

工 4N 48

88-191

工業叢書

工學士矢野道也著

繪の具製造法

東京 博文館藏版

明治 28 年 交内

序

本書は諸種の繪具の製造並びに之を使用する人々の参考に供せんとする目的にて編みたるものにて簡單に其の製法性質及び鑑識法を記述したり何種の品に限らず其の製品の良否は主として製造者の熟練を俟つこと甚だ大なるにより設令如何に詳細に處法を記するも經驗によりて之を活用せざれば其効なかるべし故に余は製法は其の道理を示すにつとめ處法分量等は大略の標準を示すに過ぎず

近年の發明事項は内外とも成るべく收録するをつとめたり特にレキ顏料の如きは近來大に發達して其の數を増すに至りたるが故に割合に詳はしく述ぶる事としたり
度量衡の單位は多くは日本式を取り間々「メートル」式を用ゐたる所も少からず溫度は主にも攝氏によりたり

繪具には同一の品にても異名甚だ多し又往々異種の品にして同名を冠せらるゝものあり又製造者が其の製品の成分を秘するため商買上勝手なる名稱を符するものあり

故に一つの繪具にして數十の名を有するもの少からず本書には到底これらの名稱を収録するの餘地なきにより坊間に於て尤も廣く用ゐらるゝ名稱のみを擇びて載せたり

繪具を使用する人は其の性質を熟知せざれば之を使用する事能はざるべし故に本書には性質及鑑識法も主要なる點は列擧したり然れども猶ほ之に加ふるに色なる現象に關する知識なき時は之を巧みに使用するを得ざるべし故に卷首に於て聊か光と色との關係を述べたり若し夫れ之れが詳細は他日「色」と題する書に於て述ぶる所あらんとす

明治三十七年一月

著者識

目次

第一章 緒論……………一

光と色、顔料

第二章 赤色顔料……………一八

朱

鉛丹

紅殼

銨朱

第三章 青色顔料……………五四

紺青

群青

花紺青

第四章

- (四) 鎢青
- (五) セルレウム
- (六) 銹青
- (七) 其他の青色顔料
- (一) 黄色顔料……………一〇四
- (二) 黄鉛
- (三) 亞鉛黄
- (四) ネーブル黄
- (五) ターナー黄
- (六) 黄土
- (七) シェンナ
- (八) カドミウム黄
- (九) アウレヲリン

第五章

- (九) 石黄
- (十) 其他の黄色顔料
- (一) 綠色顔料……………一三四
- (二) ブランズネック綠
- (三) クローム綠
- (四) 綠青
- (五) シェーレ綠
- (六) エメラルド綠
- (七) 岩綠青
- (八) 鎢綠
- (九) 其他の綠色顔料
- (一) 褐色顔料……………一五五
- (二) セビア

第六章

- (一) 褐色顔料……………一五五
- (二) セビア

第十一章

- (六) アリザリン属のレキ
- (七) 不溶性のニトロ色素のレキ顔料
- (八) 色素の構造とレキ生成との関係
- (九) レキ顔料の通性
- (十) レキ顔料の試験法
- (一) 動物及植物性の顔料……………三七九
- (二) カーミンレキ
- (三) ブラジルウッドのレキ
- (四) 印度黄
- (五) 麒麟血
- (六) 雌黄
- (七) アクロイド護膜
- (八) アンナットー

第十二章

- (一) 鬱金
- (二) 顔料の一般検定法……………四〇七
- (三) 色相
- (四) 着色力
- (五) 被覆力
- (六) 顔料の日光其他に對する強弱
- (七) 油と煉りて泥状となすとの難易
- (八) 比重
- (九) 顔料の粒の細疎を檢する事

第十三章

- (一) 繪具の應用……………四三九
- (二) ペンキ類
- (三) 印刷用のインキ
- (四) 押印肉

附 録
……………
(四) 水彩繪の具

- (一) 顔料性質一覽
- (二) 顔料使用に關する注意
- (三) 新奇なるレーキ顔料數種
- (四) 比重計比較表及苛性曹達溶液強度表
- (五) 硫酸第一鐵溶液の強度
- (六) 醋酸鉛溶液の強度
- (七) 硫酸亞鉛溶液の強度
- (八) 重クロロム酸加里溶液の強度

目次終

繪の具製造法

工學士 矢野道也 著

第一章 緒 論

光と色 顔料

普通吾人が光と稱するものは、眼球の網膜面に存する視神經の末梢を刺戟せしむる振動にして、之れは吾人には色なる感覺を惹起さしむるものなり。恰かも音響は空氣の振動にして、之れが耳の鼓膜を刺戟すれば、音なる感覺を起さしむるが如し。則ち色と名づくる現象は、各物質に固有なる客觀的のものにあらず、之より發する光が眼に與ふるによりて起る視覺、則ち主觀的のものに過ぎず、故に凡ての物體が吾人の目に映ずるは、其の物自身より光を發するか、又は他の發光體より光を受け

て照さるゝによりて、光を發するものたらざるべからず。
現今一般に信ぜらるゝ學說に従へば、宇宙間には一種靈妙なるものありて存す、其のものゝ性質たるや、宇宙間到處所瀰漫し、何如なる微小なる空所にても、如何に遠隔なる天體にても、周べて到らざる所なし、連續的の性質を有し、液體中も固體中も、將た真空と吾人が稱する所にも侵入して存在し、凡ての物質が皆な之のものゝ内に浮遊するが如し、極めて稀薄にして完全なる彈性を有す、吾人は之を呼んで「エーテル」と云ふ。發光體とは其分子が非常に急速なる振動をなすものにして、其の振動は之を圍繞するエーテルに傳はり、其の振動四方八方何れの方向にも波及し、之れが吾人の網膜に接觸するに及んで、光を感得するなり。其の振動急速なれば強き光と感ぜられ、緩慢なれば弱き光と感ぜらる。之の波動が空間を進行する速さは、又非常に迅速にして、一秒間約十八萬六千哩の遠きに達す。而して發光體に接近したる場所にては、其の光強く、

之れより遠るに従ひ距離の二乗に反比例して、其の強さ弱まるものなり。
同じくエーテルの振動にても、吾人の目に光感を與ふるは、或る振動數のものゝ範圍内に限らるゝものにして、其の數一秒間に三十五兆乃至八十兆の間のものゝみ光と感ぜられ、其の以下の振動數のものは熱として感ぜられ、之れより以上のものは又目に感ずる事能はずして、之の波は化學上の變化を惹起す力強く、之を稱して含密線と稱す。何れも其の傳搬速度は光波と同一なり。
今一つの點より發射したる光を考ふるに、之が空間を進行し同一密度のものゝ内を經過する間は、其の方向を變ぜずして一直線に進行すと雖ども、密度の異なる物質中に進入する時は、假令ば空氣中を通過し來れる太陽の光が、玻璃體に進入する時の如き、其の光波の振動數は不變なるも、波の長さは變化するが故に、從て其の速さも影響を蒙り、元來波

長小なりしもの程其の速さの殺滅せらるゝ事激し、故に紅色の如く波長の大なるものは速度を減ずること最も少なく、紫色光の如きは波長小なるが故速度の減ぜらるゝこと最も大なり、加之速度の變化する時は之に伴ふて光の進行する方向も亦變じ、速度の變化最も小さなものは方向を變ずること亦最も少なく、速度の變化著しき物程其の方向を變ずること亦大なりとす。

太陽の光は吾人は白色なりとなすと雖ども、之を壁上の一孔を通じて暗室内に導びき、プリズムを通過せしむる時は白光は分解して數種の色を呈すべし、其の順序は左の如し。

赤 橙 黄 綠 青 紫

なりとす、斯く光を分解したるものを名づけて、太陽の光のスペクトルと稱す、而して其の各色の配列の順序は、常に一定なり、之によりて吾人は白光は決して簡單なるものにあらず、右の六色の混合より成り立つ

ものなるを知るべし、然らば何が故にプリズムを用ふれば白光が斯く分解せらるゝやと云ふに、之れは各光線が之のプリズムを通過する間に、其の方向を轉ずる度合(屈折率)の多寡あるによりて起るものとす、精密なる計算によるに各光波の波の長さ、及び其の一秒間に於ける振動數は左の表に示すが如し

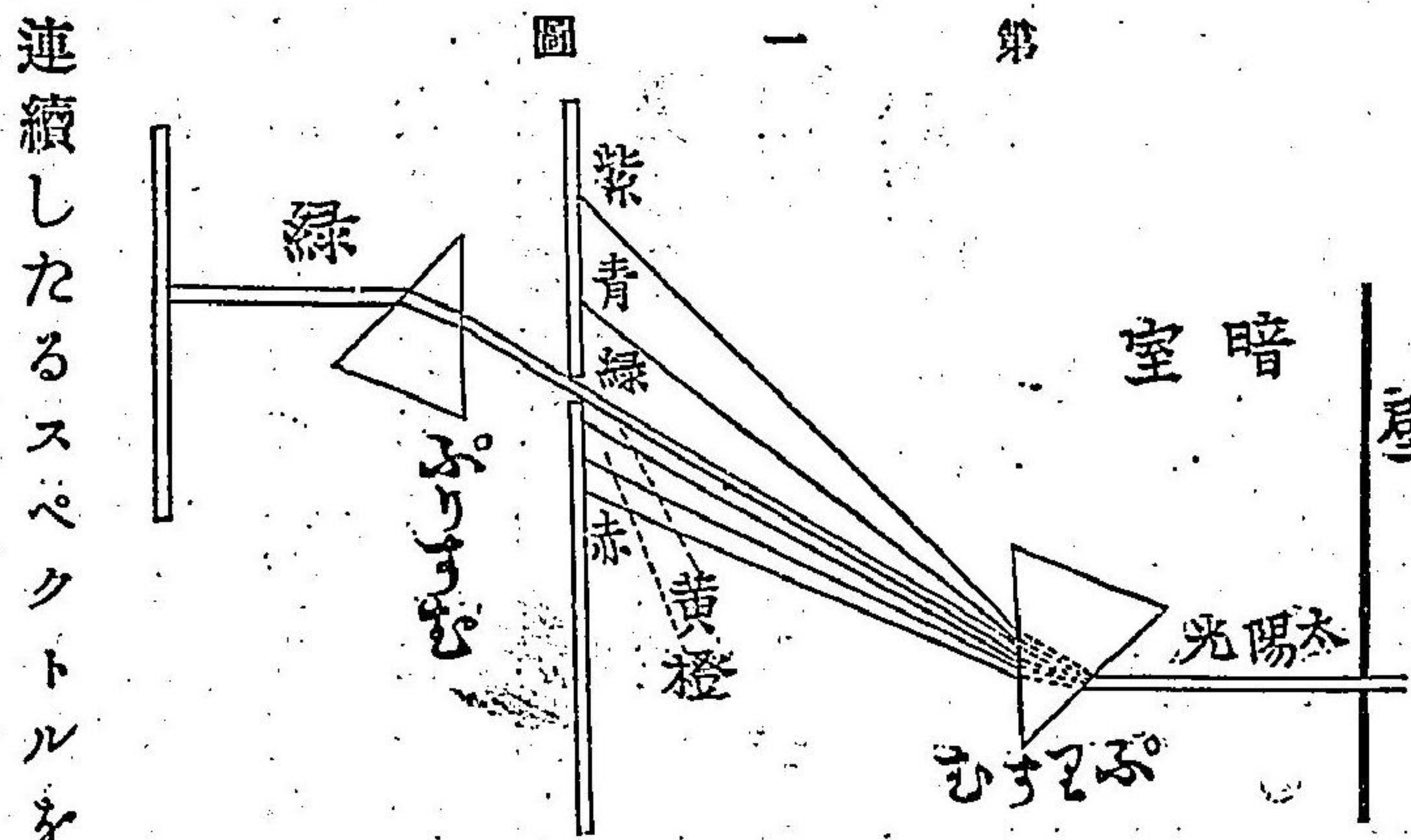
光の色	光波の長さ(糎)	震動數(一秒間)
紅	〇、〇〇〇七六〇	三九五、〇〇〇、〇〇〇、〇〇〇
橙黄	〇、〇〇〇六五六	四五八、〇〇〇、〇〇〇、〇〇〇
黄	〇、〇〇〇五八九	五一〇、〇〇〇、〇〇〇、〇〇〇
綠	〇、〇〇〇五二七	五七〇、〇〇〇、〇〇〇、〇〇〇
青	〇、〇〇〇四八七	六一八、〇〇〇、〇〇〇、〇〇〇
紫	〇、〇〇〇三九七	七六〇、〇〇〇、〇〇〇、〇〇〇

之の表による時は、紅は其の波の長さ最大なるが故、屈折率少なくて

從て最も下方に表はれ、橙黄は之に亞ぐが故に其の次ぎに表はれ、以下

順次波長短かきもの之れに次ぎ、紫色は波長最小なるが故に最も上部に表はるゝなり。而して斯く分解したる光を復た別のプリズム中に通す時は、又合一して前と同様なる白光に歸す。

太陽の白光を分解したるスペクトルは、前記の六色を含むと雖ども、之の各色漸々變遷し、其の間連續し急激に變化せず、然るに今日光に換ふるに、他の物體より發する光を以てプリズム中を通過せしむるときは、之れと頗る異りたる現象を呈し、前の如く連續したるスペクトルを生ぜず、之のスペクトルは連續的ならずして、



所々に暗所を呈すべし。例令ば朱の如き赤色の物質の上より來る光を分解すれば、其のスペクトルは太陽のスペクトル中赤色の部分に相當する近傍のみ明瞭となり、其餘の部は暗黒なるべし、其の他の各色を呈する物質より發する光も、皆右と等しく一部分暗黒帯を有するスペクトルを生ずべし、斯の如きを其の物質の呈する吸収スペクトルと稱す。諸種の物質を檢するに何れも夫々特有の吸収スペクトルを呈するなり、是れ則ち是等の物體は之れに當たりたる白光の全部を其儘反射せずして、一部は自體中に吸収し、其の殘部を反射するが故に、吸収せられたる部分はスペクトル上に暗黒帶となり、反射したる部分のみは、スペクトルに着色するものなり。繪の具とは前に述ぶる朱などの如く、或る特種の光のみを反射し、他を吸収するものを云ふなり、然れども吾人が赤と云ひ、青と云ひ、又は綠、黄等と呼ぶは、其の物質を白光の下に見たる時、吾人の眼に影ずる現象を指すものにて、元來色とは其の物質特有

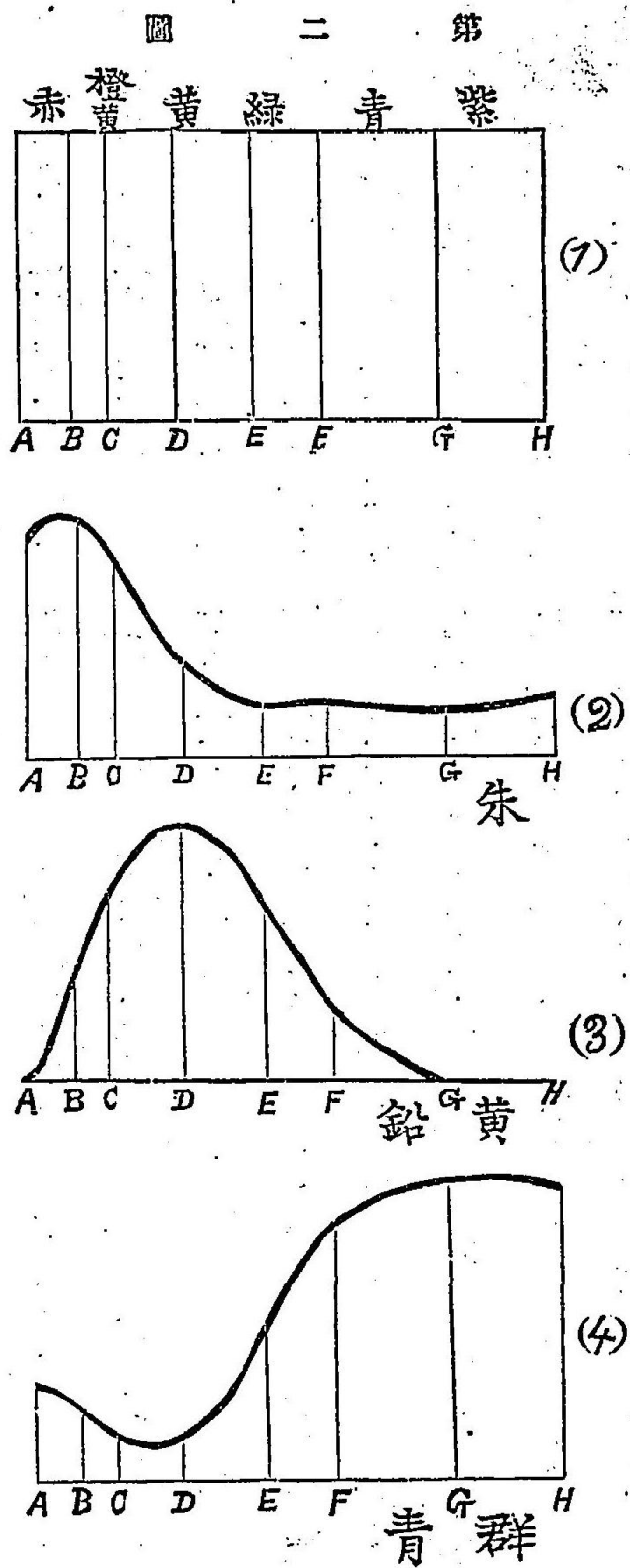
のものにあらず、之に投射する光を吸収する割合の異なるによりて生ずるものに過ぎざるが故に、發光體の生ずる色異なる場合には、其の下に見たる諸物體の色も白色光の下に於けると異なるや論なきなり、例令ば茲に朱にて塗りたる紙片ありとし、之を日光を分解して得たるスペクトルの赤色帯の部分に持參する時は、其の赤色益々鮮美となるべしと雖ども、之を他の部分に動かすに従ひ、紅の部分に遠るに従ひ次第に暗黒となり、綠色帯の邊に於ては全く黒色を呈するに至るべし。之を以て見るも朱の赤色なるは其の固有の性質ならずして、之を白光にて見たる場合にのみ、赤く見ゆるものたるを知るに足るべし、
猶ほ之を詳しく述べんに、凡そ宇宙間に存在する森羅萬象、夫々特別の色を呈するは何の故なりや、是れは吾人の智識にては未だ其の實相を看破することを得ずと雖ども、要するに各物質の分子構造の安排が相異なるにより、吸收反射を異にするによりて起るものなるべし、光の波

が物體に衝突するや、茲に二つの現象を呈すべし、則ち其の一部は反射し、他の一部は其の物質の内部に侵入して吸收せられて沒了するものなり。然れども諸物體中、完全なる反射體なく、又完全なる吸收體あるなし、鏡又は水銀球の如きは、略ぼ完全に光を反射するものなるが故に、吾人が鏡に對する時は、鏡を認めずして、却て之れより反射したる吾人の影像を明瞭に見得るが如し、反射にも亦二種あり、一は規則正しき反射にして、一は不規則なる反射是れなり。前者は投射したる光が一つの方向にのみ眞直に反射するものにして、不規則なる反射の場合に於ては、光は其の投射したる物體より種々の方向に反射するが故に、吾人が之に對する時は、吾人の影像を認めずして、却て其の物體を認識するものなり。又如何に平滑に研磨したる物體とても、光學上より見る時は多少粗造なるを免れず、故に光が其の面より多少不規則に反射するものあるは免るべからざる道理にして、吾人が鏡に對するに際し、吾人の影像

を認むると同時に、鏡面をも認知し得るは此れが爲めなり。斯くの如く物体が吾人の目に映ずるは、之れが受けたる光の一部分を反射し、餘は吸収し去るによるものにして、若し其の受けたる光を全く吸収し去る時は、其色が反射する色なきが故、黒く見へ、全部を不規則に反射して残す所なき場合には、白く見ゆ。

又色硝子などの如き透明体が色を呈するは、之れに投射したる光の一部は其の物体を透過し、一部は其の体内に吸収し去らるゝが故に、吸収せられたる部分を除き、透過したる部分の光が吾人の目を刺戟して色を與ふるなり。物体が白光の一部を吸収するは、簡單なる現象にあらず、若し白光を組み立つる六種の色の内、赤を除きて他を凡て吸収したりとせば、其の物体は赤く見へ、其の赤色は白光のスペクトル中のものと同じく極めて純粹なるべしと雖ども、實際吾人が目撃する顔料中、斯かる單純なるものを見ず、今左に數種の繪の具より得べき吸収スペク

トルの形の概略を示さん



(1)は日光のスペクトル及び黒線の位置を示したるもの、(2)(3)(4)は繪具の吸収スペクトルを表はしたるものにして、高さは何れも光の強さを示すものとす

此の圖に於ては、A・B・C・D……は太陽のスペクトル中に表はる黒線の位置にして、曲線は其各線の邊に於ける光の強さを示すものとす、朱は

B、C線の近傍に於て最も明瞭に色を表はし、餘は其色著明ならず、則ち赤を最も多く反射するものなり、故に其色稍や純粹の赤色に近し、群青は美麗なる青色なれども、其の吸収スペクトルを見るに其の色F、G、Hに於て著しく、且つ多少Aの近邊にも表はるゝを見る、故に之れは純粹の青色の外に紫及赤の一部分を混じて純粹ならず、斯く總ての繪具につきて吟味するに、何れも其の吸収複雑にして、スペクトル(太陽の)に表はるゝが如き單純なる美色を呈するものなし。

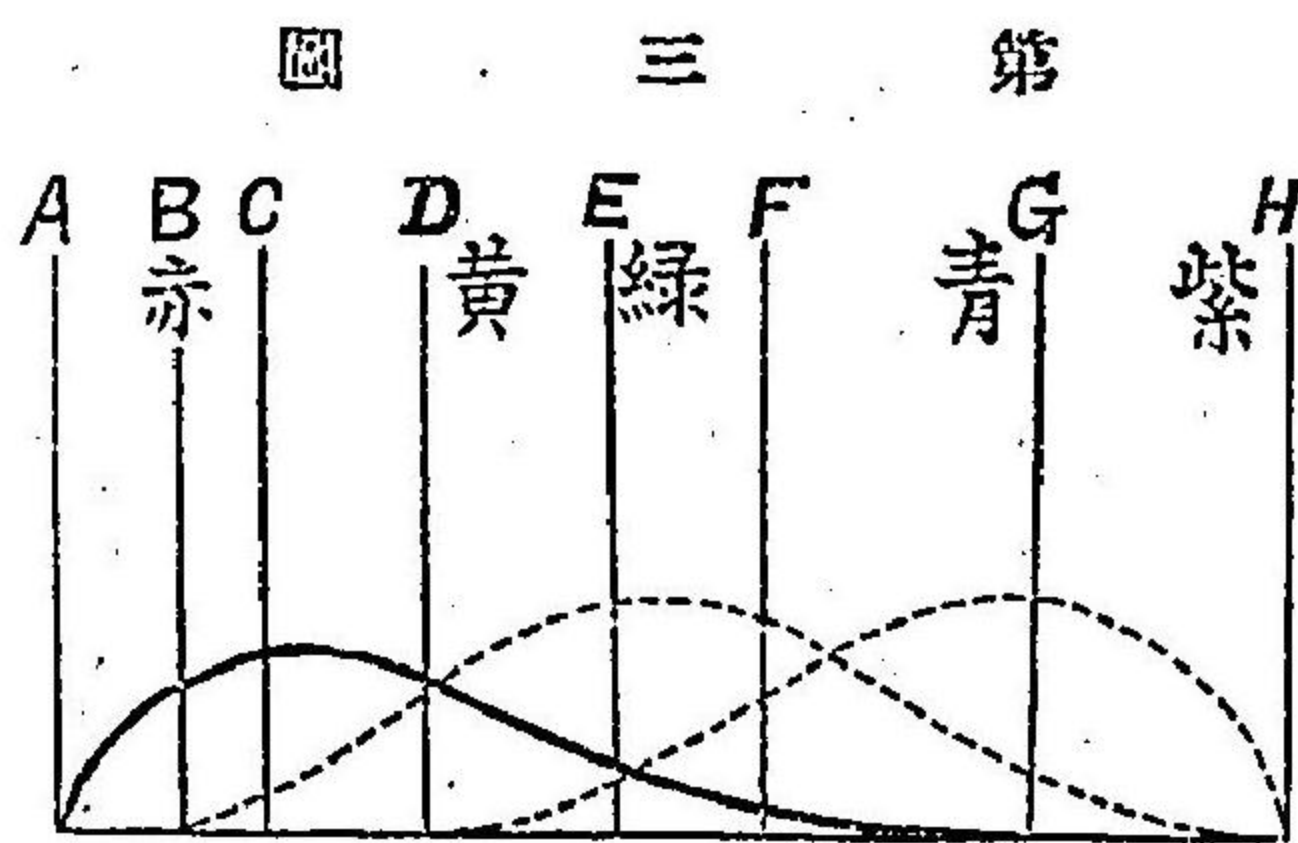
白光がプリズムを通過して分解せられたる六つの色は、單純にして其の内の一つ、例令ば緑なり、又は青なりの光を更らに他のプリズム中に通ずるも、之を更らに他の色に分つこと能はずして、矢張り同じく緑、若くは青たるなり、六色何れも同様にして、一定の屈折度を有し、單純なりとす、然るに生理學者が研究したる結果によれば、吾人の目の構造より考ふるに、眞の單色は三つにして、他の三つは之の三つを配合して作る

ことを得となせり、其の三つは何々なりやは、久しく學者の争點たりし所にして、現今と雖ども勿論決定せられたるものにあらず、而して其の内最も信を置かるゝ所の説によれば、赤、緑、紫の三つを原色となす、之の三原色の説はヨング、マクスウェル(Young, Maxwell)の説として知らるゝものなり、人の目には光を感じずる神経に三種ありて、之れは上記の三原色に相當す、之の三つの神経同時に感ずる時は白色を覺え、其の他此の三神経の感度の多寡によりて、種々の色を總て感受し得るものなり、之の説は眼の解剖上の研究の結果と相一致するものなり。

今左に右の三種神経の感受度の強弱如何によりて、種々の色を感得する模型を示さん、之の圖はヨング及びヘルムホルツの兩氏の作りたるものにして、——は赤神経、——は緑神経又——は紫色神経末梢が興奮したる狀況を示す、此の圖につきて見るに、赤覺末梢著しく興奮し、他の二つが興奮弱き時は、赤を感じ、赤覺及綠覺の末

稍共に稍や興奮する時は黄を感じ、緑覺及び紫覺の二つが稍や興奮し、赤の興奮弱き時は青を感得す、其他の中間色に至りては、總て之れらの三神經の興奮度の多寡によりて、何如なる色をも覺得するなり。

故に吾人の目に觸るゝ諸物質の色たるや、其種類幾何なるを知らず、之を代表するものは、即ち繪具なれば、繪具の種類多き事亦例擧に違あらず、茲には其の重に使用せらるゝ各色の繪具につき、其由來、製法、性質、用途、試験法等につき、其の要を摘記せんとするものなり。



示す異名にして、何れも色彩著明にして、水には溶解難く、酸、アルカリ及諸瓦斯の作用に抗すべく、油又は水と煉り合はする時はよく煉り易すかるべく、而して煉りたるものは均一なる糊状となるべく、日光に曝露

するも長く、褪色又は變色すべからず、又毒性を有すべからず、斯の如き性質を完備するものを、理想的の上等繪具と稱すれども、實際は其の使用の途によりては、之の性質の幾部を有すれば、他は敢て問はざる事多し、例令ば貴重なる繪圖、又は印刷物に供するものは、上等の顔料を用ゐ、之れは日光、空氣等の作用を蒙らざるものたるべく、新聞雜誌等の印刷に供するもの、又は引札、看板等廣告用に供するもの、如きは、人目を惹くに足る程美麗にして、且つ或る短年月の間に變化せざるものならば、用ふるも差支なきが如し、其他其用途に應じて其の性質を吟味して使用すべし、又二種乃至數種の顔料を混じて、混合色として使用する場合があります、其の時は此の二色が互に相傷害せざるものたるべし、顔料には天然に地球上に産するものあり、白土、石膏、辰砂、瑠璃等の如し、是等は單に之を採掘して之を碎き、研細水簸すれば直ちに以て使用に供するを得べし、斯の如きを土繪具、又は岩繪具 (Earthcolour) と稱す、此種

