

カドミウム顔料の分析 (第1報)

三 輪 三 郎[※]

1 緒 言

セレン化カドミウム(CdS)として輸入された、鮮明な朱色の顔料について、定性分析を行なったところ、カドミウム、セレンの他に多量の硫黄が検出された。

一般のカドミウム赤色系顔料にはセレン化カドミウムと硫化カドミウムよりなる顔料が使用され、その色調もセレンの含有量が増加するにしたがつて、橙色から赤褐色まで種々変化するようである。^{1), 2), 3)}

筆者は輸入試料(カドミウム顔料)について、硫化カドミウム、セレン化カドミウムの割合を知るため、カドミウム、セレン、硫黄について夫々定量分析を行ない、この顔料が単なる混合物か、固溶体かを検討するため、X線回折スペクトルによりその結晶構造を検討したのでその結果を報告する。

カドミウムはEDTAによるキレート滴定法⁴⁾、セレンは試料を稀硝酸に溶解し、亜セレン酸として、ヒドラジンで還元し、金属セレンとする。硫黄は硝酸カリ、炭酸ソーダ融剤を使用して硫酸塩とし、硫酸バリウムとして、夫々重量法で定量を行なった。

X線回折は名古屋市工業研究所、化学課長椎尾一博士に測定と解析をお願いした。

2 試 料

輸入の時期を異にする同一品名の二種類の試料と、標準試料として試薬の硫化カドミウム、セレン化カドミウムを使用した。

- 1) 輸入試料 A ; Cadmium Selenide Extra
Light Red Toner
- 2) 輸入試料 B ; Cadmium Selenide Extra
Light Red Toner
- 3) 硫化カドミウム (片山化学)
- 4) セレン化カドミウム (片山化学)

3 実 験

3.1 カドミウムの定量

3.1.1 試薬, 器具

0.01M EDTA 溶液
BT 指示薬
pH10 緩衝液, $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$
堀場 pH メーター

3.1.2 定 量

試料約 0.3~0.5g を精秤し, 5N HNO_3 50ml 中に加えて溶解し, 湯煎上で蒸発乾涸する。セレン化カドミウム以外の試料は硫黄が遊離して完全に溶解しないので, 一度蒸発乾涸したのち, 先を扁平につぶした硝子棒で硫黄をすりつぶし, 更に 30ml の 5N HNO_3 を添加し, 再び蒸発乾涸する。

ついで少量の 6N HCl と水で加熱溶解し, 250ml メスフラスコ中へろ過し, 洗滌して全容を 250ml とする。その 25ml を採取し, NaOH で中和した後, 全容を約 100ml とし緩衝液で pH10 とし, BT 指示薬を用いて, EDTA 溶液で滴定する。

0.01M EDTA 1ml = 1.1241mg Cd
= 1.4448mg CdS
= 1.9136mg CdSe

3.2 セレンの定量

3.2.1 試薬, 器具

10% 塩酸ヒドラジン溶液
4G グラスフィルター

3.2.2 定 量

試料約 0.6~0.8g を精秤し, 3.1.2 の場合と同様, 5N HNO_3 に溶解し, ついで少量の 6N HCl , 水で溶解したのちろ過, 洗滌する。ろ液に 10% 塩酸ヒドラジン溶液 50ml を加え, 湯煎上で 2 時間, 加熱する。析出したセレンを乾燥, 秤量したグラスフィルターでろ過し, 完全に Cl^- の反応がなくなるまで洗滌する。

※ 名古屋税関分析室：名古屋市港区海岸通り 5

カドミウム顔料の分析 (第1報)

ガラスフィルターを 80℃空気浴中で乾燥, 秤量する。
セレン重量×2.4235=CdSe

3.3 硫黄の定量

3.3.1 試薬

KNO₃, Na₂CO₃等量混合融剤
10% 塩化バリウム溶液

3.3.2 定量

試料 0.3~0.4g を精秤し, KNO₃, Na₂CO₃融剤約 5g とよく混和し, ニッケルるつぼ中で 600~800℃で加熱熔融する。熔融物を水に溶解し, 6N HCl を徐々に添加して中和, 更に塩酸酸性としたのち, 一度沸とう近くまで加熱する。ろ過, 洗滌したのち, ろ液に 10% 塩化バリウム溶液 30ml を加え, 湯煎上で約 2 時間加熱する。沈澱をろ過, 洗滌, 乾燥, 灰化後約 800℃で灼熱し, 秤量する。

