roasting Time min	Color
1	85	5	10	550	10	3H12
2	85	5	15	550	10	1D12
3	80	8	12	550	15	5K12
4	80	10	10	550	10	6L12
5	79	8	13	550	10	4K12
6	78	8	14	550	10	3K12
7	75	5	20	550	10	9K12
8	75	10	15	550	10	4K12
9	75	12	13	550	15	6L10
10	75	15	10	550	10	8L9
11	70	10	20	550	15	2F12
12	70	12.5	17.5	550	15	3J12
13	70	15	15	550	15	4L6

14	65	7.5	27.5	550	15	10L11
15	65	10	25	550	15	2J12
16	65	15	20	550	15	11B12
17	65	18	17	550	15	3L5
18	60	10	30	550	15	11L11
19	60	15	25	550	15	2B12
20	60	20	20	550	15	3J12
21	55	15	30	550	15	3B12
22	55	25	20	550	15	3L11
23	50	10	40	550	15	11L10

(4) CdCO_3 -Se- Na_2S 系 Na_2S 溶液に Se を溶解し、これに CdCO_3 を懸濁せしめた。すなわち、本実験では $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 15% 溶液 100 cc に Se 1.0~2.2 g を溶解させ、これに CdCO_3 8~10 g になる割合で懸濁せしめ、約 70°C に加熱した。最初に Se を溶解した溶液は濃赤血色で、この中に懸濁せしめられた CdCO_3 は白色から赤褐色沈澱として得られ、これを $550\sim 650^\circ\text{C}$ に焙焼すれば、色調は配合によつて差違はあるが明快な顔料として得られた。合成条件と色調は Table 4 に示す様である。

Table 4 Preparing Conditions and the Color

Sample No.	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 15% Soln. cc	CdCO_3 g	Se g	Roasting Temp. $^\circ\text{C}$	Roasting Time min	Color
1	100	10.0	2.0	550	10	7L7
2	100	8.0	2.0	550	10	7L7
3	100	10.0	2.2	550	10	7J5
4	100	8.0	2.2	550	10	7J5
5	100	10.0	2.0	650	10	6L4
6	100	8.0	2.0	650	10	7J5
7	100	10.0	2.2	650	10	6I6
8	100	8.0	2.2	650	10	8H6
9	100	10.0	1.0	550	10	5L12
10	100	10.0	1.5	550	10	5L6
11	100	8.0	1.0	550	10	4L11
12	100	8.0	1.5	550	10	5L8
13	100	10.0	1.0	650	10	3L11
14	100	10.0	1.5	650	10	3L6
15	100	8.0	1.0	650	10	4L11
16	100	8.0	1.5	650	10	5K6

以上四つの方法について行つて得た結果から考察すると、次のようなことが製法上注意されねばならないように思われる。

(a) 乾式製造法では CdS -Se, CdCO_3 -S-Se 系が優れ、又 CdS - SeO_2 系のように SeO_2 を Se の原料として用いる時は、その潮解性によつて、操作がやゝ困難であるが、S を添加すれば色調に対して好影響を与える。

(b) S は顔料の形成に必要であり、Se の量の増大は色調を暗色調とする。

(c) 加熱条件は急熱急冷が適当である。

(d) 呈色に対して焙焼時間と温度は大きな影響をおよぼす。

(e) 原料の混合は顔料の均一性に影響をおよぼすことはもちろんであるが、普通の操作では $\text{CdS}-\text{Se}$ 系→ $\text{CdCO}_3-\text{Se}-\text{S}$ 系→ $\text{CdCO}_3-\text{Se}-\text{Na}_2\text{S}$ 系の順で均一性が高くなるように見受けられる。

(f) 加熱途中で生成すると考えられる、 CdSO_4 除去のための洗滌処理と粒子の微細化を兼ねて、ボールミル等で湿式粉碎を行えば、可溶性不純物の除去と

共に粒子の微細化に効果があると考えられる。

(g) 不純物として CdO を認め得るが(後述X線分析参照)、この除去を必要とする時は CdO の比重 8.11~8.15, カドミウムセレン赤の比重 3.9~4.5 の差によって適当な方法で分別するがよいと考えられる。