に屬するものは、多くは日光又は空氣の作用に抗する事強しと雖ども其の色概して鮮美ならず、故に美麗なる顔料は、多くは人工を以て製するものとす。

人工によりて生ずる顔料亦、其種類夥多なりと雖ども、之を分類すれば無機顔料及有機顔料の二つとなすを得べし。故に今之を一の表にて示さば次の如くなるべし。

甲、天然顔料 土繪具又は岩繪具

乙、人造顔料

(一) 人工岩繪具

(二) 無機性顔料

(三) 有機性顔料

丙、其餘の顔料 油煙等の如し

人造顔料中にて人工岩繪具と稱するは、岩繪具の成分と同一なるもの

を人工的に製するものにして、朱は辰砂を模擬し、群青は瑠璃を模擬したるが如し。無機顔料は多くは酸化物、硫化物又は鹽類等の成分を有するものにして、多數の顔料は之れに屬す。紺青、黃鉛の如き則ち之れなり。されば人工岩繪具類亦之れが一部類に過ぎざるなり。唯だ古來黃土等のものに岩繪具なる名稱を附せしが故に、之れに對して爾か云ふに過ぎず。

レーキ顔料とは動植物体に含まる、諸有機色素を適當なる沈澱劑を加へて沈澱せしめ、不溶解性となしたるものなり。近來コールドター色素の製造業の發達と共に、之の種のもの著しく其の數を増加し、目今世に流布する顔料の過半を占むるに至れり。

顔料の種類の夥しきが如く、其の製法亦甚だ多し、然れども其の主なるは沈澱法と焼成法たるべし。沈澱法とは化合せしめんとする二種又は數種の藥劑を水溶液となし置き、之を槽中にて注加して相化合せしむ

るものにして、之の種のもは多くは鹽類顔料の製造に供せらる。紺青、黄鉛等は之の類なり。焼成法とは熔融又は焙焼を加ひて乾式的に製するものにして、群青の如きは其の材料を坩堝に入れて焙焼して製し、花紺青は其の材料を熔融して製するが如し。焼成法によりて製するものは、其粒概して堅固なるが故に、之を十分に研細したる上にて、水篩法を施さざれば用る難し。沈澱法によりて得らるゝものは、其粒堅からざれども、往々結晶質となる事あり、故に溶液の濃度に注意して可成結晶を微細ならしむるを要す。

第二章 赤色顔料

赤なる色は、最も吾人の目を喜ばしむるものにして、世界萬國を通覽するに、何れの地に於ても、之れを以て喜祝を表するの色となせり。従て其種類も甚だ多し、然れども其鮮美なるは、概ね人造染料、又は動植物性の物

質より製するものにして、日光、空氣に晒すに耐抗力甚だ少し、而して之れに反し、堅牢なるものは、亦概ね其色彩鮮美ならざるが如し。今先づ礦物性の顔料より列記せん

(一) 朱(又は銀朱) Vermilion

朱は赤色顔料中、最も古代より人の知る所にして、其化學上の成分は、硫化水銀と稱する化合物にして、天然には、岩石中に赤色の結晶となりて存在する事あり、辰砂(Cinnabar)是れなり。西班牙國、米國カリホルニヤ等に多量に産し、又伊太利、獨乙(バワリヤ、ポヘミヤ地方)にも出づ。本邦に於ては、四國及び房州地方に産出すと雖ども、其量多からず。天然産の辰砂は、深紅色の結晶をなし、土質又は其他の爽雜物を含有し、純粹ならず、故に之れは其儘にては、朱となして用ふるに適せず。單に水銀を得取するの原料に供するに止まるのみ。

朱の製造には、乾式及び濕式の二法あり、其兩式共并び行はる。其製成品

は、製法の異なるに従つて、其質亦多少異れり。
 (一) 乾式製造法。此法は先づ水銀と硫黄とを能く攪拌混合して相化合せしめて、一度黑色の硫化水銀に變じ、之れより昇華法によりて、赤色の朱となす方法にして、其順序は左の如し。
 先づ水銀百々に付き、硫黄二十々の割合にて、之れを木製又は鐵製の乳鉢に入れて、能く攪拌するときは、兩者は漸々相化合して黑色に變ずべし、然れども之れは全く化合したるにあらず、其證は之れを強く壓搾する時は水銀は球狀となりて表はるゝを見るべければなり。故に之れは一部は硫化水銀にして、之れに未だ化合せざる硫黄及び水銀を混ざるものにして $HgS = HgS + S$ にて表はすべし。然るに此塊を鐵塙に入れ攪拌しつゝ、尙ほ熱するときは、沸々奇聲を發して相化合して、全部硫化水銀に變ずるに至るべし、斯く加熱したるものは、壓搾するも水銀球を生ずる事なし、則ち善く相化合したる徵なり。

斯く黑色の硫化物を得ば、之れより赤色の朱に變化せしむるには、右の黑色塊を鐵塙に入れ、之れに密接せる鐵蓋を以て覆ひ、能く目塗りを施し、之の鍋を爐に置きて加熱し、蓋には豫め細孔を穿ち、之れを品物の入れ口となし置き、加熱の際此孔より發する硫黄の瓦斯止むときは、又更らに黒塊を加へ、熱を猶ほ引續き與ふる時は、黒塊は漸々蒸發し、上の蓋の内面に觸れて、其上に微細なる赤色の結晶狀の粉末となりて附着すべし。是れ則ち赤朱なり、此の仕事を繼續する事二三十時間の後ち爐より鍋を取り出し、蓋を去り其内面に附着せる赤朱を奇麗に集め取り、之れを水研碎し、水にて能く洗滌し、乾燥して顔料となすべし。此の法によりて得たる朱は、其粒細少にして、色彩鮮美なりと雖ども、結晶質なる故に使用上不都合の事あり。
 (二) 濕式製造法。先づ前法の如く操作して、水銀と硫黄を化合せしめて、黑色塊を造るべし、次に之れを苛性曹達にて所理して赤色に變ぜしむ

るものなり。其法は水銀百匁に付き硫黄二十匁の割合にて、調合し之れを丈夫なる鐵壺に入れ、鐵製乳棒にてよく搗き交ぜる時は、水、銀と硫黄とは、相化合して著しく發熱し、(其際百度に達す)亞硫酸瓦斯を發生し、而して遂に全部黑色の塊に變ず。斯く搗き交ぜる間に、熱を與ふると否とは、大に製成品に關係するものにして、之れを徐熱すれば製成品は淡色にして、強熱せば濃色となるべし。充分に化合し了らば、之れを別に磁器製の鉢に移し、苛性曹達の濃厚液を加ひて能く攪拌すれば、黑色は漸々變色して赤色に遷移し、美麗なる朱となる。此時溫度の高低は最も色彩に關係し、其濃淡の分かるゝ點なり。則ち高温なれば濃色朱となり、低温なれば淡色朱を得べし。一般に四五十度の邊に於て操作すれば、普通の朱を得べきなり。悉皆變色したる後、之れを苛性曹達の稀溶液にて洗ひ、之れと共に挽き臼にて挽き、次ぎに水にて十分に洗滌し、乾燥して仕上げるものとす。

ブルンナー (Brunner) 氏の法によれば、水銀百分に對し硫黄華三十八分の割合に調合し、之を前の如く鐵臼中にて搗き交ぜて黑色の硫化水銀となし、之を苛性加里の溶液(但し二十五分を水百分に解かしたるものと共に磁製鉢に入れ、湯煎器上にて四十五度の温に七―八時間加熱すれば、其色漸々赤に赴くを見るべし。而して始終之の變色の模様に注意し、最も美麗なる色に達したりと認むる時は、湯煎の熱を降下せしめ、猶ほ引き續き數時間低温にて加熱すべし。苛性加里の溶液の濃度も、製品の色彩に關するものなるにより、品質一様なる製品を得んとせば、常に濃度の一定なる溶液を使用するを要す。

一般に注意を要する事は、黑色硫化水銀を苛性液にて變色せしむる場合に、適當なる色彩に達したるを認めなば、直ちに操作を中止して之を水中に投じ、次ぎの工程を施さすべし。若し之の機會を逸して、長く苛性液の作用を受けしむる時は、製品の色鮮美なる能はず。又次ぎに必要す

るは、變色操作中休息するを禁すべき事是れなり。若し黑色硫化水銀が赤變し初めたる中途に於て休止する事あらば、反應中止するが故に良品を得ること難かるべし。

何れの方法によるも斯く赤色に變じたるものは、猶ほ夥量の苛性加里を含み、其他未化合の水銀及硫黄を遊離狀にて混有するを以て、之を先づ苛性曹達の稀薄溶液にて洗ひ、次ぎによく水洗して苛性曹達を完全に取り去り、更らに硝酸を加ひて加熱して、遊離の硫黄を酸化して硫酸に變ぜしめ、復た水を加ひて數回洗滌し、水簸法によりて遊離狀の水銀と朱とを分つべし。

此外種々の方法世に公表せらるゝありと雖ども、其原理に於ては右に説きたる所と異らず、製品の濃淡、鮮鈍等は工者の熟練に俟つの外なかるべし。

近來電氣化學の流行に連れて、電氣化學的に朱を得んことを企つるものあり、今其の一例を示さん。木製の槽を製し其の一部分に淺き皿を設け、之れに淺く水銀を盛り、之れを陽極に繼ぎ槽底には銅鍍せる鐵板を置き、之を陰極に結び、又槽内には硝酸アンモニヤ八〇%及び硝酸曹達八〇%を含める溶液を滿たし、之の槽中に亞硫酸瓦斯を噴入しながら電流を通ずるときは、直ちに水銀と硫黄とが化合して赤色の朱を生ずると云ふ。之の他にも諸法あれども現今未だ多く實地に廣く行はるゝものあるを見ず。

水銀の硫化物は、化學上の成分より言ふ時は、 HgS なるもの唯だ一種あるのみなり。此の化合物は昇汞の如き可溶性の第二水銀鹽類の溶液に、硫化水素を通ずる時に生ずる黑色の沈澱なり。然れども之を乾燥して硝子管に納めて加熱すれば、昇華して管の上部に赤色の物質を生ずべし。更らに又前の黑色沈澱を取り、之を苛性曹達溶液と共に煮沸する時は、赤色に變ずるを見るべし。斯くの如くして生ずる赤色の物質は即ち

朱なり。而して其成分は前と同じく HgS にして、前の黑色硫化物に對する同分異性体なり、然れども黑色の硫化水銀が前記の諸法によりて赤色朱に變ずるは何等の作用に基づくかは、未決の事實に屬すれども要するに、分子中原子の排列方に變動を起すに外ならざるべきなり。

朱の性質 朱は美麗なる顔料にして、乾きたる儘にては餘り美しく見えざれども、之を油又は漆にて煉る時は、著しく鮮美となる。比重は甚だ高くして八二を普通とす。乾式法にて得たるものは結晶性なれども、濕式法によりて得るものは結晶細微にして、殆んど無定形なり。何れも不透明質にして、被覆力に富み、酸、アルカリ等の作用を受けずと雖ども、王水には溶解して無色の溶液となる。又硫化アルカリの濃厚溶液にも溶解し、之を稀釋すれば又黑色の沈澱となりて沈降す。朱は日光の作用にて變色する事少なし。其耐久性大なるが故に、古來不變色の顔料として人の信ずる所なるが、アブネー (Abney) 氏等の研究せる所によれば、之れ

にて繪きたる水彩畫は、數年の後にして、褐色となり、終に黑色に變ずるを見たりと云ふ。

朱には前に述ぶる如く其の色淡きものと濃きものとあり、共に市販品として表はる。然して之の二種を取りて比較するに、其化學的の成分に於ては毫も異なる所あるを見ず、何れも分析の結果は HgS なる式に相當すべき組成なり。今之の二種共等量に秤取り、水一立と共に硝子圓筒に投じて強く振盪して後、靜定せしむるときは、朱は漸々下底に沈み去るべし。其の時間を檢するに、淡朱は數時間を要するも、濃朱は僅かに二十分程を要するのみなり。是れ其粒子の細大の度と相關するものにて、微細なるもの程沈降に長時間を要するなり。故に朱に濃淡の別あるは其の成分によらずして、其の粒の疎密によるものなるを知るべし。而して實驗上水繪具として用ふる時は、淡色のもの程薄弱なり。

朱の用途は甚だ廣し、其主なるは之を蓖麻子油及艾草又は茴草と煉り

合はする時は、上等の押印肉を製すべく、又之を亞麻油若くは其他の適當なる乾き油と煉りて、印刷インキに製すべく、又は漆と混じて朱漆の材料に供すべし。之を印刷インキとなす場合には之れを銅版肉に供すべからず、是れ硫化水銀は銅に遇ふときは分解して硫黄と水銀とに還り、之の硫黄は版面の銅に作用して硫化銅となり、一方に於ては遊離したる水銀は、又銅とアマルガムとなり大に銅版を損傷すべければなり。故に此の目的には使用せざるを安全なりとす。勿論銅版にても之れにニッケル鍍金を施さば使用するも妨なし。又朱は可成鉛材の顔料と共に調合せざるを要す、朱の成分中の硫黄は鉛と化合して黒色の硫化鉛を生ずる傾あるを以て、早晚其色彩黒變する患あればなり。又多くの有機性顔料も之れを朱と混用する時は、漸々害せらるゝ事多し。故に朱は單獨に使用すべく、混合色となさざるを良とす。

朱は之を磁片の上に置きて灼熱するときは、全く揮散して僅かに灰分

を残留するのみ。而して其の量は〇二—〇三%を超過せず。然れども若し之れに鉛丹等の下等顔料を偽和する時は、多量の灰分を殘すべきにより、看破する事難からず。又朱は割合高價なる品なるが故、往々之れに異物を混ざる事多からず。例令ば其の色彩を美ならしめんため、之れに有機性色素を混ざる時は、之を酒精にて振盪し、靜定したる後、其の上層の酒精に着色するによりて之を鑑識すべし。

又朱の製法不完全にして遊離の硫黄を混有する時は、之を少許の鉛丹と共に水にて煉りて放置すれば、漸々黒變するにより徴知すべし。又朱に雄黄を偽和するものあり、之を檢出せんとせば、之れを苛性曹達にて煮沸し、硝酸にて酸性となし稀釋し、硫化水素を通じ、若し黄色の沈澱を生ずるあらば、是れ雄黄存在の證たるべし。

(二) 鉛丹

鉛丹は宋に亞ぎて、廣く用ゐられ、且つ古代より知られたる顔料にして、

希臘羅馬時代の人々も、之れを使用したり、其成分は鉛の酸化物にして、 Pb_2O_3 にて表はすを常とす、是れが製法は頗る簡單にして、要は鉛を熔解し、之れを空氣に觸れしめて酸化せしめ、以て製作するなり。而して其工程は二段に別つことを得べし。

其第一、段は先づ鉛塊を熔解し、攪拌して酸化鉛に變ずる事にして、大範模の工場に於ては、特に反射爐を備ひて、其内にて熔融酸化せしむと雖ども、小仕掛の工場に行はんとせば、徑二尺程深さ一尺位の、鐵製の平たき鍋を造り、之れを爐に載せ、其中に鉛を投じて加熱すれば、其温度の高まるに従ひ鉛は漸々熔解し、空氣中より酸素を取り、酸化して酸化鉛に變ずべし、其間だ絶えず攪拌器を備ひて、混攪し、酸化作用をして平等ならしむべし。特に此際鉛に硝石、又は明礬を加ひて、加熱攪拌すれば、酸化を早むる効あり。斯くして酸化したるものは黄色の粉末なり、之れを集めよく檢するに、往々未酸化の金屬鉛を混濁する事あるべし、故に之れ

を除去する爲めに、之れを水槽に投じ、よく攪拌し、沈定せしむれば、金屬鉛は重きが故に、早く底部に沈降すべし、次に此の鉛を去りて、酸化鉛の部分のみを集めて、乾燥すべし。

此の酸化の度合は、餘程注意を要する事なるべし、蓋し酸化鉛は、化學上其式は PbO なれども、其生成の模様によりて、二種の物質を生ず、則ち鉛を徐々に熱して酸化せしめたるものは、黄色の粉末にして、普通之れを密陀僧 (Massicot) と稱し、又之れを高温度に熱し、鉛を熔解し、酸化せしめ冷却して得るものは、褐色片狀の細品にして、之れを結晶密陀僧 (Litharge) と云ふ。一度之に變ぜしものは、之れより丹に變成する事は、難きを以て、大に酸化の模様に注意し成る可く、密陀僧を得る様に操作すべし。是れは、職工の熟練によるの外なし。

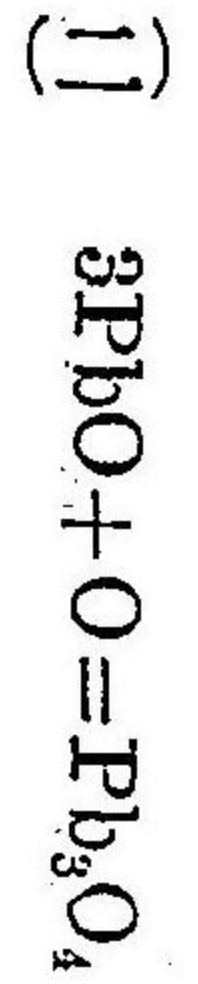
第二、段の工程は、此の密陀僧を更らに強熱して、赤變せしむるものにして、其加熱法は注意して、熱度を餘り高からざらしめ、反射爐中にて焼き

其間攪拌し、空氣の流通を充分ならしめ、酸化を熾ならしめ、屢々其内より一部分を取り出し、其色を檢し、思ふ所の色彩を得るに至つて止むべし、斯くの如くして、出來上りたる品物は、之れをよく研碎して賣品となすべし。百貫の鉛より約百八貫の鉛丹を得べし。

鉛丹の成生間に起る反應は、略ぼ左の式を以て表はすを得べし



之れは金屬鉛を、鐵鍋中にて空氣流通の下にて、酸化するとき起る反應なり、之れを更に酸化するときは、なほ酸素を取りて、左式の如き反應をなして、鉛丹を生ず



鉛丹は、之れを酸にて所理するも、容易に全部溶解せずして、一部分は暗褐色の沈澱となりて残るべし、之れを檢するに其成分は、二酸化鉛(PbO_2)なるを見るべし、故に従來鉛丹の構造は酸化鉛と二酸化鉛との混合物

と見做し、其組成は



なるべしと考へられたりしも、猶ほよく鉛丹の性質を調査するに、右の式は適合せざるが如し、酸化鉛は、之れを水中に投ずれば、多少其中に溶解して、其液にアルカリ性を帶びしむるも、鉛丹は其性なし、又酸化鉛は稀醋酸に容易に溶解するも、鉛丹は然らず、是れに依て見れば、鉛丹は酸化鉛と二酸化鉛との混合物にあらずして、四鹽基度を有する一種の鉛酸の鉛鹽類なるが如し、則ち其の酸は $Pb(OH)_4$ 、則ち H_4PbO_4 の式を有し、鉛丹は Pb_2PbO_4 なる式を有すると考ふるを正當とすべし。

鉛丹は赤色結晶性の細末にして、甚だ重く、其比重八・六二乃至九・〇八の間にあり、熱に遇へば、其色暗くなり、漸々に紫色に移るも、之を冷却すれば、復た赤色に歸る、又之れを赤熱に當つるときは、其酸素を失ふて酸化鉛に還る、鉛丹は氷醋酸を以て煮るときは、漸々に溶解し、初めは褐色二

酸化鉛を殘し之れも遂には残りなく溶解す、硝酸に於けるも亦同じ鹽酸にて所理すれば、鹽素瓦斯を發生して、鹽化鉛の結晶を殘し、硫酸にて煮るときは、白色の硫酸鉛に變ず、鉛丹は顏料としては甚だ有効のものなり、美麗なる赤色を有し、被覆力亦大なり、油とはよく煉り易く、之れにて煉りたる油は迅速に乾燥し、固き皮膜を生ず、故に之れは鐵管の接合劑に用ゐ、又之れにて煉りたるペンキは、錆止め之功ありとして、廣く鐵材錆止用に供せらる。顏料として用ゆるに、日光、空氣等に對しては、堅牢にして褐色等の患なしと雖ども、硫化水素の瓦斯に遇ふときは、硫化鉛となるを以て、黒色に變ず、故に如斯場合には用ふべからず、又之れと硫化材の顏料とを混用すべからず、鉛丹は又磁器及び硝子類製造の材料として其用途廣し、如斯用途に供するものは、勿論頗る純粹なるを要し、銀銅、砒素等異種の金屬化合物を含むべからず、故に豫め之れに用ふる原料鉛も共に詳しく試験し、異物を含まざるものを選択して、製造にか

ゝるべし、普通市販の鉛は左の成分を有す

	英國產	西班牙產	フライベルヒ產	細倉產
鉛	九九・二七	九五・八一	九一・五一	九九・八八二
銨	〇・五七	三・三六	五・三二	〇・〇三一四
砒	—	—	一・〇二	蹤跡
銅	〇・一二	〇・三二	〇・九〇	—
鐵	〇・〇四	〇・一一	〇・六二	〇・〇三三六
亞鉛	—	—	—	痕跡
硫黃	—	—	〇・二〇	—

鉛には鉛丹の外、猶幾多の高等酸化物存在す、則ち Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 等是れなり、此のもの亦鉛丹中に含まるゝ事あり。

鉛丹は其代價赤色顏料中にて、安値なる方なるが故に、之れに偽和するもの尠なし、若し之れと混ざる事あれば鐵丹あるのみ、之れを檢するは

甚だ容易の事なり、則ち可檢躰を取りて、硝酸にてよく煮沸すれば、全部溶液となるべし、若し残渣あらば、之れは矽石、粘土等なるが故に、之れを濾過し、其溶液の色を見るに無色なれば可なり、若し着色あらば、鐵を含むの疑ひあり、故に此の濾液に稀硫酸と、微量のアルコールを加へて硫酸鉛を沈澱せしめ、其濾液より鐵銅等を定量すべし、硫酸鉛の分量より推算して、鉛の分量をも知る事を得べし、又鉛丹は其の外觀を美麗ならしめんが爲めに、往々洋眞にて美麗に着色する事あり、之を看破せんには、可檢品を水にて煮沸し、其水溶液に付て其色を見るべし、若し洋眞を混ずるときは、此の液は着色して、螢光を呈すべし。

鉛丹は賣買上に於ては、次ぎの工業分析法に従ふを良とす

鉛丹の賣買上、其の品位を定めんとせば、次ぎの工業分析を施すべし、是れはパウヘル (Baucher) 氏創案の方法となす、其法左の如し、

(夾雜物) 供試品十瓦に強さ十分の一の硝酸を加ひて、一酸化鉛 (PbO) が

悉皆溶解する迄て所理し、若し二酸化鉛の殘存あらば、之を還元するために轉化糖を加ひ、液を傾瀉し去り、猶ほ硝酸を加ふべし、次ぎに又傾瀉法を行ひ、殘滓を洗ひ、重量已知の濾紙上にて濾し、百〇五度の溫度にて乾燥し、後ち秤量す、是れ則ち不溶解性の夾雜物にして、其の量〇・一五%を超過すべからず。

(二酸化鉛) 別に供試品十瓦を秤り、十分の一の硝酸五百粒を加ひ、砂皿の上にて四時間加熱し、分離せる二酸化鉛を自ら沈降せしめ、傾瀉法によりて完全に洗滌し、前と同じく重量已知の濾紙上に於て乾燥して、秤量す、其量二〇・〇乃至二四・〇%なるべし。

(遊離一酸化鉛) 又更らに、供試品十瓦を秤り、正醋酸鉛二十瓦水二百粒を加ひ、盪煎上にて煮沸し、以て遊離の一酸化鉛を溶解せしめ、不溶解の部分を靜定し、其の上澄液を傾瀉し、殘留物を集め、洗滌の後、乾燥秤量すべし、茲に得たる減量丈けは、則ち遊離の一酸化鉛の量とす、理論上鉛丹は、遊

離の一酸化鉛を有せざるべき譯なれども、普通の賣品には四〇・〇—五
六・〇%を含むを常とす、斯の如きものは、海水又はアンモニヤ鹽類に富
みたる水に遇へば、腐蝕せらるゝこと速かなり。

(化合一酸化鉛以上の三量の和を百より減じたる残りは、則ち化合状の
一酸化鉛なり、

此の方法によりて分析を試みたる例二三を擧ぐれば、左の如し

第一號	第二號	理論上	比重	夾雜物	二酸化鉛	化合一酸化鉛	遊離一酸化鉛	水	分
八二六	七六三	...	〇・一〇	二七四三	四七・一七	一六・二七	〇・〇二五		
				二六四六	五〇・〇八	二二・五一	〇・〇三		
				三四八一	六五・一九				

又鉛丹の一種にして橙鉛 (Orange Lead) と稱するものあり、是れは密陀
僧を燒きて、鉛丹を製すると同法によりて、鉛白を燒きたるものにして、
其成分は $Pb_2O_3 + (PbCO_3)_x$ を以て示すことを得べく、其色彩美麗にして、

且つ被覆力も亦大なり、油とは極めてよく混和し、之を長く保存するも、
鉛丹に於けるが如く油と分離して、下に沈降する事なし、故に鉛丹に代
用して、甚だ好結果を奏すべし、特に洋朱製造の際に、鉛丹に代用すれば
だ佳なり、洋朱製造の條下を見るべし、又橙鉛は、硝酸と醋酸とを以て
所理すれば、容易に溶解するの性あり、此の外に橙黄鉛と稱するものあ
り、之れは後章述ぶるが如く、鹽基性クローム酸鉛にして、橙鉛とは全く
別物なり、宜しく混同せざるを要す。

(三) 紅壳(代赭)

紅壳、辨柄又は代赭、鐵丹等種々の名稱の顔料は、凡て其の化學的成分は、
鐵の酸化物にして Fe_2O_3 なる式を有す、之れは酸化第二鐵と稱するも
のにして、天然には赤鐵礦 (Hematite) と稱し、赤色の結晶となりて産出す
れども、其色褐色を帯び、且つ其質固きを以て、之れを研碎するも、顔料に
供し難し、故に顔料に供すべき酸化鐵は、概ね人工にて生成するを常と

す、其製法に乾濕の二法あり、乾式法とは硫酸第一鐵を灼熱して製するなり、硫酸第一鐵とは、鐵屑等を稀硫酸に溶解して得らるゝ、綠色の斜方形結晶にして、七分子の結晶水を有す、俗に綠礬と稱するもの之れなり、而して式は $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ にて表はさる、之れを徐々に熱すれば、其結晶水を失ひ、攝氏二百六十度に及ぶときは、其結晶水全部を失ふて白色の粉末となり、猶ほ熱すれば、亞硫酸及び三酸化硫黃瓦斯を發生して、酸化第二鐵を殘留す、其反應は左式の如し



紅壳の製造は、即ち此の變化を利用するものなり、又此の反應によりて生ずる、三酸化硫黃等は貴重なる品にして、此の瓦斯は發煙硫酸を製するに用ふ、此時は副製品として、酸化第二鐵を得るなり。

硫酸第一鐵より、紅壳を得るには、前に述ぶるが如く、單に之れを反射爐

中にて焼けば可なり、但し結晶の儘にて焼くときは、結晶水流れ出でて取扱ひに不便なる故、先づ此結晶を爐の外にて稍や低溫に於て加熱し風化せしめ、大部分の結晶水を去りて白色の物質となしたる後、マツフル (Muffel) に移して焼くときは、前の反應の如く變化して酸化鐵に變ずるに従ひ、漸々赤色に移る、故に爐内より時々見本を取り出し、其色合を吟味し、其適度の所迄灼熱すべし、灼熱の度合は、大に熟練を要する事にして、其度を失すれば、美麗なる赤色を得べからず。

岡山縣には天然産の硫酸鐵あり、古は其の用法を知らざりしが、享保年間備中國川上郡吹屋町の人、偶然綠礬が日光に晒され白色に變ずるを見て、之れより白粉を製造せんと試み、之を皿に盛りて火熱を加ひしに、豈計らんや赤色の粉末を得たり、是れ同地方に於て紅壳製造を初めたる濫觴にして、爾後其事業盛大となり、今は同縣の一名産となれり、其の製法は天然の綠礬を多少風化せしめて、後ち反射爐にて焼きて赤色

