膠質着色ガラスに関する研究 (第1報)

亜鉛と硫化物を含まないセレン赤ガラスについて

川 久 保 正 一 郎

(東京工業大学)

Studies on the colloid-coloured Glasses, (I)

On the Selenium Ruby Glass containing no Sulfur and no Zinc

By Syoitiro KAWAKUBO

(Tokyo Institute of Technology)

Selenium ruby color can be obtained with ordinary soda-lime glasses by adding directly to the batch synthesized cadmium selenide or the mixture of cadmium selenite and some reducing agents such as metallic aluminium or silicon powder. In the latter case, ruby coloration appears only when the stoichiometric relation is satisfied between the amounts of cadmium selenite and the reducing agent. From the above results it is concluded that the necessary condition to produce a selenium ruby glass is the existence of cadmium selenide and that the sulfide-sulphur and zinc are not considered to be the indispensable ingredients.

ま え が き

赤色ガラスとして賞用されるセレン赤ガラスに関しては従来多くの研究があり、その着色はガラス中に分散する硫セレン化カドミウム, $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$, に起因するものとされている。この硫セレン化カドミウムはカドミウム赤、火赤等の名称で高級赤色顔料として油彩用・絵具、陶磁器、琺瑯用上絵具等にも用いられている。硫化カドミウムとセレン化カドミウムは共に六方晶系に属する Wurtzite 形の結晶格子を持ち、硫化カドミウムの硫黄原子がセレン原子で一部分置換されることによって、固溶体としての硫セレン化カドミウムを生成する。置換が進むにつれて色調は黄より赤に移る。硫化カドミウム自身は黄から橙黄色、セレン化カドミウムは製法によりかなり広い範囲に着色を変えるが、文献の記載するところでは黒、灰黒、褐、黄金色等である¹⁾。セレン化カドミウムを無定形沈澱でなく良好な結晶として得る時に赤色に得た記載が見当たらないので、赤色顔料としては固溶体であることが必要となる。

セレン赤ガラスの X 線の研究によって、硫セレン化カドミウムの固溶体に該当する粉末 X 線干渉図を得たのは H. R. Rooksby²⁾ に始まる。再加熱発色 (Anlaufen) 現象の存在と相まってセレン赤ガラスは他の金赤ガラス、銅赤ガラスと共に膠質着色ガラス (kolloid-gefärbtes glas) と称さるべき種類に属し、その着色因は硫セレン化カドミウムの微粒子にあることは一般に認められている。

セレン赤ガラスの製法は、したがってガラス中に硫セレン化カドミウムの微粒子を生成せる方法となる

が、ふつうにはガラスの調合原料中に硫化カドミウムと共に単体のセレンおよび、この硫黄とセレンとがガラス熔融中に酸化され揮発するのを防ぐ目的で、適宜な還元剤を加えることにより行われる³⁾。調合原料にはさらに亜鉛化合物の添加が不可欠とされ⁴⁾、この理論的根拠については A. Dietzel が定性的な説明を試みている⁵⁾。筆者は二三の製法により亜鉛と硫黄の両者を含まないで良好な着色を示すセレン赤ガラスを得ているので、ガラス中に少なくともセレン化カドミウムが分散すれば赤色ガラスとなることを報告する⁶⁾。

I. セレン化カドミウムを調合原料に加える方法

セレン化カドミウムは種々な方法で合成される。筆者は純粹に得るために、始め鉄粉を過剰の単体セレンと混合し、坩堝中に加熱してセレン化鉄をつくり、これを 6 N 塩酸で分解して、水素を含むセレン化水素を発生させ、硫酸カドミウムの水溶液 (約 0.4 N) に冷時通じてセレン化カドミウムの沈澱をつくった。セレン化水素は分解しやすく、赤色無定形セレンを遊離しやすいから操作は注意を要する。この沈澱を濾別、水洗、乾燥したものを調合原料に加えた。その他の原料は珪砂が光学ガラス用純度のものであるほかは、すべて化学用最純試薬であって第 1 表に調合組成を示す。

内容積約 500 cc のシャモット質坩堝 (光学ガラス用坩堝素地による) をガス炉で予め 1400~1500°C に加熱し、これに調合原料の 200~300 g を 2 回に分けて投入、坩堝と同一素地でつくられた坩堝蓋を併用し

Table 1

Sample No.	Base glass (mole ratios)			Coloring and Reducing Agents* (%)			
	Na ₂ O	ZnO	SiO ₂	Zn	Se	CdS	CdSe.
1	1.0	0.3	3.5	1.0	1.0	0.5	—
2	"	"	"	"	0.5	1.0	—
3	"	"	"	"	—	—	1.5

