

MINERALFARBSTOFFE

鑛物顏料

萬希章編



中華學藝社出版

中華民國十四年十一月初版

翁

學藝鑛物顏料一冊

(68200.2)

每冊定價大洋叁角伍分

外埠酌加運費匯費

編纂者 中華學社 萬希章

發行人 王雲五 上海河南路

印刷所 商務印書館 上海河南路

發行所 商務印書館 上海及各埠

* * * * *

自敘

余服務省立工業學校及職業學校，倏忽十年，覺各種工業專門書籍，太形缺乏。因之學校、教師、學生三面，俱感不便，同時自營江漢造船廠及江漢油漆公司，又覺所用鋼鐵材料及顏料，十九取自外人。生產事業，既形落後，種種利權，因之外溢。怒焉憂之，不揣冒昧，編輯此書，供工業學校及職業學校之採用。同時亦可爲從事斯業者參考之一助。

此書二十年秋季，卽已脫稿，由學藝社託商務印書館出版，於排版時，適罹一二八事變，遂隨商務印書館葬身於劫火之中。最近學藝社內部整理，已復舊觀，囑將出稿錄出。因於課餘之時，竭三月之力，始告結束，此書再度問世，誠不勝桑田滄海之慨！

萬希章書於武昌武勝門江漢油漆公司

目錄

第一章	緒論	一
第一節	光與色及顏料之關係	一
第二節	普通顏料共通之性質	七
第二章	赤色顏料	九
第一節	銀朱	九
第二節	鉛丹	一四
第三節	橙鉛	二〇
第四節	鐵丹	二一

第五節 銻朱.....二五

第三章 青色顏料.....二九

第一節 紺青.....二九

第二節 羣青.....三四

第三節 花紺青.....五二

第四節 鎬青.....五四

第五節 錫鉛青.....五六

第六節 銻青.....五七

第七節 其他之青色顏料.....五八

第四章 黃色顏料.....六〇

第一節	鉛黃·····	六〇
第二節	鋅黃·····	六六
第三節	銻黃·····	六八
第四節	黃土·····	六九
第五節	羅馬黃·····	七一
第六節	鎘黃·····	七三
第七節	鈷黃·····	七五
第八節	雌黃·····	七六
第九節	其他之黃色顏料·····	七七
第五章	綠色顏料·····	七八
第一節	混合綠·····	七八

第二節 銘綠……………八二

第三節 綠青……………八四

第四節 砷綠……………八六

第五節 耶綠……………八七

第六節 岩綠青……………八八

第七節 鈷綠……………八九

第八節 其他各種綠色顏料……………九〇

第六章 褐色顏料……………九二

第一節 烏賊褐……………九三

第二節 錳褐……………九四

第三節 燻黛褐……………九六

第四節 其他之褐色顏料……………九六

第七章 白色顏料……………九八

第一節 鉛白……………九八

第二節 巴慶生鉛白……………一二一

第三節 硫酸鉛……………一二三

第四節 鋅白……………一二五

第五節 鋇白……………一三一

第六節 硫化鋅……………一三四

第七節 阿爾氏白……………一三六

第八節 鋇鋅白……………一三七

第九節 鈣鋅白……………一三九

第十節 銀鑄白……………一三九

第十一節 陶土……………一四一

第十二節 石膏……………一四三

第十三節 碳酸鈣……………一四五

第八章 黑色顏料……………一四六

第一節 油煙……………一四七

第二節 動物質煙……………一五三

第三節 德國黑……………一五六

第四節 象牙黑……………一五七

第五節 煤氣黑……………一五八

第六節 電石氣黑……………一六〇

第七節	黑色顏料試驗法	一六二
第九章	金粉	一六五
第十章	顏料應用	一七〇
第一節	油漆類	一七〇
第二節	印刷用油墨	一七一
第三節	紅印色肉	一七二
第四節	水彩畫顏料	一七三

鑛物顏料

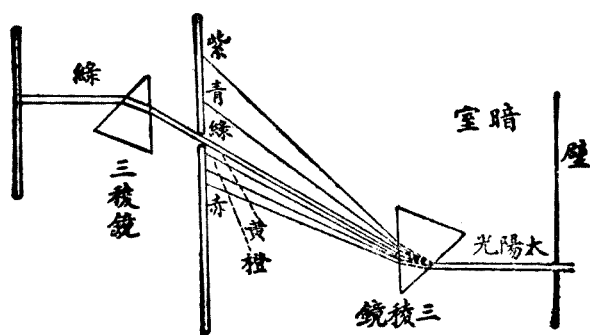
第一章 緒論

第一節 光與色及顏料之關係

普通吾人所謂之光，乃由各種光浪振動，刺激吾人眼球內網膜之視神經而生。因振動數之大小，遂生各種顏色之差異。恰如音響之振動空氣，使耳之鼓膜受其刺激而生音之感覺同。故光與色之生成，為主觀的而非客觀的。各種光色，若為發光物體，則直接由本身發出。若非發光體，則間接吸收發光體之光，由其反射或透過而生。

光之本體，究為何物，至今尚未決定。有謂係極微之質點，以極大之速度，平均向各面作輻射狀發出而生者。以玻璃之密度，亦能自由通過。有謂係由光媒伊的兒之振動而生者。伊的兒為現在假

設存於宇宙具有彈性之一種靈妙物質。大之瀰漫於各星體空間，小之共存於自然界一切物體質點之內。即吾人所謂真空，亦自由存在。發光體分子，以極大之速度，發生振動，由伊的兒作輻射狀，平均傳達於各方，及接觸於吾人之網膜，遂生光感。因振動數之大小，而光分強弱。其波動進行於空間，速度極大，一秒間約十八萬六千英哩。近於發光體者光強，遠者較弱，其強弱之度，與距離之平方為反比例。至光波之振動數，其能為吾人所目見者，為每秒三五兆至八十兆之間，不及三十五兆者，只生熱感，超過八十兆者，則為紫外光線，促進物質化學變化之力極強，皆非吾人所能目見。



第一圖

光線透過空間，空氣密度相同，成一直線進行。若入於水及玻璃中，因密度不同之故，光線生屈折現象。各色光線，因波長不同，其屈折度亦各異。波長小者屈折度大，波長大者屈折度小。若將日光通過三稜鏡，日光內各色，因屈折度不同之故，分解為赤橙黃綠青紫各色。其間漸次變化，毫無痕迹，呈虹景現象，如第一圖。（見上頁）

由精密之計算，各光波之波長及每秒間之振動數如下表。

光	色	波	長 (耗)	振	動	數 (每秒間)
紅			760×10^{-6}			395×10^{12}
橙			656×10^{-6}			458×10^{12}
黃			589×10^{-6}			510×10^{12}
綠			527×10^{-6}			570×10^{12}
青			487×10^{-6}			618×10^{12}
紫			397×10^{-6}			760×10^{12}

由上表知紅之波長最大，其屈折率最小，橙黃等次之，紫之波長最小，其屈折率最大，故虹景色

彩之順序如第一圖。若另以三稜鏡倒置虹景之內，全部俱集於鏡上，則仍合而為白光。若只一色，則現原有之單色，若為二色以上，則現其調和色彩。

日光通過三稜鏡，分解為各色，既如上述，若以他發光體或透過及反射之光通過之，則景色各異。例如由銀朱本體反射之光，通過三稜鏡時，只現赤色部分。透過藍玻璃之光，通過三稜鏡時，景色只現藍色部分。其餘綠黃諸色皆同。銀朱吸收日光各色，反射赤色，故吾人覺其色赤。樹葉吸收日光各色，反射綠色，故見為綠。若持銀朱於日光景色內赤色部分視之，赤色鮮明，漸移於他部分視之，色漸暗淡，及至綠色部內，則呈黑色。故銀朱之赤色，非固有之色，不過反射日光內之赤色已耳。

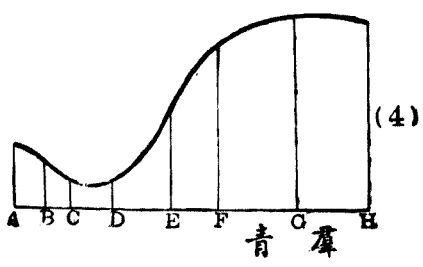
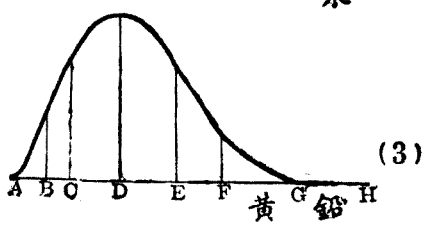
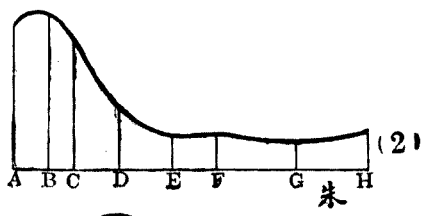
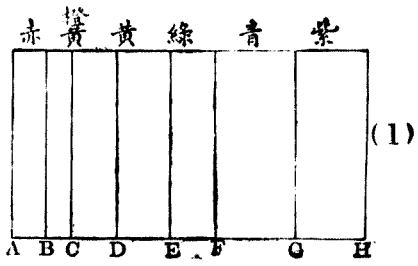
申言之，宇宙之內，森羅萬象，表現無限量顏色，其真象雖難透知，要之因各物質分子之構造各異，其吸收反射透過之光線亦異，故呈各種顏色。光波進行，與各物相遇時，即呈三種現象，一部分反射，一部分侵入內部，被其吸收，一部分透過。自然界中物質，無完全反射完全吸收及完全透過者。完全反射，則呈白色，完全吸收，則呈黑色，完全透過，則呈透明。鏡面之光，幾完全反射，故吾人對鏡，得見吾人之本像。反射又分二種，如鏡面極平者，反射規正，謂之正反射。若物面不平，為不規則之反射，謂

之亂反射。無日光之地，得見物體，亂反射之力也。鏡面雖平，若以顯微鏡窺之，仍不免粗糙。對鏡見像時，仍可見鏡面，即因鏡面仍呈一部分亂反射故也。玻璃透明，將日光大部分透過，因一部分之亂反射，得見玻璃本體，並因一部分之正反射，得見較淡影像。紅玻璃之見爲紅，因透過及反射，皆爲紅色光線之故。若金箔銅箔則異是，反射之光，爲赤黃色，透過之光，爲純綠色，其餘各色，概被吸收，故普通見爲赤黃色，對日光透視，則呈綠色。

實際吾人所見顏料，概非單純之色，茲就銀朱鉛黃羣青三色言之。其反射之光，大部分爲赤黃藍，其餘各色，仍俱反射一小部分，其現象如第二圖。

由下圖觀之，銀朱與鉛黃雖大部分現赤色及黃色，羣青則現藍紫色。故一切顏料，其反射之光線，皆極複雜，無呈單色者。

白光通過三稜鏡，分解爲六色，再取其中之任一色，復使通過三稜鏡，不再分解，僅現本色。由研究之結果，真之原色，只有三種。其餘三色，則由此三原色配合得之。推廣之，即自然界中一切顏色，皆由此三原色配合得之。至此三原色爲何，學者爭論不決，究中以赤綠紫爲三原色之說，爲最有力。



(1) 日光虹景
 ABC... 景中黑線
 (2) (3) (4) 爲銀朱鉛黃羣青等反射光比較之強度。

圖 二 第

吾人網膜神經，亦具赤綠紫三種。赤色神經末梢興奮時，見爲赤色。綠紫二神經末梢同時興奮時，見爲青色。三種神經末梢，同時感覺時，見爲白色。反之見爲黑色。由三種神經感覺之多寡，因得判別自然界中一切顏色。茲以圖表示其關係如下（第三圖）