となすなり

又硫酸鐵は、往々他の製造業の副産物として得らるゝ物質なり。假令ば製釘業に於て、鐵條を洗ひて、鏽を去るため硫酸を用ふる時は其廢液より結晶せしむれば、硫酸第一鐵を得べきが如し。故に之れを紅壳製造に供するを得べし。然れども如斯場合には、之れを結晶せしめずして、直ちに硫酸第一鐵を溶液の儘にて靜定して清淨ならしめ、之れに曹達灰又は苛性曹達を加ひて、水酸化鐵を沈澱せしめ、之れを集めて乾燥灼熱すれば、赤色を呈するに至るべし。此母液より結晶せしめて、芒硝を副産すべし。此法は濕式と稱するも、實は半乾式と稱するの至當なるべし。

又黄土(Ochre)と稱するものあり、其主成分は酸化鐵を含有する粘土にして、之れを其儘水簸するときは、一種の黄色顏料に供し得べきものを得べし。之れを灼熱する時は、其色赤變して紅柄に變ずる事を得べし。

疊記の如く、紅壳の色彩の濃淡、良否等は、全く其焙燒法の工合によるも

のにして、此の事實につきては、バウケ(Baucke)氏之れを深く研究したり。其結果によれば、爐中にて熱する事長さか、又は爐の熱度を高むる場合には、製品の色漸々赤色より褐色に變じ、遂に紫色に近づく。故に此の顏料の價は同一原料にても焙熱の程度によりて、其價異なり、強く燒きたるもの程高價なりとす。氏は黄土を取りて、之れを水簸して砂を取り別け、乾燥して焙熱したるに、其熱の度合によりて、異りたる製品を得たり。其分析に依れば左の如し(第一より第一、第二と漸々焙燒の度進むものとす。

酸化鐵	第一	第二	第三	第四	第五	第六	第七
鹽酸に溶けるもの	六三・九四	八七・四五	八七・四七	八九・五六	九〇・六一	九〇・三七	九一・〇五
鹽酸に不溶解の者	〇〇・〇	〇〇・〇	〇〇・〇	〇〇・〇	〇〇・〇	〇〇・一	〇〇・一
揮發性のもの	七〇・七	一〇・三	〇四・二	〇一・〇	〇〇・〇	〇〇・〇	〇〇・〇
鹽酸に不溶解のもの	一〇〇・七	六七・四	九六・〇	九二・七	七五・二	七九・〇	七三・〇

其他の成分 一八九二 四七八 二五一 一〇七 一八七 一七二 一六四

比 重 …… 三四八四 三八四八 四二三五 四二九四 四四六〇 四四六二

水 分 七〇八 四六二 二六〇 〇九四 〇三四 〇〇六 〇〇六

色 黄 褐 淡褐 赤 紫赤 紫 深紫

之れを要するに長く焙熱を施す時は、製品は其吸水性を漸々失ひ、酸に溶解せざる部分は、第二より第三に移るに従ひて、著しく増加し、他は其成分概ね相等し。又比重は第二と第三の間、及び第三と第四の間に於て増加夥しく、酸化鐵の分量は、漸々増加するを見るべし。之れを鐵材の防腐塗料に使用する場合には、長時間焙熱する程酸類に對する抵抗力を増す。

紅壳は、日光及び空氣に對して非常に堅牢にして決して犯さるゝ事なし。又其色美麗なるにより、顔料として、又ペンキ等に煉りても使用せらる。油とはよく煉り合せ易く、其着色力及び被覆力も大なり。然れども此

の色の缺點は、硫黄又は硫化水素の瓦斯に抵抗せざるにあり。故に之れは硫黄材の顔料とは調合して使用する事を得ず。紅壳は、安値なる品なるが故に、之れに異物を偽和する事稀なり。而して其の品位の標準は、左の條件によりて評價せらるゝものとす。

一、成分中酸化第二鐵の量多くして、鹽酸に對して溶解の度少なき事

一、比重は四・二を平均とする事

一、硫酸バリウム又は砂粒等を含まざる事

一、遊離の硫酸を含有せざる事
又若し其含有鐵を定量せんとせば、供試品約二瓦を王水に溶解し、蒸發乾燥したる後、又微量の鹽酸を加ひ、水にて稀めて二百五十耗となし、其内より適宜に十五耗又は二十耗を取りて、アシモニヤ水にて沈澱するか、又は亞鉛にて還元したる後、N₂O₂過滿俺酸加里溶液を以て定量すべし。

右の如くして、分析し得たる結果左の如し

天然産	鮮赤色	紫色	色	伊度赤	うえれち やん赤	英國船底 塗料
酸化第二鐵(Fe_2O_3)	九六〇〇	三〇五九	九八五〇	六三九一	五、一七	九一、九六
酸化アルミニウム(Al_2O_3)	一二四	—	—	〇六〇	五、〇五	三、二三
硅酸(SiO_2)	一四九	—	一一〇	—	四、四六	〇、六一
炭酸石灰($CaCO_3$)	—	—	—	三三二	六、二五五	—
硫酸石灰($CaSO_4$)	—	五三六〇	—	—	一、〇〇	—
硫酸バリウム($BaSO_4$)	—	—	—	二、一一一	—	—
化合水分	—	一、七〇	〇、三〇	一〇、六五	二〇、一四	二、六四
濕分	—	一、三五	一、四〇五	—	〇、五〇	一、五二
有機物	—	痕跡	—	—	—	—
若土(MgO)	—	—	痕跡	—	一、〇〇	—

紅壳中には、時としては遊離の硫酸を含む事あり之れは硫酸鐵の分解

の際生ずるものにして、洗滌の不充分なる爲、製品に附着するものなるべし。若し少量にても、之れを含まば、塗料となしたる時、之れが接觸する金屬の面を腐蝕し、防腐劑として用ゐて無効たるのみならず却て有害なり。故に之れ又注意して分析するを要す。

上に記せるが如く、代赭の色の良否は、焙燒の熱度の高低に關するものにして、餘りに高熱なれば、 Fe_2O_3 黑色酸化物を生ずるにより、色暗赤色に變ずるなり。故に之の熱度を均一に保たんため、焙燒の際黄土に約五%位の食鹽を加味する事あり。又呈色に至るまでに要する焙燒の時間は、原料によりて同じからず。天然黄土は焙燒すること三時間にして赤色に變ずるも、硫酸鐵にては六時間を要し、而かも前者よりは高熱を要するものとす。

(四) 銹朱 (Antimony, Cinnabar)

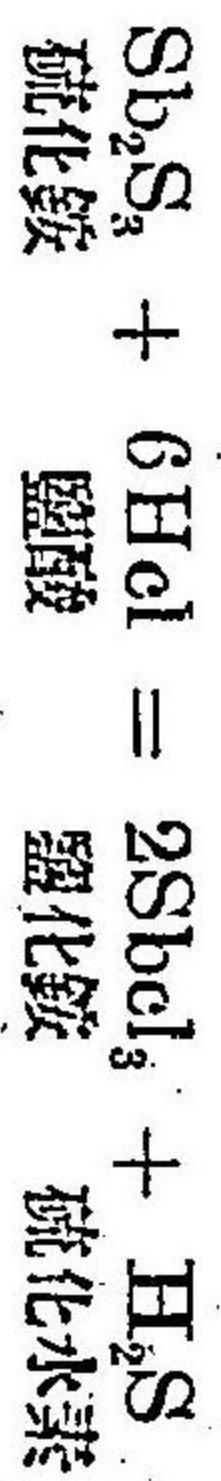
水銀にて製したる朱は、其色彩佳なりと雖ども、多く使用するには、其價

貴き故、利益の伴なはざるあり。由て之れと色彩を同ふせる代用品なきかは、久しく人の考ふる所なるも、鑛物性の顔料にては、之れに代る程美麗なるものあらず。唯だ少しく之れに庶幾きは、鉍朱あるのみ。

鉍朱とは其化學的の成分は、硫化鉍 (Sb_2S_3) と稱するものにして、天然には硫化鉍 (Selenite) となりて、本邦各地より美麗なる、桂狀の灰色輝ある結晶となりて産す。鉍朱は之れと同一成分なれども、其性状異れり。而して其製法の異なるに従ひ、其色彩も亦異なれり。則ち鉍の溶液に、硫化水素を通じて生ずる沈澱より得たるものは、其の色橙黄色なれども、之れを次亞硫酸曹達と共に煮て製するときは、其色赤し、而かも其成分は同じく硫化鉍なり。

之れに要する材料は、鉍にして之れは硫化鉍を購入すべし。而して此のものは稀鹽酸には溶解せざるを以て、強鹽酸を以て所理するときは、溶解して鹽化鉍を生ずべし。又坊間には溶液として鹽化鉍を販賣するも

あり。之れより鉍朱となすには、之れを木製箱にて裏らに鉛板を張りたるものを造り、其中に鉍石の碎きたるものを入れ、之れに強鹽酸を加ふれば、次式の反應によりて硫化鉍は溶解し、硫化水素瓦斯を發生すべし



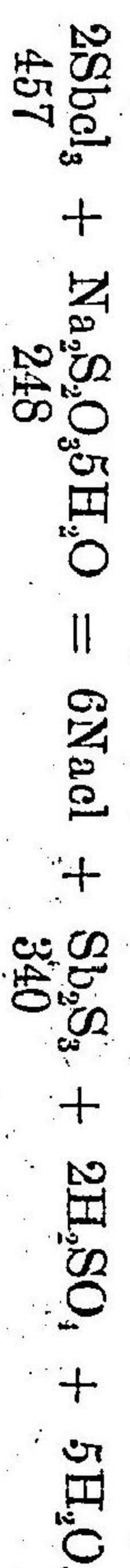
鹽化鉍の溶液は二個の口を有するウルフ瓶 (Wolf bottle) の如き陶器製の器に入れ、之れを并列して一方より硫化水素を注入せしむべし。然るときは其硫化水素の作用により、瓶内に於ては前と反對に



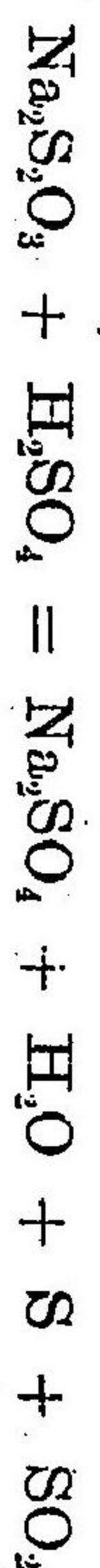
なる變化を生じて、硫化鉍を沈澱すべし。此の如くして製したる鉍朱は、其色橙黄色にして、往々遊離の硫黄を含む事ありて、銀朱には代用し得ず。之れを五六十度の温に暖むる時は、稍々色を増すと雖ども、良好なる鉍朱を得るには、次の法に據らざるべからず。

其法は硫化水素を用ふる代りに、次亞硫酸曹達を使用するものにして、

鹽化銨又は適當なる可溶性銨化合物を水に溶かし置き、之れに次亜硫酸曹達を加ひ、少しく加熱して、硫化物を得んとするにあり。其際起るべき反應は



にして若し次亜硫酸曹達の量夥多なる時は次の反應を起し



硫黄を遊離し、之れが顔料中に混入する患あり。故に其割合を過不及なく、計算して配合するを要す。

右の式に従ふときは、鹽化銨百分に對し、結晶次亜硫酸曹達五十四分の割合に使用すれば可なり。其溶液の濃度も、亦色彩に影響を及ぼすものにして、マチュエー、ブレセー氏によれば、市販の鹽化銨の溶液トワドル五十二度なるものを購ひ、之れが五容を二容の水に溶解するときは、トワドル四十度の溶液を得べく、之れを使用し、之れにトワドル四十度の次

亜硫酸曹達溶液を、原液三斗に對し、七斗半の割合に混じ、加熱すれば、初めは黒色に近き沈澱を惹起すも、之れを六七十度に熱するときは、其色漸々鮮美となるべし。而して望む所の色彩に達するときは、加熱を止めて冷却し、水にて數回洗滌して、後母液を去りて乾燥すべし。此時洗滌瀝液が、毫も鹽酸の氣を有せざる迄洗ふべし。之れを乾燥するに、六十度以下の熱なるを要す。

此法によるときは、最も注意を要するは、前にも述べし如く、次亜硫酸曹達を、夥多に加へざる事、及び加熱の度、六十度以下なるべき事是なり。前者多き時は、出來上りたる製品中に硫黄を含むべく、温度高き時は、製品暗褐となり、鮮美を缺くべければなり。又此仕事を行ふときは、反應の結果として、多少の亞硫酸瓦斯を發生すべければ、之れが害を他に及ぼさざる場所にて、製造するを要す。

銨朱は、橙黄色の方も、赤色の方も、何れも鮮美なる顔料にはあらざれ共

之れを油と煉り合すときは、鮮美のものとなるべし。前者は稍輕けれど、後者は稍重く、稀酸の作用は蒙らずと雖ども、強鹽酸には溶解すべし。又苛性曹達には溶解するも、酸を加ふるときは復た顯出す。日光、空氣又は硫黄瓦斯等に對して、變色の患なしと雖ども、アルカリ性の物質、假令石灰、若土等とは混合する事能はず。故に顔料としてペンキ又は印肉等に使用せらるゝ場合極めて少なしと雖ども、其用途は彈性護謨封蠟等の着色料として用ゐらるゝ位にて餘りに用途廣からず。其の主成分は Sb_2S_3 なれ共、少しく水分を含み、又橙黄色のものは少しく遊離の硫黄を有する事あり。其一二の分析によれば左の如し

	橙黄色のもの	赤色のもの	理論
水分	二二〇	一一〇	—
硫黄	四〇・五六	二六・七〇	二八・二八
鐵	五七・〇〇	七二・二〇	七一・四二

右の表に照見するに、硫黄の量(1)に於て著しく多きは、是れ遊離の硫黄に歸するものなるべし。如斯ものは硫黄に對して、抵抗力少なき顔料とは、混用する事能はざるなり。

之れに、諸種の顔料を偽和する事あり。鉛丹、代赭又は橙黄鉛等之れなり。之れは供試品を、強鹽酸を以て溶解すれば、檢するに難からず。則ち鉛丹は一度溶解したるものより、白色針狀結晶となりて顯出するによりて、徴知すべく、若し其溶液が黄色を呈するときは、鐵の存在を認むべく、又其の溶液に、アルコールを加へて加熱するに、綠色を呈する時は、是れ橙黄鉛を含有するの證徴と見做べし。

此外、酸化水銀、沃化水銀、クロム酸銅等種々の赤色化合物あれども、薄弱にして顔料とならず。又赤色の硝子の如きは、甚だ鮮美なりと雖ども、之れを粉碎するときには、色を失ふが故に、之れ又顔料の値なし。茲には省略せり

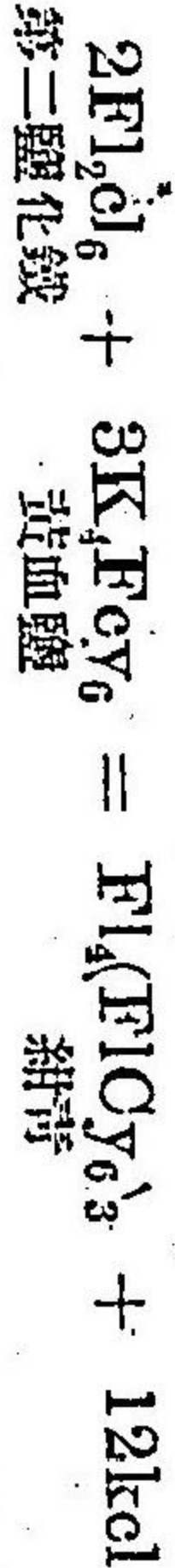
第三章 青色顔料

(一) 紺青又は伯林青 Prussian blue

紺青は、目今最も廣く使用せらるゝ美麗なる青色顔料なり、是が發明は割合に古からず、一千七百〇四年の頃、伯林の住人ダイスバハ(Diesbach)氏が、當時コチニール顔料を得んとして、偶然發明したるものにして、氏は牛血をアルカリと共に熔熱し、之を水にて浸出し、其浸出液に硫酸第一鐵を加ふれば、青色の顔料を沈澱することを知り、是れ紺青の發明に於ける濫觴なりとす、然れども之れを實際に、工業的に製造するに至りしは、ウイルクソン (Wilkinson) 氏にして、氏亦牛血と硝石末とを熔融し、其浸出液と、硫酸第一鐵との作用にて製したり、要するに是等の作用は、總て黃血鹽又は赤血鹽等の製造盛ならざりしが故に、進歩せざりしも、其後之を諸多の原料より、容易に精製し得るに至りしより、其變化

も漸く闡明せられて、美麗なる色を得るに到りたるなり。

第二鐵の溶液に、黃血鹽を加ふる時は、美麗なる青色の沈澱を生ずると左の如し、紺青則ち是なり



第二鐵化鐵

黃血鹽

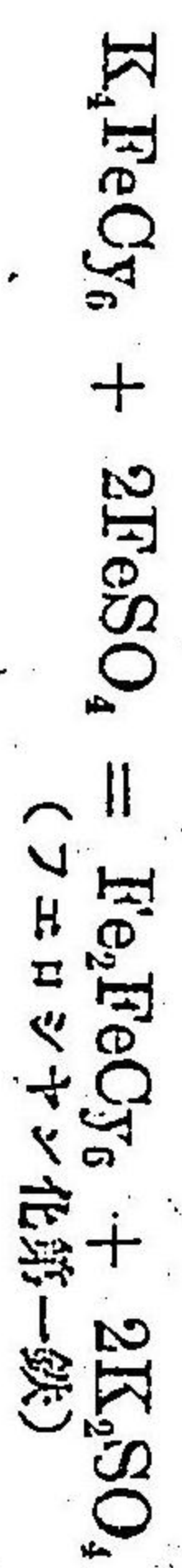
紺青

+ 12KCl

然れとも實際に之を試みるに、斯くの如く第二鐵鹽と黃血鹽とを用ゐて、沈澱せしめたる青色は、其質粗惡にして、顔料となすに適せず、故に之を製するには、第一鐵と黃血鹽とを用ゐて、先づ沈澱を生ぜしめ、之を酸化して青色を呈せしむるを可となす。

紺青の市販品の中にも、最も上等なるは、支那青 (Chinese blue) と名づくるものにして、其色澤佳良にして、金屬光を有し、其碎面介殼狀を呈するを常とす、之を製するには、左の如くす、上等硫酸鐵(鐵屑を稀硫酸に溶解して、其溶液より結晶せしめたるものにして、純良にして第二鐵を含むべからず)一貫を水に溶解し、之を徑四尺、深さ一尺位の鉛製鍋に入れ、

之れに黄血鹽一貫を、水に溶解したるものを、注加すれば、帶青白色の絮状の沈澱を生ずべし、是れ左の反應によりて



(フエロシヤン化第一鐵)

フエロシヤン化第一鐵と稱する、不安定の物質を生成せるなり、之のものは酸化劑に遇ふ時は、直ちに變じて紺青となる。



故に之を酸化せしむるため、重クローム酸加里百四十匁と、強硫酸一貫とを加へて熱するとき、は、鍋中にて酸化作用起りて、紺青を化成す。此酸化劑は、大に製品の品位に關係するものにして、或は硝酸晒粉、王水等を用ふる事ありと雖とも、其結果の最も良好なるは、前記の如く重クローム酸加里を用ふるにあり、要は其操作中、酸化の初めに當りては、空氣に長く觸れざらしむべし、空氣と接觸するとき、は、其酸素の爲に硫酸鐵の一部は、酸化鐵となり、爲めに大に製品の質を害すべければなり、又之を

安値に製せんとせば、別に酸化劑を加へずして、前の如く沈澱せしめたる白色のものを集め、上澄部を去り、沈澱を瀘過し、之を乾燥し、長く空氣中に晒す時は、自然に酸化して青色を呈するに至るべし、然れども斯の如きものは、其品質不良なりとす、此製法に於て硫酸鐵は、可成純粹なるを要し、酸化鐵を含まざるものたるべし。

近來又ブランヌウィック青 (Brunswick blue) なる名稱にて、販賣するものあり、是れは紺青に臍質劑として、硫酸バリウム粘土、石膏等の如き無害の材料を加味したるものにして、之を製するには硫酸バリウム十貫を、水二斗中に浮遊せしめ、之れに硫酸鐵五百匁を加へて溶解し、之を攪拌しながら、別に黄血鹽五百匁の溶液を製し、之を注加し、一度白色の沈澱を生ぜしめ、之を適當に酸化して青色となすべし、勿論欲する色の濃淡等により、臍質と材料との割合を變更すれば、望む所の顔料を得べし。紺青は不溶解性の堅牢なる顔料なるが、故意に之を水に溶解性に製す

る事あり、之を溶解性の紺青 (Soluble blue) と稱す、之が製法種々あり。
 (一) プリュック氏の法 (Blücker's method) 鹽化第二鐵一分を、水に溶解し、之に濃厚芒硝溶液、同容量を加へ、更らに之を攪拌しながら、黃血鹽二百二十瓦を、又同容積の水に溶解したるものを加ひ、出來たる沈澱は、水にて數回洗滌し、其殘滓を乾燥すべし、但し百度を超過するときは、其色暗黒となる。

(二) ラインデル氏の法 (Reindel's method) 鐵線一分を、王水に溶解し、之れに黃血鹽七分五厘を水に溶かしたるもの、及び僅かのアルコールを加ひ、生じたる沈澱を洗滌乾燥すべし、但し之れは氣温に於て行ふを良とす。
 (三) 不溶解性の紺青より、之れを化成せんと欲せば、紺青百斤を水二石五斗程に浮遊せしめ、之れに黃血鹽三十斤を加ひ、三四時間煮沸し、漉過洗滌して乾燥すべし。

溶解性の紺青は、古來はインキの製造用として、廣く供せられしも、今は

全く廢れて製するもの少なし。

紺青は鮮美なる青色を呈する顔料にして、乾燥狀に於ては金屬狀の色澤を放つ、稀薄なる礦酸類には作用を受けずと雖とも、稀酸には甚だ弱くして、直ちに溶解す、アルカリに遇ふときは、亦甚だ弱くして、左の反應を起して溶解し、復た黃血鹽に歸る



石灰、アンモニヤ等と之れを煮るも、亦之れと同じく反應す、故にアルカリ性の顔料とは混用すべからず、日光には甚だ堅牢なれども、永く曝す時は其色稍々褪め、之れを暫く暗所に置き、日光に觸れざらしむる時は、復た舊の色を呈す、是れ蓋し紺青の特性なりとす、熱に遇へば直ちに分解して酸化鐵を殘す、勿論之れは熱度の強弱にも關係し、低溫なれば全く分解せずして、暗褐色の殘滓となる、之れ酸化鐵と炭素の混合物なり、更らに高熱を加ふるときは、炭素は全く燒失して、酸化鐵の赤色殘滓を

殘すのみ紺青は堅牢にして容易に變化せざるが故に、他の如何なる顔料と混ずるも變ずる事なし、唯だアルカリ性の顔料は、之れを避くべし、何となれば其の爲めに變色するの患あればなり。

又硫黄劑の顔料も避くるを可とす

石炭瓦斯製造所に於ては、瓦斯洗滌の爲め、之れを酸化鐵の粉末中を通過せしめ、以て種々の有害なる瓦斯を洗ひ去るを常とす、之の酸化鐵は、長く使用する時は、殘滓溜りて其用をなさざるに至るに及て、之を取換ふるものとす、之の殘滓を檢するに、常に多少の紺青を含有す、之れ石炭瓦斯中に含まるゝシヤンが鐵と作用して生ずるものにして、其量二乃至三%なりとす、故に之を集めアルカリにて所理する時は、紺青のみは溶解し來るべきにより、之の溶液に酸を加ふる時は、紺青は復た沈降すべし、斯の如き紺青も、精良なりと雖ども、原料豊富ならざれば、製造するも利を見る事難かるべし。

頃者、上等紺青の製法につきて、獨乙フアルベン、ツァイング色料雜誌に記する所を見るに、次の如し、第一桶には、黃血鹽二百斤を水四石程に溶解し、水は軟水を用ゐるを良とす、第二桶には、水四石中に硫酸鐵百九十斤を溶解し、不溶解の殘滓を沈定せしめ、外に、第三桶、之れは前二者の二倍容積あるものたるべしを備ひ、之れに先づ第二桶にて溶かしたる硫酸鐵溶液を移し、之れに徐々黃血鹽溶液を注加すべし、之によりて蒼白色の膠狀を生ずべきにより、一兩日靜置して、沈澱を降下せしめ、上澄液をサイホンにて吸ひ去り、沈澱をば鉛製のポンプにて、椗製の桶に吸ひ入れ、之れに直接に蒸氣を送入して熱を與ふること三十分間の後、之を更らに大樽に移し、冷水を注加し、攪拌し、沈澱沈降せば、其上澄液を吸ひ去るべし、之の沈澱を酸化せしむれば、美麗なる青色に變ずべし、其法は先づ晒粉五十斤を、水二斗五升に溶解し、之を濾して不溶解物を去り、之の晒粉溶液を、前記の沈澱に加ひ、之れに更らに強鹽酸百斤を加ひ、三十度乃至四十度の温にて

熱し、十分青色を呈するに及び、數回水洗し、乾かして仕上ぐるものとす。之を乾かす時は六十度を超過せざるを要す。之を巴里青 (Paris blue) と稱して販賣す。

之の紺青より、溶解性の紺青を製するは、上記の乾紺青に、其三四割の水を加ひて泥状となし、之れに

蓼 酸乾紺青に對し三五%を水にとかしたるもの

黄血鹽全二五乃至三五%を水にとかしたるもの

の兩者を徐々に注加し、よく混攪し、時々其一部を取り出して、其の溶解度を檢し、適當と認むる所に於て止め、之れを壓搾して、固めて乾燥し、發賣するものとす。但し蓼酸は過剰に使用せざるを必要とす。

又市販鋼青 (Steel blue) と稱するものを得んには、次の如くす

第一桶には黄血鹽二百斤を軟水四石に溶解し

第二桶には硫酸鐵百九十斤を同量の水に溶かす

右の兩液を沈定して、殘滓を去り、第二液を別器に移し、之れに第一液を徐々に攪拌しながら注加して、蒼白色の沈澱を生ぜしめ、之れを丈夫なる鉛罐に移し、之れに強硫酸百五六十斤を加ひ、汽壓八封度位の蒸汽にて、加熱すること十二時間の後、液を冷却して三十五度に降らしめ、之れに鹽酸加里二十三斤を、水に溶したるものを徐々に注入し、時々攪拌して、八時間經過の後、よく水洗して瀝し、乾かして固めるものとす。之の顔料はクレイロン用又は壁紙用に供すべし、又紙料着色用にも供する事あり。

(二) 群青 (Ultramarine)

群青は鮮美なる青色顔料にして、従前は専ら天然の産品のみを使用したりしと雖ども、千八百二十年以來は大に之れが人工的製造法發明せられ、爾後は全く天産品を排除するに至りたり。天然産の群青は之を瑠璃 (Lapislazuli) と稱し、西比利亞、西藏、支那地方に産する石灰石、硫化鐵、

中に混じて微量に存在す、之れより群青を採集せんには之の鑛石を粉砕し、焙焼し、之れを醋酸に浸して、含有する炭酸石灰を去り、更らに碎きて細末となし、之れを樹脂、亞麻仁油、白蠟より成れるセメントに混じて練合はせ、之を綿布袋につゝみて、之れを温湯中にて其上より杵を以て叩くときは、群青は布の目を通して出づべし、斯くして得たる群青を、更らに數回水にて洗ひ、次にアルコールにて洗滌して、樹脂質の附着せるを洗ひ去りて精製するものとす、此法によれば原鑛石中より、百分の二乃至三の群青末を得るを常とす。

右の如くして得たる群青の成分につきては、幾多の化學者の注意を惹きたるが、其分析の結果は大略左の如し

矽酸(SiO ₂)	三五・八	クレンメント氏及び テソルム氏に依る	クメリン氏に據る
礬土(Al ₂ O ₃)	三四・八		四七・三〇六
			二二・〇〇〇

曹 達(Na₂O) 一一三・二 一一〇・六三

硫 黄(S) 三三・一 〇・一八八

炭 酸 石 灰(CaCO₃) 三三・一 ……

石 灰(CaO) …… 一・五四六

硫 酸(H₂SO₄) …… 四六・七九

水分及損失 …… 一一・二一八

右の分析の一致せざるは、主として不純物を完全に取り去る事の困難なるに歸する事なるべし、而して之の分析表に依て見るに、群青は礬土、硅酸、曹達、硫黄等より成立するものにして、其の主成分は硫酸曹達礬土(Sodium aluminium Sulphate)と見做すべく、之れと伴ひて、硫化ソヂウム又は多硫酸ソヂウム等を含むものなるべし、クレンメント氏等に據れば、群青中鐵を含む事あるは、寧ろ不純の夾雜物と見做すべしと雖ども、猶ほ他に之を以て主成分として、青色を出すに必要なりと主張する學者

