Studies on mercury cadmium sulfide pigments. IV

UDC
667.622.114.851.1/1.
546.492/221-165
546.48/221-165
546.47/221-165

Addition of zinc

NAKAHARA Huziyo, NAGAE Akira and OKADA Sigeo
*Government Industrial Research Institute, Osaka**

Abstract

The authors reported the studies previously on the preparation of the HgS-CdS pigments and the relations between the blending composition and coloring of the HgS-CdS systems, and between the crystal structure and the blending composition or thermal treatment temperature.

This report deals colors and crystal structures of the pigments in HgS-CdS-ZnS systems.

Hg, Cd and Zn were coprecipitated as sulfides by Na_2S solution from their chloride solutions. The coprecipitates were filtrated, dried, ground and then calcined for 3 hrs. at 350°C .

X-ray diffraction studies were carried out using a Toshiba diffractometer, and measurements of diffuse reflectance spectra were made with a Hitachi spectro photometer (Beckmann type).

The values of the energy gap were calculated from the wave lengths corresponding to the intersection of the straight-line extrapolation above and below the short wave length knee of the reflectance curve, i.e., the same procedure was used as that employed by Larach, Shrader and Stocker. (Phys. Rev. **108**, 587 (1957))

Results :

1. ZnS has not the same property of extender as BaSO₄. It makes the solid solution with HgS, CdS and HgS-CdS.
2. The colors obtained in this study with the HgS-CdS-ZnS systems ranged from light yellow (lemon) to dark maroon, depending on the content of each component of the samples.
3. As the amounts of CdS or ZnS increase, the colors of the pigments shift toward the hypochromic hues, and this effect of ZnS is greater than CdS. In case of HgS, it shifts toward the bathochromic hues.
4. The crystal structures of the solid solutions tend to be hexagonal with increasing CdS contents and to be cubic with increasing HgS or ZnS contents.
The interplaner spacing becomes smaller with increasing ZnS contents.
5. The values of the energy-gap calculated from the reflectance curves increase with increasing ZnS or CdS contents, but decrease with increasing HgS contents.

* Ōyodotyo, Ōyodo-ku Osaka, Japan.

報 文

硫化水銀カドミウム顔料に関する研究 (第4報)*

UDC
667.622.114.851.1/1
546.492/221-165
546.48/221-165
546.47/221-165

亜鉛の添加

中原 藤也**・長江 明**・岡田 繁雄**

要 旨

硫化水銀カドミウム顔料の発色成分である (Cd,Hg)S に, Zn の入った (Cd,Hg,Zn)S を作り, HgS, CdS, ZnS 三成分の組成比による変化, 特に Zn の添加による影響を, 分光反射率, X線回折によって比較検討した

1. ZnS はリトボン形の BaSO₄ のように単なる増量剤 (物理的混合) でなく, CdS-HgS と固溶し, 全く新しい固溶組成物を作る。
2. (Cd,Hg,Zn)S 固溶系において, ZnS, CdS は浅色的に, HgS は深色的に働き, その傾向は下のようである。

浅色効果 ← ZnS CdS HgS → 深色効果

3. CdS の多いものは六方晶系, ZnS の多いものは等軸晶系を示した。HgS の増減による面間隔の差はきわめてわずかであるが, ZnS が増加すると面間隔は小さくなる。
4. 反射率曲線より得た禁制帯幅は, ZnS, CdS の増加と共に増し, HgS の増加と共に減少する。

1. 緒 言

硫化水銀カドミウム顔料の製法ならびに HgS-CdS 二成分系の色および構造変化についてはすでに多くの特許, 報文がある¹⁻⁸⁾。同時に, BaSO₄, Al(OH)₃, SiO₂ などこの顔料に用いられる体質顔料の研究も行なわれてきたが, 不純物としての金属塩の影響は知られていない。著者らはその手ははじめとして, 不溶性硫化物を作る金属塩の影響について調べた。本報では, Cd, Hg と同じ IIb 属に属する Zn を添加した HgS-CdS-ZnS 三成分系の色および構造について検討した。

