

九谷色絵具・染付の一考察

藤井 尚行

1. 序言

低火度釉に鉛とアリカリ系があるが、これらで上絵付の装飾が行われたのは7世紀から12世紀にかけてペルシャを中心にしたイスラム陶器である。低火度釉は中国にも伝わり漢時代の緑釉、唐の三彩、明、清の五彩或は赤絵と変転してゆく、我国では奈良時代の最も特色ある焼物で鉛釉を施したもので、これには緑、褐、白の三彩、緑、白また褐、緑の三彩など唐三彩の影響をうけて作ったものである。

高火度白磁製造が発達し低火度彩釉の技術が加えられ、中国に生れた磁器が朝鮮から我国肥前に伝えられ上絵の形態が確立する。この上絵技術が九谷にも伝えられ現在に至っている。低火度釉の鉛を含むものとしては、通常、塩基性炭酸鉛 ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) = 唐土と、アリカリは水溶性のため他のアルカリ土類や、石、長石等と共に熔かしガラス状にし、粉末としたものがフリットである。これを白玉とよんでいる。上絵具は白玉、唐土の双方に目的の熔融温度に適したところに珪石を加え基礎ガラスとし、着色剤(酸化金属)を加え絵具とする。本研究はこの絵具(黄、緑、紫、青、淡青色)の発色、絵具の層等について実験した。

2. 実験方法

色絵具に使用した原料は白玉、唐土、珪石、酸化鉄、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化銅

(吉村窯業化学工業所)。

染付に使用した原料は福島長石、石灰石、珪石、朝鮮カオリン(日本陶料K.K.)。酸化コバルト、酸化マンガン、酸化ニッケル(吉村窯業化学工業所)等で色絵具、染付の調合をする。資料の素地は九谷花坂粘土を用いた。

焼成は色絵具は電気炉で6時間加熱し、850℃で焼成し、染付は倒焰式ガス窯に入れて、プロパンガスを用いて1,260℃まで加熱したものを資料とした。

九谷色絵の試料、No.1(黄色)、No.2(緑色)、No.3(紫色)、No.4(青色)、No.5(淡青色)、の5種について、それらの色のよってきたる原因についての知見を得るために、拡散反射法による吸収スペクトルを測定した。その結果を拡散反射率に関する $\log f(Rd)^*$ を波数に対してプロットした図を1~5に示す。これらのスペクトルから、各試料について吸光度のもっとも小さい(反射率のもっとも高い)波長をとってみると表1のようになる。

表1 吸光度最小(反射率最大)の波長とその色

試料番号	1	2	5	4	3
波長/mn	600	508	493	461	410
色	黄	緑	青	青	紫

この表では、試料は、その吸収スペクトルの吸

* 拡散反射とは、光が試料の色層の内部で散乱を繰返して、再び層の外部に出てくるもので、比較標準に対する相対拡散反射率をRdとすると、次のKubelKa-MunKの式¹⁾が成立する。

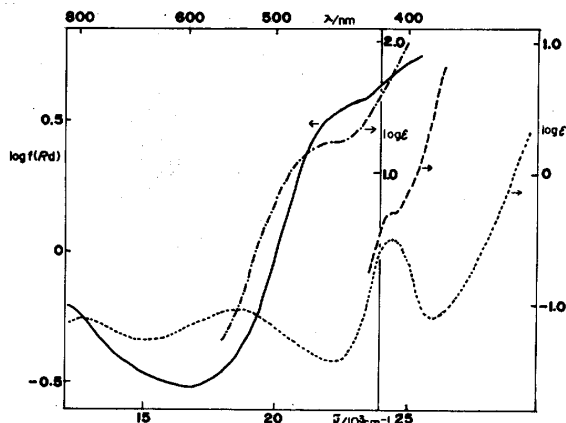
$$f(Rd) \equiv \frac{(1-Rd)^2}{2Rd} = \frac{k}{s}$$

ここでkは光の吸収係数、sは散乱係数である。この式において、Rdが大きい程、f(Rd)は小さくなるので、この値は吸光度に関係するものとなる。この図では縦軸に $\log f(Rd)$ をとってある。

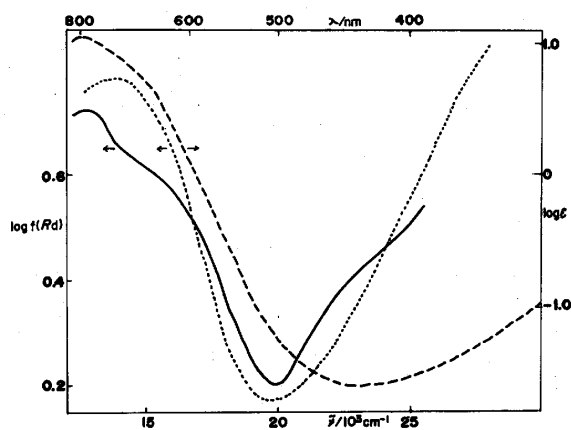
光度最小の波長の、長い方から短かい方への順に並べてあるが、その波長の色は試料の色と大体一致している。