もあるが如し、然れども猶ほ何れが呈色の原因をなすものなるや不明の問題なりとす、故に之れが人工的合成法につきては、幾多の人々の頭腦を苦めたり、十九世紀の初めに當り、ルブラン(Le Blanc)式曹達製法發明せられ、曹達灰を製する時、其曹達爐の近傍に於て青色の物質を生ずる事は、人の知悉せる所なるが、ヴァウケリン(Vauquelin)氏の研究の結果、其の成分、天産群青に一致する事を發見し、之れより之を人工的に得る事を想像したり、其頃佛國の科學獎勵會に於ては、懸賞法を以て之れが製法を募りしが、千八百二十八年に到りて、ギメー(Guimet)氏は、新法を工夫し、其の賞を受けたり、是れより以後、其法廣く利用せられ種々の改良も行はるゝに至れり、

目下市販の群青を分類すれば、左の三種となるべし

- (一) 硫酸群青 淡青色のもの
- (二) 曹達群青 帶紫青色のもの

(三) 硅酸群青 全

又是等の群青を製するに必要な材料は、陶土、芒硝、碳酸曹達、硫黃、石炭、炭樹脂、石英、硅藻土等となす、元料の性質は、製品の良否に、重大なる關係を有するが故に、其の撰擇法を述べん。

陶土 陶土は、群青製造に於ける主要部を占むるものにして、是れは粗品の儘にて使用し、又は之れを水簸して細末となしても使用す、陶土につきては、先づ物理的の試験、則ち(甲)砂分の檢定、(乙)比重の檢定、及び(丙)耐火性、熔融の如何等を試みるを要す。

化學的に試験するには、其の硅酸を檢定し、其の内遊離硅酸と、化合硅酸とを別々に測定し、其の相互の比率、及び礬土に對する比率をも知るを要す、是れは群青製造に於て、最も肝要なる事柄にして、ハルスト氏の説によれば、硫酸群青を製するには、 $2SiO_2 \cdot Al_2O_3$ なる式を有する必要とし、若し硅酸の量、之れよりも大にして、 $3SiO_2 \cdot Al_2O_3$ なるものは、使用に堪え

ず、之に反して曹達群青の製造に向つては何如なる陶土を使用するも妨なしと雖、最も好結果を與ふるは $2\frac{1}{2}\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 又は $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の場合なりとす、珪酸の量増加するに従ひ、生成する群青の色赤味を帯び、而して耐酸性を増す。

珪酸 珪酸の材料としては、天然産の石英末、珪藻土末、又は硫酸アルミニウム[○]の製造所に於て、硫酸にて粘土を煮たる殘滓等を用ふ、就中石英末は最も純種なり、珪藻土を用ふる時は、是れは土質を含有するが故に、よく水箴して後使用するを要す、又之れを用れば、其質粗鬆なるが故に、餘りに其の容を大ならしむる弊あり、又硫酸アルミニウム[○]製造の殘滓より來るものは、概して硫酸を含有す、是れ大に注意を要する所なり、此種の珪石の一種の分析表は左の如し

熱灼減量	七四五
珪酸	七九一四

礬 土

七九二

酸化鐵

一・二〇

硫酸(H_2SO_4)

三・〇二

又此の珪酸常に多少の砒素を含有す

硫黄[○] 硫黄は粗製の硫黄を用ふる事あり、又は精製の硫黄華を用ふる事あり、粗硫黄を使用する時は、之を燒きて其の殘滓(則灰分)の量を檢し、其の量二、〇%を超過するものは使用に適せず、粗硫黄を用ふる時は、其色鮮黄色なるを擇ぶべし、暗褐色を帶ぶるものは、粉碎し難くして使用に適せず。

曹達[○] 曹達はルプラン式のものにても、又はアンモニヤ曹達式にて得たるものにてても可なり、要は鐵分を含有せざるを擇ぶにあり、之れが存在は大に製品の色に影響を及ぼすべければなり。
芒硝[○] 芒硝は多くは、群青製造の廢液より回收して結晶せしめ、反覆使

用するものにして、之れ亦鐵分を含まざるを擇ぶべく、其の外形は美麗なる白色にして、酸を有せず、よく灼焼したるものたるべし。

樹脂は市販品中、灰分の少なきを用ふべく、石炭は、又灰分少なく、且つ鐵を含有する事少なきものたるべし。

之れより左に各種の群青の製造法を述べん、之を大別するときは二つとなす事を得べし、則ち(甲)間接製造法(乙)直接製造法の二つ是れなり

(甲)間接法 前に述べたる如き諸原料を配合して、之を適當なる爐に投じて焼き、更らに之を別爐に於て、猶ほ高熱にして熱灼して、呈色せしむ、之れが原料配合の一例は左の如し

	硫酸群青の場合には		曹達群青の場合には		硫酸群青の場合には	
	全	全	全	全	全	全
粘土	四八三	四七二	一〇〇〇	三六八	九〇〇	一〇〇〇
芒硝	四三五	一九三	二二〇〇	—	—	—
炭酸曹達	八二	一九三	—	三六八	一〇〇〇	九〇〇

先づ右の諸元料は、何れも粉碎して微細ならしめ、之れを水にて練りて糊状となし、之れを乾燥す、此の配合量は、硫酸群青の場合に於ては、曹達の量は、粘土中に含まるゝ、硫酸の半分と共に化合すべく、且つ硫黄の一部と共に、多硫化物^{ポリサルフェイド}を形成するに充分なる量在らしむべし、又硫黄の殘部は、過剰の曹達と、化合して、硫化曹達^{ZnS}を生ぜしむべし。

右の混合物は、之れを相當なる坩堝に入れ、空氣に觸れしめずして熱するときは、相化合して、白色の物質を生ず、之れを白色群青(White ultramarine)と稱する事あり、其の坩堝とは粘土製にして、深さ五寸、徑三寸位の

木炭	八二	—	—	—	—	四〇
硫黄	—	六一	三〇〇	二二〇	六〇〇	一〇〇〇
樹脂	—	—	三五〇	—	—	六〇
コーバル	—	—	—	四四	—	—
珪石	—	—	—	—	一〇〇	—

ものにして、各密なる蓋を有すべし、但し其の蓋の恰好に注意して、之を扁平につくり、其の上に他の坩堝を順次に重ね積み得るに便ならしむべし、其の内に混合物を固く装填し、よく蓋を施こし、但し層の深さは一寸位を適度とす、之れを反射爐、又はマッフル爐の中に入れて熱すべし、之の熱度の加減は、製品の色、及び性質に重大なる關係を有するものにして、就中硫酸群青の場合には、最も高熱を必要となす、爐中にて熾熱にて、七時間乃至十時間熱灼し、適度に達したりと思はるゝ頃、之れを爐中より取り出だし、空氣に觸れざらしめつゝ、徐々に冷却すべし、若し空氣に觸れしむる時は、製品の色佳ならざるべし、斯くて焼き上がりたる製品は、其の状態種々にして、塊狀を有し、鼠色を呈し、又は褐色を呈する事あれども、通例は黄綠色、又は灰青綠色を有するを常とす、此者は猶ほ曹達化合物を包有するにより、之を取り去らんが爲めに、之の塊を水に浸漬して、よく挽き白の如きものを以て、細微に

研碎し、充分に溶解性のものを取り分けて乾燥す、此のものは美麗なる綠色を呈し、之れを綠色群青 (Green Ultramarine) とも稱する事あり、之の場合に生ずる洗滌水には、多量の硫化曹達を有し、其他芒硝等をも含むか故に、之を蒸發回收することを得べし、綠色群青は大略左の成分を有す

硅 酸(SiO ₂)	二八・三九	ゲンテレン氏による	三七八二	ハルスト氏による
アルミナ(Al ₂ O ₃)	二七・三八		二九三九	二八・九四
酸化鐵(Fe ₂ O ₃)	〇・六三		一四〇	—
曹 達(Na ₂ O)	一六・九三		二五三一	二三・六八
硫 黄 <small>(硫酸にて所理する時)</small> <small>(硫酸水素となる分)</small>	五六・八		三・〇〇	八・三〇
硫 黄 <small>(硫酸にて處理する時)</small> <small>(硫酸となりて表はるゝもの)</small>	三四・九		三・六四	—
硫 酸(SO ₃)	〇・五二		〇・五九	—

石 灰(CaO)

〇・八三

一・一三

粘 土

一・七〇

綠色群青は、美麗なる綠色を呈するが故に、其儘一種の綠色顔料となすに適すと雖ども、現今は廣く行はれず、之れを變化せしめて青色とならしめ、青色群青(即ち通例の群青)となすを常とす。其の變色法は左の如し。綠色群青を青色に變ずるには、之れに多少の硫黄を加ひ、空氣に觸れしめて焼くにあり、其の法數多あり、其の最も簡單なるは前の如くして製したる綠色群青を、淺き皿中に淺く盛り、マッフル狀の爐中に數多並らべ、其上に少量の硫黄末を撒布し、爐に火を燒き、硫黄を燒燃せしめ、猶ほ數時間持續して燒き、中の品物を取り出して、其色相を檢し欲する所の色を得ば、之れを仕上げに掛くべし。

佛國の工場に於ては、一種のマッフル爐を耐火粘土にて作り、其床上に綠色群青を撒布して熱し、熱度昇りて硫黄を燒燃し得る程とならば硫

黄花を鐵のシャブルにて、其の上に撒布して之れを燒かしめ、其の燒え終るを俟ちて、又硫黄を投じて燃やし、之の手續を數回反覆し、適度の青色となるに至りて止む、要するに之の變色法に於て、必要なる硫黄の分量は、綠色群青に對して、約四分にして、其の熱度も餘りに強熾ならざるを要す。

右の諸法によりて得たる粗製青色の群青は、何れも其質脆くして、石炭の燃滓の如き状態を有し、且つ多量の曹達鹽類を含有するが故に、其儘にて顔料に供すること能はず、故に之を顔料として用ふるに適せしむるには、相當なる仕上げを施すを要す、其法は之れを水と共に挽臼に入れて研碎し、研碎せられたるものは之れを大樽に移し、之れに熱湯を灌ぐべし、然るときは粗製の群青中に包有せらるゝ不純物の溶解性なるものは溶解し、群青のみ下に沈降すべし、之の上澄の液中には、多量の芒硝を含むを以て、之を集めて蒸發結晶せしむる時は、之を回收する事

難からず。

之の沈降したる群青は、猶ほ其質荒くして使用に適せざるが故に、更らに之を研碎するを要す、則ち之を更らに有効なる研細器械にかけて、充分に細微ならしめ、之れを水簸法によりて細微末を取り集め、其の底に沈積したるものは又研碎し、水簸し、此法を反覆する時は、細微粒の上等群青を製し得べし、(水簸法の事は特に白堊及び陶土の章を参照すべし) 群青は其色美なれども、動もすれば其の粒荒きが故に、使用に堪えざる事多し、故に印刷用に供するもの、及び捺染に用ふるもの、如きは、注意して充分に細末となすべし、繪畫に用ふる如きは、餘りに微粒たるを要せず。

(乙) 直接法 前の法によりて得る所の群青は、其品質頗る佳良なりと雖とも、其の製造法繁雜にして、甚だ面倒なるが故に、之れを簡單になさんとするもの多し、則ち一度綠色群青を作り、更らに焼きて青色群青とな

す事の代りに、一度の手數にて、青色の群青を得んとするにあり、直接法是れなり、此法にも、亦種々あり
(一) マッフル爐にて、製する事 其元料調合は左の如し

硅酸に富む群青

普通の群青

陶土	八六〇 _斤	七一〇 _斤	七二〇
曹達灰	六〇〇	六一〇	六六〇
硫黄	七五〇	七六〇	七八五
硫化曹達	八〇	四〇	五〇
樹脂	一四〇	一四〇	一四〇
硅藻土	四〇		
硅石		二四〇	二四〇
硫酸曹達		四〇	四〇

以上の材料を均密に配合し、之をマッフル爐の床上に撒布し、二寸乃至

二寸五分の厚さによく壓搾し其の上に耐火煉瓦を敷き並らべ、其の目線にはモルタルを填充して目をふさぎ、爐の戸を閉ぢて、火熱す(但し表の戸の煉瓦一本を抜き去り、内部の模様を觀望するに便ならしむ)其の熱は初め弱くして八九時間持續して、此際稍や暗赤熱に達せしめ、之の溫を持續する事、二十四時間の後、熱度を高めて赤熱となし、操作の終りまで此熱を持續す、斯く加熱し大約適當なりと認むる頃、鐵匙を差し込みて中より見本を取り出だし、之れを奇麗なる瓦の上に置き、其上に手早く他の奇麗なる瓦を載せ重ね、空氣に觸れしめず、其の上にも亦別に同じ見本を置き、空氣に曝露して、冷却して檢するに、若し爐の燒き方完全なる時は、兩瓦の間に挟まれたるものは、帶青綠色を呈し、褐又は黃色なるべからず、而して上部に置きたるものは、寧ろ青色なるべし、斯の如くなる時は、爐中の熱を持續する事、一時間許りの後、空氣に觸れしめずして、徐々に爐を冷やして、後、之を開き見るに、内容の上層は、美麗なる青色

を呈すべきも、下層は稍や綠色を表はすべし、此の兩方共に仕上げを施こし、前者は上等品とし、後者は劣等品として販賣す、之の法にては、爐の燒き初より終りまで約百時間を要す

(二)直接法は前の間接法に比すれば、操業餘程簡單なりと雖ども、猶ほ一層之を簡約し、間接法に於ける坩堝を使用せんとするものあり、之れに要する材料は

粘土	一〇〇〇
曹達灰	九〇〇
硫黄	一一〇〇
炭末	二〇〇
硅藻土	

若 干之の分量は所望の群青が硅石質のものなりや否やによりて加減するものとす

右の分量を取り、間接法に於けると同様に、之を坩堝に填充し、蓋を施こ

し、之れに目塗を施し、乾燥せば、之の坩堝數百個を爐中に入れて加熱すべし、其の熱度及び時間の長短の如きは、全く熟練によるの外なきなり。又抄紙業者の使用する群青は、直接法による時は、左の配合によるを良とす、抄紙用の群青は、硃石に富むを要するなり、

粘 土	七六〇
曹達灰	六〇〇
芒 硝	一五〇
硫 黄	七八〇
木炭末	一六〇
硃藻土	一八〇
硃 石	一〇〇
樹 脂	一二〇

間接法により得る所のものも、直接法と同様の仕上げを設こすべし。

群青は礦物性顔料中、最も美麗なるものにして、日光空氣等に曝露するも、變化する事なく、又亞麻仁油其他の乾き油と混じ、練り合はすも、變化する事なし、多くの顔料と混ずるも、妨害する事なしと雖ども、此の顔料は硫黄を含む事多きが故に、鉛材、又は銅劑顔料とは混用せざるを要す。是れ斯く混用する時は、早晚黒色に變ずるの患あればなり。アルカリ類に對しては、抵抗する事強くして、容易に犯されずと雖ども、酸に對しては、甚だ弱く、杓椀酸、酒石酸の如き、微力なるものと雖ども、之を溶解して、硫化水素を發生す。

群青には三種の別ある事は、前にも述べたるが、其内曹達群青は、紫青色を呈し、硃酸群青は、深青色を有し、硃酸群青は、淡き緑青色を呈し、各種の中にて最も淡彩なりとす、群青は之れを明礬と煮沸する時は、稍や紫色を呈す、硃酸群青は最も犯され易く、尤も硃酸に富める曹達群青は、抵抗力大なり。故に抄紙業者の如く、明礬と共に群青を使用する場合には、

斯の種のものを用ふべし。又群青は熱に對しては強く、變化を受くる事なし。

群青は水銀研碎を充分に施すも、其質元來結晶性なるが故に、之を油と練りて印刷用のインキとなすに適せず。然れども、晩近之れを使用し得る様に製造せるものあり、ヨリエンタルブルー (Oriental blue) 又はカイゼルブラウ (Kaiser blau) の名にて販賣せり、是等は何れも鮮美なる淡青色なり、之れをアラビヤ護謨液と共に練り合はするに、若し其の表面に赤色、又は褐色を示すときは、是れ顔料中に硫化ソヂウムを多量に含有する徴にして、甚だ不良なり。是等は其の成分は主として珪酸群青なり。

群青の構造につきましては、諸大家の所説一致せず、多くの人々之れが呈色の原因につきて探究せりと雖ども、今猶ほ一定の定論あるにあらず。ウィルキン (Wilkin) 氏によれば、群青は二つの部分より成り、甲は鹽酸に溶

解するものにして、之れは群青の主成分をなし、乙は之に不溶解にして、之れは粘土、砂、酸化鐵等の種々の割合の化合物なりとす。而して氏の分析によれば、純粹の群青は



なる組成を有し、即ち

珪酸	三七六%
礬土	二七四%
硫酸	一四二%
曹達 (NaO)	二〇〇%

即ち群青の青色を呈するものは、曹達の次亞硫酸鹽、及び硫酸鹽より成立つものと想定したり。

又エルスネル (Elsner) 氏は、群青の成分中に含まる硫化鐵は、約百分の一にして、之れは其の青色を呈するに、與つて力あるものとなせり。

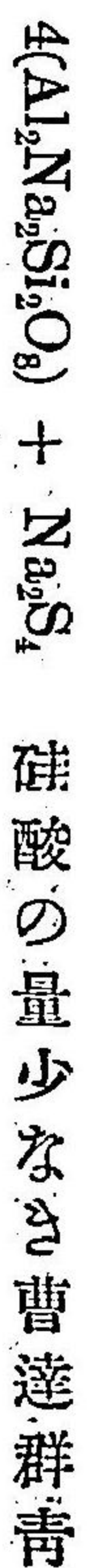
又ブルンナー (Brunner) 氏の説によれば、群青は硅酸礬土と硫酸曹達と、硫化曹達との化合物なりとしたり。エンデマン (Endemann) 氏は、群青の青色なるは、其内に一種の呈色分子 (Chromococcus) を含むものなるべしと考ひたり。其分子はアルミニウム、曹達、酸素、及び硫黄の一定の割合より成立するものにして、爾餘の硅酸アルミナ等は、其成分一定ならず、其作用は唯だ、其の呈色分子を存立せしむるに必用なる媒介物をなすのみ、之の呈色分子は、白色群青之は直接製造法によりて製するとき、七百度以上の熱を與ひて、生ずるものにして、群青の母躰と見做すべきものに於て、其の成分 $Al_2Na_6O_8S_4$ なりとす、之れが二分子に、亜硫酸瓦斯作用するとき



なる反應を呈し、斯くて出來たるものは、綠色群青なり、之れが酸素の作用を蒙る時は $Al_2Na_6O_8S_4$ となり、其色猶ほ綠なり、之れに亜硫酸を作用

せしむるときは $Al_2Na_6O_8S_4$ となり、青色となる、普通所謂群青則是れなり、而して斯の如き呈色分子が、配置せらるゝ物質は、其成分大略 $3Al_2O_3 \cdot 5Na_2O \cdot 16SiO_2$ にして、之の内に前記の呈色分子が混合し居るなり。

ホフマン (Hoffmann) 氏の研究は、恐くは正鵠に近きものなるべし、則ち氏の説にては、群青はアルミナと曹達との複化合物にして、外に二硫化曹達をも含む、故に氏は次の式を與へたり



之を要するに、群青の構造式及び何が故に、之れが美麗なる青色を呈するか、の理論に至りては、目下猶ほ不明の裡にあるなり。

スタイン (Stein) 氏は、別に説をなして曰く、群青は、硫化アルミニウムと、硅酸曹達とが、機械的に混合したるものにして、後者は前者の分子を被覆して、空氣の作用を防禦するものとす。又群青の色は、物質其物に、固有

のものにあらずして、混和せる物質の光學的關係より生ずるものなるべし。例令ば極細微末なる炭粉を牛乳と混じ、又は艶消硝子の影に於ける黒色の紙等が、青味を現はすと同様に、群青に於ても黒色の硫化アルミニウムが、其周圍に於ける硅酸曹達層を通じて見るが故に、光の屈折の關係上、青色に見ゆるものなるべし。又氏の説によれば、群青を硫酸銅と共に煮沸するときは、硫化銅を生ずれども、亞硫酸を生ぜざるを見れば、群青には次亞硫酸曹達が存在せざるものなるべく、又前記の如く硫酸銅にて煮沸して生ぜる硫化銅を、二硫化炭素にて所理するも、毫も硫黄を浸出し得ざるを以て見れば、多硫化物を含まざるや明なり。又群青中には、一硫化物をも含まざるべし。何となれば一硫化物は、之れを硅酸曹達と共に熔融するときは、黄色に變ずるも、斯の如きは群青に於て見ざる所なればなりと。

(群青の誘導躰) 群青は、前に述ぶるが如く、曹達とアルミニウムとの化合

物なれども、其成分中の曹達は、他の金屬にて置換するの性あり、例令ば青色群青を硝酸銀と共に、密閉管中にて百二十度にて、十五時間熱するときは、黄色群青を得べく、此者は銀を含むこと四六、五%なりとす。之の量は恰かも曹達の一五、五%に相當し、丁度當量にて置換したる割合なり。此の銀置換躰を更に密閉管にて、食鹽と共に四十五分間程、百二十度に熱する時は、銀の四分三は又曹達にて置換し、其餘は其儘にて殘存するを見るべし。之の群青は綠色なり、然れども銀群青を、食鹽と共に乾燥状態にて熱する時は、割合に高温にて、銀の全部は曹達にて置換し、元との群青に復す、但し其色は前とは均しからず、是れ蓋し、硫黄の損失に歸するものならんか。

若し此の試験に於て食鹽に代ふるに、鹽化加里を以てし、溫度四百度にて處理する時は、青綠色の加里群青を生じ、同様の所理法により、バリウム群青(黄褐色)、亞鉛群青(紫色)、苦土群青(灰色)等を得、何れも黄色の銀群青

を相當なる金屬鹽化物にて所理すれば、可なりとす、然れども是等の誘導體は、工業上多量に製造するを見ざるが故、茲に重なるもの二つを列舉すべし。

紫群青 (Violet-Vinamarine) は通常の群青又は綠色群青より製するを得べし、之を三百度の温にて熱しつゝ、鹽素を瓦斯を通ずるときは、通常群青ならば、漸々綠色に遷移し、更らに暗赤色に變ずべし。此の物をアルカリ溶液にて煮沸するときは、漸々變色して紫色となるべし、又た三百度に熱して、鹽素を通ずる代りに、之を百五六十度に熱して、之れに蒸汽と鹽素瓦斯とを觸れしむるも可なり、十分に變色せるを見て、よく之を洗ひて、乾燥するものとす。又一法は青色群青と、其の二・五％に相當する鹽化アンモニアを加ひて、二百度に熱しても、青色に變ずるを得、何れの方法によるも、此の製品は、其性質通常の群青と同様にして、其の色鮮美ならず、故に其の用途も甚だ廣からず。

又赤色群青と稱するは、群青を百三十度乃至百五十度に於て、硝酸瓦斯の作用を受けしむれば、生ずるものなり、是れ亦要途狹まし。

(群青の試験法) 群青は、前條述ぶるが如く、陶土、曹達、硫黃等を混淆し、燒灼して製したるものなれば、其の配合の割合異なるに從て、製品の成分亦同一なるを得ず、從て單に分析法のみに依りて、其の純否を判ずること難し、故に其試験の始めに當りて、其の色相、被覆力、及び細塵の有無等を檢すべし、其品質に於て差異なく、其の價も同一ならば、勿論色の濃き方を購入するを良とす。

若し其の化學的の成分を知らんとせば、其含有する水分、礬土、硫黃等を定量すべし。

水分を測定するには、重量已知の時計皿の上に、約二瓦を精密に秤量し、四時間程百十度附近の温にて乾燥し、其の減量を見て、以て水分と見做すべし。

硅酸^〇 を測定せんには、顔料約二瓦を精密に秤量し、之れをビーカーに投じ、鹽酸を以て溶解し、之の溶液を磁製蒸發皿に移し、蒸發乾燥ならしめ、之の殘滓をブンゼン燈上にて熾熱し、冷却するを俟ちて、鹽酸にて所理し、徐々に温め、此際不溶解のものあらば、是れ硅酸なり、之れを濾紙上に集め、常法に則りて乾燥、燒燃して秤量すべし。

礬^〇土^〇 硅酸の沈澱を濾別したる濾液は、アンモニヤ水を注加して、水酸化アルミニウムを沈澱せしめて、定量すべし、此の濾液に硫酸を加ひてアンモニヤを中和し、蒸發乾燥し、アンモニヤの蒸氣を飛散せしめ、殘滓を秤量す、是れ硫酸曹達 (NH_4SO_4) なり、之れより曹達 (NH_3O) の量を測定すべし。

硫黄^〇總量^〇 硫黄は硫酸鹽、及び遊離硫黄として存在するが故に、此の總量を定量せんには、約二瓦を秤取り、之れをビーカー中にて鹽酸一分と、硝酸二分との混合物にて熱し、青色褪失するも、猶ほ十五分間程煮沸し

て、硫黄全部を酸化し、冷却せば、濾して硅酸と、分ち、濾液は硫酸鹽なるが故に、之れに鹽化バリウムを加ひて、硫酸バリウムとして沈澱せしめて秤量すべし、是れ硫黄の總量なり、更らに、別に試験品二瓦を秤量し、之を鹽酸のみにて溶解し、前と同一の方法によりて、硫酸バリウムを沈澱せしめ、之れより硫黄の量を算出す、是れゆゑ、始め供試品中硫酸となりて存したる硫黄の量なり、此の二者の差は、則ち初め遊離硫黄として存在せしものなり。

遊離硫黄^〇の^〇檢出^〇 供試品少許を取り、一端幽閉せる硝子管に入れて熱するに、其の上部昇華物を生ずることあるも、微量に止まるべし、若し著しく表はるゝときは、是れ遊離硫黄を含むの徴なるが故に、之れは更らに高温度にて熱して、過剰の硫黄を去らざるべからず、特に銅版印刷用に供するものゝ如きは、供試品少量を水にて煉りて銅版に滴下するも、毫も銅面を犯すことあるべからず、又は犯すことあるも、極めて僅少の

みなるべし。
 明礬溶液に對する強弱 硫酸アルミニウム百瓦を水に溶かし、稀釋して一立となすべし、供試品〇、一瓦を取り、前記の溶液十粒と共にフラスコに投じ、振盪して二三時間の後、之れを重量已知の濾紙の上にて濾して、乾かして秤量し、其の減量幾干なりやを計算して、強弱の度を判ずべし。

今左に諸種の群青の分拆の結果を示さん

硅・酸(SiO ₂)	四四・七〇	三九九	四〇・九一	四五・四二〇	四二・〇一〇	紫群青
あるみな(Al ₂ O ₃)	二五・六二	三〇・〇	二四・一九	二二・一四七	二六・三六〇	
酸化鐵(Fe ₂ O ₃)	〇・五三	〇・九	〇・五〇			
曹 達(Na ₂ O)	二二・六五	二五・五	一六・二八	九九・〇六	一七・九〇五	
そぢうむ(Na)			三・一七			

マイナナノ一諸群青

エルズ子ル氏による

ンブラウライ

製紙用群青ハルス

ト氏による

硫 黄 (硫酸ニテ所理スレバ)	七二四	四・六	二二・〇	一一・六二四	九・二三五
硫 黄 (硫酸ニテ所理スレバ)			八・四五		
硫化水素(H ₂ S)					
硫 酸(SO ₃)	三・六二	〇・四	一・三一	五・五七八	三・一四〇
石 灰(CaO)	〇・一七		〇・八二		
粘 土			一・四六		
水 分				六・三三五	一・三五〇

(三)花紺青(Smalt)

花紺青は美麗なる青色顔料なるが故に、群青の人工的製法の廣く行はるゝ前は、盛に使用せられたりと雖ども、目今は其價不廉なると、其色の被覆力少なきとによりて、餘り廣く使用せられざるなり。従て其製法等も、詳しく説明するの要を見ず、左に其概略を記するに止むべし。之れを製する原料たるコバルト礦石には、三種あり則ち硫化コバルト