水銀, カドミウム, 亜鉛の硫化物共沈殿を熱処理すると, HgS-CdS-ZnS 三成分系の顔料が得られる。二成分を一定にして, 他の成分量を変えて加えていった色および構造変化を二成分系のものと対比し, 考察した。

2. 実 験

2.1 試料の調製

2.1.1 沈殿の生成

昭 40. 5. 11 受理

* 第3報, 本誌 37 [4] 126~132 (1964)

** 大阪工業技術試験所

大阪市大淀区大淀町北 1 丁目

水銀, カドミウム, 亜鉛はそれぞれ塩化物を用い, 沈殿剤として硫化ナトリウムを使用した。沈殿生成法は前報⁴⁾ とほぼ同じである。すなわち, HgCl₂, CdCl₂, ZnCl₂ の 5% 混合水溶液をカキマゼ, 上から 5% Na₂S 水溶液を滴下し, 水銀, カドミウム, 亜鉛の硫化物を共沈させた。さらに NH₄Cl 10% 水溶液を加え, 沈殿を完全にした。混合モル比は (Hg+Cd+Zn) 1 に対して Na₂S 1.3, NH₄Cl 3.9 であった。共沈物を約 20 時間静置熟成させた後, ロ過し, 約 80°C で乾燥した。

2.1.2 熱処理

乾燥したものを十分摩砕し, 5g をとり磁製ルツボ中で 350°C, 3 時間焼成処理した。熱処理生成物を水洗, ロ過, 乾燥後さらに摩砕し測定試料とした。

2.2 測 色

アルキドワニス 4 cc に対し, サンプル顔料 0.5 g の割合でよく練り, 白モゾー紙に厚く塗ったものを試料とした。日立製のベックマン型分光光度計を用い, 10 nm 間隔で積分球による拡散反射率を測定した。得られた分光反射率曲線から 30 点選定波長法により計算し, その結果を C. I. E. 表色系に基づいて示した。

2.3 X線分析

東芝製 ADX-103 型自記 X 線回折装置を用い, 得られた回折図の比較を行なった。

3. 結果と考察

水銀, カドミウム, 亜鉛を図-1 の黒点に示すようなモル比配合の点に適合するように沈殿を作り, 前述のような操作で測定試料とした。はじめに, CdS-ZnS 系, ZnS-HgS 系, HgS-CdS 系の二成分系について述べ, 次に各二成分を一定にして, 他の成分の添加量による三成分系の色変化について述べる。

図-1 HgS-CdS-ZnS 配合図

3.1 二成分系

3.1.1 CdS-ZnS 系

CdS-ZnS 系の配合比ならびに C.I.E. 表色値を表-1 に, 分光反射率曲線を図-2 に示した。

表-1 CdS-ZnS 系試料と C.I.E. 表色値

試料	CdS : ZnS (モル比)	Yc(%)	x	y
C	1 : 0	42.66	0.497	0.448
C ₄ Z	4 : 1	52.96	0.455	0.474
C ₂ Z	2 : 1	56.83	0.435	0.468
CZ	1 : 1	53.63	0.428	0.470
CZ ₂	1 : 2	59.39	0.392	0.437
Z	0 : 1	55.49	0.344	0.353

図-2 より明らかなように, 反射率曲線の立上りは Zn の増加と共に短波長側による。すなわち, CdS のみでは黄色であるが, Zn の増加と共にレモン色を経て, ZnS の白色に到る。(ただし, 本実験における ZnS は処理温度が低いいためやや黄色味を帯びている)。

配合比による X 線回折図形の変化は図-3 のようであ

図-2 混合比による分光反射率曲線の変化 (CdS-ZnS 系)

る。

CdS は六方晶系の回折線を示し, Zn が増加すると共に回折線は高角度側に寄る。すなわち面間隔が小さくなる。かつ強度が減少しブロードになる。さらに Zn が増加すると六方晶系から等軸晶系になる。CdS : ZnS=2:1 では六方相のみであるが, CdS : ZnS=1:1 では六方相と等軸相の混じったものであり, CdS : ZnS=1:2 では等軸相のみのピークを示している。等軸相のみになると, ZnS の増加と共に回折線の強度が増しシャープになってくる。ZnS には等軸晶系と六方晶系の二形があり, CdS とは全域にわたって六方晶系の固溶体を作るといわれている。