II. X 線分析結果

X線粉末写真撮影に用いた試料は $\text{CdS}-\text{Se}$ 系と $\text{CdS}-\text{SeO}_2$ 系のものから数種を撰んだ。ここに用いた試料番号は Table 1, 2 のものと対応する。示性X線としては $\text{Fe K}\alpha$ 線を使用した。その結果を表示すれば、Table 5 の通りである。同定のための CdSe と αCdS の d の計算値は両者共六方晶系であるから次式

$$d = 1/\sqrt{4/h^2 + k^2/a_0^2 + l^2/c_0^2}$$

に格子定数 $a_0 = 4.30(\text{\AA})$ $c_0 = 7.02(\text{\AA})$; $a_0 = 4.14(\text{\AA})$ $c_0 = 6.72(\text{\AA})$ を Wyckoff⁴⁾ の著書から得て計算し、 CdSe , αCdS および両者の分子比 1:1 の固溶体の測定値は Zachariasen⁵⁾ と Bigelow & Silverman⁶⁾ の廻折角 θ の測定値から $d = \lambda/2\sin\theta$, $\lambda: \text{CuK}\alpha = 1.539(\text{\AA})$ を用いて計算し、 CdO の値は久保輝一郎氏⁷⁾ の著書から得た。なお $\text{CdSe} : \alpha\text{CdS}$ (分子比) 1:1 の固溶体は Bigelow & Silverman が密閉容器中でのおのおのを 1300°C で熔融して得たものである。以上のような各計算値と測定値を併記して参考に便ならしめた。

Table 5 からこれら試製顔料の廻折線の強度の

Table 5 X-Ray data on synthetic pigments

Author Calc.	W. Zacharia- sen Obs(測定値) (θ よりdを計算)	Author Calc.	M.H. Bigelow Obs.(測定値) (θ よりdを計算)	M.H. Bigelow Obs.(測定値) (久保氏著書) (θ よりdを計算)	K. Kubo CdS-Se, (Se 12%) 600°C 20 min	CdS-Se, (Se 14%) 450°C 10 min	CdS-Se, (Se 19%) 550°C 20 min	CdS-SeO ₂ , (SeO ₂ 19%) 650°C 10 min	CdS-Se, (Se 15%) 500°C 10 min 容器空間小	CdS-Se, (Se 15%) 600°C 20 min 容器空間大		
hkl	CdSe	α CdS	Calc.	Obs.	α CdS-CdSe	CdO	A ₇₃	A ₄	A ₅₉	B ₃₂	No. 1	No. 2
100	3.724(4)	3.725(4)	3.586(4)	3.556(4)	3.628(4)	—	3.52	3.58	3.61	3.56	3.56	m
002	3.510(1.5)	3.482(1.5)	3.364(1.5)	3.346(1.5)	3.420(1.5)	—	3.33	3.37	3.41	3.34	3.34	w
101	3.289(3)	3.290(3)	3.164(3)	3.115(3)	3.181(3)	—	3.12	3.17	3.16	3.18	3.14	m
102	2.554(1)	2.555(1)	2.453(1)	2.451(1)	2.477(1)	2.70 (1.00)	2.69	2.73	2.74	2.70	2.70	m
110	2.150(5)	2.151(5)	2.070(5)	2.072(5)	2.100(5)	2.34 (1.00)	2.28	2.48	2.33	2.33	2.30	m