(Co₂S₃) 輝ニールト鑛 (Cobalt glance Co₂As₂S₂) 及び砒ニールト鑛 (Smaltine CoAs₂) 是れなり。花紺青の産地は、獨逸國サクソン地方にして、右の如き鑛石を粉碎し、小片となし、反射爐中にて赤熱を與へ、此際發生する亞硫酸及び砒酸瓦斯を立たしめ、瓦斯の發生止まば、爐中の鑛石は、泥狀となるが故に、之れを爐より取り出し、冷却して碎き、絹篩にて漉すべし。此の粉末をザファー (Zaffer) と稱す。是れは磁器又は硝子等の着色料に供す。但し花紺青の製造に供する場合には、充分に焙燒せずして、多少の砒素、及び硫黄を殘留せしむるを可とす。是れ後段熔融の場合に於て、コバルトと伴なふ不純物、則ち銅、ニッケル等の金屬をカラミとなして、取り去るに便なしめんか爲めなり。

次ぎに焙燒を経たる鑛石に、加里及び硅石を加へて坩堝に投じ、反射爐中に於て加熱し、熔融して一種の青色硝子を製すべし。勿論其配合等の割合は、製品の色濃淡によりて、一樣なること能はず。之を爐中にて八

九時間加熱すれば、熔融し初めるにより、鐵棒にて時々其内容を攪拌すべし。カラミは下部に沈降するが故に、上部に集まれる熔融したる花紺青は、すくひ取りて直ちに水中に投じ、下層のカラミは、坩堝の底の栓を抜きて流し去るべし。

右の如くして、出來上れる熔融塊は、之れを研碎すべし。之れは挽臼及びフレットにて行ひ、水簸法を加へて、細末の部分のみを集めて、乾燥すべし。斯くて出來上りたる製品は、大約左の成分を有す

硅 酸	六五・〇—七二・〇%
酸化コバルト	二・〇—七・〇%
曹達及び加里	二・〇—二二・〇%
礬 土	〇・五—二〇・〇%

若し此の顔料の成分中にニッケルを含有するときは、出來たる花紺青は、紫色を呈すべし。又蒼鉛を含まば、綠褐色となり、鐵を含まば、其色黒く

なる、砒素又甚だ害あり、其色の彩澤を失はしむ。
 花紺青は群青の發明以來、其用途狹まりしと雖ども、其性質甚だ堅牢なる顔料にして、酸及びアルカリの作用を受けず、強鹽酸にて長く煮沸すれば、溶解して珪酸を殘留す、日光に曝らすも褪色する事なし、唯だ其著色力少なく、被覆力に乏しきが故に、顔料として餘り有効ならず、僅かに畫工洗濯業者等の間に用ゐらるゝのみ。

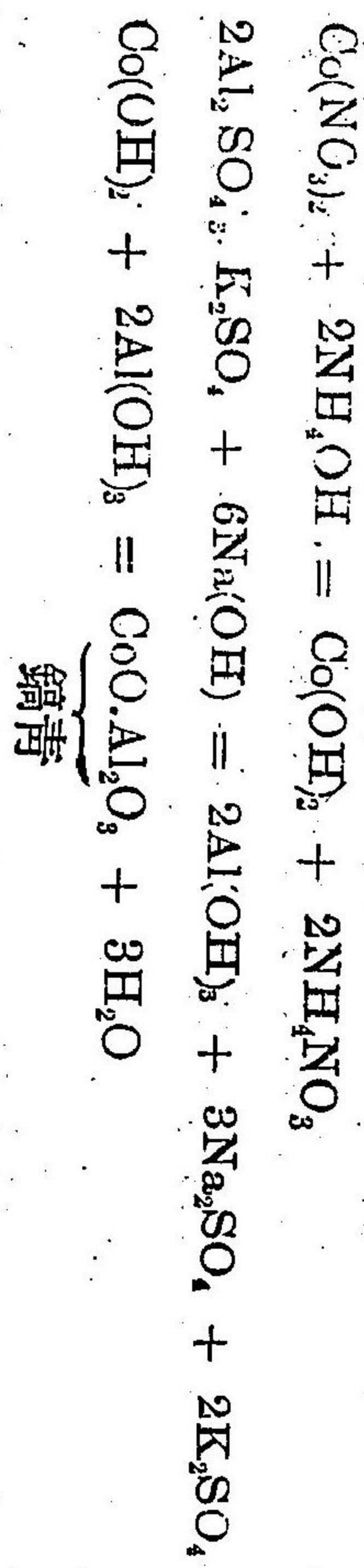
(四) 鎬青 (Cobalt blue)

定性分析術に於て、礬土の存在を鑑識するには、供試品を木炭上にて吹管にて吹きて熔融し、其上に硝酸コバルト溶液を滴下する時は、美麗なる青色を呈するは、人の知る所なり。今此理を應用して、顔料を製したるものを鎬青と稱す。其主成分は酸化コバルト、及び酸化アルミニウムを含む、則ちアルミニウム酸コバルトに相當するものとす、其成分は大約左の如し

水分	三〇七五%
礬土	八〇七九五%
酸化コバルト	一五・一三五%
曹達等	〇・九九八%

之れを製する法種々あり

(一) 硝酸コバルト、又は鹽化コバルトの結晶百二十匁を水に溶解し、之れにアンモニヤ水を加へて、水酸化コバルトを沈澱せしめ、又一方には別に精製明礬一貫五百匁を取り、之れを水に溶解し、之れに曹達灰溶液を加へて、水酸化アルミニウムを沈澱せしめ、此兩沈澱を合せて、大樽に投じ、水を注ぎて數回洗滌し、其洗液がアルカリ性を呈せざるに至りて、其の沈澱を集めて、濾して乾燥せしめ、之れを碎きて小片となし、坩堝に入れて、風爐又はマッフル爐にて焼灼して呈色せしむべし。時々見本を取り出して、揀し、望める色を出すに至らしむべし。其反應は



(二) 硝酸コバルト又は鹽化コバルトの水溶液に、磷酸曹達を加ふるときは、紫色を帯びたる鹽基性磷酸コバルトを沈澱すべし。此の沈澱を集めて乾かし、別に前法と均しく水酸化アルミニウムの沈澱を生ぜしめ、之れを乾かし

水酸化コバルト 一分
水酸化アルミニウム 八分

の割合に調合し、之れを坩堝に納入して、前と全じく灼熱すべし。此の製法に於て磷酸を用ふるは、之れを含むときはコバルトとアルミニウムとの化合を容易ならしめ、且つ製品の色を美ならしむる目的に出づる

るなり。

他の顔料は、酸及びアルカリの作用を受くる事なく、非常に堅牢にして、空氣、日光に曝露するも、變色する事なく、益々其光彩を佳ならしむ。但し時の経過と共に、稍や綠色を増す。之れを瓦斯光にて見る時は、紫に見ゆ。油とも、水とも能く煉り合すことを得べく、他の如何なる色と混ずるも無害なり。之れを強硫酸と共に長く、煮沸する時は、溶解して紫色の液となり、白色の殘滓を生ず。是れも又水にて稀釋すれば、全部溶解して青色の溶液となる。此の顔料にも亦種々の異名あり、左の如し

- Cobalt ultramarine Thénard's blue
- Saxon blue Vienna blue
- Paris blue Dutch ultramarine
- Dimouts' blue
- (五) セルレンラム(Coeruleum)

之れは割合に近時の發明にかゝるものにして、美麗なる淡青色を有し、之れを瓦斯光にて見れば稍々紫に見ゆ、其質結晶性ならず、被覆力大にして、水及び油とは能く混ざるが故に水繪具にしても、又は油繪具としても効あり、蒼空色を畫くに適す、日光空氣に曝露するも、變色する事なし、稀酸及びアルカリの作用を蒙らずと雖ども、強硫酸にて長く煮るときは溶解し、之れに水を加ふれば紫色の溶液となる、之れが成分は大略左の如し

酸化コバルト 一八%

酸化錫 五〇%

硅酸及び硫酸石灰 三二%

其製法は次の如し

(一) 硝酸コバルトの溶液に、錫酸加里を加ふるときは、初め青色の沈澱を生じ、之れを洗滌すれば赤くなり、次ぎに褐色となる、之れを乾燥し、坩堝

にて灼熱すれば青色の顔料となる、

(二) 硝酸コバルトと、錫酸曹達とを混合して溶解し、之れに硅酸曹達を加ひて沈澱せしめ、其沈澱を能く洗滌し、曹達分を全く去り、乾して熱灼すべし。

セルレウムは、堅牢なる顔料にして、稍や綠色を帶ぶ、日光空氣によりて變ずる事なく、不純なる空氣中に曝露するも、變化なし、又他の如何なる顔料と、混用するも無害なり。

(六) 靑アンチモニーブルー (antimony blue)

之れは千八百七十一年ボエツチゲル (Böttiger) 氏の發明せる所なるが、先年セーボル (Sabor) 氏は、之れが工業的に製造する方法を工夫したり、其の法によれば、硫化銨を強鹽酸にて溶解し、石綿にて之れを濾過し、其の濾液を煮沸せしめ、之れに黃血鹽の濃溶液を加ひ、更らに鹽酸加里、又は硝酸を少しく加味し、煮沸すること暫時にして、沈定したる沈澱を洗

滌し、百度にて乾燥す、斯くして濃藍色の顔料を得べし。若し鹽化銨及び黃血鹽の混合液に、多量の水を加ふるときは、蒼藍色の顔料を得べし。前者を可成純粹に精製し、之を分析するに、左の結果を得たり。

鐵	三〇・二八〇
銨	二・四二二
水	五・八二八
鹽素	〇・七一二
酸素	〇・三三三
シヤノゼン	六〇・四三五

此の顔料は諸酸類に耐ふる事、紺青の如く苛性アルカリ及びアンモニヤの冷液には犯さるゝことなきも、熱液には耐ふること能はず。之れを紺青と區別するには、紺青は蓆酸アンモニヤ及び酒石酸アンモニヤに溶解するも、之れは溶解せざるによるなり。

(七) 其他の青色顔料

(右に述ぶる所は一般に使用せらるゝ重なる顔料にして、此外稀に用ゐらるゝもの數種あり。今簡單に之れを列舉せん。

(一) プレメン青 (Bremen blue) は水酸化銅を主成分となすものにして、硫酸銅の水溶液を三十度に熱し置き、之に弱き苛性加里液を徐々に加ひ、稍やアルカリ性となるに及びて沈澱を集めて、水洗して乾かしたるものにして、之れは硫化水素に遇へば黒くなり、日光に遇ふて容易く褪色す。又油繪具となすに適せず、且つ猛毒なる故現今用途狭し。

(二) ライムブルー (Lime blue) 之れは硫酸銅の溶液に石灰乳を加ひて得る所にして、其の成分は水酸化銅と硫酸石灰の混合物なり。他の多くの青色顔料は石灰の作用に耐えざるに關らず、之れのみは堅牢なるが故、装壁用の如く石灰と共に使用する所に用ふべし。然れども銅劑一般の缺點を脱せざるが故用途廣からず。

三) 岩紺青 (Mountain blue) 之れは水酸化銅と炭酸銅とより成立つ所の
礦石にして、一名藍銅鑛 (Azurite) とも云ふ、之を粉末して顔料となす事
もあれども用途少なし。

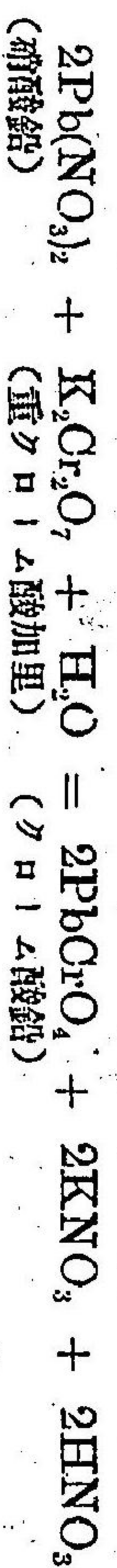
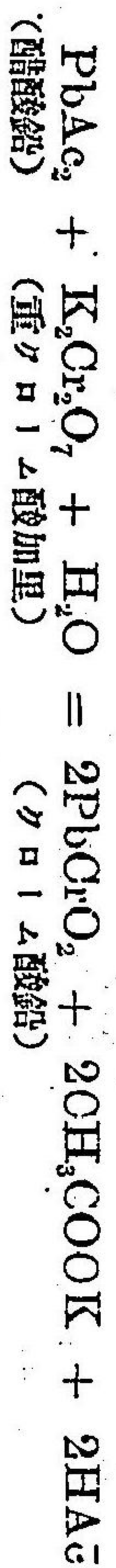
第四章 黄色顔料

黄色顔料として用ゐらるゝもの種々あり、其礦物質のものは黄鉛、亞鉛
黄、黄土、シエンナ、キング黄、ネーブル黄、印度黄、雄黄等は、其主なるものな
り。今左に之れにつきて、其概略を記載すべし。

(一) 黄鉛 (Chrom-yellow)

醋酸鉛、又は硝酸鉛の如き、可溶性の鉛化合物の溶液に、クロム酸加里、
又は重クロム酸加里を加ふる時は、黄色の美麗なる沈澱を生ずべし。
之れはクロム鉛 ($PbCrO_4$) と稱する化合物にして、黄鉛の主成分則ち
是れなり。十八世紀の末頃に至り、パウケリン (Vanquelline) 氏が、クロム

製造法を發明し、其後直ちにクロム酸鉛を黄色顔料となす事を知り、
是れより顔料として、廣く使用せらるゝに至りたり。其の反應は



然れども、實際に於ては、濃淡各種の色彩を欲するが故に、之れに種々の
手数を加ひて、製造を行ふなり。則ち其色を淡泊ならしめんと欲せば、鉛
鹽類の溶液に、重クロム酸加里を加ふると同時に、硫酸又は可溶性の
硫酸鹽類を加ひ、クロム酸鉛と隨伴して、白色の硫酸鉛を沈澱せしめ、
硫酸鉛と、クロム酸鉛との混合物を造るにあり。而して硫酸鉛の分量
の多寡によりて、其色の濃淡を適宜に加減し得べし。

黄鉛は、其色の濃淡によりて、種々の色彩を生ず。假令ば其最淡色なるは、
少しく綠色を帯びて、檸檬レモンの如く、其最も濃きものは、橙色に近し。其製法

は頗る簡單にして、其調合は濃淡により差あり、則ち左表の如し

	淡色黄鉛	中色黄鉛	濃色黄鉛
重クローム酸加里	二五〇	三〇〇	三五〇
醋酸鉛	一〇〇〇	一〇〇〇	一〇〇〇
芒硝	三五〇	二一〇	

右に記するが如き調合量を取り、先大樽(四斗樽位のもの)に醋酸鉛又は硝酸鉛一貫を秤りて水に溶かし、稀釋して樽に七分位となす、別器に重クローム酸加里と芒硝とを共に水に溶解して、前表の割合に乏れを前に造りたる醋酸鉛溶液に投ずれば、樽中に於て美麗なる黄色沈澱を生ずべし。是れ則ち黄鉛なり。其の沈澱が樽の下底に沈定するを俟ちて、其上澄液をサイホンにて充分に取り去り、其殘滓に又水を加ひ、能く攪拌して沈定せしめ、其上澄液を去る事前の如くす。如斯七八回反復操作するときは、最早洗滌液に、醋酸を含まざるに至るべし。茲に於て其沈澱を

集め、綿布上にて濾し、後ち乾庫に納れて乾燥すべし。凡そ美麗なる黄色鉛を收得せんと欲せば、鉛の分量を常に夥多に存する様注意すべし。理論上醋酸鉛に對する、重クローム酸加里の分量は、左式の如し



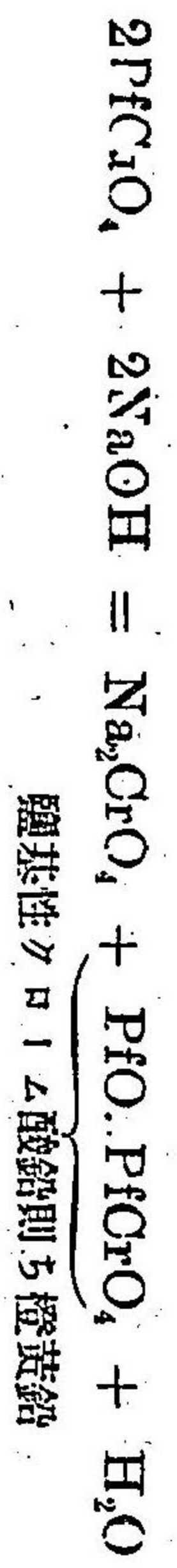
醋酸鉛、百分に對し重クローム酸加里三十九分を要すと雖ども、若し此の割合に加ふるときは、生成品の色佳ならず。故に醋酸鉛の百分に對し、二十五分乃至三十五分等の如き比例に調合し、常に過剰の鉛を存する様なすを良とす。斯くする時は、其製品常に美なり、又沈澱製顔料に於ては、各溶液稀釋なるときは、其生成品の色佳良なるを常とす。

此の法はクローム酸鉛と、硫酸鉛とを同時に混合沈澱せしめんとするものなれども、亦一方に於て、既に沈澱せしめたるクローム酸鉛と、別他方に於て製したる硫酸鉛とを混ざる事あり、其法は先づ左記の如き調合量を秤量し

	濃	中	淡
醋酸鉛	一〇〇〇	一〇〇〇	一〇〇〇
硫酸鉛又は硫酸重土	四〇〇〇	二〇〇〇	七五〇
重クローム酸加里	三五〇	三五〇	三五〇

大樽の中に醋酸鉛を溶解し置き、其中に硫酸鉛、或は硫酸重土を加ひよく混攪して、液中に浮遊せしめ、之れに重クローム酸加里を溶液として徐々に加ふれば、斯くて生じたるクローム酸鉛は、浮遊せる硫酸鉛と相混合して共に樽底に沈降す。故に之れを前の如く、水にて洗滌し、瀝過乾燥すべし。此の場合に於ける硫酸鉛の如きものは、顔料の色彩を淡からしめ、且つ其質を緻密になし、重さを増すものにして、之れを稱して躰質(Body)と云ふ。又黄鉛の躰質としては、前記の外にも、石膏末、陶土等のものを用ふる事も多し、要は躰質と、クローム酸鉛とが、能く均一に混合するを務むべし。

黄鉛則ちクローム酸鉛に、苛性曹達を加ふるときは、鹽基性鹽を生じ、其色赤を帯び、橙色となる。此の顔料は、殊に橙黄鉛と稱する事あり、而して其反應は左の如し



之れを製する法は、醋酸鉛百匁を大樽に溶解し、之れに重クローム酸加里三十五匁を溶解して加ひ、之れに更らに苛性曹達の濃溶液五合程を徐々に加ひ、攪拌すれば、生成品の色は、濃橙色を呈すべし。之れを水洗、乾燥する事、前と異ならず、若し此の法に於て、曹達を加ひたる上に、加熱煮沸するときは、其色益々濃く、殆ど赤色に近きに至るべし。黄鉛の主成分は、前にも屢々述べたる如く、クローム酸鉛にして、之れは醋酸、水等には溶解せず、濃鹽酸、又は濃硝酸にて煮沸すれば、溶解す、之れをアルカリと共に熱するときは、初め其色、橙色となり、漸々其の赤色を

増して紅色に近きに至る。然れどもアルカリの量夥多なる時は、全く溶解す。之れを熱すれば、赤褐色に變じ、終りに酸素を發して、灰綠色となりて、鉛及びクロムの酸化物を殘留す。比重は通常五、五前後とす。

黄鉛は、凡て其色美麗なる顔料にして、油ともよく混じ得べし。其質甚だ細微なり、被覆力大にして不透明なり。上等なる製品は、之れを兩指の間に挟む時は、容易に細碎すべく、其際微聲を發すべく、決してザリ／＼する事あるべからず。油に煉りて板面に塗り、又は印刷に用ふる時は、其色彩佳にして、日光、空氣等に抵抗する力甚だ大なり。然れども硫化水素瓦斯に遇ふときは、變じて硫化鉛となりて、黑色に變ず。此の顔料は、他の多くの顔料と混じて使用するも、差支ひなしと雖ども、硫黄材の顔料とは混用すべからず。若し混用する時は、黑色に變ずべければなり。

黄鉛は、黄色顔料中、最も安價なるが故に、市販品に於て之れに異物を偽和する事なし。故に之れを試験するの要なし。但し若し之れが躰質を檢

出せんとする場合には、次法に従ふべし。

黄鉛の躰質としては、陶土、硫酸重土、硫酸鉛、石膏、石灰等を用ふ之れを檢出せんとせば、先供試品一瓦を比重一、一二なる純鹽酸七瓦に溶解するに、若し泡沫を生ずる時は、炭酸石灰を含む事を示すべし。充分に加熱し、最早泡を生ぜざるに至らば、之れに九〇%の酒精を加ひて煮るときは、液色は變じて綠色となるべし。此時水百耗を加ひ、濾過し、其殘滓を數回水洗して、洗滌液が最早硫酸の反應を生ぜざるに至らしむべし。殘滓は即ち硫酸重土及び陶土なり。之れは定性分析法に従ふて分別すべし。其濾液に鹽化バリウムを滴下して硫酸の有無を試み、若し硫酸を含むを見れば、更らに之れに芒硝一瓦を加ふれば、沈澱するものは硫酸鉛なり。之れを濾過し、其濾液にアンモニヤ水を加ひて、クロムを沈澱せしめ、更に其濾液につきて、石灰の有無を檢すべし。

若し硫酸鉛のみを速かに檢出せんとせば、供試品をちを硫酸曹達の溶

液にて煮るときは、硫酸鉛のみ溶け出するが故に、其溶液にクローム酸加里を注加して撿すべし。

又之れが完全分析を行はんに、左の如くすべし。

水分 供試品の粉末としたるを二瓦秤量し、硝子皿中に入れ、空氣浴中に於て、百十度乃至百二十度に於て乾燥し、其減量を見るべし。

鉛 黄鉛二瓦を秤り取り、之れに強硫酸十乃至十五耗及びアルコール十耗を加ひ、充分に熱して分解せしめ、冷却せば、之れを水にて稀釋し、其沈澱をよく洗ひ、之れを濾紙の上に濾し、其沈澱を燒きて秤量すべし、此の沈澱は $PbSO_4$ なるにより、0.68317 を乗ずれば、其内の鉛の量となるべし。

クローム 右の濾液を煮沸して、アルコールを去らしめ、アンモニヤ水を過剰に加へ、煮沸すれば、水酸化クローム $Cr(OH)_3$ を沈澱すべし、故に之れを燒きて酸化クローム Cr_2O_3 として、秤量すべし、而して其重量に

四・二三なる數を乗ずれば $PbCrO_4$ の量となるべし。

硫酸鉛及び硫酸重土 黄鉛二瓦を秤取し、之れに強硫酸を加えて煮沸すれば、黄鉛は全く分解して、硫酸重土及び陶土を殘留すべし、故に其溶液を猶温かなる間に濾過し、よく洗滌し、其洗液も共に之れに鹽化バリウムを加ひて、硫酸を悉皆沈澱せしめて、秤量すべし、則ち其沈澱は、硫酸バリウム $BaSO_4$ なるにより、之れに 0.736 なる數を乗ずれば、硫酸鉛 $PbSO_4$ の量となるべし。

右の方法に従ひて分析したる、二三の結果を示す事、左の如し

	第一號	第二號	第三號
水分	六九〇〇	一八五〇	三六二五
クローム酸 $(PbCrO_4)$	五六〇六六	八七八三四	六〇三〇七
鉛白 $(2PbCO_3 \cdot PbOH)$	〇五二三	一三二〇	三五四七八
硫酸鉛	三六五一	八四五五	—

(二) 亞鉛黃 (Zinc-chrome)

之れが主成分はクローム酸亞鉛 (ZnCrO_4) にして、淡色の黄鉛よりも、猶ほ色淡くして、甚だ美なり、之れは硫酸亞鉛の溶液にクローム酸加里を加ふるときは、沈澱して待らるべき顔料なりと雖ども、如斯して沈澱せしめ得たるクローム酸亞鉛は、水には不溶解なるも、酸及びアルカリ等に溶解易く、故に之れが製造の際には、各液共酸性を有せず、又アルカリ性ならず、中性なるを要す。

之れを製するには、先硫酸亞鉛の濃厚なる溶液を鍋中に投じ、之れを煮沸し、之れに中性のクローム酸加里を加ふるときは、黄色の沈澱、則ち亞鉛黃を生ずべし、硫酸亞鉛の溶液は、往々酸性に變ずるが故に、時々之れを試み、若し酸性ならば、アルカリを混じて中和すべく、又中性クローム酸加里は、得易すからざるにより、之れは重クローム酸加里より製して用ふるを良とす、則ち之れを水に溶解し煮沸して、之れに苛性曹達を徐

々に加へて、中和するときは、クローム酸加里に變ずべし、故に之れを使用すべし、

製造の際に起る反應は



クローム酸亞鉛
則ち亞鉛黃

又は硫酸亞鉛の中性溶液に、重クローム酸加里を加ひて煮沸し、之れに徐々に曹達灰溶液を加ひ、中性となるに及びて止むれば、美麗なる黄色沈澱を造るべし、此の場合にも、曹達の量夥多なるときは、黄色とならずして、白色の水酸化亞鉛を生ずるのみ。

此外、硫酸亞鉛を用ふる代りに亞鉛華を用ゐて、直接に沈澱を生ぜんとするもの、又は重クローム酸加里の代りに、クローム酸を使用せんとするものあり、何れもクローム酸の損失割合に多くして、不良の結果あるのみなり、従て列記するの要なし。

亞鉛黃は、美麗なる黄色顔料なれども、甚だ酸に弱く、亦有機酸にも作用せられ、アルカリにも又溶解す、熱に遇ふときは、分解して亞鉛華と、酸化クロームとに變じ、灰紫色を呈す、日光、空氣に晒すも變化を受くる事なし、又硫黄瓦斯に抵抗し得べく、之れを如何なる顔料と、共に混合して用ふるも、不良の事なし、亞鉛黃には、往々黄鉛を偽和して、販賣せらるゝ事あり、是れは亞鉛黃は醋酸に溶解するも、黄鉛は然らざるにより、識別する事を得べく、若し供試品を醋酸に溶解するに黄色の殘滓を残すあらば、之れ黄鉛を偽和せるの徴なりとす。

鹽化バリウムにクローム酸加里を加ふるときは、矢張黄色の沈澱を造る、之のものを一名群青黄 (Ultramarine-yellow) と稱し (BaCrO₄) の式を有す、其色甚だ美麗なりと雖ども、顔料として使用せらるゝ事甚だ少し。

(三) ネーブル黄

ネーブル黄 (Naples' yellow) は Jaune de Rome Solid Yellow, Antimony yellow,

なる異名を有す、之れ又鉛材顔料の一種にして、其初めネーブル府に於て製せられたるに因て、此名を得たることなるべし、其成分は、鉛と銨との酸化物にして、製法によりて、其色の濃淡に種々あり、其製法は

- (甲)
- | | |
|-----|----|
| 吐酒石 | 一分 |
| 硝酸鉛 | 二分 |
| 食鹽 | 四分 |

右の三者をよく混合し、坩堝中に納れて熔融し、二時間持續の後、之れを冷水にて所理し、所含のアルカリを分ちて、よく洗滌し、之れを乾燥して顔料となす。

- (乙)
- | | |
|-----|----|
| 吐酒石 | 一分 |
| 鉛丹 | 二分 |
| 食鹽 | 四分 |

を前法の如く所理すべし

(丙)	
活字金	一分
硝酸加里	二分
食鹽	一分

をよく熔融し、甲法の如く所理すべし

尙此他に種々の特許法ありと雖ども、要するに其法概ね前と異らず、其製品は他の鉛材顔料よりも、其色美ならず、普通には其用途甚だ狹隘なり、此色は鐵と混ずるときは、其結果甚だ不良なるが故に、鐵材顔料とは混用すべからず、則ち黃土、紺青等のものとは混ずべからず、又之れを煉成するには、鐵製ロールの如きは用ふるは不可なり、宜敷く角製、又は象牙製の筥を用ひて、練合するを要す、日光には堅牢なりと雖ども、濕氣及び不純の空氣中に於ては、黒色に變色するの傾きあり、油と練るときは迅速に乾燥す、ネーブル黄はカーミンレーキ、其他種々の有機性の顔料と混合する時は、往々之を分解する事あり、藍の如きも亦害を受く。