CdS : ZnS=1:1 のものは, 350°C で3時間焼成処理では上述のように, 六方晶系と等軸晶系のまじり合ったものであるが, 500°C で3時間, 焼成すると図-4 に示すように, 六方晶系のみになる。したがって, 六方晶系の固溶体を作るには Zn の増加と共に処理温度を高くする必要があると思われる。しかし, 本研究では HgS を

表-2 ZnS-HgS 系試料と C.I.E. 表色値

試料	ZnS : HgS (モル比)	Yc(%)	x	y
Z	1 : 0	55.49	0.344	0.353
HZ ₄	4 : 1	10.48	0.408	0.380
HZ ₂	2 : 1	5.75	0.319	0.337
HZ	1 : 1	5.37	0.308	0.334
H ₂ Z	1 : 2	4.14	0.303	0.321
H	0 : 1	3.21	0.301	0.323

図-3 混合比によるX線回折図形の変化 (CdS-ZnS系)

含んだ三成分系のものを作る必要上、処理温度を 350°C にとどめた。

3.1.2 ZnS-HgS 系

ZnS-HgS 系の配合比ならびに C. I. E. 表色値を表-2 に、分光反射率曲線を図-5 に示した。

この系では HgS の増加と共に、黄褐色から黄黒色、黒色と変化する。HgS が約 25 モル % 以上で黒色になり、色変化は少ない。

X線回折図形の変化を図-6 に示した。すべて等軸晶系の回折を示し、Zn の増加と共に面間隔が減少する。

図-4 (Cd, Zn)S [Cd : Zn=1 : 1] のX線回折図形 (500°C, 3時間焼成)

図-5 混合比による分光反射率曲線の変化 (ZnS-HgS 系)

表-3 HgS-CdS 系試料と C. I. E. 表色値

試料	HgS : CdS (モル比)	Yc (%)	x	y
H	1 : 0	3.21	0.301	0.323
HC ₂	1 : 2	3.85	0.313	0.326
H ₃ C ₁₀	3 : 10	3.90	0.319	0.327
HC ₄	1 : 4	4.02	0.341	0.319
HC ₅	1 : 5	5.09	0.401	0.316
H ₃ C ₂₀	3 : 20	6.66	0.533	0.317
HC ₈	1 : 8	8.69	0.546	0.320
HC ₁₀	1 : 10	12.66	0.543	0.340
C	0 : 1	42.66	0.497	0.448

Kremheller ら⁷⁾が述べているように、ZnS-HgS は全域にわたって閃亜鉛鉱形の固溶体を形成しているものと思

図-6 混合比によるX線回折図形の変化 (ZnS-HgS 系)

われる。

3.1.3 HgS-CdS 系

HgS-CdS 系の組成による色変化、構造ならびに電気的性質については一部報告した^{2,8)}。本研究において、再び色およびX線回折図を比較検討した。表-3にHgS-CdS系の配合比ならびにC.I.E.表色値を、図-7に分光反射率曲線を示した。

この系では、CdSの増加と共にHgSの黒からマルーン、赤、だいたい色を経て、CdSの黄色へ連続的に変化する。X線的にはHgSを除きすべて六方晶系で、面間隔はほとんど六方晶系のCdSに等しく、組成比による顕著な変化は認められない。つまり六方晶系のCdSにHgが固溶した結晶相と結論される。Kremhellerら⁷⁾は

図-7 混合比による分光反射率曲線の変化 (HgS-CdS 系)

表-4 CdS-ZnS+HgS 系試料と C.I.E. 表色値

試料	HgS:CdS:ZnS (モル比)	Yc(%)	x	y
C ₂ Z	0 : 2 : 1	56.83	0.435	0.468
H _{0.2} C ₂ Z	0.2 : 2 : 1	38.36	0.494	0.449
C _{0.4} C ₂ Z	0.4 : 2 : 1	22.32	0.518	0.397
H _{0.5} C ₂ Z	0.5 : 2 : 1	17.19	0.520	0.372
HC ₂ Z	1 : 2 : 1	4.97	0.445	0.315
H ₂ C ₂ Z	2 : 2 : 1	4.25	0.308	0.331
H	1 : 0 : 0	3.21	0.301	0.323