自然界中之顏色，雖千差萬別，不計其數，然可以顏料代表之。顏料之種類極多，茲擇其重要者，述其來源製法性質用途試驗法等於次。

第二節 普通顏料共通之性質

普通顏料，須色彩鮮明，難溶於水；有耐酸耐鹼及抵抗氣體作用之力；易與水及油煉合，爲均一之糊狀；曬於日光之中，雖久，不宜褪色或變色；且不含毒性，完備以上之性質，是爲理想的顏料。實際上因用途之關係，無完全具備以上諸性質者。例如圖畫用印刷用之顏料，須質地精細，顏色鮮明，概爲上等，其抵抗空氣日光之力頗強。至油漆用廣告畫用顏料，則質地較粗者，亦可用之。二種或數種

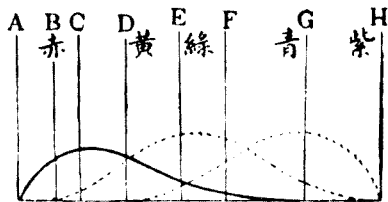


圖 三 第

顏料混合時，須不致互相傷害。

最初顏料，概取之於天然產物。如白土、石膏、辰砂、羣青等，將此類礦物採取後，研細水簸之，以供繪畫之用。抵抗日光及空氣之力頗強。惜色澤不甚鮮美。欲得美麗之顏料，概由人工製造之。

由人工製造之顏料，種類甚多，大別之爲無機顏料及有機顏料二種。無機顏料，即礦物顏料，爲金屬之氧化物、硫化物及各種鹽類，如銀朱、鉛白、鉛黃等是。有機顏料，亦稱色素顏料，爲動植物體內所含有的機色素，加適當之沈澱劑，使之沈澱，而生不溶解之顏料，如胭脂、藤黃等是。最近人造色素事業發達，多有即用人造色素，加適當之沈澱劑以製造各種色素顏料者，當另書詳述之。

本書所述，僅及礦物顏料，製法雖多，不外乾法溼法二者。溼法亦稱沈澱法，即取二種或數種原料，分別溶於水中，依法混合，使生沈澱，如黃鉛、紺青等是也。乾法又稱焙燒法，即將原料入坩堝中或爐中，焙燒而製之，如鋅白、羣青等是也。由乾法所得顏料，粒質堅實，須十分研細，用水簸法精製之，然後可用。由溼法所得顏料，其粒質雖不甚堅，往往有結晶者，故溶液之濃度及溫度，須極注意，始可得結晶極細之製品。

第二章 赤色顏料

赤色爲吾人喜閱之色，通覽世界各國，皆以之表示喜祝。其種類甚多，但其鮮美者，概屬人造色素，或由動植物製成之赤色顏料。抵抗日光及空氣之力頗弱。其抵抗力較強者，色彩不甚鮮美。茲僅就礦物質赤色顏料，列述於下。

第一節 銀朱 (Vermilion)

銀朱爲最古習知之赤色顏料。其化學成分，爲硫化銻 (HgS)。天然產於巖石之中，呈赤色結晶，俗所謂辰砂 (Cinnabar) 是也。吾國滇黔湘南諸地，產之頗多。天然產辰砂，爲深紅色結晶，夾土砂及其他雜物質，不適於顏料之用，惟爲製銻之原料。

銀朱之製造，分乾式溼式二法。亦有乾溼二法併用者。製品之良否，概由製法而異。

(1) 乾式法 此法先將銻與硫黃攪拌混合，使化為黑色之硫化銻。再由昇華法得赤色銀朱。其製法順序如下：取銻百分硫黃二十分，入於木製或鐵製乳鉢中，極力攪拌，二者漸漸化合，變為黑色。然此並未完全化合，強壓之，銻分仍呈球狀溢出。即一部分硫黃與銻尚未化合之證。將此混合物 ($HgS + Ag_2S$) 入於鐵鍋，且熱且攪拌之，沸沸發出奇聲，全部變為硫化銻。再強壓之，不生銻球，即化合完全之徵。

次將此黑色塊入於鐵鍋，以鐵蓋密覆之，縫口須用黏土或石膏塗敷，勿使漏氣。蓋上豫穿一小孔，加熱之時，發生二氧化硫氣，得由此逸出。氣盡，再由此孔添加黑塊，繼續加熱。黑塊漸漸蒸發，觸於上蓋內面，即析出赤色粉末結晶。去蓋取下，置水中研碎洗滌而乾燥之。由此法所得之朱，質粒甚細，色彩鮮美，惜為結晶質，被覆力小，不甚合用。

(2) 溼式法 先如前法操作，得硫化銻黑塊，次以氫氧化鈉液處理之，使變為赤色。其法取銻百分，硫黃二十分，混合後，入堅牢鐵壺中，以鐵製乳棒，極力搗研之。銻與硫黃化合，發生大熱，達及百度。發生亞硫酸氣，全部變為黑塊。搗研之時，發熱與否，與製品之關係頗大。徐熱之時，製品色淡，強

熱之時，製品色濃。充分化合後，移於磁製乳鉢中，加氫氧化鈉之濃厚溶液，充分攪拌之，黑色漸漸變化，由橙而赤，終為美麗之朱。此時溫度之高低，與色彩之濃淡，最有關係。高溫色濃，低溫色淡。普通於四五十度時行之。全體變色之後，以稀薄氫氧化鈉溶液洗滌；同時入臼中搗碎。次以水充分洗滌而乾燥之。

(3) 布朗列(Brunner)氏法 銻百分，硫黃華三十八分，入鐵臼中，搗碎之，使生黑色硫化銻。和氫氧化鈉溶液，(水百分氫氧化鈉二十五分之比)入磁製乳鉢中，置溫水器內，保持攝氏四十五度溫度，加熱七八小時。顏色漸漸變赤，須不斷的注意，達顏色最鮮明時，即將煎湯之溫度降下，於低溫加熱數時間。然後洗滌乾燥之。氫氧化鈉之濃度，與製品之色彩攸關，故溶液之濃度，須一定不變。

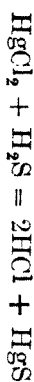
注意事項 (一) 黑色硫化銻，由氫氧化鈉液變色時，達適當之色彩，即須操作中，投於水中，行研洗工程。若將此機會逸去，長浸液中，則製品之色澤，反轉為暗赤。(二) 變色工程中，不能中途停止，否則決難得良好製品。

由上各法所得之赤色硫化銻，除含多量之氫氧化鈉外，猶含未化合之硫黃及銻，先用稀氫氧化鈉液洗滌，次用水洗清，使不含氫氧化鈉，次和硝酸加熱，使硫黃氧化，變為硫酸。復以水反覆洗滌，用水簸法分出銀朱。殘餘者即遊離金屬銻。

此外雖尚有種種方法，公佈於世，其原理大致相同。至製品之濃淡，色澤之鮮明與否，全由製者之經驗而定。

最近電氣化學發達，有欲用電氣分解法以製朱者。法以木製之槽為電解池，用淺皿盛銻置槽中，是為陽極。槽底置鍍銅之鐵板，是為陰極。槽內充滿硝酸銹八·〇%及硝酸鈉八·〇%之溶液，亞硫酸氣不絕噴入槽內，通以電流，銻與硫黃化合，遂生赤色銀朱。其他方法雖多，尚無實行之者。

硫化銻化學成分，只 Hg_2S 一種。由昇銻水溶液，通硫化氫時，亦可得之，為黑色沈澱。



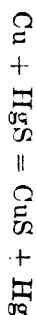
乾燥後，納入玻璃管內，加熱使之昇華，則凝於管之上部，生赤色之 Hg_2S 。又黑色 Hg_2S ，以氫氧化鈉液煮沸時，亦可變為赤色。其成分並無變化，可謂之為同分異性體。其變化之原因不明，要由分

子中原子排列狀況變化而起，則可斷言。

銀朱之性質 銀朱爲美麗赤色顏料。粉末狀，外觀雖不甚美，和油及漆煉合後，則得極鮮麗之顏色。比重甚高，約爲八·二。由乾式法所得者，雖爲結晶性；由溼式法所得者，則結晶細微，迨爲無定形。皆爲不透明質，被覆力極大，不受酸及鹼之作用，可溶於王水中，得透明溶液。又可溶於濃厚硫化鉀溶液中，釋稀之時，復得黑色硫化銻沈澱。耐日光之力頗強，爲最古不變色之顏料。但由阿布列（Abney）氏之研究，用朱作水彩畫，數年之後，漸漸變褐，終成黑色。

市販銀朱，有濃淡二種。分析結果，其組成皆爲 Hg_2S 。茲取二者等量，投於盛水一立之玻璃器中，極力振盪後靜置之，濃色朱僅二十分間下降，淡色朱則須數時間。故朱色之濃淡，謂由其粒子之粗細而分，亦無不可。

朱之用途甚廣。其主要用途，爲和蓖麻子油及艾草茸煉合製造印肉。又和亞麻仁油或桐油煉合，可製印刷用紅墨。且可與漆混用，爲製朱漆之材料。但上項印墨，銅板上不能使用，因硫化銻遇銅，易起化學變化，生黑色硫化銅，使顏色毀壞。



遊離銻分，復與銅化合，生銻銅齊，使銅板損傷。惟銅板鍍鎳後，可免此弊。又朱忌與含鉛顏料混用，因朱中之硫黃，易與鉛化合，生黑色硫化鉛故也。又有機性顏料，亦多忌與朱合用。故朱宜單獨使用，以不作混合色為佳。

置朱於磁片上灼熱之，全部揮發，所留灰分，不得超過〇・二——〇・三%。若偽和鉛丹等廉價顏料，灰分較多，易於認識。朱之價值頗昂，故多混合異物。色澤不鮮美者，則混加有機性色素。此時加酒精振盪靜置後，由酒精之着色，可以認識之。朱之製法不完全，易混有遊離硫黃。取鉛丹少許，和水與之煉和放置之，則漸漸變為黑色。又有偽和雄黃於其中者，以氫氧化鈉液煮沸後，加硝酸使呈酸性，通硫化二氫，若生黃色硫化砷沈澱，含雄黃之證也。

第二節 鉛丹 (Red Lead)

鉛丹為次於朱之赤色顏料，知之甚古。其用途亦廣。其成分為鉛之氧化物，可以 Pb_3O_4 之分子

式表之。製法簡單，即先將鉛塊熔融，使與空氣接觸，氧化之即得。其工程得分下列二段。

(一) 先將鉛塊熔融，攪伴使之氧化。在大規模之工場，特設反射爐，置鉛塊於爐內行之。若小工廠製造，則用徑二尺深一尺之平底鐵鍋，置於爐上，投鉛塊於其內，加熱使熔，與空氣接觸，氧化而生氧化鉛。特備攪拌器不絕攪拌，俾得完全氧化。有時加硝石及明礬於其中，以促進氧化作用，所得之黃色一氧化鉛 (PbO) 內混鉛屑，宜設法除去之。法投此混合物於水槽中，充分攪拌之，金屬鉛即時沈澱，收集取去後，其餘之一氧化鉛，因得分別乾燥之。