(四) ターナー黄

Turner's yellow, mineral yellow, Patent yellow, Antimony yellow, Montpellier-yellow, Cassel-sellon, Kassel-yellow, Verona-yellow, 等の名稱あり、之れは一千七百八十一年、シェームス、ターナー (James Turner) 氏が發明特許を得たる顔料にして、其主成分は鹽基性鹽化鉛なり、之れを製するには、結晶密陀二分と、食鹽一分とを水にて泥狀となし、長く放置し、其間時々攪拌しつゝ、二十四時間にして、之れを撿するに、白色を呈すべし、若し然らざる時は、猶ほ少量の水を加ひて、靜置すれば、全く白色に變ずべし、之れを洗ひて乾燥し、坩堝に納れて徐熱して焼き、時々之れを取り出して、其色彩を撿し、欲する色を呈するに至らば、之れを取り出し、冷却、粉碎して、顔料に供す。

此の顔料は、其質堅くして、重き結晶性の顔料なるを以て、使用に便なりと雖ども、日光に抗する力少なく、且つ濕潤なる空氣に作用せらるゝの

患あり、故に廣く用ゐられず、此顏料發明の後、黃鉛の發明あるに及びて、其需要全く廢絶に歸せり。

(五) 黄土 (Ochre)

黄土は世界中到る處に産出するものにして、從て其産出量も多し、主成分は陶土及び石灰なれども、其呈色の有効成分は鐵の存在たる事にして、其色は淡黄色より淡褐色まで種々の色彩あり、又マンガンを含有するものあり、之れは其色褐色なりとす、地質上如何なる時代の地層中にも廣く存在し、之れが生成は岩石の時代と關係を有せざるが如し。之れを採掘して使用せんと欲せば、其採掘したる土より不用の部分、則ち土壤、砂石等を除去せざる可からず、之れを爲さんには、先採掘したる土塊を、地上に廣く擴布すべし、特に寒中を良とす、然るときは、土塊は脆くなりて、容易に破碎し得るに至るべし、斯くなりたる土塊をば、石臼にて挽き、プレート又は挽臼にて粉碎すべし、次に之れを大樽に移し、之れ

に多量の水を加ひ、攪拌するとき、砂石等は樽底に沈降し、塵埃等は液に浮遊し、所要の成分のみ下層に沈むべし、故に上澄の液を去りて、沈降せる部分を集めて、之れを漉過すべし、次に漉別したる部分は、乾庫内に於て充分乾燥し、之れを粉碎して、其内より塵埃を去りて、顏料となす。黄土の成生の模様は、恐らくは地下に埋没せる鐵礦が、風雨の爲めに作用せられて、漸々變生したるものなるべし、地球上に存する鐵礦の中にも、最も多量なる硫化鐵 FeS_2 にして、之れが雨水と空氣との作用を蒙るときは



右の反應により、一度硫酸第一鐵を生じ、此者更に酸化して第二鐵となり



之れが分解して



水酸化鐵となり、之れが雨水と共に、泥土と相伴なふて流され、低所に沈積したるもの、則ち黄土なりとす。

其性質頗る堅牢にして、日光等に犯さるゝ事なきを以て水彩繪、油繪等にも廣く用ひらる、又被覆力大なり、熱に遇ふときは、赤變して代赭となる事は、前章に於て述べたるが如し。

之れを購入するに際し、検査すべき事項は、之れが含有色素と、泥土質とを見るにあり、則ち之れを壘に入れ、之れに水を注入し、流れ出る色素の量と、器底に沈降する泥土の質を見るなり、色素則ち酸化鐵の含有量多き程濃色なり。

今左に各所より産出する黄土の成分を列記すべし

英國ウエルシユ産	佛國産	米國産
水分	水分	水分
二・〇〇〇	一・八〇〇	一・三〇〇

水分(化合狀) 一五・五〇〇 九・二〇〇 三・七〇〇

硫 酸 SO_4 一・三二五

硅 酸 SiO_2 二九・七二五 五四・〇〇〇 四・四七〇

礬 土 Al_2O_3 三三・三一五 一三・七五〇 四・〇六〇

酸化鐵 Fe_2O_3 二〇・七〇五 二〇・七三〇 一・一〇三〇

硫化銅 CuS 〇・五一五

石 灰 CaO 〇・一九〇

硫酸バリウム BaSO_4 五七・三九〇

炭酸石灰 CaCO_3 痕跡

本邦に於ける黄土の産地は山形縣の一地方及び福島縣會津の近傍とす、其の産地の模様は英國等の夫れと比ぶべくもあらず、而して其の成分は左の如し(地學雜誌所載、嶋下氏分析)

水分 一・二六〇九

鹽酸に不溶解のもの	二七・二二・一八
鹽酸に溶解する珪酸	〇・一三八五
酸化鐵(Fe ₂ O ₃)	六四・七三九一
一酸化鐵(FeO)	四〇・六九二
石灰	〇・四二五六
苦土	〇・一二五四
磷酸	三・二一一六
加里	〇・〇五七一
曹達	〇・〇五二一
硫酸	痕跡
酸化滿俺	痕跡

(六) シェンナ

シェンナ(Sienne)は主として、伊太利國羅馬附近に産する一種の着色土

にして、山岳を構成せる滿俺及鐵分を含有せる岩石を經由して流れ來れる粘土の堆積したるものにして、其の成分は大略左の如し

水分	一七・五五〇	濃色のもの	八・二五〇	淡色のもの	七・〇〇〇
水分 <small>化合せるもの 及有機質等</small>	九・〇〇〇		一・一〇〇〇		六・二〇〇
珪酸	二二・六五六		一七・四〇六		六・七六
炭酸石灰	〇・九六〇		一・〇七五	(石灰)痕跡	
アルミナ	二・八四〇		五・二七七		五・二三
酸化滿俺	一・一九〇		〇・六二七	痕跡	
酸化鐵	四五・八二〇		五七・〇三二		七四・八一
苦土
合計	一〇〇・〇一六		一〇〇・五六七		

シェンナは其性質黄土と略ぼ同様なり、市販品には二種あり、一は單に

發掘したる粘土を、水簸破碎したるものにして、一は之れを更らに熔燒したるものとす、之れを燒シェンナ (Burnt Sienna) と名づく、之れは褐色の粉末にして、色美麗なるが故に、油繪具、水彩繪具等として用途廣し。又人工的に之を製する事あり、其法は硫酸鐵の溶液に、曹達灰を加ひて、水酸化鐵を沈澱せしめ、一方には明礬に全しく曹達灰を加へて、水酸化アルミニウムを沈澱せしめ此の兩者を混合し、よく水洗して、後乾燥し、之れを反射爐中にて、代赭の場合と同様に、熔燒する時は、美麗なる茶褐色を得べし、其性甚だ堅牢なるが故に、油繪具、インキ等に煉成するに適當なりとす。

(七) カドミウム黄 (Cadmium-yellow)

其成分は、硫化カドミウム CdS にして、美麗なる黄色顔料なり、可溶性のカドミウム鹽溶液に、硫化水素を通ずる時は、此者を沈澱すべし、故に之れを製せんには

(一) 硫酸カドミウムを、水に溶解し、之れに鹽酸を加へて、少しく酸性となし、之れに硫化水素瓦斯を吹注する事、其装置は銨朱製造の場合の如し、

(二) 硫酸カドミウム百二十匁を、水一斗に溶解し、之れに次亞硫酸曹達及び少量の硫酸を加へて凡一時間程煮沸すべし

(一)の法に依る時は、製造の際温度高まる時は、其色赤味を増し、煮沸しながら硫化水素を通ずれば、生成器橙黄色となる、又(二)の法に従ふて行ふときは、若し生成後、充分に洗滌せざれば、遊離の硫黄を残留するが故に、使用に便ならず、

此の顔料は、日光、空氣の作用に耐抗する事強くして、毫も犯されざるが故に、油繪等に用ゐて屈強なり、然れども熱には弱く、之れを熱するときは、其色暗紫色となる、又熱を去り冷却するに従て、舊色に復す、製法不完全にして、遊離の硫黄を含有する物は、長く空氣に曝露する時は、漸々酸

化して硫酸となりて、カドミウム黄を溶解し去り、爲めに變色せしむるに至るべし、硫酸鹽酸等には容易に溶解して、硫化水素を發生す。

此の顔料は、他の如何なる顔料と混ずるも、無害なりと雖ども、鉛材、又は鐵材等の顔料と混合する時は、之れと硫化物を造りて、變色するの患あるが故に、宜しく避くべきなり。

市販のカドミウム黄顔料は、異物を偽和する事多し、黄鉛、雄黄の如きを混ず、之れを購買するには、左の注意をなすを要す、先づ供試品を取り、強鹽酸にて處理するときは、全部溶解すべし、其液を漉し、之れに鹽化バリウムを加ふるも、白濁を生ずべからず、又其液に硫化水素を通ずれば、黄色沈澱を生ずべし、更に又供試品を取り、硫化アンモニヤにて煮沸し、其漉液に強鹽酸を加ふるも、沈澱を生ずべからず、若し沈澱を生ぜば、之れ雄黄を含有するの徴なり、二硫化炭素を以て浸出し、之れを蒸發するも、毫も殘渣を生ずべからず、若し殘渣あらば、之れ硫黄なり。

カドミウム黄の如きは、甚だ高價なる顔料の一なるが故に、單に夾雜物の有無のみに止まらず、其の含有するカドミウムの量をも、慎重なる方法にて分析するを良とす、普通に行はるゝ方法に二あり、一は炭酸鹽として沈澱することにして、一は之を硫化カドミウムとして、沈澱せしむるもの是れなり。

供試品一瓦を秤取り、之れを純鹽酸にて煮沸して、溶解し、夾雜物あらば、不溶解のもの殘ることあるべし、猶ほ煮沸せる間に、之れに炭酸曹達の溶液を除々に注加すれば、カドミウムは炭酸鹽となりて沈澱すべし、此際多量の泡沫を發生すべきにより、之れと共に沈澱の飛散して損失を招ぐことあるにより、よく密蓋を施して、之れを防ぐべし、沈澱完了せる後、之れを水にて數回傾斜洗滌し、之れを濾紙の上に移し、なほ之の上より溫湯にて、數回洗滌し、濾液が最早アルカリ性を呈せざるに至りて、之れを乾燥し、常法に従ひ坩堝に納めて、燒きて秤量すべし、斯くて得る

ものは酸化物(CdO)なるにより、之れに1.125なる係数を掛ければ、供試品中に含めるCdSの正量となるべし。

又供試品を硫化物として定量せんには、上法と同じく之れを溶解し、之れを蒸留水にて薄め、十五分間硫化水素を急に通じ、之の沈澱を洗ひ、重量已知の濾紙の上にて濾し、乾燥して秤るべし、之の量は供試品中に含めるCdS正量なり。

(八) アウレヲリン(Aureoline)

之の顔料は、近年世に流布するに至りしと雖ども、割合に高價なるが故に、其用途未だ廣からず、之れを製するには、硝酸コバルトに、炭酸曹達を加ひて、水酸化コバルトを沈澱せしめ、之れを醋酸に溶かし、之れに亞硝酸加里を注加するときは、美麗なる黄色沈澱を生ずべし、之れを洗ひて乾かしたるものは、アウレヲリンにして、其色黄金色にして、美麗なり、然れども日光、空氣に曝するも、耐久性少なし、故に目下僅かに畫工の間に

供用せらるゝのみなり。

最近の研究によれば、硝酸コバルトの溶液に、硝酸を注加して酸性となし、之れに亞硝酸加里を加ふるときは、漸々黄色の結晶性の沈澱を生ずべし、之れを分析するに $N_2O_{10}CoK$ なる式に相當し、其性質を稽查するに、之れを水に浮遊せしめ置き、之れに硫化水素瓦斯を通ずるも、分解せらるゝことなく、熱を加へざれば、鹽素によりて分解せらるゝことなし、而れども、之れを百度に熱するときは、分解してコバルト特有の薔薇色を呈す、水、硝酸、鹽酸等に不溶解なれども、アルカリには柔くして、之を苛性加里と共に煮沸するときは、分解す、之の化合物は顔料として有望なるが故に、後來世に行はるゝものゝ一なるべし。

(九) 石黄(又は雌黄)

石黄は其主成分は硫化砒素(As_2S_3)にして、天然には礦石となりて存在す、Orpiment 則ち是れなり、然れども人工的に之れを得んとせば、砒素を

鹽酸に溶解し、之の溶液に硫化水素瓦斯を通じて製するを得べし、又は砒石と硫黃華とを混合し、坩堝に入れて熾熱する時は、硫化砒素を生じ、之れは揮發性なるが故に、昇華法によりて收集する事を得べし。

其色鮮黄色にして甚だ美麗に、又油、水等と煉り易く、被覆力に富むが故に、顔料として使用するには便なりと雖ども、猛毒なるが故止むを得ざる場合にあらざれば、之を使用せざるを良とす。且つ硫化物なるが故に、鉛等を有する顔料と并用すること能はず、又耐久性乏しくして漸々變色す。ジロシエア、レーノルツ氏の經驗によれば、之れにて淡黄色に塗色したるものが、數年を経過の後檢したるに、殆んど全部褪色したり、而してよく試験したるに、其褪色部に多くの大形の結晶を認めたり、然るに元と使用したりし顔料は、細微粒のものたりしを以て見れば、之の顔料は數年經過の間に分子の間に變化を來し、漸々大粒の結晶となりて、其の爲めに褪色したるものなるべし、要するに之れは目下黄色漆の製

造に供するの外、廣き用途に供する見込なし。

(十) 其他の黄色顔料

(一) マルス黄 (Mars-yellow) 之れは酸化鐵と石膏又はアルミナとの混合物にして、之れを製するには硫酸鐵の溶液に石灰乳を注加し、水酸化鐵を沈澱せしめ、之れを乾かし空氣中に曝らす時は、酸化して酸化第二鐵を生ずべし。之を爐に入れて焙焼すれば黄色となり、猶ほ強く加熱すれば赤色又は褐色となる。其變化の模様、紅壳製造の場合に異らず。又硫酸鐵溶液中に明礬を加味し置かば、之れに石灰を加ふるときは、水酸化鐵と共に水酸化アルミニウムをも同時に沈澱するが故に、之の製品中には鐵とアルミナとを含むべし。

(二) ニッケル黄 (Nickel-yellow) は主成分は磷酸ニッケルにして、磷酸ニッケル液に磷酸曹達を加ひて沈澱せしめ、之を赤熱したるものなり、非常に堅牢なり。

第五章 綠色顔料

綠色は青色と黄色との二つの原色混合して生ずる第二次の色にして、單獨にて綠色を呈する顔料もありと雖亦黄色及び青色顔料を混じて、製することを得べし。

(一) ブランズウツク綠 (Brunswick Green)

坊間にてブランズウツク綠と稱するものゝ内には、二種あり。一は銅の鹽化物にして、一は紺青と黄鉛とを混じたるもの是なり。今茲に後者に付て其製法、性質を述ぶべし。

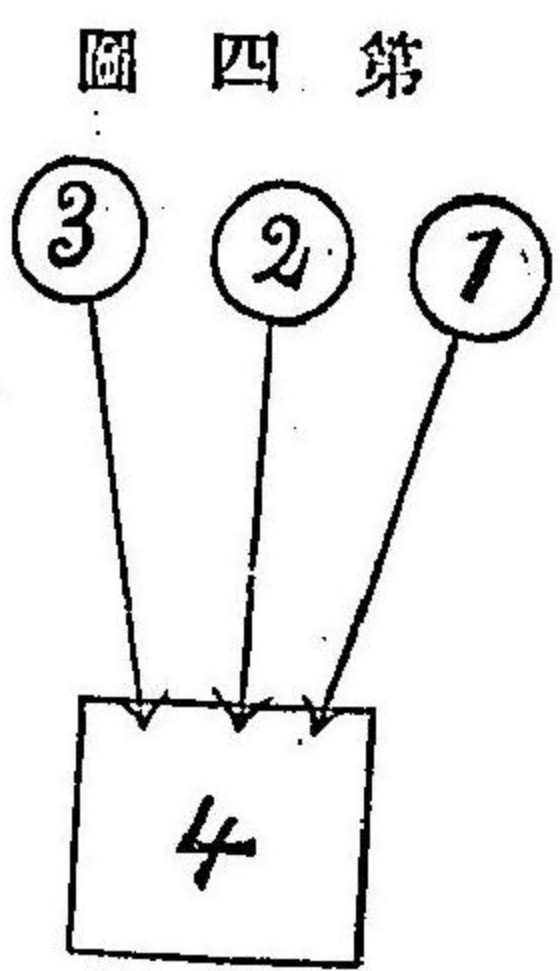
乾式によりて、之れを得んとせば、已に出來たる黄鉛と紺青とを粉末になし置き、之れを石臼又はフレットにかけて粉碎混合すれば、所望の色となる可し。但し黄鉛の量多ければ、色黄を帯び、紺青多きときは、青味を有す。故に混合中時々其の色を検し、青に過る時は、黄鉛を加へ、黄に過る

ときは紺青を増し、以て所望の色彩を得るに至らしむ可し。此の方法によりて得る所の綠色は、後節に於て述ぶる如き、濕式に於て得る所のものよりも、色彩佳ならず。今混合量に付て二三の例を擧ぐれば、左の如し

淡 綠	並 綠	濃 綠	萌 黄
硫酸バリウム	一〇〇〇	一〇〇〇	一〇〇〇
紺 青	一五	二五	五〇
黄 鉛	三五〇	三五〇	三五〇

但し之れの配合量は、單に一二の例を示すに止るものにして、紺青及黄鉛の色彩何如によりて、之れの配合量を適宜に変更して、所期の色を得る様になすべし。又硫酸バリウムを加ふるは、之れの分量の多寡によりて、適意に製品の色の濃淡を加減せんと欲するにあるなり。又茲に混合する紺青及び黄鉛の色彩の良否は、大に製品に影響するが故に、善良なる色彩の品を得んとせば、是れ又注意して撰擇せざるべからず。

又濕式の製法は、紺青も、黄鉛も、共に沈澱製顔料なるが故に、此の兩者を、同時に沈澱生成せしめんとするものなり、故に四箇の桶を備ひ、(4)を沈澱槽となし、之れに水を満して、其内に、硫酸バリウムを浮遊せしめ、



(1)には硫酸第一鐵の溶液
 (2)には醋酸鉛の溶液
 (3)には黄血鹽及重クロウム酸加里の混合溶液を
 容るべし

而して其材料使用の分量は、製品の濃淡によりて異なり、凡そ左表に準すべし

醋酸鉛	淡 綠	並 綠	濃 綠	暗 綠
硫酸バリウム	一〇〇〇	一〇〇〇	一〇〇〇	一〇〇〇
	一三〇	一三〇	一四〇	一六〇

硫酸第一鐵	一〇	一五	二〇	四〇
黄血鹽	一〇	一五	二〇	四〇
重クロウム酸加里	四〇	四二五	四六	五〇

所望の色彩に應じて、右表によりて各種材料を秤りて、之れを溶解して、各々槽中に配置し、先づ初めに(1)の液を(4)に移し、更らに其の上に(2)を移すときは、醋酸鉛の一部は、硫酸第一鐵の一部と、化合して硫酸鉛の沈澱を生ずべし、其の上に向ほ(3)の液を加ふるときは、第一鐵の殘部は、黄血鹽と化合し、醋酸鉛の殘部は、重クロウム酸加里と化合して黄鉛となりて、兩者同時に沈降して美麗なる綠色に變すべし。

此の顔料は、色彩美麗にして、水繪具となすも、將た油繪具となすも良好なり。硫黄劑を除くの外は、何如なる顔料と混するも、互に其の性質を害することなし、日光及空氣の作用に對しては堅牢なり、之れを酸にて所理すれば、黄鉛が溶解するにより、漸々青色を呈しアルカリにて所理す

れば橙黄に變色す。
 検査法及試験法 プランズウィック緑の完全分析を施すの必要起る
 ことは甚だ稀なりと雖も、茲に其の一法を述べん、
 之れはブラウン(Brown)氏の法にして氏が (Chemical-News) (1886) に投じ
 たるものなり、今之を見易すからしむる爲めに、之れを表となして示さ
 ん

可検品2式を取り強鹽酸20又は30c.c
 と共に十分間煮沸し温なる間に濾し
 沈澱を熱湯にて十分に洗滌す

(沈澱)
 [硫酸バリウム及
 紺青]之れを熾熱
 して紺青を分解し
 て酸化鐵となし秤
 量す之の重量は
 $BaSO_4 + Fe_2O_3$
 なり之れを更に王
 水にて煮沸し水に
 て稀釋し濾過し洗
 滌し殘滓を秤量す
 之の殘滓は則ちB
 nSO_4 なり而してF
 e_2O_3 に相當す之れ
 に2.212なる係數
 を掛ければ供試品
 中の量となるべし

(濾液)
 硝酸にて煮て溶解
 し煮詰めて少量と
 なし之れに硫酸を
 加へて復た煮沸し
 冷却し水及び少量
 のアルコールを加
 へ濾過し洗滌し沈
 澱を秤量す之れは
 $RbSO_4$ なり之れに
 0.68317なる係數
 を掛ければ供試品
 中に含まるPb
 の總量を得べし

(濾液)
 洗滌水も共に集め
 之れに $(NH_4)OH$
 を加ひて殆んど中
 和し之れに硫化水
 素を通ずればPb
 は PbS となりて沈
 澱すべし之れを濾
 し洗滌すべし

(濾液)
 之れは主としてク
 ロームを含むもの
 にして又た少量の
 Fe を含むことあ
 り之れを煮沸し蒸
 發し少量と取り
 ぬ其内一滴を取り
 て黄血鹽にて試験
 し若し青色を呈せ
 ば之れ Fe を含む
 微なり

若し Fe の微候な
 き時は次の如くす
 之れを煮沸し
 $NH_4(OH)$ を加ひて
 $Cr(OH)_3$ を波瀾せ
 しめ燒きて Cr_2O_3
 として秤量し係數
 を掛けて0.04に
 改算すべし

若し Fe を含む微
 候あるときは之れ
 の溶液中に K_2CrO_4
 及 HNO_3 を加ひて
 煮沸し酸化せしめ
 黄色の液を得之れ
 に $NH_4(OH)$ を加
 ひて $Fe(OH)_3$ を
 沈澱せしめ其の濾
 液にアルコールと
 鹽酸を加へて煮沸
 し之れに $NH_4(OH)$
 を加ひて Cr を
 $Cr(OH)_3$ として沈
 澱せしむ之れを燒
 きて秤量し4.241
 なる係數を掛くれ
 ば供試品中に存ぜ
 し $PbCr_4$ となる

此の顔料は往々クローム緑なる名にて販賣せらるゝ事あり。然るに後節に於て述ぶる所の酸化クロームも亦同名にて呼ばるゝ事あれば、之れは賣買に際して誤謬を生じ易すし。但し混合によりて生ずる色は、概して美ならざるが故に、ブランズウィック緑は眞のクローム緑よりも鮮美ならず。而れども之を製するに當りて、紺青と黄鉛と混ざると共に、少しくインデゴカーミンを和する時は、其の色を稍や鮮美ならしむるを得るなり。

之れと同成分のものにしてシルクグリーン (Silkgreen, or Seiden grün) なる名稱にて賣買せらるゝものあり。之れが製法は

硝酸鉛 四十一分

水 百三十分

を溶かして之を銅鍋に投じて煮沸し、之れに上等紺青十分乃至三十分を加ひ、之の混合物をよく攪拌したる後、之れに重クローム酸加里十分

と硝酸一分とを加ひて、加熱して攪拌し、適度の色に達したるに及で、冷却して水洗乾燥すべし。是れ則ちシルクグリーンにして其色稍鮮かなり。

(二)クローム緑(Chrome-green)

之れは凡ての綠色顔料中にて、最も堅牢なる、且つ最も美麗なるものにして、其の主成分は $Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$ なる式を有す。之れを製するには、重クローム酸加里と、硼酸とを能く混和し、坩堝に入れて風爐中にて熾熱すれば、重クローム酸加里は、變化して酸化クロームとなり、綠色を呈するに至るなり。其の配合の割合は

重クローム酸加里 三〇匁

硼酸 九〇匁

の割合により混合し、之れを坩堝に納れて、風爐内に置き、始めは徐々に加熱するときは、之の混合物は熔融して、餡の如く膨強す可し、此間火氣が全面に渡りて及ぼす様、絶えず動かしむるを要す、次に之れを烈火に

當て、熾熱すること一時間許りにして、全部よく化合して、緑色の粗鬆なる塊を残すに至るべし、之れを碎きて、細末となし、水にて數回洗滌し、偽和物を充分に取り去りて、残れる美麗なる顔料を集めて、乾燥すべし、但し之の焼き上りたる緑色塊中には、猶ほ多量の硼酸加里を含有するが故に、之れを水にて洗ふときは、之れは水中に溶け來るべし、故に之れを集めて、鹽酸を加ひ蒸發して、結晶すれば、配合量に對し、約五割を廻收すること難からず、茲に注意すべきことは、硼酸は單に變化を助成する媒劑の用をなすことにして、製品には毫も痕跡を有せず、且つ硼酸の代りに、硼砂を用ふるも其の功なきことは是れなり、斯くて製したる緑は、往々ギニー綠 (Guignet's Green) なる名を附する事あり。

此の方法に於て、硼酸は割合に高價の材料なるが故に、勿論其内半分は回収し得べし、之れに代用するものは、人々の鑽考する所なるが、其の一つは之れに Cr_2O_3 (鹽化アンモニヤ) を用ゐんとすることとなり、其他又硫

黄澱粉等の如きものを、重クローム酸加里と混して、同様に坩堝中にて焼くも、緑色顔料を得らるべしと雖ども、其色彩概して美ならず、硼酸を使用したるに及ばず。

又一法は、重クローム酸加里に、硫酸及びアルコールを加へて熱し、硫酸クロームとなし、之れにアンモニヤ、又は苛性曹達を加ひて、水酸化アルミニウムを沈澱せしめ、之れを集め、洗ひて焼くときは、脱水作用を起し



となり、全じくクローム緑を生ずと雖ども、其色佳ならず。

又は前と同様にして、硫酸クロームを製し、之れを苛性加里にて中和し、之れに磷酸曹達を加ひて、磷酸クロームを沈澱せしめ、之れを集めて乾燥して焼くときは、美麗なる緑色顔料となる可し、之れもクローム緑と稱すれども、其の成分は前と異にして $\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ なりとす。

クローム緑は、何れも非常に堅牢なる顔料にして、被覆力も強く、日光空

氣等の作用を毫も受くることなく、酸又はアルカリに犯さるゝことなし、唯強酸にて長く強く熱するときは、多少溶解するのみなり、油と練るも、又水繪具となすも適當なりとす。

之の顔料は、斯く貴重なる性質を具備するが故に、價高し、市販の品は、徃々之れに異物を偽和すること多し、ブランズウィック綠の如きは、徃々混合せらるゝものなり、之れを検するには、供試品を取り、苛性曹達にて煮て、其の溶液を二分し、一方には醋酸を加ふるに、若し黄色の沈澱を生ずれば、是れ黄鉛を混ぜる徴なり、又一方に鹽酸を加ふるに、沈澱を生ずれば、是れ紺青を含むの徴候なり。

濕式法に於て綠を製する時は、重クロム酸は毫も鐵分を含まざるを要す。若し之を含む時は、製品鮮綠ならずして、暗綠なり。之れを稀鹽酸にて低温にて煮るときは、鐵分のみ溶け去るが故に、之れを水洗して仕上げを施すときは、色少しく美麗となるべし。

(三) 綠青 (Verdigris)

市販品にて綠青と稱するものゝ内に二種あり。

(甲) 蒸溜製綠青 (Distilled Verdigris)

(乙) 普通綠青 (Common Verdigris)

是なり (甲) 者は、銅又は酸化銅を木醋酸液に投して、溶解し醋酸銅となし (是れ蒸溜製の名を有する所以なり、則ち木醋酸は木材乾溜の結果として得るものなればなり) 之れを蒸發して結晶せしめたるものなり。之の物は美麗なる深綠色の結晶にして、水又は醋酸には容易に溶け易きが故に、顔料として多くの功なし、其の成分は、フィリップ (Phillip) 氏の分析によれば

酸化銅 四三・二五

醋酸 二八・三〇

水 二八・四五

にして之れを式にて表せば $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$ に相當す、之れを長く空氣中に曝露するときは、分解して醋酸を揮散し、酸化銅のみを残し、黒色に變ず。