HgS-CdS 二成分系において、HgS 60 モル%以上では等軸晶系、45~60 モル%では六方晶系と等軸晶系の両相、43 モル%以下で六方晶系のものが得られると述べている。本研究においては、HgS が35 モル%以下であり、Kremheller らの報告と一致している。

3.2 三成分系

三成分系については、各二成分比を一定にして、他の成分を加えていったときの変化でもって検討した。

3.2.1 CdS-ZnS 一定+HgS

CdS : ZnS = 2 : 1 のモル混合比のものに HgS をモル比で 0.2, 0.4, 0.5, 1, 2, 配合した。配合比ならびに C.I.E. 表色値を表-4 に、分光反射率曲線を図-8 に示した。

Hg の増加と共に、レモン色→黄色→赤黄色→マルーン→黒と変化する。CdS : ZnS が 1 : 1, 1 : 2 と Zn が多くなる場合には Hg の増加と共にレモン色→黄色→褐色

図-8 三成分系の分光反射率曲線 (CdS・ZnS 一定 HgS 変化)

図-9 C.I.E.(x, y) 色度図 (CdS-ZnS 系, Δ : CdS・ZnS 一定+HgS)

→黒となり、一方 4:1 と Cd が多きときは、黄色→深い赤→黒となり、途中の経過は Zn の多いときより深色的である。

図-9 は CdS-ZnS 系ならびに CdS-ZnS(2:1)+HgS の C.I.E. (x, y) 色度図である。CdS-ZnS 系に HgS を加えることにより色が深色方向に移動しているのが見られる。

X線的には六方晶系であり、Hg の増加と共に回折線はシャープになり、ごくわずかに低角度に移る (図-10)。

3.2.2 ZnS-HgS 一定+CdS

ZnS : HgS = 1 : 2 のモル混合比のものに CdS をモル比で 2, 4, 8, 10, 13.4, 20, 配合した。表-5 に配合比ならびに C.I.E. 表色値を、図-11 にその分光反射率曲線を示した。

図-10 三成分系のX線回折図形 (CdS・ZnS 一定 HgS 変化)

表-5 ZnS-HgS+CdS 系試料と C.I.E. 表色値

試料	HgS:CdS:ZnS (モル比)	Yc(%)	x	y
H ₂ Z	2:0:1	4.14	0.303	0.321
H ₂ C ₂ Z	2:2:1	4.25	0.308	0.331
H ₂ C ₄ Z	2:4:1	4.31	0.316	0.325
H ₂ C ₈ Z	2:8:1	6.38	0.456	0.312
H ₂ C ₁₀ Z	2:10:1	9.03	0.523	0.323
H ₂ C _{13.4} Z	2:13.4:1	11.58	0.536	0.328
H ₂ C ₂₀ Z	2:20:1	18.26	0.553	0.356
C	0:1:0	42.66	0.497	0.448

図-11 三成分系の分光反射曲線 (ZnS-HgS 一定 CdS 変化)

図-12 C.I.E. (x, y) 色度図 (○: ZnS-HgS 系, △: ZnS-HgS 一定+ CdS)

ZnS: HgS=1:2 は上述のように黒色であるが, CdS の添加により, 赤味がかった黒からマルーン, 赤, だいたい色を経て黄色へと変化する。これは図-11 の反射率曲線の立上りが Cd の増加と共に短波長側に移っていることからわかる。また, 図-12 の C.I.E. (x, y) 色度図に見られるように, ZnS-HgS 二成分系の単調な色変化にくらべて三成分系のは広い色変化を示している。

ZnS-HgS (1:2) は等軸晶系であるが, CdS が 40 モル% 入ったもの (H_2C_2Z) は六方晶系である (図-10)。CdS をそれ以上加えたものは図-13 に示したとおり, いずれも六方晶系であり, 回折線は Cd の増加と共にごくわずかに低角度側に移る。