* % are referred to base glass

て熔融した。2~3 時間後に熔融ガラスを流しだし、金属片で圧して厚さ数 mm の試料とした。試料番号 1, 2 は比較対照の目的に硫化カドミウムと単体セレンを原料とするふつうの調合の例である。この 3 種のガラス試料片は、作業当初は急冷によって淡橙黄色であるが、再加熱によりいずれにも十分に発色する。それぞれに適当な再加熱処理をしたものを、Nutting 分光光度計により透過率を測定した。第 1 図に分光透過率曲線を示す。この際の再加熱処理条件は赤発色が十分な

Fig. 1 Spectral Transmission

のもであって、これより低温では色調が黄に傾く。図に見られるようにセレン化カドミウムを用いたガラスは透過曲線が比較対照のものに比し長波長側にあって急峻であり、同時に曲線の裾も狭い。原料調合比と試料ガラスの分析値を第 2 表に示す。ただし、着色に直接関係あるもののみを掲げた。熔融に際して Se の逸散量がいちおしく多く、原料の約 49% を残留するにすぎない。

Weckerle⁽⁴⁾ も同様な実験を行っているが、その基礎ガラスは、SiO₂ 58.6%, B₂O₃ 2.49, P₂O₅ 0.31,

Table 2. Batch Composition and Chemical Analysis of the glass No. 3

	Batch	Analysis
SiO ₂	69.3	
Zn	7.3	7.59
Cd	0.865	0.829
Se	0.608	0.297

Na₂O 3.54, K₂O 14.06, CaO 4.21, ZnO 16.21 であって、調合原料に対し 1.68% の CdSe を加える時は赤色ガラスを得、1.01% の時は無色となり、また ZnO を全部 CaO で置換する時は無色となると報じている。透過曲線は与えてない。この報告に対し Löffler⁽⁷⁾ は、Weckerle の使用した CdSe は市販の“カドミウム赤”顔料であるから相当量の CdS を含有することを指摘し、純粋の CdSe はガラスを黄褐色乃至赤褐色に着色するが、典型的なセレン赤ガラスは硫化物非存在では得られないとしている。

II. 亜セレン酸カドミウムの還元による方法

ガラス中にセレン化カドミウムの結晶微粒子を生成させる目的は上述の方法以外に、亜セレン酸カドミウムをガラス熔融に際して還元しても得られると期待される。ガラス熔融の際の還元剤としては種々なるものが考えられるが、実験したものは主として金属アルミニウムである。これに関して、例えば硫化カドミウムによる黄色ガラスを、調合原料中に硫酸カドミウムと共に金属アルミニウムを加え、熔融の際の還元作用によって目的のガラスを得た報告⁽⁸⁾もある。

セレンの酸素酸塩のうち亜セレン酸塩が安定であるから、これを原料として用いることとし、二三の方法でこれを合成した。炭酸カドミウムの懸濁液を水浴上に加熱し、これに亜セレン酸水溶液をメチルオレンジに対して酸性反応を呈するまで加える。亜セレン酸の第一段の解離定数は 1 規定溶液で 4.2×10^{-3} である。加熱をつづけても炭酸塩の分解による気泡の発生が認められなくなってから冷却し、傾瀉および遠心分離機を使って十分に水洗、吸引濾過、乾燥して亜セレン酸カドミウムを得た。別法として保証付化学用最純金属カドミウムを塩酸にとかし、過剰の塩酸を追出した後に亜セレン酸水溶液を加え、稀アモニア水を少量づつ滴下して亜セレン酸カドミウムの沈澱を生成させ、上述のように水洗、乾燥して亜セレン酸カドミウムを得た。両方法共無色の微細な結晶を与え、Se 分析値は理論値を満足する。

かくして得られた亜セレン酸カドミウムと還元剤を、下記の 3 種の基礎ガラスに加えて熔融した。基礎ガラスの組成をモル比で示せば下表のようである。

使用原料は前と同じく、光学ガラス用珪砂以外は化学用最純試薬であって、アルカリ金属塩とカルシウム

Base Glass	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	ZnO	SiO ₂
A	—	1.3	0.4	—	4.0
A'	—	1.0	0.4	—	4.0
B	—	1.0	1.0	—	6.0
C	0.8	0.2	—	0.4	3.8

塩は炭酸塩の形で導入し、基礎ガラスCはこの組成のものを予め熔融、粉碎したフリットの形で用いた。還元剤としては主として金属アルミニウム粉末を用い、少数例には金属珪素粉末を用いた。熔融条件は前同様であって、同種坩堝をガス炉で予め 1400~1500°C に加熱し、これに調合原料を投入、坩堝蓋を併用して中性焰で熔融した。2時間前後熔融した後に予め加熱し