BaSO₄ 重量×0.6189=CdS

3.4 分析結果

上記 4 試料について行なったカドミウム, セレン, 硫黄の分析結果を Table 1 に示す。

Table 1 Analytical result of
Cadmium Pigments, Cadmium
Selenide and Cadmium
Sulphide.

Sample	CdSe (%)		CdS (%)		Cd (%)
	From Se	From Cd	From S	From Cd	
Sample A (Imported)	12.05	—	37.58	—	70.31 (75.22)※
Sample B (Imported)	11.49	—	88.20	—	70.35 (75.35)※
Cadmium Selenide (Reagent)	98.27	99.99			—
Cadmium Sulphide (Reagent)			93.87	94.77	—

※ Marks Percent shows Cd percent
Calculated from Se and S

4 X線回折による結晶構造

上記 4 試料について測定した X 線回折スペクトル (硫化カドミウム (試薬) は微結晶のためスペクトルが得られなかった) を Fig 1, Table 2^{5), 6)} に示す。

Table 2 X-Ray Refraction Data of Cadmium Pigments,
Cadmium Selenide and Cadmium Sulphide.

CdSe				CdS		Sample A (Imported)		Sample B (Imported)	
Reference data Å	Measured Å	Reference data intensity	Measured intensity	Reference data Å	Reference intensity	Measured Å	Measured intensity	Measured Å	Measured intensity
3.72	3.71	100	100	3.58	75	3.59	92	3.59	94
3.51	3.49	70	57	3.36	59	3.38	68	3.38	77
3.29	3.28	75	61	3.16	100	3.17	100	3.17	100
3.55	5.54	36	20	2.45	25	2.47	13	2.47	21
2.15	2.14	85	88	2.07	57	2.08	67	2.08	75
1.98	1.97	77	23	1.90	42	1.91	55	1.91	56
1.83	1.83	51	25						