3.2.3 HgS-CdS 一定+ZnS

HgS:CdS=1:5 のモル混合比のものに ZnS をモル比で 0.1, 0.5, 1, 1.25, 2.5, 5, 8, 配合した。配合比

図-13 三成分系の X 線回折図形 (ZnS-HgS 一定 CdS 変化)

ならびに C.I.E. 表色値を表-6 に, 分光反射率曲線を図-14 に示した。

HgS: CdS=1:5 はマルーンであるが, ZnS の増加と共に赤, だいたい色, 黄, 淡黄と連続的に変化する。その変化は HgS-CdS 二成分系の色変化と似ている (図-15) が, これはわずかの ZnS の導入によって得られる。

BaSO₄ を用いた場合, 基本色 (HgS-CdS 二成分系の色) がマルーンであるならマルーンのまま, 赤ならば赤のままで, 明度, 彩度がわずかに変化するのみで, 色相はほとんど変化しない²⁾。一例として HgS: CdS=1:5 に対して BaSO₄ を配合したものの C.I.E. 表色値の一部を表-7 に示した。

表-6 HgS-CdS+ZnS 系試料と C.I.E. 表色値

試料	HgS:CdS:ZnS (モル比)	Yc(%)	x	y
HC ₅	1:5:0	5.09	0.401	0.316
HC ₅ Z _{0.1}	1:5:0.1	5.17	0.414	0.320
HC ₅ Z _{0.5}	1:5:0.5	9.03	0.523	0.323
HC ₅ Z	1:5:1	14.24	0.540	0.350
HC ₅ Z _{1.25}	1:5:1.25	17.08	0.539	0.370
HC ₅ Z _{2.5}	1:5:2.5	22.32	0.518	0.397
HC ₅ Z ₅	1:5:5	24.16	0.503	0.404
HC ₅ Z ₈	1:5:8	29.53	0.502	0.414
Z	0:0:1	55.49	0.344	0.353

図-14 三成分系の分光反射率曲線 (HgS-CdS 一定 ZnS 変化)

図-15 C.I.E. (x, y) 色度図 (○: HgS-CdS 系, △: HgS-CdS 一定+ZnS, × HgS-CdS 一定+BaSO₄)

この場合、図-16 にも見られるように、BaSO₄ の量の変化によって、分光反射率曲線の立ち上りは、ほとんど

表-7 HgS-CdS+BaSO₄ 系試料と C.I.E. 表色値

試料	HgS:CdS:BaSO ₄ (モル比)	Yc(%)	x	y
HC ₅ B _{0.5}	1:5:0.5	5.57	0.407	0.323
HC ₅ B	1:5:1	5.62	0.414	0.319
HC ₅ B _{2.5}	1:5:2.5	6.13	0.431	0.314
HC ₅ B ₅	1:5:5	4.94	0.462	0.307

図-16 (Hg, Cd)S-BaSO₄ 系分光反射率曲線

変化しない。すなわち色相があまり変わらないことがわかる。

図-15 において、BaSO₄ と ZnS の添加の効果を比較すると、BaSO₄ 添加のものが前述のように、ごくわずかな明度、彩度の変化がみられるのみで、色相の変化がほとんどないのにひきかえ、ZnS は少量の添加によっても、色相、明度、彩度の三属性共にその変化の著しいことを示している。また、ZnS の添加により発色した色は、それぞれ色相、明度、彩度とも顔料として用途に応じた使用に十分耐えるものである。たとえば、淡黄色にしても黄色顔料と白色顔料との混色による場合と異なり、三成分の固溶体として発色したものであるから、耐光性、耐候性共にすぐれているものと思われる。

X 線回折図形(図-17)は HgS-CdS 二成分系のものは六方晶系であるが、上述のものと同様、ZnS の増加と共に高角度側に移り、かつ強度も小さくなる。さらに ZnS が増すと等軸晶系になる。BaSO₄ 添加のものは、六方晶系の (Hg·Cd)S と BaSO₄ (斜方晶系) の回折線を示し、混合物であると思われる。