上項工程，氧化之狀況，須十分注意。因一氧化鉛，其分子式雖同為 PbO ，但因生成之狀況不同，得生二種性質相異之物質。即徐徐加熱氧化，生黃色粉末，是為普通之密陀僧 (*Massicot*)。高溫加熱，使鉛塊熔融氧化，冷卻後，得褐色片狀結晶，是為結晶密陀僧 (*Litharge*)。成此物後，使再變為鉛丹，甚為困難。故氧化時須充分注意，務使全部，皆變為黃色密陀僧，是在職工之熟練耳。

(二) 將上項黃色密陀僧，更加強熱，使變為赤色四氧化三鉛。加熱時宜注意，溫度不可過高。普通用反射爐加熱，時時攪拌，使空氣充分流通，促進氧化作用，且時常取出一部分，檢其色澤，至所

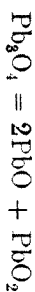
欲之色彩而止。然後充分研碎之，即為商品。鉛百斤，可製鉛丹百零八斤。鉛丹生成之化學變化，略如下式：



此反應由金屬鉛置鐵鍋中，流通空氣加熱氧化而得。繼續加熱時，則更吸收氧氣而生鉛丹。其反應式如下：



鉛丹以酸處理之，一部分溶解，一部分生暗褐色沈澱。檢查其成分，為二氧化鉛 (PbO_2)。故鉛丹之構造，似為一氧化鉛與二氧化鉛之混合物。其組成如次：



但細考其性質，不甚適合。因一氧化鉛微溶於水中，其溶液呈鹼性，而鉛丹則否。又一氧化鉛易溶於稀醋酸中，而鉛丹亦否。故鉛丹非以上二者之混合物，乃含四鹽基鉛酸之鉛鹽。其構成之變遷，可以下式表之。



鉛丹爲赤色結晶性之細末，比重甚大，爲八·六二至九·〇八。遇熱變色，由深紅而暗而紫。冷時復還原色。赤熱之時，失其氧氣，仍還原而爲一氧化鉛。鉛丹以冰醋酸煮之，漸漸溶解，初餘褐色之二氧化鉛，終至全部溶解。以硝酸處理之，亦同。以鹽酸處理之，發生氯氣，同時得白色氯化鉛結晶。以硫酸煮之，全部變爲白色硫酸鉛。用鉛丹作顏料，其效甚大。顏色鮮麗，被覆力亦大。易與油煉合。與熟桐油煉合之油漆，乾燥迅速，生極堅固之薄膜。故用爲鐵管接合劑，或塗於鐵材之上，以防生鏽。抵抗日光空氣之力頗強，無變色之患。但遇硫化氫氣，易化合變爲黑色。硫化鉛。又忌與含硫顏料混用。鉛丹又爲陶磁器及玻璃類製造之材料。其用途甚廣。

製鉛丹用之鉛塊，須擇純粹者，忌含銀銅鋅等金屬。用時須詳細檢查之。茲將各國市販鉛塊，分析之如下表。

元素	類別	英	國	鉛	西	班	牙	鉛	日	本	鉛
Pb				九九·二九			九五·八一				九九·八八二〇〇

Pb	0.05	3.36	0.03140
As	—	—	痕跡
Cu	0.11	0.111	—
Fe	} 0.04	} 0.111	} 0.03140
Zn			
S	—	—	痕跡
Ag	—	—	0.00115

鉛之氧化物，除鉛丹外，猶有多少高級氧化物，如五氧化四鉛 (Pb_4O_6) 及六氧化五鉛 (Pb_5O_6)。故鉛丹內亦不免含有之。

鉛丹價值，不甚昂貴，故偽和之事較少。若有之，惟混鐵丹耳。檢查之法，先和硝酸煮沸，使全部溶解，若有殘滓，含硅石及黏土之證。濾過後，濾液宜透明無色，若着淡黃色，含鐵丹之證。加黃血鹽溶液，即生藍色紺青沈澱。若欲確定其分量，先加稀硫酸及微量酒精，使鉛液全變為硫酸鉛而沈澱。濾去

後，再求所含銅鐵分量。又使鉛丹色澤鮮明，嘗用有機赤色顏料着色。取試料以水煮沸之。溶液着色呈螢光者即其證。

鉛丹貿易，欲定其品位，嘗行下之工業分析。是爲巴卡（Baucher）氏檢查法。茲述其順序如次。

(1) 夾雜物 取試料十克，加強硝酸使二氧化鉛完全溶解。若猶有不溶解者，可加轉化糖，使二氧化鉛還原，變爲一氧化鉛。將上液傾瀉後，再加硝酸溶解之。復用傾瀉法去其溶液。將殘滓以水洗滌，瀘於重量已知之瀘紙上。加熱至 105°C ，乾燥後秤量之。是爲不溶解性之夾雜物。其量不得超過 0.15% 。

(2) 二氧化鉛 取試料十克，加 $\frac{1}{10}\text{N}$ 硝酸 500c.c. 於沙皿上加熱四小時，分離之，二氧化鉛自然沈降。由傾瀉法充分洗滌之。瀘於已知重量之瀘紙上，乾燥而秤量之。其量約爲 $20-24\%$ 。

(3) 遊離一氧化鉛 取試料十克，加冰醋酸二十克，水 500c.c. 於煎湯上煮沸之，使遊離一氧化鉛完全溶解。將不溶解物充分洗滌，用上法秤量之。此時減少之量，即所含一氧化鉛之量。理論上應無此物。然普通商品，常含 $40-60\%$ 。以此等商品作油漆，如遇海水及含銻較富之水，

甚易腐蝕。

(4) 化合一氧化鉛 以上三量之和，由全量減之，即得。

由上法分析市品，結果如下。

日	項比	重夾雜物	PbO ₂	化合 PbO	遊離 PbO	水分
理論上	—	—	三四·八一	六五·一九	—	—
第一號	八·二六	〇·一	二七·四三	四七·一七	一六·一七	〇·〇二五
第二號	七·六三	—	二六·四六	五〇·〇八	二二·五一	〇·三〇〇

第三節 橙鉛 (Orange Lead)

橙鉛亦鉛丹之一種。燒密陀僧得鉛丹。燒鉛白即得橙鉛。其成分可以 Pb_2O_4 ($PbCO_3$)_x 之分子式表之。色彩美麗，被覆力大。與油極易煉合。長時間保存，不似鉛丹之易與油分離下沉，故為鉛丹之代用品頗佳。以稀酸與硝酸處理之，容易溶解。此外有所謂鉛黃者，為後章所述之鹽基性鉻酸鉛，與

此迥異，不可混同之。

第四節 鐵丹 (Red iron)

鐵丹爲極廉之紅色顏料，有代赭辨柄紅殼等名稱。其化學成分爲三氧化二鐵 (Fe_2O_3)。天然赤鐵礦，爲赤色之結晶而產出色微帶褐，其質甚堅。研碎之以作顏料，事頗不易。故供顏料用之鐵丹，概由人工製造之。其法亦有乾溼二種。乾式法即將綠礬 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 灼熱之而得。最初徐徐加熱，使結晶水蒸發，至 200°C ，結晶水全部失去，變爲白色粉末。繼續加熱，則發生硫酞及亞硫酞氣，得赤色之第二氧化鐵。其反應式如下。



硫酞氣甚爲貴重，可製發烟硫酸。故鐵丹亦可爲由綠礬製硫酸所得之副產品。

用綠礬製鐵丹，若將結晶者置爐中燒之，則結晶水溢出，取扱不便。故宜先在爐外，以低溫加熱，將結晶水燒去一部分，然後移於爐中燒之。其色漸漸變赤，時時由爐中取出檢驗，達適當之度而止。

即為美麗赤色顏料。

硫酸鐵往往為他種製造業之副產物。如製釘廠用硫酸洗鐵條鏽時，其廢液結晶，即生綠礬。兵工廠洗滌鐵器亦然。若從此廢液直接製鐵丹，可先加碳酸鈉液，使變為氫氧化鐵，收集沈澱乾燥灼熱之即得鐵丹。此法稱為溼式法，實則可稱半乾半溼法。從上廢液中，又可得副產物硫酸鈉。

又黃土 (Ocher) 之主成分為含氧化鐵之黏土，水簸之後，可以得一種黃色顏料。灼熱之時，其色變赤，可為鐵丹代用品。鐵丹色彩濃淡之良否，全視焙燒時火候適宜與否而定。據巴卡氏研究之結果，爐中熱度高加熱時間長，製品漸漸變色，由橙而赤而紫。故同一顏料，其價值隨燒焙之程度而異。強熱者價高。巴卡氏又取黃土水簸乾燥後焙燒之，因溫度之高低，得下列各種相異製品。

項	目	一	二	三	四	五	六	七
氧化鐵	溶於鹽酸者	三九四〇	八七四五〇	八七四七〇	八九五六〇	九〇六一〇	九〇三七〇	九一〇五〇
	不溶於鹽酸者	—	—	—	—	—	〇〇一〇	〇〇一〇
不溶解於鹽酸之物質	揮發性物	七〇九〇	一〇四〇	〇五二〇	〇一〇〇	—	—	—
	不揮發性物	一〇〇七〇	六七五〇	九六〇〇	九二七〇	七五二〇	七九二〇	七三三〇

由上表視之，焙燒之時間長，吸水性漸失，溶解於酸部分，隨氧分量之增加，亦因而變化。故為鐵材之防腐劑，宜用長時間焙燒，且耐酸之力較大者。

鐵丹抵抗日光及空氣之力頗強。易與油煉合，其着色被覆力俱大。惟遇硫黃及硫化氫氣，易變黑色，是其缺點。忌與含硫顏料合用。因其價值極廉，故無偽和異物之事。其品位之標準如下。

- 1、成分中氧化鐵之量多，對於鹽酸之溶解度小。
- 2、比重平均四·二。
- 3、不含重土黏土及砂粒等雜質。
- 4、不含遊離硫酸。

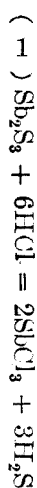
顏 色	分	重	分	其 他 之 成 分
黃	七·八〇	—	四·九〇	六·九〇
褐	四·六〇	三·八四	三·五〇	四·九〇
淡 褐	二·〇〇	三·八四	一·〇七	二·五〇
赤	〇·九四	四·三五	一·八七	四·三五
紫 赤	〇·三四	四·二四	一·七〇	四·二四
紫	〇·〇〇	四·四〇	一·七〇	四·四〇
深 紫	〇·〇〇	四·四三	一·六四	四·四三

由綠礬製鐵丹，洗滌不充分時，常含硫酸，用爲塗料，易使鐵材腐蝕。其害甚大，故宜注意分析之。由黃土製鐵丹時，溫度過高，易生黑色之四氧化三鐵（ Fe_3O_4 ），使顏料變爲暗赤。故熱度宜保持均一，焙燒黃土時，常加食鹽5%以調劑之。焙燒時間，約三小時。若焙燒綠礬，則需六小時，且溫度尤宜提高。

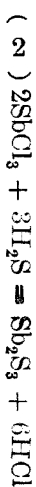
第五節 銻朱 (Antimony cinnabar)

銀朱之色彩雖佳，惜價值甚昂。欲製代用品者頗多，銻朱其一也。其化學成分，爲硫化銻（ Sb_2S_3 ）。天然產出者，有輝銻礦（Stibnite）爲柱狀輝白色之結晶。與銻朱成分雖同，性狀迥異。製銻朱時，因製法之不同，其製品色澤亦各異。由銻之溶液，通硫化氫所得之沈澱，其色橙黃，再與亞硫酸鈉液共煮時，即變爲赤色。其成分仍未變也。