それぞれの色の試料についてX線による構造解析を行っていないので、構造の詳細についての知見は得難いが、上記のスペクトルから可能な限り、錯塩化学的立場から考察を行ってみる。

I. 試料No.1 (黄色)。図1には、その拡散反射法によるスペクトルの外に、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ (5倍量の HClO_4 を溶かした水溶液)のスペクトル並びに $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の酸加水分解平衡定数を用い同時に示してある²⁾。 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ は図にみるように、八面体型高スピン錯体として、 ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$, ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$, ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}$, ${}^4\text{E}_g(\text{G})$ にそれぞれ帰属される吸収極大が $12,600\text{cm}^{-1}$ (794nm), $18,500\text{cm}^{-1}$ (540nm), $24,300\text{cm}^{-1}$ (407nm)に現われる³⁾ために薄紫色を呈するが、これが酸加水分解を受けてヒドロキソ化し、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ になると、端吸収が長波長側に大巾にシフトしてくるために、第III吸収、つまり ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}$, ${}^4\text{E}_g(\text{G})$ のみならず、第II吸収、 ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$ までもそれによってかなり覆われてしまい、わずかに $22,400\text{cm}^{-1}$ (450nm)にshoulderを残している。試料にも同じ波長領域にshoulderがあるが、端吸収は500nm付近までレッドシフトしており、600nm近傍の吸光度がもっとも小さくなっているため黄色を呈するのであろう。従って確実な構造解析の結果がないが、試料が黄色を呈する原因は、恐らく3価のFeの八面体六配位構造における配位子場吸収によるものであろう。

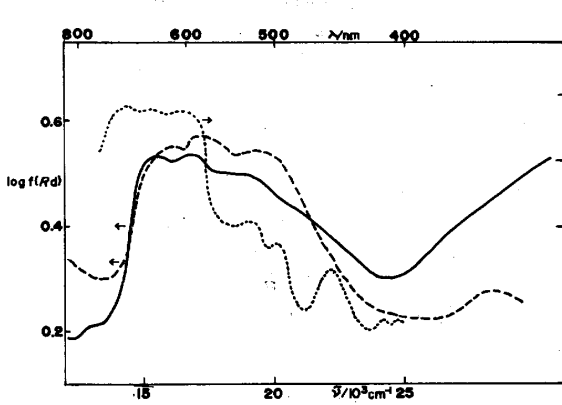


II. 試料No.2 (緑色)。図には、その拡散反射法によるスペクトルと、点群 D_{4h} で与えられる6配位Cu(II)錯体($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)の水溶液のスペクトル⁴⁾および硫酸銅水溶液にアンモニアを加えて得た $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の固体の拡散反射法による吸収スペクトルを示す。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は $10,500\text{cm}^{-1}$ (952nm), $13,000\text{cm}^{-1}$ (769nm)および $14,500\text{cm}^{-1}$ (690nm)に、それぞれ ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$, ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$ および ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ に帰属される吸収をもってあるが、これらは互に波数が近いので1つのブロードな吸収帯を与え、430nm前後で反射率がもっとも大きくなっている。一方 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は硫酸銅の吸収に対応して $13,900\text{cm}^{-1}$ に吸収ピークをもってないが、短波長側の吸収端は硫酸銅におけるよりもずっと長波長側にシフトし、それによって吸収スペクトルの谷の部分、すなわち反射率のもっとも大きい部分が508nmとなっている。このように反射率最大の波長並びに吸収スペクトルの形が試料のそれと酷似しているので、試料中でのCuは酸素原子によって6配位に取囲まれているものと考えられる。



III. 試料No.3 (紫色)。この試料および別に測定した染付の試料 (朝鮮カオリン50.43%, 酸化コバルト47.15%, 酸化マンガン0.8%, 酸化ニッケル1.62%)のスペクトルを図3に示す。両方はその形においてかなり類似しており、660~500nmの波長領域に現われる吸収がそれぞれ3つあり、互にその極大における波長も極めて近い (試料No.3では $15.5, 17.0, 19.1\text{cm}^{-1}$, 染付では $16.3, 17.3, 19.3\text{cm}^{-1}$)。一方 CsCoCl_4 (Co^{2+}