(乙)は之れに反して水には、不溶解性なるが故、顔料として水繪にも、油繪具にも、廣く用ゐらるゝものとす、其の製法は佛國に於ては、葡萄酒を製したる絞り滓を用ゐ、之れを水に投じて、其儘放置するときは、漸々醋酸醱酵を起し、腐敗して不純の醋酸となるべし、之れの中に銅屑片を八百度位の溫度にて熱し、稍や酸化せしめたるものを投じ、數日を経過せしむるときは、銅の表面は、漸々醋酸に犯さるゝを見るべし、而して五六日を過ぎたる後、銅屑を取出し、空氣中にて乾燥し、水に浸して、復た槽中に投ず、斯くすること五回程に至らば、銅屑の表面は、充分に醋酸に作用せらるゝを見るべし、茲に於て之れを取出して、表皮をよく剥き取り、粉末となし乾燥して、顔料と成すべし。

其の主成分は、鹽基性醋酸銅なれども、成分常に不同なり
Philips 氏の分析によれば

	第一號(英國製)	第二號(佛國製)	第三號(佛國製)
酸化銅	四四・二五	四三・二四	四三・五〇
醋酸	二九・六五	二七・五七	二九・三〇
水	二三・五一	二九・一九	二五・二〇
不純物	二六・二	〇	二〇・〇

之れは美麗なる綠色顔料にして、水には不溶解なるも、酸には容易く分解せられて、瓦斯を發生す、又之れを火熱するときは、分解して醋酸を發し、黒色の酸化銅を殘留す、之れは顔料として應用あり、但し、猛毒なり。市販の綠青は、往々硫酸バリウム、砂等を混ざる事あり、是等は何れも、酸に不溶解なるが故に、可檢品を取り、酸にて所理し、不溶解物の有無を見て檢出すること容易なり、又夾雜物として鐵、鉛等を含むことあり、之れ

普通の定性分析法に従て検出すべし、又時としては紺青を混ずることあり、可検品を酸にて所理せるとき、青色の殘滓を生ずるによりて、檢出すること難からず、又此顔料は純粹ならばアンモニヤに全く溶解す。

(四) シェーレン緑(Scheele's green)

是れは亞砒酸銅を、主成分となすものにして、之れを製するには、白色砒石一分を粉末となし、之れに炭酸加里二分を加ひ、水三十分と共に、煮沸して、砒石を溶解せしめて、亞砒酸加里となし、之れが溫溶液に硫酸銅二分を加ひて生ずる沈澱を集めて、よく洗ひ乾かすべし。

又炭酸銅溶液に、砒石を、加ひて煮沸せしめて、綠色を沈澱せしむる法もあり(ヘルセリウスの法)

日光空氣に對する點は堅牢なりと雖ども、顔料として餘り佳良ならず、從て用途も廣からず、其主成分は $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ なる式にて表すことを得べし、稀酸には溶解し易く、又之を灼熱する時は、亞砒酸を發生し、砒

酸銅及び砒化鈎を殘す、

(五) エメラルド綠(Emerald green)花綠青

之れはシュワインフルト綠(Schweinfurth's green)とも稱し $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{CuAs}_2\text{O}_7$ を主成分となす、之れを製するには、亞砒酸に曹達を加ひて、可成少量の水に溶解し、之れを溫め、之れに硫酸銅十分を、水に溶かしたるものを注加し、尙ほ五十度程にて漸時加熱し、沈澱を集め、よく洗ひて乾かすべし。若し色濃き時は、適宜に硫酸バリウムを加ふべし。

又別法は硫酸銅百瓦を、水五百耗中に溶解し、之れに亞砒酸曹達の溶液(但一立中に五百瓦を含むもの)百九十耗を加ひ、斯して生ずる亞砒酸銅の沈澱を、一時間程五六十度に加熱し、之れに醋酸、又は蟻酸を少しく加ひて加熱し、其の美麗なる沈澱を集めて乾かすへし、但し醋酸よりも、蟻酸を加ふれば、色佳なりとす。

之の顔料は、色彩美麗にして、日光には堅牢なれども、濕氣に遇ふときは

褐色に變ずる患あり、酸にもアルカリにも溶け易く、特にアンモニアに遇へば、容易に溶解す。硫黄劑の顔料と混用すれば、黒色に變ずる患ありと雖ども、他の諸顔料と混用するも、變色するの患なし、但し毒性を有するが故に、廣く用ひられず。

(六) 岩綠青 (Mineral green)

は鹽基性の炭酸銅を、主成分となすものにして、天然には孔雀石 (Malachite) となりて産出す、然れども人工にても、亦美麗に製造すること容易なり。

其の法は種々ありと雖ども、簡單なるは

炭酸加里 一〇・五〇〇 匁

砒石 六・五八 匁

を水に溶解し、之れを硫酸銅一斤を、水に溶かしたるもの、内に、徐に注

加するときは、綠色の沈澱を生ずるにより、之れを洗ひ集めて乾燥すれば、美麗なる顔料となる。

但し人工にて製するものは、何如に念入れて製するも、到底天然品の程、美麗なる能はず、天然品は種々の形態にて産出するも、多くは黃綠色の塊狀をなすものと、淡色にして粉末狀をなすものと二種を重なりとす。特に前者は顔料となすに適するものにして、之れを研碎して粉末となし、充分に水簸洗滌して乾燥すべし、其の主成分は $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ にして、市販品は之れと、硫酸バリウム、亞鉛花、石膏末等を混ざるもの多し。之を要するに、前記四種の銅劑綠色は、何れも不堅牢にして、且つ猛毒性なるが故に、廣き應用なきを以て、深く研究するの要を見ず。

(七) コバルト綠 (Cobalt green) 鎳綠

之れは亞鉛綠 (Zinc green)、リンマン綠 (Rinman's green) 等の異名あり、其成分等はコバルト青と略相等しく、唯前者に於けるアルミナに對し、後

者には亞鉛を含む差あるのみ、從て其製法亦粗ぼ肖たり。先づ

硝酸コバルト 一二〇〇匁

亞鉛花 二五〇〇匁乃至六〇〇〇匁

を混じ、之れをよく粉碎し、水にて練りて泥狀となし、之れを適當なる大さになし、乾かして坩堝に入れ、赤熱すれば、兩者相化合して、亞鉛酸コバルト (Cobalt zincate) となり、美麗なる綠色を呈すべし、但し其の色彩は使用のコバルト、及亞鉛花の量の割合によりて左右せらる、則ち

濃綠色

草色綠

淡綠色

硝酸コバルト

一〇〇

一〇〇

一〇〇

亞鉛花

五〇〇

一〇〇〇

二〇〇〇

等の如し、此の方法の缺點は、動もすれば、兩劑の混淆平等ならずして、爲めに製品の色均一ならざる事あり、故に之の缺を補ふために硝酸コバルト、及び硫酸亞鉛を溶液の儘で混じ、之れに曹達を加ひて、同時に兩者

の水酸化物を沈澱せしめ、之れを乾かして焼くべし、其の混合の割合も上の比例より、推算し、色の濃淡に應じて加減すべし。

之の顔料も鎬青と等しく、非常に堅牢なるが故に、貴重なる物を繪くには適當なるべし。

(八) 其他の各種綠色顔料

一、綠土 (Terre verte, Verona earth) は酸化鐵を含有せる、暗綠色の粘土にして、伊太利、佛蘭西等より多く産出す、其の成分の一例は左の如し

硅酸(SiO₂)

五一・五

酸化第一鐵(FeO)

二〇・五

加里(K₂O)

一八・〇

苦土(MgO)

一・五

水(H₂O)

八・〇

二、綠群青之れは群青製造の際、中間成生物として得らるゝものにして、

詳細は群青の章を参照すべし

三、**滿俺綠**、是れは硝酸バリウムと酸化滿俺とより製するものにして、主として紙類の着色料に用ゐらる、其の主成分は、**滿俺酸バリウム**なり、之れを製するには

酸化バリウム 三〇乃至四〇

硝酸バリウム 二〇

酸化滿俺 二〇

に少しく水を加ひて潤し、練り坩堝に納れ、低温にて溶解し、水洗し、碎きて仕上ぐるなり。ローゼンチール (Rosenthal) 氏の法は之れと少しく異なり

水酸化バリウム 四〇

細末硝酸バリウム 二〇

人造二酸化滿俺 〇・五

を之の割合にて手早く調合し、之を濕ほし、坩堝中にて暗赤熱にて溶融し、後ち之を水にて洗ひ、残りたる部分を集め、之を**鐘形瓶**の内に置きて乾かすべし、鐘形瓶の内には硫酸と苛性加里とを置き、以て水分及び炭酸瓦斯に觸るゝことを防ぐべし、
之の顔料は堅牢なれども、製造困難なると、不廉なるとによりて、未だ廣く行はれず。

第六章 褐色顔料

(一)セビア (Sepia) 烏賊黒

セビアは烏賊類の臟腑より取りたるものにして、此の種類動物には、一種の腺囊ありて、墨色汁充滿し、海中にて他の動物に追はるゝ時は、之れを分泌し、以て其の跡を晦するに供すと云ふ、此より顔料を製せんとせば、烏賊を捕獲し、直に其の墨汁囊を取出し、日光にて乾燥し、粉碎し、之

れを濃厚なる苛性加里にて數時間煮沸し、色料を溶解せしめ、之れを濾して、汚物を去り、更に酸を加へて色料を沈澱せしめ、之れをよく洗滌して乾燥すべし、普通の賣品は紛末状をなし、濃褐色を呈す。水、アルコール等にとけず、色佳にして又耐久度に富む、故に水彩繪具として必要不可欠のものなりと雖ども、油と混ざるには不適なるが故に、油繪具又は印刷肉、ペンキ等に供するに適せず。其の主成分は、炭酸石灰及び炭酸苦土に有機性の着色素を混ぜるものにして、プラット(Pratt)氏分拆によれば左の如し

メラニン(黑色々素)	七八〇〇%
炭酸石灰(CaCO ₃)	一〇・四〇%
炭酸苦土(MgCO ₃)	七・〇〇%
硫酸アルカリ及鹽化アルカリ	二・一六%
有機物	〇・八四%

(二) アンバー(Umber)

の主成分は、鐵及滿俺の含水硅酸化合物(hydrated Silicate)にして、天然には苦土に混じて産出する事多し、之の土を集めて不純物を取除き、之れを水簸し、乾燥して粉となす、又時としては之れを焼く事あり、焼けばなほ褐色を増す、之れを焼きアンバー(Burnt number)と稱す。

アンバーの市販のものは種々あり、稍や赤褐色のものより、紫褐色のものに至るまで各種あり、前者は主として英國に産し、後者は多く伊太利に産し、土耳其國を経て歐洲に輸入せらるゝが故に、土耳其アンバーなる名稱あり、然れども其の原産地は、土耳其にあらざるなり。其の成分等は黄土等に類するも、之れに比すれば滿俺の量稍夥多なるが如し、即ち其の一二の例を示さば左の如し、

土耳其アンバー	英國産
水分	四・三二五
	一三・四七五

化合水	八・四五〇	五・一七五
硅酸(SiO ₂)	二九・五六六	四・四三〇
炭酸石灰(CaCO ₃)	五・五六〇	二・六〇七
酸化滿俺(MnO ₂)	一一・二八五	一一・五三〇
アルミナ(Al ₂ O ₃)	二・七三五	八・〇七五
酸化鐵(Fe ₂ O ₃)	三六・四七五	二二・一〇五
硫酸バリウム(BaSO ₄)	...	二・一五三
硫酸石灰(CaSO ₄)
損失

アンバーは美麗なる褐色にして、水とも、油ともよく練り易すきにより、水繪具としても、又は油繪具としても適當なり、又日光又は空氣の作用に對し、抵抗力強し、但し酸には甚だ弱くして溶解し易すし。

(三) ハンダイキブラウン(Vandyke brown)

此の顔料亦天然に産する土類の一種にして、其の成分黄土又はアンバー等と類し、唯だ之れよりも稍や多量の有機物を含むるを異なりとす、之の土類を取りて黄土等と同様に焙燒して、適度の色を得るに至らしむべし、而して後之れを研碎し、水簸して乾燥すべし。

又は植物性の黒色顔料、油煙等を黄土、又は辨柄と混じても、美麗なるバングアイキブラウンを得べし、其の混合の割合の如きは、所望の色相によりて固より一定ならず。

之の顔料は市販品は粒狀をなし、又は粉狀をなすを常とす、其の色は美麗なる褐色にて、日光又は空氣の作用に對し、耐久性强大なり、水又は油と混ざれば容易に練り合すことを得べし、又硫黄劑以外の顔料と混ざるとも無害なりとす。

(四) 其他の褐色顔料

一カ、バ、フ、褐(Capagh brown)之れは天然の顔料にして、其の成分は

水分(百度にて飛散するもの) 一八七
 全 (赤熱して飛散するもの) 一一六
 酸化鐵(Fe_2O_3) 三四四
 二酸化滿俺(MnO_2) 二七二
 アルミナ(Al_2O_3) 二六
 石灰(CaO) 一一
 苦土(MgO) 痕跡
 硅酸(SiO_2) 四六
 磷酸(P_2O_5) 〇四

之れを百度に熱すれば、赤味を増し美麗なる色を呈す、水又は油と混ざれば、よく練り合すこと容易なり。
 二、アスファルト (Asphalt) 亦時として顔料に使用せらるゝ事あり、然れども他の諸褐色顔料程廣く用ゐられず、石版印刷者は其の印刷物が耐

酸性なるを要する場合に之れを使用することあり、上等品はトリニダ
 ード (Trinidad) 地方より産すれども、中等品は諸地方より産出し、且最劣
 等品は、石炭タール蒸溜の残滓より取ることを得べし、油繪具にも用ゐ
 らるゝと雖、固まりたる後時日を経過すれば、日光の爲めに龜裂する患
 あり。
 三、ピストル (Bister) 之れは木材を燒燃したる煤より得るものにして、之
 れは多くは水彩繪に用ゐらる、之れに用ふる木材は山毛櫨ナを良とす、油
 繪具としては用途なし、之れは非常に水分を引き易すし。
 四、普露西褐 (Prussian brown) は稀なる顔料にして、之れは伯林青を燒燃
 して得るものにして、炭素と酸化鐵との混合物なり、甚だ高價なりと雖
 ども、代價に報ずる効なし。

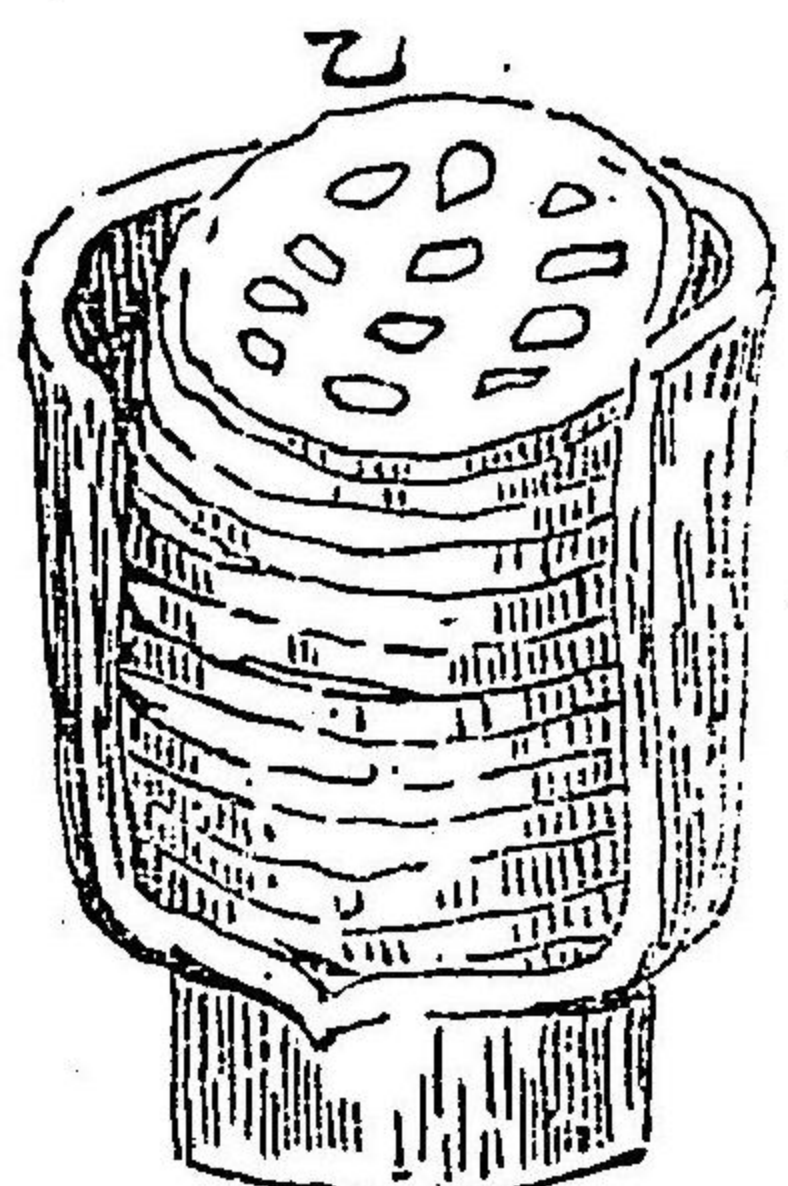
第七章 白色顔料

(一) 鉛白(又は唐の土) White Lead

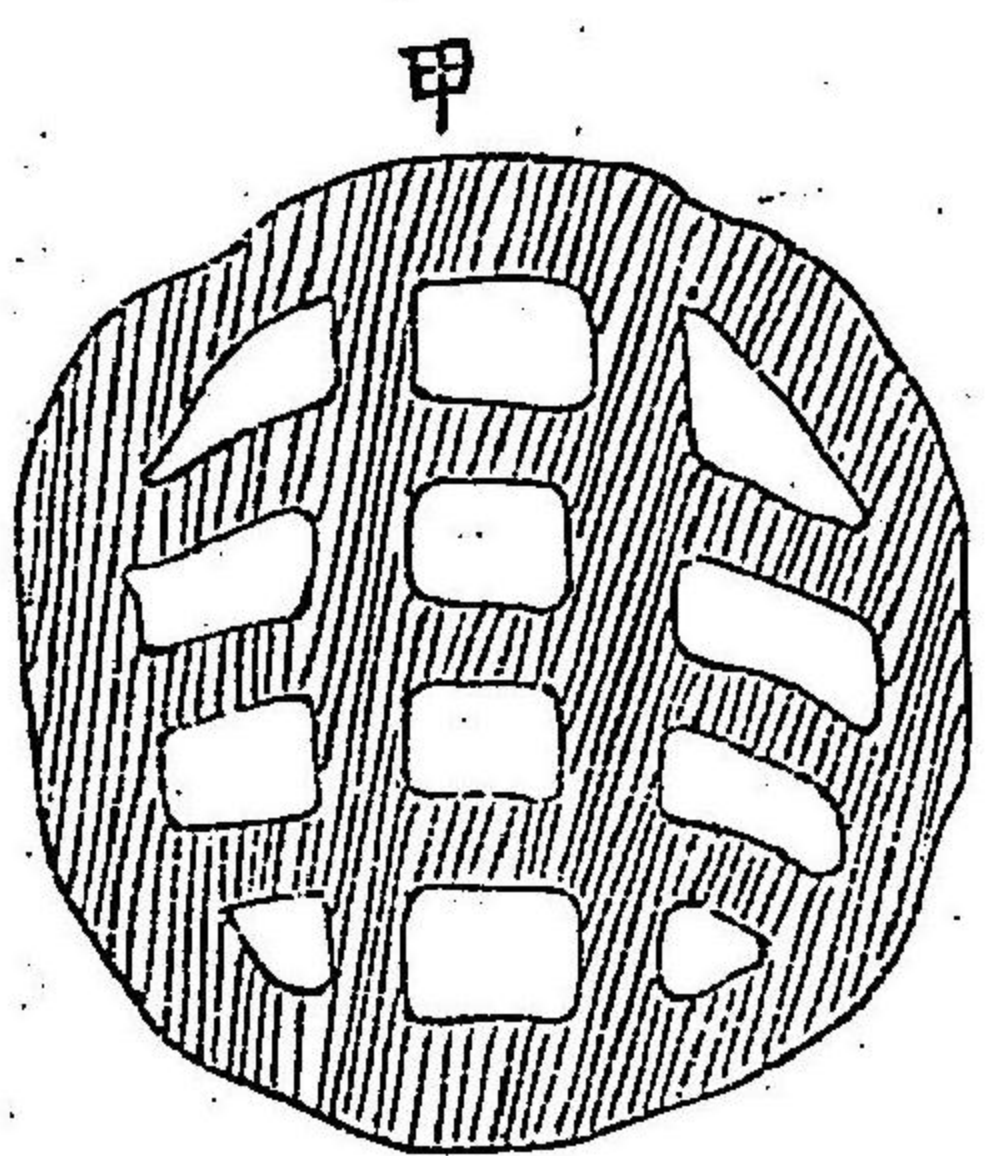
鉛白は白色顔料中、最も古代より知られたる、著しき顔料にして、歴史の記する所に徴するに、埃及人種は之を醫藥に供し、希臘、羅馬等古代の人々も、亦之を蠟と混じて使用したり。然れども之を一般の顔料として、廣く世界中に使用せらるゝに至りしは、寧ろ近世の事に屬す。其の主成分は、鉛の鹽基性炭酸鹽にして、天然にも礦石となりて産出し、之を *Cerussite* と稱す。蘇格蘭、佛國、獨乙國等より多少産出すと雖ども、之れらは顔料として用ゐるに効なし、故を以て多くは人工を以て之を製して使用する。其の製法夥多ありと雖ども、目今弘く知られて世に行はるゝは次の四法となす。

- 一、和蘭陀法
- 二、獨乙法
- 三、佛蘭西法

四、電氣化學法



鉛に塞し
片を充
填るたし
圖



鉛片

今左に是等の諸法の一斑を記さんに

(一) 和蘭法 (Dutch Process)

此の方法に於ては、鉛を稍や微温を與へて、醋酸蒸汽、炭酸瓦斯及び水分に同時に作用を受けしめ、鉛を先づ醋酸の作用にて、中性の炭酸鉛に變じ、之れに炭酸瓦斯及び水分の働きによりて、鹽基性鹽則ち鉛白を生ずるにあり。之の反應を實地に行はんと欲せば、次の如き用意を必要とす。鉛をして酸の作用を受けて、腐蝕し易すからしむる爲めに、之を適當の形に鑄造すべし、通例使用するは甲圖の形となす。先

づ鉛塊を鉛鍋中にて溶解し、之を相當なる鑄型に流し込みて、徑五寸、厚さ二分位にして、圖の如き形状のものを製すべし。

斯の如き鉛板を、乙に示せる如き陶器製の壺中に、圖の如く積み入るべし。而して壺の下底には、稀醋酸(二%)又は三%の強さのもの(約三合位)を注ぐべし。斯の如き壺、凡そ千個程を要すべし。

鉛白製造室は、特別に建設するものにして、煉瓦又は木製の小屋なりとす。其の大きさの如きは、鉛白産額の規模の大小によりて、定まるものにして、固より一定ならず、其の普通の大きさは、長さ十尺巾十二尺高さ二十尺乃至二十五尺を通常とし、斯の如き室にては鉛七十噸を容るゝを得べし。先づ此の室の床面に、鞣皮用單仁廢片(Spentan)厩糞屑、又は藁草屑の如き腐敗醱酵し易き物質を、一尺五寸程の高さに積み敷き、其の上に前記の如く、鉛板と稀醋酸とを容れたる壺を一段に並列すべし。壺と壺との間は、可成相接近せしめ、其間唯だ僅かに空氣流通の道丈けを残す

べし。次ぎに斯く並列したる壺の上に粗末なる板を覆ひ、其上に又厩屑の如きものを敷き詰め、又一段に壺を並列配置し、斯の如くして屋根に達するまでに、五六段重ね終らば、室の戸を密閉すべし。

室を密閉する時は、室内に於て腐蝕、醱酵等の作用起りて自ら鉛白を生成する反應進行するが故に、時々室内の換氣法を行ひ、酸素の供給を完全ならしむべし。

之の作用を繼續せしむる事、凡そ九十日又は百日の後、戸を開きて腐蝕せられたる鉛片を、壺より取り出し、其の表面の作用を受けたる部分(則ち鉛白)を分ち取りて、水籤研細して精製すべし。

此の製法に於ては、炭酸瓦斯は、厩屑末等の如き物質が醱酵作用によりて發生する所にして、一度室内に右の如き装置を設け、戸を鎖す時は、其の内にて作用全く自動的に進行するものにして、腐蝕作用善く進行すると否とに拘らず、毫も人工を以て之を救治するの途なく、全く天然の

成行に任するの外に道なきなり。則ち鉛の腐蝕せらるゝ割合の如きも、不同にして、時として九割に昇る事ありと雖も、又二三割に過ぎざる場合もあり。概して七割平均と見做すべし。

規定の時日を経過したる後、戸を開きて壺を出し、鉛板を取り出し、其の表面の作用を受けたる部分のみを削き去り、作用を受けざりし部分は、復た鑄型に流し込みて再用に供べし。此法を用ふるに當りて、鉛の腐蝕方は一様ならず、従て其の生産物に於ても、一方に固たき部分あれば、一方には軟かき所もあり、腐蝕したる部分は手の指を以ても容易に碎き得べし。故に室内に於ける作用完了したる時、之より鉛白の部分のみを取り集め、之れに附着せる單仁片等の不純物を取り去り、此法にて製したる鉛白は、單仁片等を混ざるが故に、色全く純白ならざる場合多し。斯くして製したる鉛白は、其の質結晶質にして、甚だ堅たし、之れを油にて煉りて使用するには、其前に一度よく研磨するを要す。之の研碎には、フ

レット又はロールを用ゐるものにして、此の間に粉末状のものは飛散し、職工が取扱ひの際、之を吸収する時は、健康を害する患ありとす。

ハーゼンクレーバー (Hasenclever) 氏の研究によれば、鉛は純粹なる程、容易く酸の作用を受くるものにして、鉛白の製造用には、極めて純粹なるを擇ぶべし。普通使用に堪ゆるものは、其の不純物の量は左の制限内にあり

亜鉛	〇〇〇三%
鐵	〇〇〇三%
アンチモニー	〇〇〇五%
銀	〇〇〇〇六一〇〇〇〇八
痕跡	

等の如きのをを用ふるを常とす。蒼鉛は毫も害なきのみならず、之を含むものは酸化早く、且つ成生物純白なりとす。米國産の鉛は蒼鉛を含むこ

と、〇・七五—〇・一〇%銀を含むこと〇・〇〇〇二%なりとす。

鐵及銅の存在は、鉛白の製造に於て甚だ忌む所なり。之を検するには鉛二十瓦を、稀硝酸に溶解し、之れに硫酸を加ひて、鉛を全部沈澱せしめ、濾過し、濾液は蒸發乾固し、之を更らに水に溶解して二分し、其の一部には硫青酸加里を加ひ、一部にはアンモニヤを加ひ、各標準液と其の色を對照し、比色法によりて其の量を定むべし。

和蘭陀法を逐行するに當りて、注意すべきは、溫度の干係にして、鉛白の生成につきて、最も適當なる溫度は、四十度乃至五十度なりとす。勿論室内の中央部に於ては、其の溫度九十度又は百度にも達する事ありと雖ども、室内平均の溫度は四五度に保つを要す。實際の經驗によると、室内に壺を裝填するも、初めは溫度低くして、醱酵を起さざるにより、熱氣を送入して少しく温め、初週には二十五度、第二週には三十七度、第三週には四十四度、第四週より第六週までは、平均五十度にて保持するを良

とす。期定の時日を経過し、反應十分に進捗したりと見る時は、戸を開放して冷却し、後内容を取り出すべし。

此の室内に於て、起るべき化學的の變化は、何如と云ふに、是れには諸大家の研究の結果、其說一定ならずと雖ども、其最も信に近きは、左の説明を可とするが如し。先づ鉛が水分及び酸素の作用を蒙りて、左の變化を惹起して、水酸化鉛となり