てある鉄板上に流しだした。

亜セレン酸カドミウムと還元剤のそれぞれの添加量は、生成するガラス量に対する重量百分比で表わし、ガラスの着色状態と共に第3表に示した。還元反応は次の(1)、(2)式が考えられ、この際の反応生成物たるセレン化カドミウムに対する量比は附記した数値となる。

Table 3

Sample No.	Base glass	Colorant		Melting Condition		Coloration	
		Amount melted (g)	CdSeO ₃ (%)	Reducing agent (%)	(°C) (h)	Chilled	Reheated
21	A	200	3.8	Al, 0.3	1450° 1.5	light orange	light orange
25	A	120	3.8	Al, 1.0	1450° 2	red(yellowish)	pure red
26	A	120	1.9	Al, 0.5	1450° 2	red	pure red
27	A	120	0.95	Al, 0.25	1450° 2	yellow	orange
32	A	120	0.63	Al, 0.1	1400° 2	yellow	orange (red)
28	B	100	1.9	Al, 0.5	1450° 2	reddish orange	red
31	B	100	0.95	Al, 0.5	1400° 2	Se-pink (cordy)	Se-pink (cordy)
30	B	100	0.95	Al, 0.25	1450° 2	light yellow	light orange
34	B	100	2.5	Al, 0.5	1450° 2	light yellow	light orange
22	C	150	3.8	Al, 0.5	1430° 2	colorless	colorless
23	C	150	3.8	Al, 1.0	1470° 2	reddish orange	deep red
40	A'	100	1.9	Si 0.7	1450° 2	brown	
41	A'	100	3.8	Si 0.7	1450° 2	reddish orange	deep red

第2図は基礎ガラス A, B における結果を図示したもので、図中の点線上で亜セレン酸カドミウムとアルミニウムの量比が式に一致する。図中の各種の記号で示した着色状態と併せて考えると、良好なセレン赤ガラスは、セレン酸カドミウムとアルミニウムの量比が(1)式に示される割合に近い場合にのみ得られ、この割合よりもいちじるしく過不足のある場合にはいずれも良好な着色が得られない。良好な着色を示すガラスの分光透過曲線はその一例を第1図に併せ掲げたが、セレン化カドミウムを調合原料に直接加えた場合と同様な曲線を与え、製法が異なってもセレン赤ガラスの着色原因は同一であることを推定せしめる。

Fig. 2

基礎ガラスCでも第3表に明らかなように、良好な着色が得られるのは(1)式を満足せしめる量比に近い場合である。

なお、還元剤として金属珪素粉末を使用したのは実験例が少ないが、第3表の末尾にあるように基礎ガラス A' で成功していて、外見上の着色はアルミニウムを還元剤とした場合と差異がない。

以上の実験結果によれば、亜セレン酸カドミウムは還元剤として金属アルミニウム、珪素粉末のいずれによってもそれぞれ(1)、(2)式のように還元が行われ、ガラス中にセレン化カドミウムを生成してセレン赤の着色を行う。アルミニウム、珪素は共に単一の酸化段階のみをもつものであるから、この還元反応は熔融に際して加熱された坩堝に原料を投入した直後の短時間内に行われ、(1)、(2)式の量比の場合にのみ良好な着色を示す事実から、ほぼ定量的に進行するものと考えられる。

総 括

上記の2方法でつくられたセレン赤ガラスの分析に関しては第2報以降に記載するが、約 0.5 g の試料ガラスを少量の硝酸カリを併用して炭酸ナトリウム熔融を行って、常法のように塩酸により珪酸を沈澱させ、その濾液に塩化バリウム水溶液を加え放置しても沈澱

を生じないことから、このセレン赤ガラス中に硫黄の混入していないことを確認し、セレン赤ガラスは亜鉛と硫黄の両者を欠いても生成可能であって、着色因はセレン赤カドミウムの微粒子であると考える。

終りに、本研究は文部省科学研究費によるものであり、Nutting 分光光度計は本学無機化学研究室の御好意により使用させて戴いた。実験の前半は増田稔氏、後半は田辺昌之氏によるところが大きい。附記して謝意を表する。