輝銻礦不溶於稀鹽酸，而溶於濃鹽酸中，生成化銻。法用內包鉛板木槽，置碎輝銻礦於其中，加強鹽酸，起下之反應，生成化銻及硫化氫氣。



次將氯化銻置於雙口陶器內，並列十數個，順次導入硫化氫氣於其中。器內起上之逆反應，因生銻朱赤色沈澱。

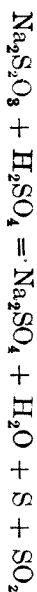


上之反應，全視鹽酸之濃度為轉移。即溶液酸性強時，起(1)式反應。將溶液釋稀，則起(2)式反應。由此法所得銻朱，顏色橙黃，常含遊離硫黃，難為銀朱之代用品。加熱至五六十度，色澤變深。欲得良好製品，可用下法為之。

法於氯化銻液或其他可溶性銻液內，加次亞硫酸鈉，以代替硫化氫氣，微熱後，即起下之反應。

$$2\text{SbCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 6\text{NaCl} + \text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$$

若次亞硫酸鈉之分量過多，則易起下之變化。



遊離硫黃，有混入銻朱之患。故所用分量，宜計算適宜。溶液濃度，亦與色彩有關係。據研究之結

果市販氯化銻液，其濃度爲屈氏浮表 (T.W.) 52。此溶液五容中，加水二容，卽成屈氏 40。溶液。乃加入屈氏 50。之次亞硫酸鈉溶液。所加分量，爲三與七·五之比。

加熱之時，初生帶黑色沈澱。熱至六七十度，其色漸漸變赤，達所欲之色而止。冷後，以水洗滌數回，至不呈酸性，然後以攝氏六十度以下之熱乾燥之。所宜注意者，次亞硫酸鈉分量，不可過多，以免硫黃遊離。溫度不可超過攝氏六十度，否則變爲暗褐色。又易發生亞硫酞氣，宜於空曠之地爲之。

銻朱有橙色赤色二種，外觀雖不甚美，然與油煉和，則頗鮮麗。橙色者質輕，赤色者質較重。不受稀硝酸之作用，溶解於強鹽酸中。雖溶解於氫氧化鈉液中，但遇酸復還原而沈澱。抵抗日光及空氣之力頗強，不受硫黃氣體之侵害。但忌與鹼性顏料如石灰碳酸鎂等混用。用於油漆及印刷者甚少。多用於製造彈性橡皮及火漆之用。其主成分爲 Sb_2S_3 ，含微量水分。色橙者微含遊離硫黃。茲將二者分析表列示於下。

成分	項別	理論	品赤	色	者橙	色	者
水			1		1.10		2.20

錫	硫	黃	二八·二八	二六·七〇	四〇·五六
			七一·四二	七二·二〇	五七·二四

由上表知橙色者含硫黃之量頗多，是由所含遊離硫黃所致。故不能與忌用硫黃之顏料並用。此顏料中常僞和鉛丹代赭鉻橙等物。欲檢查之，可取試料以強鹽酸溶之，若熱時溶解，冷時生白色結晶（ $PbCl_2$ ），含鉛之證。溶液帶黃色，加黃血鹽呈深藍色者，含鐵之證。溶液和酒精加熱，呈綠色時，含鉻之證。

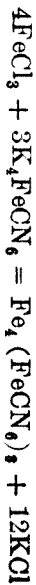
此外尚有氧化銻碘化銻鉻酸銅等赤色化合物，抵抗力弱，不適於顏料之用。紅色玻璃，色雖鮮美，但粉碎之後，顏色消失，亦無顏料之價值，故從略。

第二章 青色顏料

第一節 紺青 (Prussian blue)

紺青又名伯林青，爲目前最美麗最廣用之青色顏料。發明時期，不甚久遠。西歷一七〇四年伯林戴斯 (Dies bach) 氏欲製有機色素，偶然用牛血和鹼混勻熔熱，以水浸出其溶解物，加綠礬溶液，即得青色沈澱，是爲紺青發明之始。實際工業製造，至威爾慶松 (Wilkinson) 氏始告成功。亦先用牛血與硝石熔融，其浸出液，再與硫酸亞鐵液作用而生。此時黃血鹽赤血鹽製造事業，尙未發達，故無甚進步。及後種種原料，容易精製，其變化原理，亦漸闡明，紺青事業，始實現於工業製造。

加黃血鹽於第二鐵鹽溶液，即生美麗青色沈澱，是爲紺青。

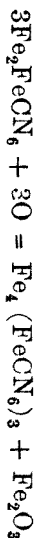


由上法所得青色沈澱，其質甚粗，不適於顏料之用。實際製造，不用第二鐵鹽，而用第一鐵鹽與黃血鹽作用，生白色沈澱，再氧化使變為青色，則質甚細緻。市販紺青以吾國產物為最佳。在國外銷行，有中華青 (China blue) 之名。色澤佳良，有金屬光澤，破碎面呈介殼狀。其製法如下。

取精製綠礬百兩，溶解於水，置徑四尺深一尺之鉛鍋內，另取黃血鹽百兩，溶解於水，拌和其中，生帶青白色絮狀沈澱，是為培化第一鐵。其反應式如下。



培化第一鐵，為不安定之物質。遇氧化劑變為紺青。



氧化工程，用重鉻酸鉀十四兩，強硫酸百兩，加入其中。用蒸氣加熱。鍋中起氧化作用，變為紺青。此氧化工程，與製品良否，關係極大。有用硝酸漂白粉王水等者。結果以上法為良。氧化之前，不可使與空氣長久接觸。因接觸久，恐其中一部分硫酸亞鐵，變為氧化鐵，損害製品。欲製廉價紺青，不加氧化劑，將沈澱洗滌濾過後，曝曬於空氣之中，久之自然氧化而呈青色。由此法所得製品，成色較劣。所

用綠礬，尤須精製，使不含氧化鐵。

近來市品中，有所謂普魯士藍 (Brunswick blue) 者，即紺青中加硫酸鋇黏土石膏等無害之材料，為體質劑，而製之者。法取硫酸鋇千兩，浮游於水二斗之中，加綠礬五十兩於中而溶解之，另取黃血鹽五十兩以水溶解後，且加入且攪拌之。生成青白色沈澱後，再設法氧化之。至製品色澤之濃淡，可隨加減體質劑而變更之。

紺青為不溶解性之堅牢顏料。有設法製成可溶性物者，謂之可溶紺青 (Soluble blue) 其製法甚多，茲分述於下。

(1) 布那克氏法 (Blucke's method) 取三氯化鐵一分，溶解於水，加等量之濃厚芒硝溶液，攪拌時，加黃血鹽一分之溶液。將所得沈澱，洗滌乾燥之。溫度不得超過百度，否則色暗。

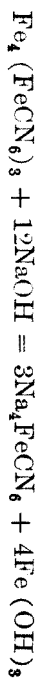
(2) 袁疊爾氏法 (Reindel's method) 鐵線一分，溶解於王水中，另取黃血鹽七分半，溶解於水後，加微量之硼精水。將二液混和後，即生沈澱。洗滌而乾燥之。

(3) 化成法 由普通不溶解性紺青，使變為可溶性。取紺青百斤，浮遊於水二石五斗之中，

加黃血鹽三十斤，煮沸三四時間，濾過洗滌而乾燥之。

可溶性紺青，前此為製藍色澱水之用。最近人造色素發達，已無用之者。

紺青為鮮美之青色顏料，乾燥時，呈金屬光澤，不受稀酸作用，但遇蓆酸即溶解，遇鹼類亦甚易變化，失去顏色。



遇石灰鹼精水等，加熱時，亦起上之反應。故不可與鹼性顏料混用。抵抗日光之力甚強。久曬於日光時，其色稍褪，但置於暗所數時，仍復舊色，此為紺青之特性。遇熱分解，殘餘氧化鐵。但遇低溫度，則不完全分解，而生暗褐色殘滓。為氧化鐵與炭素之混合物。紺青為堅牢顏料，不易變化，除鹼性顏料外，與任何顏料，皆可混用，無變色之虞。但含硫黃之顏料，以不混用為宜。

石炭乾溜工業，用氧化鐵以除氣體中有害物質。檢其殘滓，常含少量紺青。乃氣體中所含特酸，與鐵化合而生。其量約為二——三%。收集後，以鹼液處理，紺青溶解。濾過後，加酸中和，復得紺青沈澱。由此法所得紺青，質甚精良，惜原料不甚豐富。亦難見諸實行。

德國色料雜誌，載有製造上等紺青法，茲譯述於次。

第一桶硫酸亞鐵一九〇斤，溶解後，將不溶解殘滓除去之。

第二桶黃血鹽二〇〇斤，溶解於水四石中，以軟水爲宜。

第三桶之容積，須二倍於前二桶之和。

先將第一桶溶液，移入第三桶中。次將第二桶溶液，徐徐加入，且加且攪拌之。生蒼白色膠狀物質。靜置一二日，沈澱下降，將上液用吸虹吸去之。用鉛製吸虹吸入櫟木製桶中，直接送入蒸氣，加熱三十分間。再移入大桶，注加冷水攪拌之。沈澱沈降後，將上液吸去。舉行氧化工程，即得美麗紺青。法取漂粉五十斤，溶解於水二斗五升中，將不溶解物濾去後，加入前項沈澱中，更加强鹽酸百斤。加熱三四十度，至呈極濃青色，洗滌數回，濾過乾燥之。溫度不得超過攝氏六十度。此製品現於市場，稱爲巴里青(Paris blue)由紺青製可溶紺青，取上記紺青，加水三〇——四〇%，使呈泥狀，徐徐加碳酸（約爲乾紺青三·五%）及黃血鹽（約爲乾紺青二·五——三·五%）之溶液，充分攪拌之，時時取出少許，檢查其溶解度，至適宜而止。壓搾乾燥之，即爲市品。碳酸用量，不可過剩。

又市販鋼青 (Steel blue) 之製法如下。

第一桶黃血鹽二百斤溶於軟水四石內。

第二桶硫酸亞鐵百九十斤溶於水四石中。

將二液殘滓取去後，置第二液於別器，以第一液徐徐攪拌加入之，生蒼白色沈澱。移於鉛桶中，加強硫酸百五六十斤，以氣壓八磅之蒸氣，加熱十二時間。冷至 35°C ，加氯酸鉀二十三斤之水溶液，徐徐注入，不絕攪拌。八小時後，水洗濾過而乾燥之。此紺青用為染紙色料極佳。

第二節 羣青 (Ultramarine)

羣青為美麗青色顏料，從前專用天然產品。一八二〇年以來，發明人造方法，天然產物，遂遭淘汰。天然產羣青，俗稱瑠璃 (Lapis lazuli)。吾國產之最多。其少量混存於石灰石硫化鐵礦中，採集之法，將鑛石粉碎焙燒後，浸於醋酸中，溶去石灰質，再粉碎之。和樹脂亞麻仁油，白蠟等物，盛於棉布袋內，入溫湯中杵叩之。羣青通過棉布，出於水中。數回水洗後，再以酒精洗去油蠟諸質。此法所得羣青，

不過原礦中二——三%。經多數化學者注意分析，其結果如下表。

成分	表別第	一	表第	二	表
氧化硅	SiO_2		三五·八		四七·三〇六
氧化鋁	Al_2O_3		三四·八		二二·〇〇〇
氧化鈉	Na_2O		二三·二		一一·〇六三
硫黃			三一		〇·一八八
碳酸鈣	CaCO_3		三一		—
氧化鈣	CaO		—		一·五四六
硫酸	H_2SO_4		—		四·六七九
水分及損失			—		一一·二一八