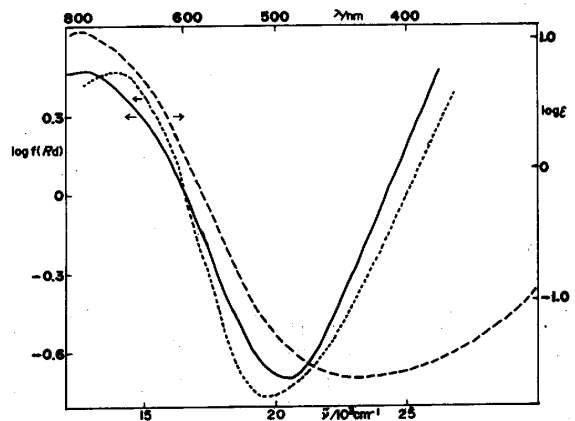
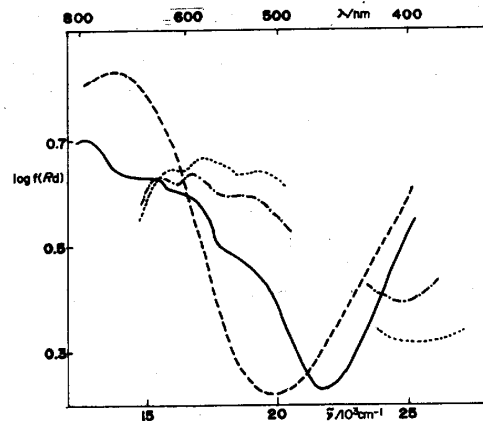
は Cl^- による四面体4配位)の吸収曲線を同時に図3に示してあるが、これでは14.3, 15.6, および16.2にそれぞれ ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (F), ${}^4A_2 \rightarrow T_1$ (F), ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (P) に帰属される吸収極大をもっている⁵⁾ Cl^- よりも O^{2-} が配位子場が強いことを考慮に入れると、試料No.3 (染付も)の吸収帯は CsCoCl_4 の吸収帯がより高波数側へシフトしたものと考えられる。染付は、2価のCoが4個の O^{2-} に四面体状に取囲まれたスピネル構造をとっていると考えられる⁶⁾ ことから、試料No.3でもCoについてはそのような配位状態にあるのではないだろうか。ただ染付と違うところは、吸収曲線が700nm以上の長波長側で急に落込んでいることである。その原因は Mn^{4+} の存在にあるのであろう。その理由の詳細につ



いては述べないが、試料が紫色を呈するのは、染付と同じく400nm近傍に反射率の大きな部分がある外に、700nm以上の波長領域(赤色領域)でも反射率が大きくなっているためであろう。

IV. 試料No.4 (青色)。この試料のスペクトルを図4に示す。なおこの試料は CuO 0.1%と Co_2O_3 0.8%を含んだものから合成されたので、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ および染付の拡散反射法による吸収スペクトル(1部)、さらに試料No.3のそれ(1部)をも併せてその図に示した。試料の吸収スペクトルは、Cuを含むことにより、端吸収が試料No.2におけるように $\text{Cu}(\text{OH})_2$ のそれに近くなっているが、反射率極大の波長領域は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ のそれより可なり高波数側にある。一方700~500nmの波長領域のスペクトルは単調な形をしておらず、3個の吸収ピーク〔15.0, 16.0 (shoulder), 18.0

(shoulder)]をもっている。これらは同じ領域における染付のピーク(16.3, 17.3, 19.2)、試料No.3のピーク(15.5, 17.0, 19.1)にそれぞれ対応するものと思われることから、試料のスペクトルはCuの存在による、さきの $\text{Cu}(\text{OH})_2$ のスペクトルとCoの存在によるコバルトスピネルの構造の吸収のオーバーラップしたものと考えられる。この試料と硫酸銅水溶液及び $\text{Cu}(\text{OH})_2$ のスペクトルを同時に示す。これから試料のスペクトルでは、800nm近傍に現われる吸収は、試料No.2のところでも述べたように、硫酸銅のそれと一致しているが、短波長側ではむしろ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ に近い吸収端をもっていることが分る。ただ反射率最大の波長(480nm)は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ のそれ(510nm)よりも多少短波長側にある。これがこの試料が淡青色を呈する理由であろう。



以上5種の試料のうち、No.2~5の4種の試料の吸収スペクトルを総合すると、次の結論が得られるようである。

(1)遷移金属元素として銅だけを含んでいる絵

具では、硫酸銅よりはむしろ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ に近いスペクトルを与え、緑色がもしくは青色でも淡い色を呈する。

(2)銅のほかにコバルトを含むときは、長波長領域(700~500nm)に染付特有の吸収ピークが現われ、染付に近い青色を呈する。

(3)コバルトのほかにマンガンを含むときは、赤色部(700nm以上)の反射率が、コバルトのみを含む染付の場合よりも強くなるので、赤味がかかった青色もしくは紫色を呈す。

文献

- 1) P. Kubelka and F. Munk, Z. tech. Physik., 12, 593 (1931).

- 2) E. Rabinowitch and W. H. Stockmayer. J. Am. Chem. Soc., 64, 335 (1942)
- 3) A. M. Fatta and R. L. Lintvedt, Inorg. Chem., 10, 478 (1971)
- 4) A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy"; Chapter 9, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1968)
- 5) F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, and M. Goodgame, J. Am. Chem. Soc., 83, 4690 (1961).
- 6) 加藤悦三, 窯協, 66 176 (1958)

謝辞

本実験にあたり金沢大学理学部教授土屋亮吉吉生に御援助願いましたこと、ここに厚く卸礼申し上げます。