103	1.981(3.5)	1.982(3.5)	1.901(3.5)	1.907(3.5)	1.946(3.5)	—	2.06	2.08	2.09	2.09	2.06	vs
200	1.862(1)	1.865(1)	1.792(1)	—	—	—	1.897(s)m	1.915(s)m	1.922(s)m	1.92	1.902(s)m	m
112	1.834(4)	1.835(4)	1.763(4)	1.800(4)	1.794(4)	—	1.774	1.777	1.777	1.78	1.776	vs
201	1.800(1)	1.804(1)	1.732(1)	1.731(1)	—	—	1.774	1.777	1.777	1.78	1.776	vs
202	1.645(0.5)	1.642(0.5)	1.582(0.5)	1.582(0.5)	1.613(0.5)	1.65 (1.00)	1.656	1.665	1.59	1.654	1.654	w
203	1.457(3.5)	1.455(3.5)	1.400(3.5)	1.405(3.5)	1.417(3.5)	—	1.589	1.591	1.43	1.589	1.589	vw
210	1.408(1)	1.406(1)	1.355(1)	1.352(1)	1.376(1)	—	1.406	1.412	1.421	1.43	1.406	m
211	1.380(1.5)	1.379(1.5)	1.328(1.5)	1.325(1.5)	1.345(1.5)	1.352(0.30)	1.333	1.338	1.334	1.332	1.332	w
105	1.314(2.5)	1.310(2.5)	1.260(2.5)	1.257(2.5)	1.261(2.5)	—	1.264	1.268	1.274	1.264	1.264	m
300	1.241(2)	1.240(2)	1.195(2)	1.197(2)	1.205(2)	—	1.200	1.204	1.212	1.208	1.200	m
213	1.205(3.5)	1.204(3.5)	1.160(3.5)	1.161(3.5)	1.173(3.5)	—	1.166	1.169	1.175	1.175	1.166	s
302	1.170(2)	1.169(2)	1.126(2)	1.122(2)	1.141(2)	—	1.132	1.134	1.143	1.138	1.132	m
205	1.121(2)	1.119(2)	1.076(2)	1.077(2)	1.092(2)	—	1.075(0.30)	1.092(2)	1.143	1.138	1.132	m
220	1.075(2)	1.074(2)	1.035(2)	1.029(2)	1.049(2)	—	1.047(0.40)	1.049(2)	1.143	1.138	1.132	m
222	1.028(4)	1.027(4)	0.989(4)	0.985(4)	1.002(4)	—	0.987(4)	1.002(4)	1.143	1.138	1.132	m
116	1.028(4)	1.027(4)	0.986(4)	0.985(4)	1.002(4)	—	0.987(4)	1.002(4)	1.143	1.138	1.132	m
215	0.994(4)	0.993(4)	0.955(4)	0.951(4)	0.967(4)	—	0.957(0.25)	0.967(4)	1.143	1.138	1.132	m
313	0.945(4)	0.945(4)	0.909(4)	0.907(4)	0.924(4)	—	—	0.924(4)	1.143	1.138	1.132	m