由上表知羣青成分，頗不一致。其主成分可視為由氧化硅氧化鋁氧化鈉硫黃等所成之硫酸鈉 (Sodium aluminium sulphate) 而成。伴有硫化鈉及硫酸鈉等。至鐵分則為羣青不純之夾雜物。其呈色之原因，不甚明白，經幾許研究，得無數人工合成方法，始覺漸有端倪。十九世紀初，露

布蘭製鹼法發明。由芒硝製硫化鈉時，其爐之近傍，常生青色物質。據瓦規林 (Vauquelin) 氏研究之結果，其成分與天然羣青相一致。因此得以推測人工合成之法。爾時法國科學獎勵會，復懸賞徵求人工合成方法。至一八二八年，窺滅 (Quimet) 氏創造新法，得此獎賞。以後利用之法漸廣，各種製造方法，亦漸漸改良。茲述其大要於次。

目下市販羣青，可分下列三種。

- 1、硫酸羣青 淡青色
- 2、碳酸羣青 帶紫青色
- 3、硅酸羣青 帶紫青色

製此等羣青必要之材料，為陶土、芒硝、碳酸鈉、硫黃、石炭、樹脂、石英、硅藻土等。原料性質之良否，與製品極有關係，茲述其選擇法於下。

1、陶土 陶土為製造羣青主要原料。有即用原礦，亦有經水簸後用之者。須先為物理之試驗，即（甲）砂粒之檢定，（乙）比重之檢定，（丙）耐火性之檢定等是也。

至化學試驗方法，須檢定其硅酸量。遊離硅酸及化合硅酸，亦須分別測定。求其相互比率，及對氧化鋁之比率。此為製造羣青最要之點。據研究之結果，知硫酸羣青，須為 $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 之比例。若氧化硅之分量，增至 $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，則不堪使用。至製炭酸羣青，則不問陶土之成分如何，俱可使用。究以 $2.5\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 之比例為最佳。氧化硅之量，增加至 $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 時，生成羣青，微帶赤色。增加耐酸性質。

2、氧化硅 氧化硅之材料，為天然石英末，硅藻土及製造硫酸鋁時用硫酸煮黏土之殘滓等。就中以石英末為最純。硅藻土內，含有土質，宜水簸後用之。又其質甚粗鬆，故有容積過大之弊。至製硫酸鋁之殘滓，含有硫酸，是宜注意，茲將其分析表，列之於下。

灼熱減量	七·四五	氧	化	鋁	七·九二	硫	酸	三·〇二
氧化硅	七九·一四	氧	化	鐵	一·二〇	氧	化	砷
								微量

3、硫黃 硫黃，粗製硫黃及精製硫黃，俱可用之。惟粗製硫黃，其灰分不得超過二·〇%，且須選顏色鮮黃者用之。若帶暗褐色，則粉碎甚難，不適於用。

4、碳酸鈉 碳酸鈉由露布蘭法或硃精法製造者，俱可用之。惟忌含鐵分。否則損害製品色澤。
 5、芒硝 芒硝，即硫酸鈉，由製造羣青之廢液收回，反覆結晶而用之。亦忌含鐵分。外形宜純白，不宜含有酸質。灼熱後用之。

- 6、樹脂 樹脂俗名松香，用市品中灰分較少者。
- 7、石炭 石炭亦宜擇灰分較少，且不含鐵分者。

各種羣青製造之法，大別為二，即間接法與直接法是也。

(甲)間接法 將各種材料，配合適宜，先投於爐中燒之，另置他爐中，再加高熱，至呈所欲之色而止。其原料配合之分量，如下表。

原料	類	別	硫酸羣青	同	上	炭酸羣青	硅酸羣青	同	上
黏土			四八·三		四七·二	三六·八	九〇·〇		一〇〇·〇
芒硝			四三·五		一九·三	—	—		—
碳酸鈉			八·二		一九·三	三六·八	一〇〇·〇		九〇·〇

木	炭	八·一	—	—	—	—	四·〇
硫	黃	六·一	—	二二·〇	—	六〇〇	一〇〇〇
樹	脂	—	—	—	—	—	六〇
Capal	—	—	—	四·四	—	—	—
硅	石	—	—	—	—	一〇〇	—

先將上之原料，粉碎極細，以水煉成糊狀，乾燥之。此配合量，在硫酸羣青，其炭酸鈉之量，與黏土中所含硅酸量之半分化合，並與一部硫黃化成多硫物，即足。又硫黃之殘部，與過剩之炭酸鈉化合，生成硫化鈉 (Na_2S)。將上之乾燥混合物，置坩堝中，斷絕空氣加熱，各成分互相化合，生白色物質，是為白色羣青 (White ultramarine)。坩堝為黏土所製，深五寸徑三寸，具有扁平密蓋。其上可互相順次堆積。其內填裝乾燥混合物，嚴密加蓋後，置於反射爐或其他爐中，焙燒。至熱度之加減，與製品之色及性質，俱有重大關係。就中硫酸羣青，最需高熱。爐中熾熱七時至十時，達適度時，由爐中取出，勿使與空氣接觸，徐徐冷之。若一觸空氣，則製品色澤不佳。

由上法所得製品，概為塊狀，其外形頗不一致。有呈鼠色或褐色者，普通呈黃綠色或灰青綠色。此時猶含可溶性鈉化合物。欲取去之，將塊狀物浸於水中，以挽臼研碎，可溶物完全溶去，然後去水乾燥之。製品呈綠色，稱為綠色羣青（Green ultramarine）。洗滌液內，含多量硫化鈉及芒硝，宜設法收回之。

綠色羣青之成分，分析之如下表。

成分	表別	第一	第二	第三
氧化硅 SiO_2		二八·三九	三七·八二	三八·五三
氧化鋁 Al_2O_3		二七·三八	二九·三九	二八·九四
氧化鐵 Fe_2O_3		〇·六三	一·四〇	—
氧化鈉 Na_2O		一六·九三	二五·三一	二三·六八
硫黃(遇 H_2SO_4 生 S)		三·四九	三·六四	} 八·三〇
硫黃(遇 H_2SO_4 生 H_2S)		五·六八	三·〇〇	
硫酞 SO_3		〇·五二	〇·五九	—

黏土	Al ₂ Si ₂ O ₇	1.10	—
氧化鈣	CaO	0.83	1.13

綠色羣青，呈美麗綠色，雖可為綠色顏料，但不甚廣行。多設法使變為青色，即市品之青色羣青。變色之法，即加硫黃於其中，於空氣中焙燒之。實際施工之法頗多，其最簡者，為將綠色羣青，盛於淺皿中，並列馬弗爾爐（Muffle furnace）中，撒布少量硫黃於其上，然後加熱，使硫黃燃燒，繼續加熱數時間，將製品取出少許，檢其色澤，至適度而止。

法國工場，用耐火黏土，作特種馬弗爾爐，其牀上撒布綠色羣青，加熱至溫度上昇，可使硫黃燃燒時，然後以特製鐵具，撒硫黃華於其上，使之燃燒。硫黃燃燒終了後，復撒硫黃末於其上，反覆行之數回，至達適度之青色而止。計變色所需硫黃之分量，約為綠色羣青四・〇%，其溫度不可太高。

由上法所得粗製羣青，其質碎弱，如石炭滓然。含鈉鹽甚多，不能直接用為顏料。須設法精製之。其法仍為置水中以挽臼搗碎。所得粉末，移於大桶內，注熱湯洗滌之，可溶物悉溶解於水中，惟羣青下沈。液中含芒硝頗多，宜蒸發廢液，用結晶法收回之。

由上之沈澱，所得羣青，質猶甚粗，不適於用。宜再用研細機械，充分研細，以水簸法收集其較細者，粗者再研再以水簸法分出之。如斯所得精細羣青，始可供印刷及捺染之用。若用於繪畫，則無須極細者。

(乙)直接法 由前法所得羣青，其品質雖佳，惟製法繁難，頗感不便。故思以簡單之法，一度為之。是為直接法。此法亦有種種，茲分述於下。

(1)用馬弗爾爐製造法 其原料配合於下表

原料	表別	一	二	三
陶	土	八六·〇斤	七一·〇斤	七·〇斤
炭	酸	六〇·〇斤	六一·〇斤	六六·〇斤
硫	黃	七五·〇斤	七六·〇斤	七八·五斤
松	香	一四·〇斤	一四·〇斤	一四·〇斤
硫	化	八·〇斤	四·〇斤	五·〇斤
硅	藻	四·〇斤	—	—

石	英	—	二四〇斤	二四〇斤
芒	磅	—	四〇斤	四〇斤

以上材料，粉細混合均勻，撒布於馬弗爾爐內牀上，厚約二寸至二寸五分，極力壓揅之，以耐火
 甄密密覆蓋，縫口以三合土塗之。將爐口嚴閉後，昇火加熱。先於爐口附近之甄，拔去一塊，以便觀察
 內部狀況。火焰初時微弱，持續八九小時後，漸次昇高，達暗赤熱，於此溫度，又持續二十四小時後，熱
 度更爲加高，至於赤熱，持續赤熱，以達完成。最後時時以鐵匙取其中製品，檢查之。檢查之法，即將赤
 熱製品，置於瓦上，另以他瓦急覆之，使勿觸空氣，其上更置同樣製品，曝於空氣之中。冷後檢查，若爐
 火已達成熱時，則兩瓦間所夾製品，帶青綠色，不可呈褐色或黃色。至露置空氣中者，則爲青色。至是
 爐之熱度，猶持續一小時後，去火將爐放冷，勿使製品與空氣接觸，冷後開蓋，其上層爲美麗青色，下
 層稍帶綠色。二者分別精製之。前者爲上等品，後者爲普通品。加熱時間，自始至終，約爲一百小時。

(2) 用坩堝法 直接工程，較間接法簡單，既如上述。猶有思爲更簡單之法者。其法使用坩
 堝，與間接法同。其所需材料如下表。

原	料分	量
黏	土	一〇〇斤
炭	鈉	九〇斤
硫	黃	一一〇斤
炭	末	二〇斤
硅	土	適量

上之分量，充分混合後，填充於坩堝中，將蓋縫密塗之，乾燥後，將坩堝數百個入爐中熱之。其熱度之高低，及時間之長短，全由經驗而定。抄紙業使用之羣青，多由此法製之。其所含硅石之分量較多。配合之法如下表。

原	料分	量
黏	土	七六斤
炭	鈉	六〇斤
芒	硝	一五斤
硫	黃	七八斤
	香	一二斤
	石	一〇斤
	土	一八斤
	末	一六斤
	炭	
	藻	
	木	
	硅	
	松	

由上諸法所得粗製羣青，其精製法，大略相同。即粉碎後用水簸法收集之即得。（水簸法詳陶土節中）

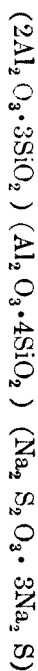
羣青爲礦物顏料中最美麗者，曝於日光空氣中，決無變色之事。與乾性油混合，亦不生變化。與普通顏料混合，雖無妨害，但因含有硫黃之故，不可與鉛銅之顏料並用。恐其漸漸變爲黑色。抵抗鹼性之力雖強但容易爲酸所侵犯。弱酸如檸檬酸酒石酸溶液，亦能使之溶解，發生硫化氫氣。