引用文献

- 1) *Gmelins Handb.*, 8 Aufl., Nr. 33 S. 132
- 2) H.R. Rooksby, *J.S.G.T.*, **16** 171 (1932)
- 3) 例えば：不破橋三，マツダ研究時報，**5** 133 (1930)；F. Kirkpatrick, G. Roberts, *J. Am.Ceram. Soc.*, **2** 895 (1924)
- 4) H. Weckerle, *Glastechn. Ber.*, **11** 314 (1933)
- 5) A. Dietzel, *ibid.*, **19** 1,4 (1941)
- 6) 内容の一部は 窯協昭和 23 年春季学術講演会に発表
- 7) Löffler, *Sprechs.*, **71** 406 (1938)
- 8) H. Heinrichs, A. Becher, *ibid.*, **61** 411 (1928)

(11/9/53 受付)

第一物産（それぞれ 100 t づつ）を通じて輸入することになったもので、現地積出は 7 月、内地到着は 8 月末頃になるもよう。値段はチャンピオン印チリ硝石硝酸態素最少 6 % 入りグロス 50 kg 麻袋入りで 25,000~26,000 円、諸経費を含めても 4 万円以下で市価の 55,000 円にくらべて相当割安である。なお、同組合ではこの硝石のリンク制につづいて重油燃料、ソーダ灰のリンク制を検討中で、これらも近く実施されるもようである。

陶磁器

欧米向高級輸出陶磁器を強制検査品目に規格改正案提示 通産省はかねて輸出陶磁器について規格と等級を改正すべく検討しているが、6 月 9 日午前 10 時宮川通産省通産局検査課長、古川工業検査所雑貨課長、三井日陶連専務理事、道家日本陶磁器輸出組合専務理事および高柳硬質陶器協会参事が東京商工会館に集り、輸出陶磁器規格改正について協議した。同日の会合は、宮川検査課長から規格改正について通産省案が提出され、同案をそれぞれ持ち帰って協議し、7 月上旬ふたたび会合を開いて正式に決めることになった。通産省案はつぎの通り。

- 1) 現在の輸出陶磁器は輸出取締法第 3 条品目になっているが、これに最低基準を設け第 4 条品目、第 7 条品目（強制検査）に引上げる。
- 2) その際仕向地別に等級を設け、例えばアメリカ、ヨーロッパなどに輸出する高級ディナーセット、装飾品は第 7 条品目とし、南方諸国向のものは第 4 条品目とする。
- 3) 高級品はアメリカとヨーロッパに輸出することが主体であるが、南方向けに輸出してもかまわない。しかし南方向けの製品はアメリカとヨーロッパには輸出できない。

珐瑯

4 月の珐瑯鉄器輸出は洗面器依然トップ 珐瑯鉄器の輸出は香港の進出とインドネシアの不振で伸び悩

みを伝えられているが、このほど珐瑯工業会のまとめた 4 月分輸出検査実績についてみるとこの傾向があらわれ、先月にくらべ約 345 t の減少を示した。これは輸出額が過半数をしめるアフリカ向け輸出が、295 t と大巾に減少したことが原因とみられるが、業者筋ではこの減少は季節的な傾向が多分にあるので、先行き悲観するにあたらないとしている。こうした業界の見通しは最近の鉄鋼の値下り、WW 鉄鋼の免税輸入の許可などの客観条件が比較的にあかるくなったところからでたものとみられるが、輸出雑貨のうちで重要な地位を占める珐瑯鉄器輸出の好転が期待されている。

輸出品目では洗面器が相変わらず 33.9% で 1 位にあるが、西欧競争国と競合のため運賃コストのかからない洗面器などに重点をおく輸出政策を反映しているとみられ、原材料鉄鋼の割高をおして海外市場に進出するために、今後もこうした傾向はつづくともみられている。なお、アフリカ方面の引合はメーカー指定が多いもようであり、群小メーカーは主に東南ア方面をねらっている。仕向地別輸出検査実績は次の通り（単位 t、カッコ内は前月実績）

アフリカ 763 (1,058)、近東 129 (177)、中南米 165 (117)、マレー 79 (85)、ビルマ 50 (58)、インドネシア 31 (39)、タイ 34 (28)、香港 14 (19)、南洋群島 3 (0.4)、沖縄、台湾 3 (13)、パキスタン 3 (0.6)、朝鮮 3 (5)、仏印 0.2 (17)、オーストラリア 0.04 (0.2)、計 1,277 (1,622)

研 磨 材

カーボランダム煉瓦共同技術研究会 通産省窯業課では研削材、耐火煉瓦両業界および学識経験者を招いてカーボランダム煉瓦共同技術研究会を開き、研究課題の選定と今後の運営方針について協議した。これは最近耐火煉瓦のうち C グレーン（炭化珪素質）を原料とするカーボランダム煉瓦の輸入が漸増傾向にあるので、これを多少なりとも阻止したいとの立場から、通産省では今回国産原料で十分可能であるとして今後 (578 頁へつづく)