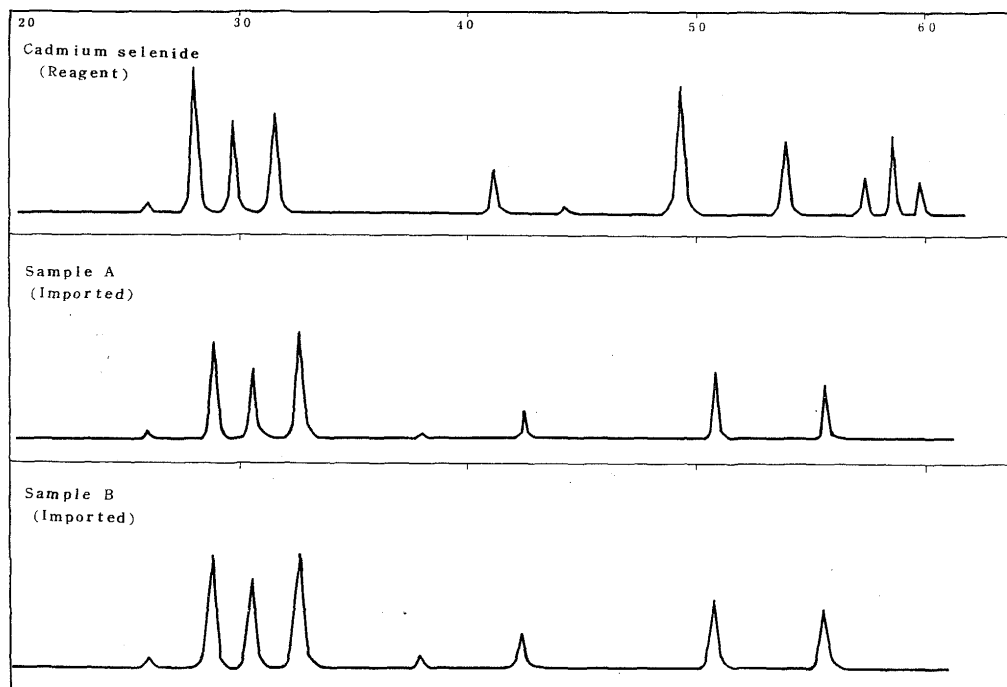


Fig 1 X-Ray Refraction Spectra of Cadmium Selenide and Cadmium Pigments.

5 実験結果の考察及び結論

輸入試料についてセレン，硫黄の定量結果から計算した硫化カドミウム，セレン化カドミウムの含有量は2試料（A，B）について若干の相違は認められたが，硫化カドミウム 87～88%，セレン化カドミウム 11～12%の範囲であった。

又X線回折からはこれら2成分が単なる混合物ではなく硫化カドミウムに非常に近い格子間隔をもつ結晶構造を有する固溶体である事がわかった。

Table 2, Fig 1 に示すごとく，輸入試料は硫化カドミウムのX線回折とほとんど同じで，やや格子間隔が大きくなっている。これは硫化カドミウムの結晶の中へ原子の大きいセレンが入って格子間隔が大きくなったためと解釈できる。しかもセレンが少量（11～12%）であるから長波長側へのズレも極くわずかである点，化学分析の結果ともよく一致する。

カドミウムの定量結果とセレン，硫黄の定量結果から計算したカドミウムの含有量に数パーセントの開きが認められたが，この原因については次の諸点が考えられる。

- 1) カドミウムの定量結果（キレート滴定法）には殆んどバラツキが認められなかった（小数以下2ケタ以内）が，セレン，硫黄の重量分析には約 1～2%

のバラツキがあった。

- 2) 発光分析の結果，カドミウム以外に微量のシリカ，マグネシウム，アルミニウム，バリウムが検出された。

- 3) 金属化合物，特に金属硫化物の不定比化合物⁷⁾の問題。即ち，当該分析試料は厳密には $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ なる固溶体の一般式を有しない事が考えられる。

この原因を究明するため，今後硫黄の定量にキレート滴定法の採用，不純物の定量，セレン，硫黄の各種割合の硫化セレン化カドミウム固溶体を作り，その定量分析，X線回折スペクトルの検討を行ないたい。

次に本品を硫化セレン化カドミウム（ CdSeS ）（Cadmium sulphoselemide 又は Cadmium selenosulphide）とみる（税表番号第 2848 号）か，顔料（税表番号第 3207）とみるかの問題があるが，これは固溶体をなす顔料全般の問題でもあるので，他のカドミウム系顔料（固溶体をなす）（例へば Cadmium Yellow）等について今後併せて実験を行なって検討したい。

最後に，本実験を行なうにあたり，御教示，御便宜をいただいた本荘化学研究所 本荘栄社長，名古屋市工業研究所 化学課長 椎尾一博士，名古屋大学理学部教授山崎一雄博士及び宇治橋分析官はじめ分析室の方々に厚く御礼を申し上げる。

文 献

- 1) Encyclopedia of Chemical Technology :
Interscience Vol 10 P635
- 2) Color Index : The Society of Dyers and
Colourists Vol 3 P3610
- 3) 顔料便覧：日本顔料技術協会編 P24
- 4) 上野景平：“キレート滴定法” 南江堂 (1961)
P233
- 5) Index to The X-Ray Powder Data File
(1961)ASTM
- 6) X-Ray Refraction Data.
- 7) 森本信男：化学と工業 Vol 19-2. 140
(金属硫化物を中心とする不定比化合物の結晶
化学)



**Determination of Cadmium, Selen and
Sulphur, and X-Ray Crystallographic
Study in Imported Cadmium Pigment**

SAMURO MIWA

(Nagoya Customs Laboratory, 5-Kaigandōri
Minato-Ku Nagoya City)

(Received Feb. 18, 1966)