羣青種類有三，既如上述。碳酸羣青，呈紫青色，硅酸硅青，呈深青色，硫酸羣青，呈淡綠色，爲各種羣青中色彩最淡者。各種羣青，以明礬水煮沸，皆呈紫色。硫酸羣青，最易侵犯，碳酸羣青，抵抗力最大。抄紙業與明礬並用時，宜擇後者。又羣青對熱之抵抗之力頗大，即遇高熱，亦無變色之事。

羣青雖經水簸法充分研細，然本質爲結晶性，故與油煉和，製爲印墨，究不相宜。最近極力設法改良。市販之阿憚鐵藍（Oriented blue）凱塞兒藍（Kaiser blue）即淡青色硅酸羣青與樹膠煉和而成。若其表面呈赤色或褐色，是顏料中含硫化鈉之證。其品不佳。

羣青分子之構造，及發色之原因，研究者雖多，至今尙無一定之確論。威爾廸（Wilkin）氏謂

羣青由二部分組成。甲部分溶於鹽酸，為羣青主成分。乙部分不溶解，為黏土砂氧化鐵等種種比例之化合物。是為羣青之雜質。由氏之分析，純粹羣青，有下之組成之分子式。

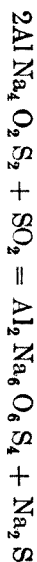


分析之如下表

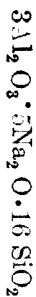
SiO ₂	37.6%	SO ₃	14.2%
Al ₂ O ₃	27.4%	Na ₂ S	20.8%

即羣青呈色之原因，為鈉之次亞硫酸鹽及硫酸鹽之化合物所致。不難推想而知。

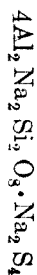
耶爾司勒 (Elsner) 氏謂羣青中，約含硫化鐵一·〇%，為呈青色之原因。布魯勒 (Brunner) 氏謂羣青為硅酸鋁硫酸鈉硫化鈉三者之化合物。恩典滿 (Endemann) 氏主張羣青青色，由其內含一種呈色分子 (Color-nucleus) 所致。此呈色分子，為鋁鈉氧及硫一定比例之化合物。其餘硅酸鋁，成分不定，為呈色分子必用之媒介物。白色羣青之呈色分子，為 $AlNa_4O_2S_2$ 。其二分子與亞硫酸作用，生下之反應。



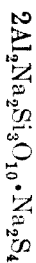
生成物 $\text{Al}_2\text{Na}_6\text{O}_6\text{S}_4$ 爲綠色，氧化之爲 $\text{Al}_2\text{Na}_4\text{O}_3\text{S}_2$ 猶爲綠色，再與亞硫酸作用，生 $\text{Al}_2\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}$ ，始爲藍色，是爲呈色分子。其配置物質之成分，大略爲



最近有何弗滿 (Hoffmann) 氏之研究，較爲可信。其說謂羣青爲硅酸鋁鈉與二硫化鈉之複化合物，其分子式如下。



含硅酸少之炭酸羣青



含硅酸多之炭酸羣青

有以物理方法解釋之者，謂羣青爲硫化鋁與硅酸鈉之混合物，後者將前者之分子被覆之，使與空氣隔絕。其呈青色之原因，卽由二者之光學關係而生。例如混極細炭粉於牛乳之中，及投射去光玻璃之影於黑紙上，皆現青色。同理，羣青含黑色硫化鋁，通過其周圍極細透明之硅酸鈉層，由光線屈折關係，故現爲青色。並謂將羣青與硫酸銅煮沸時，生硫化銅，不生亞硫酸，故可推定羣青中無

次亞硫酸鈉之存在。又將前試驗所生硫化銅，浸於二硫化炭內，毫無浸出硫黃之痕跡，故羣青內亦不含多硫化化合物可知。且羣青之中，並不含一硫化物。因一硫化物與硅酸鈉熔融時，易變黃色，而羣青無此現象故也。

羣青之誘導體 羣青爲鈉及鋁之化合物，既如上述，其成分中之鈉，可以他金屬換置之。例如青色羣青與硝酸銀密閉管中，以 120°C 之溫度，加熱十五小時，遂變爲黃色羣青。含銀四六·五%，恰與所含鈉之一五·五%相當。此黃色羣青，與食鹽混合，密閉管中，以 120°C 溫度，加熱四十五分間，則銀之四分之三，爲鈉所換置，故羣青現爲綠色。上之混合物，若於乾燥狀態，加較高之熱，則銀之全部，皆得換置，還爲青色。不過色不一致，因其中之硫黃成分，易於損失故也。上之試驗，代食鹽以氯化鉀，加熱至 400°C ，生綠色鉀羣青。由同樣方法，可得黃褐色鉬羣青，紫色鋅羣青，灰色鎂羣青。此等誘導體，工業上尙未見諸實行者。

紫羣青 (Violet ultramarine) 由普通羣青或綠色羣青可以製之，其方法如下。

(1) 加熱至 300°C ，通以氯氣，通常羣青，初變爲綠色，終變爲暗赤色。復煮於鹼性液中，漸漸

變爲紫色。

(2) 加熱至 150° — 160°C 通水蒸氣及氯氣，使完全變色後，再洗滌乾燥之。

(3) 取青色羣青，加氯化銦二·五%，混合後加熱至 200°C ，遂變爲紫色。

由上各法所得紫色羣青，顏色不甚鮮美，用途不廣。

赤色羣青 普通羣青，加熱至 130° — 150°C ，通以氧化氮氣，遂變爲赤色。但用途亦甚狹。

羣青試驗法 羣青爲陶土碳酸鈉硫黃硅石黏土等混合燒成之物。若配合之方法不同，卽製品之成分各異。單用分析方法，頗難認識清楚。須檢查其色相，被覆力及灰塵之有無，以定品質之高下。若價值相同，當然取其色濃者。

若欲知其化學成分，可就其含有之水分硅酸氧化鋁硫黃等，一一定量而求之。

水分 取重量已知之玻璃皿，秤試料二克於其中，以 110°C 之溫度，乾燥四小時。計算其減量，卽爲水分。

氧化硅 取試料二克，以鹽酸溶解之，移於磁製蒸發皿內，蒸發乾涸後，用火熾熱之。冷後，再加

鹽酸於其中，徐徐加熱，此時不溶解部分，即氧化硅，濾過後，焙燒成灰，放冷稱量之。

氧化鋁 上之濾液，加碲精水，使生氯化鋁之沈澱，濾過後燒焙成灰稱量之。

氧化鈉 再於上濾液中，加硫酸，蒸發乾涸後，稱量之，是為硫酸鈉之量，由此可計算氧化鈉之分量。

硫黃總量 硫黃為硫酸鹽及遊離狀而存在。茲先述求總量方法。取試料二克，以鹽酸一分硝酸二分之混合液熱之。至青色褪盡，猶煮沸十五分間。使全部硫黃氧化。冷後，將不溶解之硅石濾去之。濾液為可溶性硫酸鹽，加氯化鉍使生硫酸鉍之沈澱。濾過乾燥稱量之。由此計算所含硫黃之總量。更另取試料二克，只加鹽酸溶解之，如上法使生硫酸鉍之沈澱。濾過乾燥而計算之，是為化合硫黃之分量。從硫黃總量減之，其差即為遊離硫黃之分量。

遊離硫黃檢出之簡法 取試料少許，入於一端閉口之玻璃管中。加熱後，上部昇華極微，若昇華之物較多，是即含遊離硫黃之證。此等顏料，須以高熱熱之，將全部過剩硫黃驅除，始可用之。又銅板印刷用之羣青，取少量以水煉成泥狀，滴銅板上，銅板須不受其侵犯，若銅板變色，即含硫黃之證。

對於明礬溶液之抵抗度 先取硫酸鉛百克，溶於水一立中，次取試料一克，投於上液十耗中，極力振盪之。二三小時後，濾於重量已知之濾紙上，乾燥而秤量之。由其減量之多少，判斷其抵抗力之強弱。

茲將數種羣青分析表，臚列於下。

成分		羣青(一)	羣青(二)	羣青(三)	抄紙用羣青	紫羣青
氧化	硅	四四·七〇	三九·九	四〇·九一	四五·四二〇	四二·〇一〇
氧化	鉛	二五·六二	三〇·〇	二四·一九	二一·一四七	二六·三六〇
氧化	鐵	〇·五三	〇·九	〇·五〇	—	—
氧化	鈉	二一·六五	二五·五	一六·二八	九·九〇六	一七·九一五
鈉		—	—	三·一七	—	—
硫黃(甲)		—	—	二·二〇	—	—
硫黃(乙)		—	—	八·四五	—	—
		七·二四	四·六	—	一一·六二四	九·二三五

硫	酞	三·六二	〇·四	一·三一	五·五七八	三·一四〇
氧	化鈣	〇·一七	—	〇·八二	—	—
黏	土	—	—	一·四六	—	—
水	分	—	—	—	六·三二五	一·三五〇

第三節 花紺青 (Smalt)

花紺青爲美麗青色顏料。羣青人造方法，未發明以前，亦頗盛行。自人造羣青廉價產出後，始嫌其價值昂貴，被覆力小，用途漸少。茲將其製法，述之於下。

原料爲含鈷礦石，計有三種。硫化鈷 (Co_2S_3) 輝鈷鑛 (Cobalt glance, CoAs_2S_2) 及砷鈷鑛 (Smaltine CoAs_2) 是也。將鑛石碎爲小片，於反射爐中赤熱之。此時發生二氧化硫及三氧化二砷氣體。氣體發盡後，爐中鑛石，遂成土狀。取出冷卻粉碎，以絹篩之，此粉末可供磁器及玻璃之着色料。但製花紺青時，不必十分焙燒，使含適量之砷素及硫黃，至後段熔融時，與所含不純物銅鎳等化

合爲滓，容易分別。

經上焙燒之鑽石，加碳酸鈉或碳酸鉀及硅石，入於坩堝中，置反射爐中加熱，熔融成一種青色玻璃質。因配合分量各異，製品因有濃淡之別。加熱至八九小時，即漸漸熔融，時以鐵棒攪拌之，使所含雜質，容易下沈。所生花紺青，浮於上部。取出，即投於水中。下層殘滓，開坩堝底栓，使之流出。

由上法所得熔塊，以攪臼粉碎，用水簸法收集其細者而乾燥之。由此所得製品，其成分如下表。

氧化硅 六五——七二%

氧化鈷 二——七%

氧化鈉 二——二二%

氧化鋁 〇·五——二〇%

此顏料成分，若含錳則呈紫色，含鉍則呈綠褐色。含鐵則呈黑色，含砷之害極大，可使顏色完全消失。

自人造羣青發明以來，花紺青用途較狹，但其性質，甚爲堅牢，不受酸及鹼之作用，以強鹽酸煮

之，溶解而殘氧化硅。久曝於日光中，並不褪色。惟其着色力小，被覆力弱，故僅畫工及洗濯工業用之。

第四節 鎳青 (Cobalt blue)

定性分析術，認識氧化鋁之法，係將試料置木炭上，以吹管加熱，熔融後，滴硝酸鋁液於其上，即生美麗青色。應用此理，以製顏料，即鎳青是也。其主要成分為氧化鋁及氧化鋁之化合物。與鋁酸鋁相當。其成分如下。

水 三・〇七五%

氧化鋁 八〇・七九五%

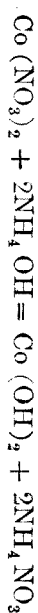
氧化鋁 一五・一三五%

氧化鈉等 〇・九九五%

其製法甚多，茲摘述一二於下。

(1) 結晶硝酸鋁或氯化鋁百二十分，溶解於水，加鹼精水使生氫氧化鋁沈澱。同時以明礬

百五十分，溶解於水，加氧化鈉液，使生氫氧化鋁沈澱，將此二沈澱同容於大桶之中，以水反覆洗滌，至不呈鹼性而止。濾過乾燥後，碎為小片，入坩堝中，加熱焙燒，遂漸漸變色。時時取出少許檢查，至所欲之色而止。其反應式如下。