之れは亦醋酸の作用によりて、中性の醋酸鉛を生じ

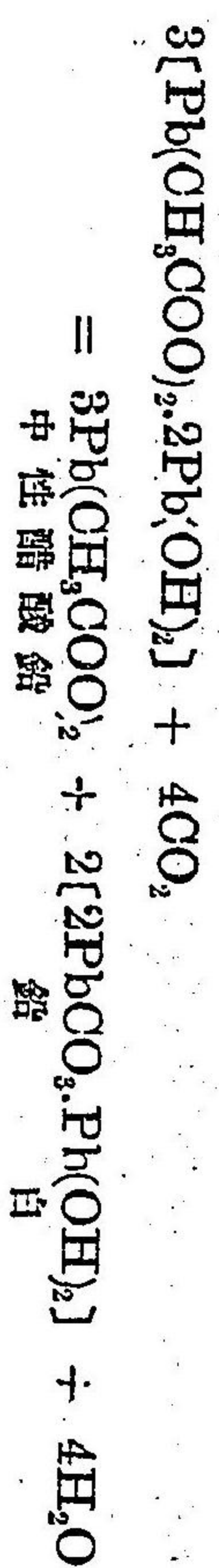


之の者は復た、殘餘の水酸化鉛と化合するときは、鹽基性醋酸鉛となり



更らに之れに、炭酸瓦斯、腐糞又は單仁廢片より醱酵により生ずるの作用を受けて、醋酸と炭酸と置換して、左の反應によりて、鹽基性の炭酸鉛

則ち鉛白となるなり。



右の式に於て見らるゝ如く、中性醋酸鉛は復た遊離し、更らに此の者は反覆して(2)の反應を受け漸々進行して、環輪して鉛白となり、終始止む事なく、順次其の反應を及ぼし、全部の鉛が變化し了するを見るなり。此の法は、其の作用右に述ぶるが如く、全く自動的にして、甚だ神妙なるが如しと雖ども、其の完結には、七八週日内外を要し、頗る遅緩なるを免れず。且つ此の作用完了したる後も、其の生成品を取り出し、其内より良品を擇びて採り出し、集收して、詰め換へ等の手數も、全く人の手によるものなれば、甚だ面倒なり、故に其の製造の作用は、極めて單純精巧にして、其製品も佳良なりと雖ども、缺點あるを免れず。故に之れが改良は、久しく人の渴望する所なり。是れ後に掲ぐる諸法を出さしめたる所以なり。

りとす。

和蘭陀法によりて得たる鉛白を分析するに、左の結果あり

炭酸鉛 $PbCO_3$ 六八・九五%

水酸化鉛 $Pb(OH)_2$ 三一・〇五%

計 一〇〇・〇〇%

又は之を別に表はすときは

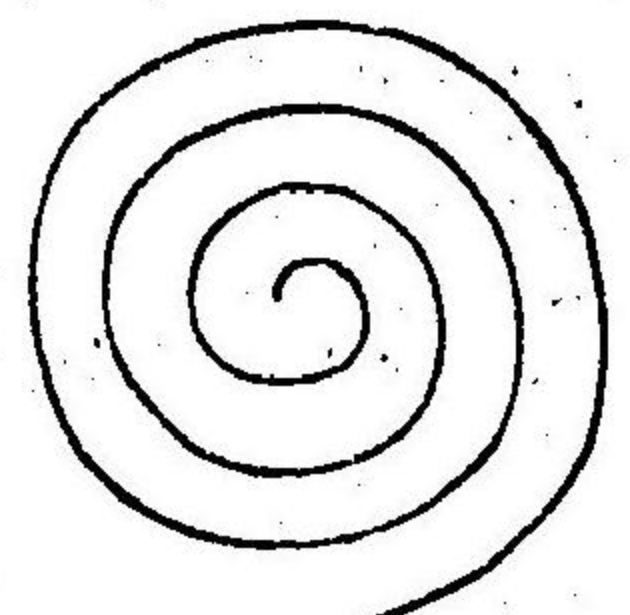
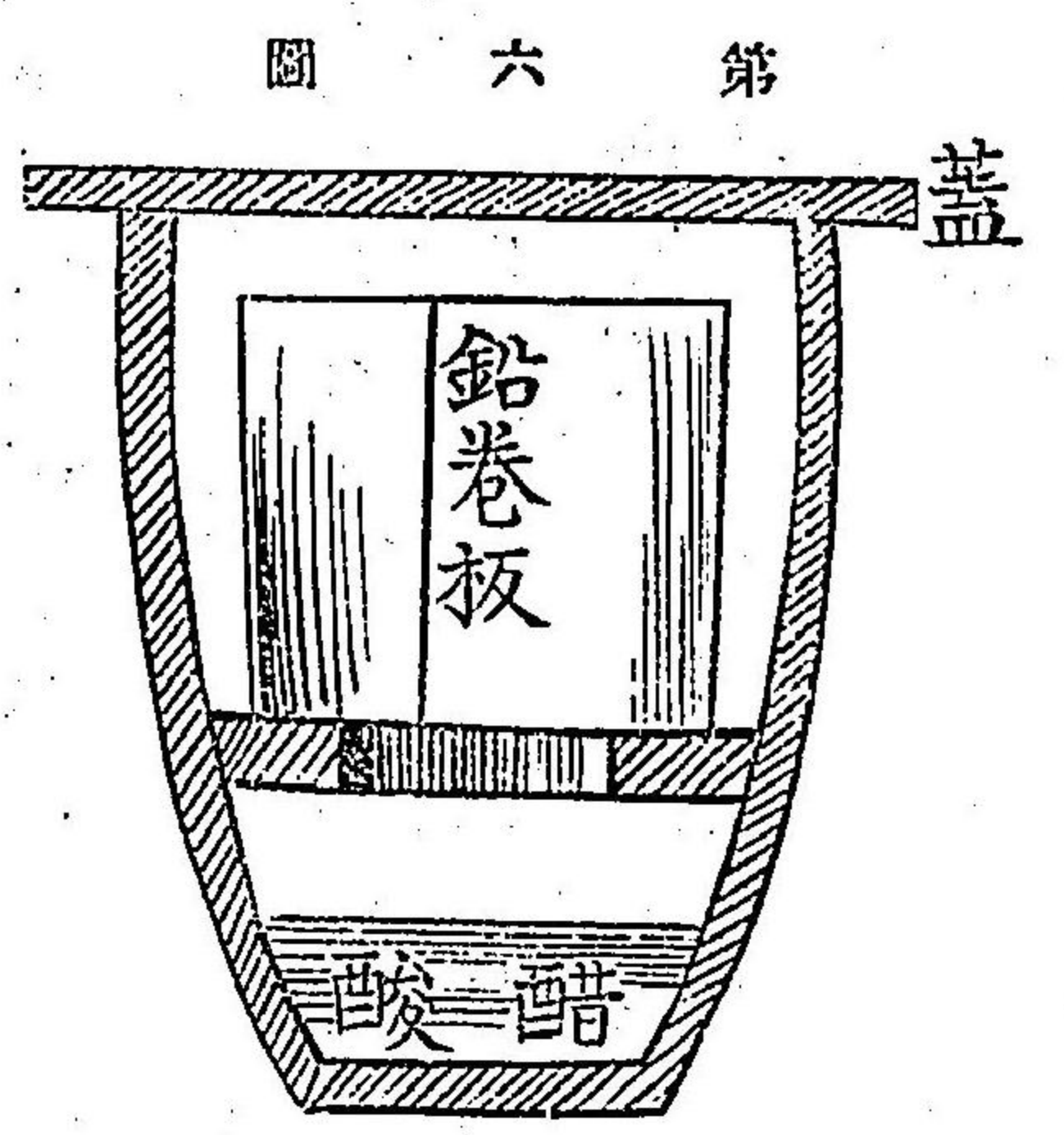
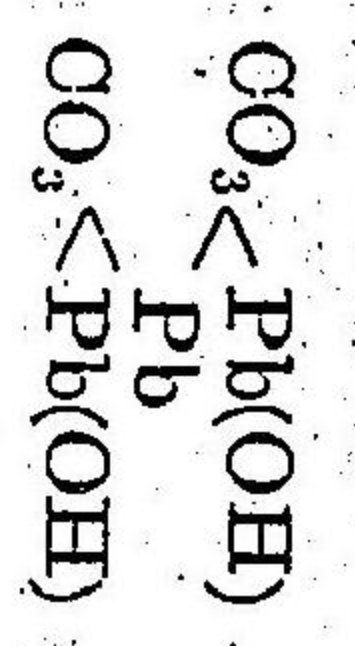
酸化鉛 (PbO) 八六・三二%

炭酸 CO_2 一一・三六%

水 H_2O 二・三二%

計 一〇〇・〇〇%

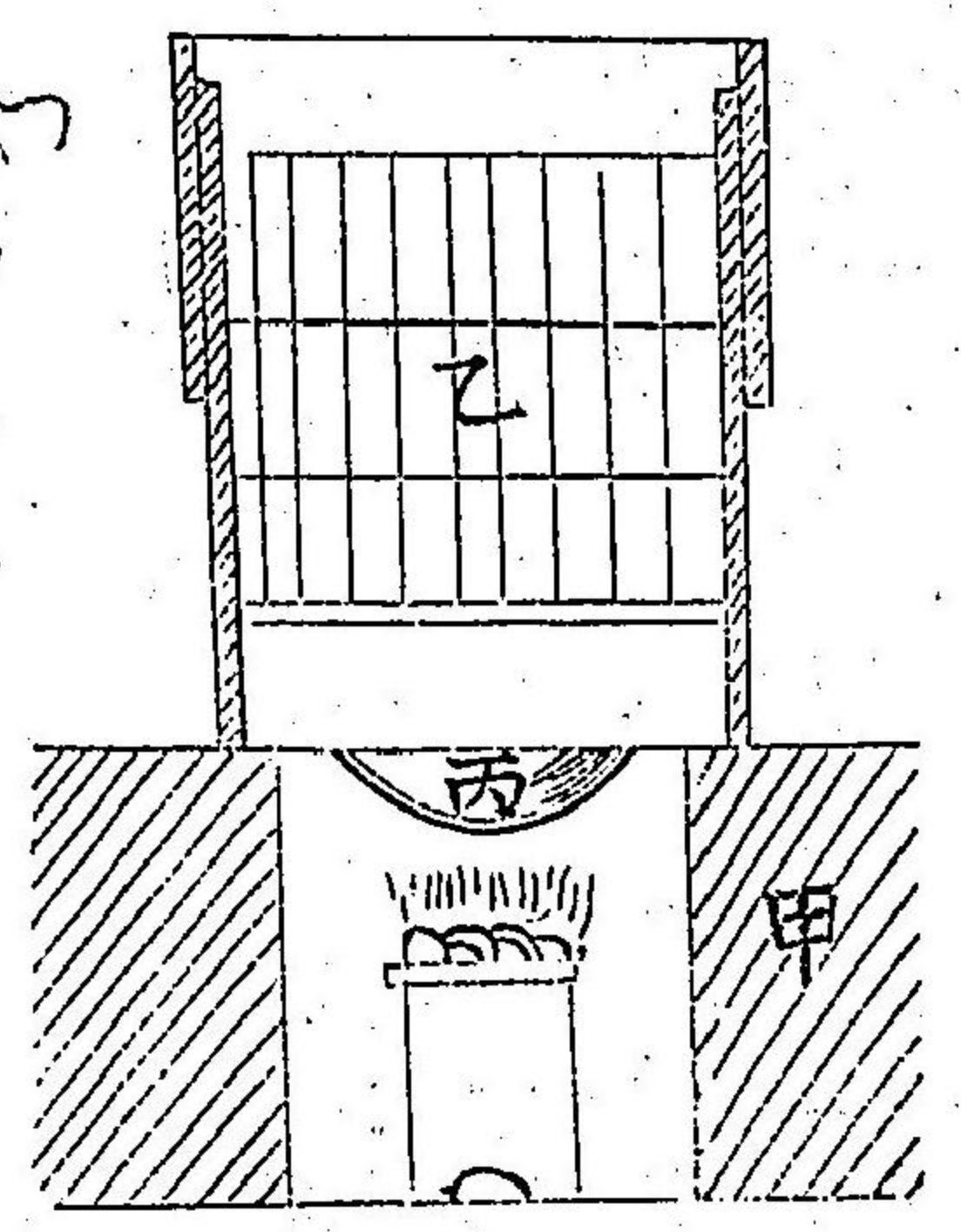
是によりて推すときは、鉛白の式は $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ なる式を以て表はすべく、而して是れは混合物には非らずして、複雑なる化合物なるが如く、其構造式は左の如くなるべし。



鉛板を巻きたる形

此法に於て種々の改良を試みたるもの多しと雖ども、要は鉛をして容易に腐蝕するを得しむる爲めに、其の形を種々に換ふるにあり。而して其の内著しきものは右の如く鉛を鑄造せずして、之を巾三寸五分、長さ二尺程の細長き鉛板片となし、之れを巻きて壺中に納れ、前と同様室内に並列し、作用を受けしむるものあり。

第七圖



本邦京阪地方に於て行はるゝ方法は、和蘭陀法より傳習したるものなるべく、甚だ簡單なりとす。其の法は煉瓦にて地上數尺の高さに、共通臺を設け、之れに數ヶ所に孔を穿ちて、爐となし(甲)之れが上に四斗樽の底を抜きたるもの數ヶを、堅てに積み重ねること、恰かも井戸の圍の如くし、其の最上部のものには覆をなす、其の下部には簀子を置き、之れが上に鉛板を縦に巻きたるものを數多積て填充し、爐には鍋を置き、之れに醋を入れ下より焜爐にて火熱し、之の熱によりて樽内を五十度程の溫度に保たしめ、三四週間其儘放置するときは、鉛板は醋酸蒸氣の作用を蒙りて、醋酸鉛を生じ、之れに焜爐の炭火より生ずる炭酸瓦斯相互作用して、炭酸鉛則ち鉛白を化成するなり。此法によれば十貫の鉛より三貫

八百匁の鉛白を得べく、作用終りたる後鉛板を取り出し、之を棒にて敲くときは鉛白は粉末状なる故、振り落さるべし。之を取り集めて、よく水洗して後乾燥すべし。此法によりて得たる鉛白の二三の分析は左の如し

	(一)	(二)
酸化鉛	八六・四二	八六・一六
炭酸	一一・六〇	一一・二五
水分	二・〇〇	一・二九

之れを式にて表はせば概ね $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ となるべし

(二) 獨乙法 (German process)

和蘭陀法に於ては、前に述ぶるが如く、其生成の理論、甚だ精妙なりと雖ども、其の法冗長にして、多數の日子を要し、其の作用は全く自働なるが故に、之を人工を加ひて催進して、短日月に製造せんと欲するは、人々の

望む所にして、從て之れが改良法を案出し、特許を得たるもの多し。就中獨乙法と稱して世に知らるゝものは、其の一例にして、其の法概ね次の如し。

製産額の多少に應じて、相當の大きに煉瓦製の一室を築き、之れに物品出入口と窓とを設け、其の内部に於ける變化の模様を、觀察せんため、室内には、多數の小棚を造り、其の上には鉛の薄板を載せ、室の各戸口を密閉し、室内に水蒸汽、空氣、炭酸瓦斯、醋酸の霧末等を同時に噴入し、之の作用を繼續する事、四五週間に及ぶ時は、室内に於て前に述べたる和蘭陀法と同一の變化を惹起して、鉛白となるなり。換言すれば水蒸汽は鉛に作用して、水酸化鉛を生じ、醋酸之れに作用を及ぼして、醋酸鉛を生じ、之れは又炭酸瓦斯によりて、遂に鹽基性炭酸鉛となるなり。此の法を能く逐行する時は、其の製品良好にして、和蘭陀法に譲らず。然しながら其の成分一定ならずして、常に異なるを免れず。是れ室内に於ける、反應の

進行の模様を適當に調節するの困難なるに因るものとす。蓋し鉛白が顔料として、貴重なる性質を具備する所以のものは、是れが鹽基性化合物なるの一事にして、其の成分には炭酸鉛と、水酸化鉛とを含有し、其割合は實際上 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ なる場合を以て、最も良質なりとす。其の内にて炭酸鉛は、鉛白に白色を與ひ、且つ被覆力を有せしむるものにして、爾餘の水酸化物は、之の顔料を油等と練合する際に、之れと化合して、鉛石鹼の如き形となり、該ペンキをして充分に乾燥せしむる作用を有す。故に此の兩方相俟ちて、鉛白の價を保つ所以なり。而して其の割合は、前記の如く二と一なるを要す。然るに獨乙法によるときは、適當に之の比例なる成分を收得する事甚だ難く、從て其の生成品も、此の成分に該當せざるもの多し。例令ば炭酸瓦斯割合に夥量なれば、炭酸鉛の量割合に多く、水蒸汽の量夥き時は、炭酸鉛の量夥少にして、水酸化鉛の量多きが如し。今左に二三の例を列擧せば(ワイセ氏に依る)

	第一號	第二號	第三號	第四號	第五號
酸化鉛 PbO	八六・八〇	八六・三四	八六・〇三	八四・六九	八三・四七
炭酸 CO_2	一一・一六	一一・六八	一二・二八	一四・一〇	一六・一五
水 H_2O	二・〇〇	二・六一	一・六一	〇・九三	〇・二五

(備考)第一號 其質良好にして白色の光澤を有し被覆力共に佳なり

第二號 第一號よりも不良なれども顔料となすに足る

第三號 稍や顔料に供するに足る

第四號 顔料に供せられず雜用に供するのみ

第五號 全く不適當にして多量の炭酸鉛を含み金屬精煉用となすべし

斯の如く、此の法によりて得る所のものは、兎角其の性質均からず、故に之の反應を規則正しく、秩序的に進行せしめんと企つるものあり。則ち室内に鉛を積み入れ終らば、初めには水蒸汽のみを噴注し、次ぎに醋酸

霧を含ませて噴注して、鹽基性醋酸鉛となし、次ぎに炭酸瓦斯を噴入して、完全に鹽基性炭酸鉛に變ぜんと考ふる人もあり、是れに類する改良は甚だ多しと雖ども、要するに鉛は塊狀又は板狀に於て使用するが故に充分に作用を蒙らざる部分ありて、殘留するを免れず、故に此點に關しては諸家の均しく苦惱する所なれども、輒近に至りて之れが改良につきて稍や成效したるものあり、ペーレー氏の法 (Bailey's process) は則ち是れなり、是れは今を距ること數年前氏が工夫して米國ユニオン油會社 (Union Oil Co.) に於て實地に行ひて成效したるものなり、其法は鉛を微細なる纖維狀となし、以て酸氣の作用を蒙り易すからしめんと企てたるものにして、先づ鉛を熔解し、之を薄き銅板に數多の微小なる細孔を穿てるものゝ上に流す時は、熔融鉛は其れ自身の重量に因りて細孔を通過して下に垂れ、纖維狀となりて、其徑一時の百分の一にも過ぎざる細毛狀となりて垂降し、冷却するに従て固まりて下に落下すべし。

其の狀恰かも婦人の毛髪を切り落したるが如し、之を集めて淺薄なる大なる鉢の如きものに移し、之を室内の棚に載すること、恰かも養蠶業に於ける蠶簀の如くし、此の室内に醋酸と水蒸汽と空氣と精製炭酸瓦斯とを適當に混じたるものを噴入し、時々其の窓より鉢を取り出して、變化の進行の模様を檢し、瓦斯の分量を調整して、其の室内の溫度を適當に保持すべし、此の法によれば、腐蝕作用は三四日間に完了し、其の進行の整正なること、前に述べたる諸法中之れが右に出づるものなし。斯くの如くして腐蝕したるものは、之を水に投ずる時は、細末は水底に沈降すべし、故に之を取り集めて、之を金網圓筒(網目一時に付百二十本位のもの)に移し、之れを水中に半ば浸漬して、激しく旋轉する時は、腐蝕せられし部分は、水と共に網目を潜ぐりて外に出で、圓筒中には、不溶解なりし鉛のみ殘留すべし、而して不溶解の部分は、此の法にては八〇%以上に昇ることなし、又網目を潜りて出でたるものは、極めて微細末な

るが故に、之れを水洗するのみにて、乾燥して顔料となすべく、和蘭陀法に於けるが如く、之を更らに研碎するの要を見ず。勿論之を油と煉りて用ふるには、其前に一度研碎するを要すれども、元來其粒微細なるが故に其の勞力少なし。

ヒッチコック (Hitchcock) 氏は此等の研究に従事し、多くの法にて得たる鉛白の見本を取りて、顯微鏡下に檢するに、ペーレー氏の法にて得たるものは、他の何れの法、特に和蘭陀法にて得たるものよりも、微粒細小にして、且つ均一なりとす。而して此の法は、全く製法の理論に於ては、和蘭陀法と異なる所なしと雖ども、之れは其の變化の順序をよく調整し得る様に、工夫したるものにして、之れを善く行ふ時は、其の作用整然として其生成物も亦均一なり、和蘭陀法の如く、長日月を要せずして、數日間にて作用完了すべく、又其の元料に供する鉛の形質細織なるが故に、變化の後之れを粉末となすに、手数を省く等の利益あり。且つ是れを乾

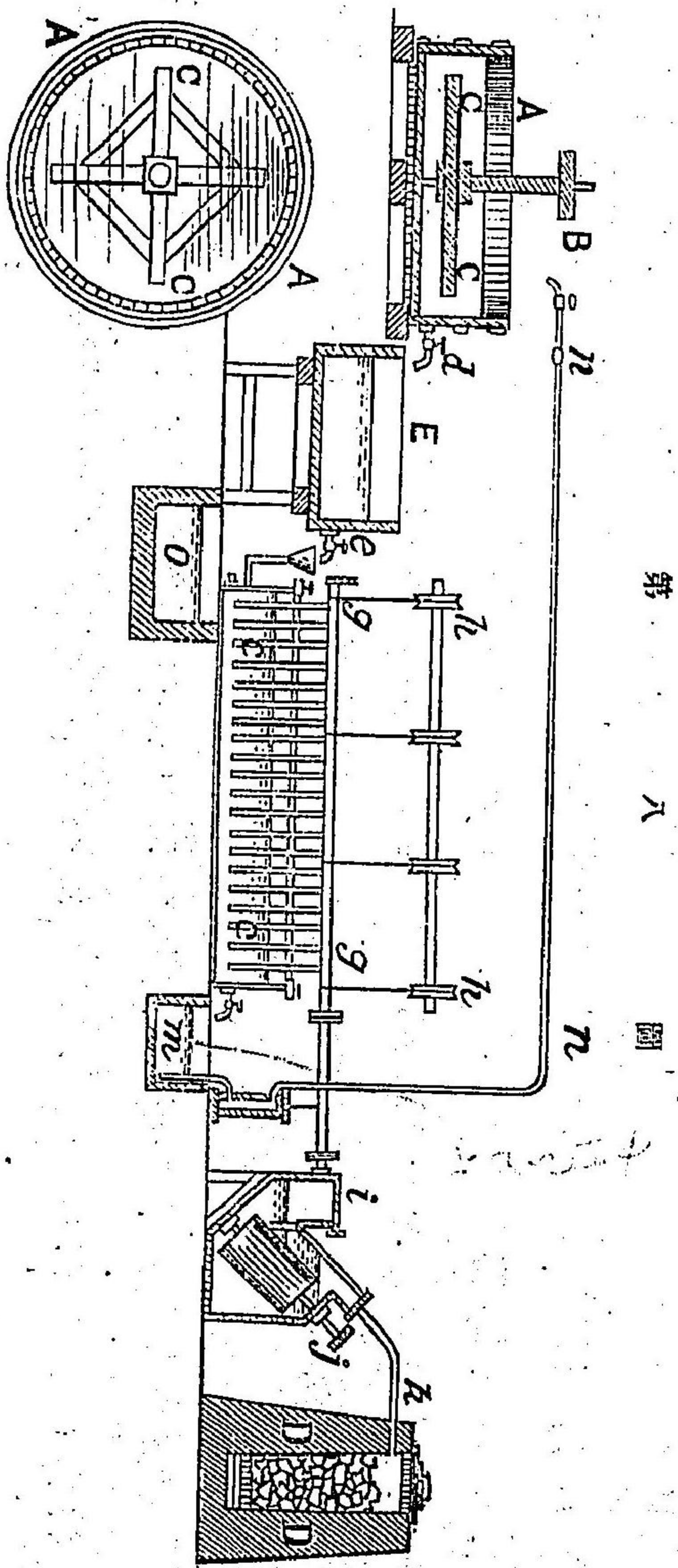
燥する時は、精美にして均一質なる、重き無定形なる、白色顔料となるべく、之れを油と煉合する時は、容易に善く煉りてペンキとなるべし。故に此の發明は、鉛白製造業に於ける偉大なる功績と云ふべし。

(三) 佛蘭西法 (Tlemish method)

右に列擧せる諸法は、何れも和蘭陀法の舊式法を根據として、夫々之れが改良を企てたるに過ぎず。猶ほ此の外にも豫め、鉛を鹽基性鹽(特に醋酸鹽)の溶液となし置き、之れに炭酸瓦斯を噴注して其の溶液中より、鹽基性炭酸鉛(鉛白)を沈澱せしめんとするものあり。之れは佛蘭西式と稱し、又は沈澱法とも云ふ。

先づ鉛を溶解するに、金屬狀にては中々溶け難きにより、酸化鉛を購入して溶解するを便とす、即ち酸化鉛(金密陀)を氷醋酸にて溶解し、之を煮詰めてボーメー十八度となし、之れに適當なる方法により發生したる、炭酸瓦斯を注入すべし。又酸化鉛を得難き時は、鉛を醋酸に浸して少し

く、其の表面にのみ作用せしめ、之れを空氣に曝露して、數日を經由する時は、其表面酸化して酸化鉛を生ずるにより、之を更らに醋酸に浸す時は、容易に溶解すべし。
 之の法に使用せらるゝ装置は、大略圖に示すが如くにして、Aなる桶は



醋酸鉛の溶解用に供する大桶にして、其の容積約三百石を容るべし、之れに酸化鉛と醋酸とを適量に投じ、之を攪拌しながら溶解し、其の比重一・一三四程となすべし。之をdなる活栓を開きてE樽に移し、塵埃、夾雑物等を沈降せしめ、其の上澄液をO.Oなる淺き桶に遷すへし、此の桶は、面積大なれども、淺くして其容積百石を容るべし。凡て此等の桶は、木製にして裏に鉛板を張りたるものとす。

O.Oなる桶は則ち沈澱桶にして、よく蓋を施こし、之の内に徑凡そ一時なる瓦斯噴入管八百本程を通ずべし。之の細管はgなる本管二十本より分岐するものにして、此の本管には炭酸發生器より、發生したる瓦斯を送入するものとす。圖に示したる瓦斯發生装置は、一種の石灰爐にして、之れに石灰石と、骸炭とを相互に積み重ねて焼き、之より發生する瓦斯を、一度洗滌し、之をgなる本管より、沈澱桶に送入すべし。斯くの如くして、瓦斯を通ずる事、約十二時乃至十四時間にして、鉛白の沈澱完結す

るにより、瓦斯の送入を止め、上部の活栓を開きて、上澄液を去りて、m槽に移し、之れは分解によりて生じたる中性醋酸鉛を含むが故に、又唧筒を以て、A桶に送り戻し、復た鹽基性醋酸鉛と混合して再用すべし。又沈澱は上より、水を滌ぎて之と共にOなる大槽に移し、其の上澄液を去り、之れは復たAに戻どし、數回清水にて洗滌し、水を去り、沈澱を集めて乾燥すべし。

此法によりて得る所の鉛白は、和蘭陀法にて得る所のものと、其の成分同一なれども、若し炭酸瓦斯の量夥多に失する時は、割合に多量の中性炭酸鉛を含む事あり。一般に言はゞ、和蘭陀式のもの、は、細微粒なれども、此法にて得るものは、稍や結晶性を有するが如し。沈澱製法に關しても、之れが改良に付きては、工夫を積みたる者多し。其の一例は、炭酸瓦斯を送入するに換ふるに、炭酸アルカリを以てせんとするものあり。然れども、之れ亦不都合の點尠しとせず。之の法にて得る

所製品は、結晶質に傾き易く、其の沈澱をして適當なる鹽基度を有せしむる事は、至難の事なるべし。故に是れ亦廣く行はるゝに至らず、ハルスト(Hulst)氏は此點に關して研究したるが、其結果によれば、初めの醋酸鉛の鹽基度は、大に製品の品質に影響するものにして、中性醋酸鉛に對して、酸化鉛の量少なれば、其製品は鹽基性乏しく、又酸化鉛の量夥多なれば、則ち其鹽基度大なる時は、其の製品漸々中性炭酸鉛に近づくを見るべし。其の製品の分析を擧ぐれば左の如し

沈澱母液の成分

全



酸化鉛(PbO) 八一四四 八三六五

炭酸鉛(PbCO₂) 一四〇六 一六七〇

水(H₂O) 四五〇

故に製品の良否は、全く母液の鹽基度の何如に關する事多く、從て之を