(註) 容器空間とは試料製造時の容器の空間の意味である。

(註) 熔器空間とは試料製造時の熔器の空間の意味である。

強い主なものを挙げると 2.06~2.10, 1.77~1.83, 1.16~1.17 等で、いづれも α CdS, CdSe の廻折線の 2.07, 1.76, 1.16 および 2.15, 1.83, 1.20 と対応し、しかも試製顔料の d の値はそれぞれ α CdS と CdSe の間にあり、試製のカドミウムセレン赤顔料は α CdS と CdSe との固溶体であることが認められた。

III. 実験結果の考察

CdS には α CdS (Wurtzit 型、繊維亜鉛鉱型)、 β CdS (Diamond 型、閃亜鉛鉱型) の二変態があり、CdSe は Wurtzit 型である。構造型を同じくする Wurtzit 型である α CdS, CdSe の格子恒数は先にも述べたように $a_0=4.14(\text{\AA})$, $c_0=6.72(\text{\AA})$; $a_0=4.30(\text{\AA})$, $c_0=7.02(\text{\AA})$ であり、又 S と Se のイオン半径はそれぞれ 1.84, 1.95($\text{\AA}$) であり、これらの数値から両者は極めて固溶体を形成し易いと考えられる。

一般には CbS は α CbS, β CbS 両者の混合物であると考えて CdS と CdSe とを加熱すれば、その中の α CdS と CdSe とが固溶体を形成することは上記のように容易に理解できるが、格子型を異にする β CdS と CdSe が固溶体を形成し、いわゆる類質二像 (Isodimorphie) の現象を取ることは説明を要する。その理由を考えて見ると、 β CdS は常温では Diamond 型が安定であるが、加熱により Wurtzit 型である α CdS となる。そして加熱途次に β CdS は安定な Diamond 型から Wurtzit 型となり、同じく Wurtzit 型の CdSe と固溶体を作ることによつて不安定な Wurtzit 型格子が安定化され、元来存在する α CdS と共に Wurtzit 型である α CdS/CdSe 固溶体を形成すると考えられる。このことはカドミウム・セレン赤顔料において X 線分析から実験的に認めることができる。反応過程は 217°C で Se が熔融し、次に Se 熔融体と CdS との間に反応が行われ、CdS に Se が吸蔵 (occlusion) せられ、上述の理由から α CdS/CdSe 固溶体を 450~650°C で生じ色体を発現すると考えられる。なお $\text{CdCO}_3\text{--Se--Na}_2\text{S}$ 系でも、CdS 生成と共にイオン半径の近似性から、共同沈澱として $\text{Cd}\cdot x\text{S}\cdot y\text{Se}$ を生ずると認められる。色調の変化については、まず根源的なものとしては固溶体中の α CdS と CdSe の量によつて左右されると考えられる。このことは α CdS の固有色黄色 CdSe の固有色淡褐色、又は赤血色の混合量によると考えても背かれるところであり、X 線的に暗赤色のものは CdSe 側に、橙赤色のものは α CdS 側に廻折線の移動が見られた。又 H.Kohl⁽⁸⁾による化学分析値：

標準火焰紅	過焼火焰紅
Se 14.54%	Se 13.60%
Cd 59.12%	Cd 59.20%
全 S 13.69%	全 S 7.19%
SO ₄ 6.80%	SO ₄ 9.00%

により焙焼条件を高温となし、過焼状態では S の減少 SO₄ の増大が認められており、又 X 線分析試料 No. 1, No. 2 の例でも容器と試料充填の関係および加熱条件の相違により、廻折線の移動および CdO と認められる線の強度増大の点から、O₂ によつて主として S が酸化され、SO₄ として固定されるか SO₂ として

系外に脱出するかにより固溶体中の CdSe の相対量を大ならしめ、色調を暗色化させると共に、固有色が褐色である CdO の生成によつて暗色化は促進されると解すべきだと考えられる。なお、Kohl の化学分析値で分析方法を詳細に知ることができないが、SO₄ の存在の多いのはやゝ疑問とされるところであり、かゝる量の SO₄ の存在では、X 線的に廻折線が認めらるべきだとも思われるが、著者らの研究では認められなかつた。そこで焙焼試料を水洗処理を行わず 0.5 g を取り、蒸留水で煮沸 24 時間放置後、濾液について SO₄ の定量を行つたところ 0.7~1.0% であつた。SO₄ の量がこのように相違することは、X 線分析結果とも照し合せ Kohl の結果に対し疑問が認められる。そこで色票による呈色の粗視的と X 線分析による微視的観察から、色調の変化は一次的のものとして固溶体中の α CdS および CdSe の比、二次的には焙焼条件による S の減少および CdO の生成による、固溶体中の CdSe の相対量増大によるものが、主なるものと考えられる。

要 旨

カドミウム・セレン赤顔料調製について各種調製方法および X 線分析と呈色との関係を研究し、これらを比較検討して大体次の結果を得た。

(1) 乾式調製方法として CdCO_3 , Se および S による方法、ならびに CdS と Se による方法が優れていることを認めた。

(2) カドミウム・セレン赤は α CdS と CdSe の固溶体であることを認めた。

(3) 適当な処理条件の範囲内では、色調に対する影響は配合比によるものが大である。換言すれば、固溶体中の α CdS と CdSe との比によつて影響されることが大である。

(4) 同一配合の場合、一般に処理条件による暗色化は CdO と CdSO_4 の生成により、固溶体中の CdSe の相対量が増加するためと考えられる。

本研究は文部省科学試験研究費の援助を受けた。又当研究室の下平高次郎君の協力を得た。こゝに附記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) Maerz and Paul, Dictionary of Color, 1930
- (2) H.E. Marley, Jour. Amer. Ceram. Soc., 1930, 13, 44~47
- (3) W. Ja. Lokoschin. und M.S. Fedorowa, Glastechn. Ber., 1938, 16, 403
- (4) W.G. Wyckoff, The Structure of Crystals, 1931, p 225
- (5) W. Zachariasen, Zeit. f. Phys. Chem., 1926, 124, 445
- (6) M.H. Bigelow and A. Silverman, Jour. Amer. Ceram. Soc., 1933, 16, 214
- (7) 久保輝一郎, X 線廻折による化学分析法, 昭和 22
- (8) H. Kohl, Ber. Deut. Keram. Ges., 1935, 16, [4], 181~186