(2) 取硝酸鈷或氯化鈷之水溶液，加磷酸鈉之溶液於其中。生帶紫色之鹽基性磷酸鈷，將此沈澱收集而乾燥之。同時以前法製氫氧化鋁之沈澱，收集乾燥後，以一與八之比例，鈉入坩堝中，用前法灼熱之。此法用磷酸，可使鈷鋁容易化合，製品顏色，亦較鮮美。此顏料不受酸及鹼之作用，非常堅牢，久曝於空氣中及日光下，亦無變色之事。且光彩愈久愈佳，但漸漸微呈綠色。在煤氣燈光下視之，現為紫色。易與水及油煉合，與任何顏料混用，皆無防礙。用強硫酸長時間煮沸時，溶解為紫色溶液。生白色殘滓。以水釋稀時，全部溶解，變為青色溶液。此顏料以種種異名，現於市場，茲列舉於下。

(1) Cobalt ultramarine

(2) Thenord's blue

(2) 將硝酸鈷與錫酸鈉混合溶解之，加硅酸鈉水溶液，使生沈澱。將可溶鈉化合物洗淨後，乾燥而灼熱之即得。

錫鈷青為極堅牢之顏料。稍帶綠色。不受日光及空氣之作用，即曝露於不純空氣中，亦無變化。與任何顏料，皆可混用，毫無防害。

第六節 銻青 (Antimony blue)

此一八七一年波梯嘉 (Bottiger) 氏所發明，前此塞巴 (Sebar) 氏曾研究其工業製法。用強鹽酸溶解硫化銻，用石棉濾過，將濾液煮沸，加黃血鹽濃溶液，更加氯酸鉀及硝酸少許煮沸之。將其沈澱洗滌後，於百度內乾燥之，遂得濃藍色之顏料。若於氯化銻及黃血鹽之混合液內，加多量之水時，則生蒼藍色之顏料。分析之得下列結果。

鐵	三〇・二八〇%	氯	〇・七一三%
銻	二・四二二%	氧	〇・三三二%

水分 五・八二八%

蜻根

六〇・四三五%

此顏料耐酸之力甚強，遇鹼液及硃精水，冷時雖無變化，加熱則易分解，此為與紺青相異之點。紺青易溶於碳酸銨及酒石酸銨液中，而錫青則否。此又一相異之點也。

第七節 其他之青色顏料

以上所述，為普通一般使用之重要青色顏料。此外尚有數種，用途較稀。茲略述其製法於次。

(1) 銅青 (Bremen blue) 以氫氧化銅為主成分。取硫酸銅水溶液，加熱至 30°C ，以弱鹼液，徐徐加之，使微呈鹼性。將沈澱水洗乾燥之即得。此顏料遇硫化氫即變黑色。遇日光亦褪色。故不適用於油畫之用。其性猛毒，惟船底塗料用之。

(2) 石灰青 (Lime blue) 此為硫酸銅內加適量之石灰乳而得。



其成分為氫氧化銅與石灰之混合物。他之顏料，忌與石灰混用，而此則否。故含石灰之地多用

之。惟銅劑顏料，一般缺點，即爲含有毒性。故用途亦不甚廣。

(3) 岩紺青 (Mountain blue) 此爲氫氧化銅與炭酸銅所成複鹽之鑛石，名藍銅鑛 (Azurite)。採取粉碎，以水簸法收集之，亦可爲船底塗料。

第四章 黃色顏料

日用黃色顏料，在礦物質方面，有鉛黃、鋅黃、黃土、雌黃等，茲一一分述於下。

第一節 鉛黃 (Chrome-yellow)

於可溶鉛鹽如醋酸鉛或硝酸鉛溶液中，加鉻酸鉀或重鉻酸鉀之溶液，生美麗黃色沈澱。是爲鉻酸鉛 (PbCrO_4) 卽鉻黃之主成分。十八世紀末瓦克林 (Vanquelin) 氏發明鉻之製造法，其後卽得鉻酸鉛爲黃色顏料。至今廣用於世。其反應式如下。



實際製造，欲得各種濃淡之色彩，須加各種手續。如欲製淡黃，則於鉛鹽溶液中，加重鉻酸鉀時，

同時加硫酸或硫酸鹽類，溶液，白色硫酸鉛與黃色鉻酸鉛相伴而生。因所生硫酸鉛之多寡，得生濃淡各異之黃色顏料。

鉛黃由其色之濃淡，生各種相異之色彩。最淡者帶綠色如檸檬。最濃者近於橙色。其製法頗簡單。其調和方法如下。

原料	色淡	色中	色濃	色
重鉻酸鉀	二五	三〇	三五	
醋酸鉛	一〇〇	一〇〇	一〇〇	
芒硝	三五	二一		一

由上之配合量，取盛水約四斗之大桶。溶鉛鹽百兩於其中，用水約占桶之十分之七。另器將重鉻酸鉀及芒硝同溶於其中。其分量由上表計算之。攪拌加於大桶之中。生美麗黃色沈澱，是即鉛黃。俟其沈於桶底，將上液用吸虹取去後，再加水洗滌之。如斯反覆洗滌，至七八次。至溶液中不含醋酸而止。集其沈澱，濾於棉布上，納於乾燥庫內乾燥之。所宜注意者，欲製美麗黃色顏料，鉛之分量，常宜

較理論分量多用之。理論上二者配合之分量，如(1)式，醋酸鉛百分，須重鉻酸鉀三十九分。若以此例製鉛黃，製品色澤不佳。故實際工作，醋酸鉛百分，常用重鉻酸鉀二十五分至三十五分。因有過剩鉛分存在，故能得佳良製品。又沈澱顏料，溶液稀薄時，其生成物品色澤較佳。

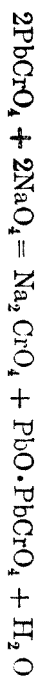
上法為鉻酸鉛與硫酸鉛同時沈澱。另法有將製成之硫酸鉛，浮懸於溶液中，使鉻酸鉛沈澱於其內而製之者。其法先取下之比例而秤量之。

原料	色	彩淡	黃中	黃濃	黃
醋酸鉛	鉛	100	100	100	100
硫酸鉛或硫酸鉍	鉍	400	100	100	75
重鉻酸鉀	鉀	35	35	35	35

大桶之中，溶解醋酸鉛，加硫酸鉛或硫酸鉍於其中，攪拌使之浮遊水內，徐徐加重鉻酸鉀之溶液，其所生之鉻酸鉛，與浮遊之白色顏料，混合沈於桶底如前法充分洗滌瀝過乾燥之。此時之硫酸鉛，一面使顏料色彩變淡，一面使其質地緻密。且增加其重量。稱之為體質劑(Body)。鉛黃之體質

劑，除上列二物外，如石膏、陶土等，亦可用之。總之所用體質劑，須能與鉛黃混合均勻方可。

鉛黃加氫氧化鈉，則生鹽基性鹽，其色帶赤。遂為橙色顏料，謂之銻橙（Orange chrome）。其反應如次。



其製法取醋酸鉛百分，溶於土缸中，加重銻酸鉀三十五分之溶液，隨徐徐加氫氧化鈉十三分之濃溶液於其中，且加攪拌之。使製品呈橙色而止，然後水洗乾燥之。若先煮沸而後加氫氧化鈉，則顏色更濃，幾近於赤。

鉛黃之主成分，為銻酸鉛，既如上述。比重約五·五，不溶解於醋酸，而溶解於熱濃鹽酸及濃硝酸之中，遇氫氧化鈉液，熱時變色，由深黃而橙而赤。若氫氧化鈉之量多，則全體溶解。此時加熱，初變為赤褐色。終則發生氧氣，成鉛及銻之氧化物。變為灰色。

鉛黃為美麗黃色顏料，易與水及油煉合。質甚細緻。被覆力甚大而不透明。上等製品，挾兩指間，發微聲。極易細碎，決無粗糙之感。用於油漆及印刷，色彩甚佳。抵抗日光及空氣之力極大。但遇硫化

氫氣，易變為黑色硫化鉛。與各種顏料，可以混用，惟忌含硫黃顏料。

鉛黃為黃色顏料較廉者，無偽和異物之事，故無試驗之必要。若欲檢查其體質劑，可依下法為之。

鉛黃之體質劑，為陶土、硫酸鋇、硫酸鉛、石膏、碳酸鈣等。檢查之法，取試料一克，以比重一·一二純鹽酸七克溶解之。若生泡沫，即含碳酸鈣之證。加熱至沫止，復加九〇%之酒精而熱之，液色變綠。加水百耗而濾過之。其殘滓以水反覆洗滌，至不呈酸性而止。殘滓即硫酸鋇及陶土，依定性分析法分別之。於濾液中加芒硝一克之溶液，生白色硫酸鉛沈澱。復濾去之。再加礮精水於濾液，則鉻成氫氧化物而沈澱。濾過之。最後以磷酸銨或磷酸鈉，定鈣分之有無。

若只檢查硫酸鉛之有無，可取試料以芒硝濃厚溶液煮之。硫酸鉛全部溶解。濾過後，加鉻酸鉀於濾液中，生黃色沈澱，即含鉛之證。

若為鉛黃完全分析，可依下之順序為之。

(1) 水分 取試料二克，置玻璃皿中，由空氣浴加熱至 110° — 120°C ，使之乾燥而秤其減

量。

(2) 鉛分 取試料二克，以強硫酸十至十五坵及酒精十坵充分加熱分解之。冷後，加水稀，其沈澱充分洗滌濾過後，焙燒放冷而秤量之。是為 $PbSO_4$ 之重量。以 0.68317 乘之，即所含鉛分重量。

(3) 鉻分 上之濾液，煮去其酒精，加過剩之碲精水煮沸之，得氫氧化鉻之沈澱，焙燒之使變為氧化鉻 (Cr_2O_3) 而秤其重量，以 4.123 乘之，即為所含 $PbCrO_4$ 之重量。

(4) 硫酸鉛及硫酸鋇 取試料二克，加強鹽酸煮沸之，鉛黃完全溶解。殘留硫酸鋇及陶土等。乘溫時濾過後以熱水洗滌之。於濾液中加氯化鋇液，硫酸根悉為鋇分所沈澱，秤所得硫酸鋇之量，以 0.736 乘之，即為硫酸鉛之量。

由上法分析之結果如下。

水分	灰別	一	二	三
水	分	六·〇〇〇	一·八五〇	三·六二五

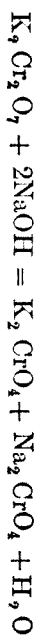
鉻	酸	鉛	五六·九六六	八七·八三四	六〇·三〇七
鉛		白	〇·五二三	一·三二一	三六·〇六八
硫	酸	鉛	三六·五一	八·九九五	—

第二節 鋅黃 (Zinc chrome)