3.3 禁制帯幅

反射率曲線から Larach ら⁹⁾ が用いた方法によって計

図-17 三成分系のX線回折図形 (HgS-CdS 一定 ZnS 変化)

算した禁制帯幅の値を表-8 にまとめた。

(Cd, Zn)S 固溶系において, Zn の増加 (Cd の減少) と共に禁制帯幅は増加し, (Hg, Cd)S 固溶系においては, Cd の増加 (Hg の減少) と共に増加する。また (Hg, Cd, Zn)S 固溶系においては, Hg の増加につれて禁制帯幅は減少し, 一方, Cd, Zn の増加にしたがって増加す

表-8

試料	Eg(eV)	試料	Eg(eV)
CZ ₂	2.78	H ₃ C ₁₀	1.90
CZ	2.65	HC ₄	1.93
C ₂ Z	2.65	HC ₅	2.01
C ₄ Z	2.60	H ₃ C ₂₀	2.08
C	2.40	HC ₈	2.12
		HC ₁₀	2.19
C ₂ Z	2.65	H ₂ C ₄ Z	1.90
H _{0.2} C ₂ Z	2.53	H ₂ C ₈ Z	2.06
H _{0.4} C ₂ Z	2.34	H ₂ C ₁₀ Z	2.12
H _{0.5} C ₂ Z	2.33	H ₂ C _{18.4} Z	2.16
HC ₂ Z	2.05	H ₂ C ₂₀ Z	2.23
HC ₅	2.01	HC ₅ Z _{1.25}	2.25
HC ₅ Z _{0.1}	2.02	HC ₅ Z _{2.5}	2.34
HC ₅ Z _{0.5}	2.12	HC ₅ Z ₅	2.36
HC ₅ Z	2.21	HC ₅ Z ₈	2.39

る。つまり Hg が増すにつれて化学結合にイオン性が減少し, Cd, Zn の順に大きくなる傾向にあるといえる。

Hg²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ の分極能は, それぞれ 1.59, 1.88, 2.90 であり¹⁰⁾, CdS に HgS を加えて混晶とする場合, Hg²⁺ は Cd²⁺ より分極能が小さいため, この影響によって, 深色的効果により黄色から赤色の方に移ると思われる。CdS に ZnS を加えた場合は, この逆で, 浅色的効果を示す。三成分系においても, 上述したように, ZnS CdS は浅色的効果を, HgS は深色的効果を示している。

なおX線分析は, 定性的なものであり, 構造の詳細ならびに, 電気的, 光学的性質等について引続き検討中である。本研究にあたり, 御助言を賜わった大阪大学 桐山良一教授, 河合七雄博士に感謝致します。

文 献

- 1) B. P. 791, 098 (1956), B. P. 813, 952 (1957), B. P. 815, 328 (1957), G. P. 1, 007, 907 (1957), U. S. P. 2, 850, 400, 2, 850, 401, 2, 850, 402 (1958), G. P. 1, 032, 867 (1958), U. S. P. 2950, 984 (1960), U. S. P. 3, 008, 845 (1960) 等多くの製法特許がある。
- 2) 中原, 岡田, 色材, 34, 271 (1961)。
- 3) 中原, 長江, 岡田, 色材, 36, 232 (1963)。
- 4) 中原, 長江, 近藤, 岡田, 色材, 37, 126 (1964)。
- 5) H. Pfeleiderer, Fette Seifen anstrichmittel, 58 1073 (1956)。
- 6) L. J. Gagliano, Amer. Ink Maker, 39, 28 (1961)。
- 7) A. Kremheller, A. K. Levine, G. Gashurov, J. Electrochem. Soc., 107, 12 (1960)。
- 8) 桐山, 河合, 中原, 人工鉱物討論会 (昭 38)。
- 9) S. Larach, R. E. Shrader, C. F. Stocker, Phys. Rev., 108, 587 (1957)。
- 10) 日本化学会編, 化学便覧 (丸善) (昭 33)。