鋅黃之主成分，為鉻酸鋅。色淡黃頗鮮美。和鉻酸鉀液於硫酸鋅溶液中即得。由此法所得製品，雖不溶解於水，易為鹼所侵犯。製造時各液，不可稍帶酸性或鹼性，宜設法使呈中性。

先取硫酸鋅濃溶液，投鍋中煮沸之。另取中性鉻酸鉀液，加入其中，即生淡黃色沈澱，是為鋅黃。硫酸鋅易變酸性，宜隨時試驗之，若呈酸性，須以鹼中和之。中性鉻酸鉀不易得時，可以重鉻酸鉀製之。即將重鉻酸溶於水中，煮沸後，徐徐加氫氧化鈉溶液，即中和變為鉻酸鉀。然後使用之。

製造時所生之化學變化如下





又法，於硫酸鋅中性溶液中，加重鉻酸鉀液，煮沸之，徐徐加氫氧化鈉之溶液，使呈中性而止。亦得美麗黃色沈澱。若氫氧化鈉之分量過多，則失去黃色，而生白色之氫氧化鋅。

此外有不用硫酸鋅，而用氧化鋅直接沈澱者。又有用鉻酸代替鉻酸鉀者。皆易使鉻分損失，結果不良。故略之。

鋅黃為美麗黃色顏料。對酸之抵抗力極弱。雖遇有機酸，亦易受作用。易溶於鹼液中。遇熱易分解為氧化鋅及氧化鉻，呈灰紫色。但不受日光及空氣之作用。遇硫黃及其氣體，亦無變色之事。故任何顏料，皆可混用。鋅黃之中，有僞和鉛黃者。然鋅黃易溶於醋酸內，而鉛黃則否，由此可以認識之。如取試料以醋酸溶解後，餘黃色殘滓，即僞和鉛黃之證。

氯化鋇液內，加鉻酸鉀液，亦生黃色沈澱，是為鋇黃 (Ultramarine yellow) BaCrO_4 其色雖美，但不甚廣用。

第三節 銻黃 (Napier's yellow)

銻黃爲含銻及鉛之黃色顏料。其成分爲鉛及銻之氧化物。因製法之不同，而色澤有濃淡。茲摘述其製法數則於下。

(1) 取吐酒石一分，硝酸鉛二分，食鹽四分，充分混合後，納入坩堝中熔融之，持續二小時後，投於冷水中，將所含可溶鈉化合物溶去，充分洗滌而乾燥之。

(2) 吐酒石一分，鉛丹一分，食鹽四分，如上法處理之。

(3) 活字金一分，硝石二分，食鹽一分，製法仍如上。

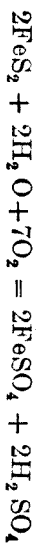
此外尚有種種製法，概與上述諸法略同。且製品色彩，不甚鮮美，用途亦狹。遇鐵分時，易生不良現象。忌與黃土紺青等顏料並用。卽煉和此顏料時，亦忌鐵器。須以角具爲之。抵抗日光之力雖強，但遇溼氣及不純空氣，亦易變黑。與有機顏料混用時，容易分解。與油煉合，乾燥甚速。

第四節 黃土 (Ochre)

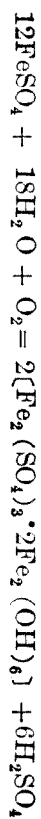
黃土，世界各處，皆產有之。其主成分為陶土及石灰。其呈色有效成分，則為鐵質。因所含鐵分之多寡，其顏色深淺各異，由淡黃以至淡褐。含錳質時，概呈褐色。就地質言，任何地層，皆產有之。與岩石之生成時代，並無關係。

由黃土製顏料時，原料須設法選擇。即將採掘土塊，擴布於地上，摘去土壤石砂等不用部分。乾燥後，擇良質土塊，以石臼粉碎之。次移於大桶之中，加多量水而攪拌之。砂石沈於桶底，塵埃浮於液面。分別除去後而靜置之。用傾瀉法去其上層清液，取下面沈澱較細部分，濾過後置乾燥庫內乾燥之。再粉碎去其塵埃，即為顏料。

黃土生成之原因。由地面所含鐵質，經風雨之作用，漸漸變化，混存於黏土之中而生。地面所含鐵質，多為硫化鐵，經雨水空氣之作用，起下之化學變化。



由上之反應，生硫酸亞鐵，再氧化而為第二鐵鹽。



上之生成物，再為下式之分解。



由上種種變化，最後產生氫氧化鐵。由雨水之作用，與陶土相伴，流於低所，沈澱堆集，是為黃土。黃土性質，甚為堅牢。不受日光空氣及溼氣之作用。水彩畫油畫及油漆，用之甚廣。被覆力大，遇熱變為赤色，是為代赭。赤色顏料項下已述之。

購入之際，宜檢查者，所含色質之強弱，及泥土之細度是也。入試料於壺中，以水注入，檢查其流出色質之量，及沈於器底泥土之質。含氧化鐵較多者其色濃。

今將各國所產黃土成分，列記於下。

成分	類別	英國	產法	美國	產美	國	產
水分			二〇八		一八〇		一三〇

化合水		一二·五〇	九·二〇	三·七五
硫酐	SO_2	一·三二	—	—
氧化硅	SiO_2	二九·七二	五四·〇二	一四·四七
氧化鋁	Al_2O_3	三三·三五	一三·〇六	一一·〇六
氧化鐵	Fe_2O_3	一一·五一	二一·七三	一一·〇三
硫化銅	CuS	〇·五二	—	—
氧化鈣	CaO	—	〇·一九	—
硫酸銀	$BaSO_4$	—	—	五七·三九
碳酸鈣	$CaCO_3$	—	—	痕跡

第五節 羅馬黃(Sienna)

羅馬黃爲意大利羅馬附近所產之一種黃土。此土乃黏土隨水經過含鐵及錳之山石，流出，堆積而成。其成分略如下。

成分	類別	羅馬	馬黃(淡)	羅馬	馬黃(濃)	美國	黃土
水	分		一七·五五		八·二五		七·〇〇
化	合		九〇〇		一一·〇〇		六·二〇
氧	化	硅	二二·六六		一七·四〇		六·七六
炭	酸	鈣	〇·九六		一·〇七		跡
氧	化	鋁	·八四		五·一七		五·二三
氧	化	鐵	一·一九		〇·六二	痕	跡
氧	化	鐵	四五·八二		五七·〇三		七四·八一
炭	酸	鎂	跡		—		—
合	計		一〇〇·〇二		一〇〇·五四		一〇〇·〇〇

羅馬黃，其性質與黃土略同，市品有二種，一為天然品。經水簸法而精製之者，一為加熱焙燒後粉碎之者。後者帶褐色。色俱美麗，極為油畫及水彩畫所廣用。又有思以人工製之者。其法於硫酸鐵溶液內，加氫氧化鈉或碳酸鈉溶液，使生氫氧化鐵之沈澱。同時另器加鹼水於明礬溶液之中，使生

氫氧化鋁沈澱。將此二者充分混合水洗乾燥後，置反射爐中焙燒之，生美麗之茶褐色。其質甚堅牢，水彩畫油畫及油漆等皆可用之。

第六節 鎘黃 (Cadmium yellow)

鎘黃即硫化鎘 (CdS)，為美麗黃色顏料，於可溶鎘鹽溶液內，通硫化氫而生。其製法如下。

- (1) 將硫酸鎘溶於水中，加鹽酸少許，使呈酸性，通入硫化氫氣，即生黃色之硫化鎘沈澱。
- (2) 將硫酸鎘溶解於水，加等量之次亞硫酸鈉及硫酸少許，煮沸約一時許，則沈澱完結，充分洗滌乾燥之。

由(1)法製造時，溫度高顏色較濃。煮沸時通硫化氫，即呈橙色。由(2)法製成者，洗滌不充份時，常混有硫黃，不使使用。

此顏料毫不受空氣及日光之作用。故水彩畫及油畫，皆可用之。遇熱，顏色由橙變為暗紫。冷後色仍還原。若含遊離硫黃，則受空氣及水分之作用，漸漸氧化而為硫酸，將鎘黃溶解，以致變色。鎘黃

易溶解於酸中，發生硫化氫氣。

鎘黃與他種顏料，皆可混用，惟含鉛銅鐵之顏料，則不相宜，因其易起變化發生黑色硫化鉛故也。

市販之鎘黃，多偽和異物如鉛黃雄黃等。購買時宜注意及之。法取試料少許，以強鹽酸處理之，須全部溶解。濾過後，加硫酸若生白濁，含鉛黃之證。再通入硫化氫氣，宜生美麗黃色沈澱，不宜稍雜灰黑等色。又取試料少許，以礮精水煮沸之，宜全部溶解，以強鹽酸中和後，若復生沈澱，含雄黃之證。又取試料以二硫化炭浸之，將浸出液蒸發後，若生殘滓，含遊離硫黃之證。

鎘黃為高價之顏料，購買時不特檢查其夾雜物之有無，即其所含鎘黃分量，亦宜嚴密分析之。其法有二，茲分述於下。

(1) 取試料一克，以純鹽酸煮沸溶解之，若有殘滓，即為所含夾雜物，須濾去之。將濾液煮沸，徐徐加碳酸鈉溶液於其中，鎘分完全為碳酸鹽而沈澱。此際發泡沫甚盛，宜施密蓋，以防損失。沈澱完了後，以水反覆傾瀉洗滌之。移於濾紙上，猶以溫水洗滌數回，至不呈鹼性而止。然後焙燒秤量之。

所得氧化鎘之重量，以一·一二五乘之，即爲試料中所含硫化鎘之重量。

(2) 取試料如上法溶解後，以蒸溜水釋稀之，通過硫化氫氣，約十五分間，將所生沈澱，濾於重量已知之濾紙上，洗滌乾燥而秤量之，即得。

第七節 鈷黃 (Aureoline)

此爲近世流行之顏料，其價甚昂，故用途亦不甚廣。其製法取硝酸鈷溶液，加碳酸鈉液，使變爲氫氧化鈷，以醋酸溶解後，加亞硝酸鉀液於其中，即生美麗金黃色沈澱，洗滌而乾燥之。其反應式如下。

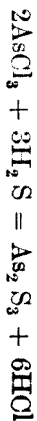
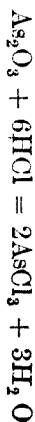


鈷黃色雖美麗，但抵抗空氣及日光之力甚弱，故僅畫工用之。

由最近之研究，於硝酸鈷溶液中，加硝酸使呈酸性，再加亞硝酸鉀，即漸生黃色結晶性沈澱。分析之，其分子式與 CoKNO_2O_6 相當。再試其性質，遇硫化氫不生變化。微熱時亦不為氧所分解。熱至百度，始分解呈鈷原有之薔薇色，不溶於酸類之中，惟易為鹼液所溶解。加氫氧化鈉煮沸，即分解。此為鈷化合物中有望之顏料。將來隨鈷原料之增加，或可盛行於世。

第八節 雌黃 (Orpiment)

雌黃之成分，與天然產硫化砷 (As_2S_3) 之礦硃。有以人工製造之者，即溶解氧化砷於鹽酸中，通入硫化氫，即生黃色沈澱。



又法氧化砷與硫黃華混合，入坩堝中熾熱之，所生硫化砷，為揮發性，故可用昇華法收集之。雌黃顏色美麗，易與水及油煉合，被覆力亦大，為良好顏料。惟性含猛毒，宜擇地用之。成分為硫

化物，忌與鉛顏料混用。且乏耐久性，即因時間之經過而色漸淡，至數年後，幾全部褪色。考其褪色原因，由其分子間排列，起一種變化，極細微之粒子，變為大形結晶。故顏色消失。目下製造黃色油漆多用之。

第九節 其他之黃色顏料

(1) 赭黃 (Mars yellow) 此為氧化鐵氧化鋁與石膏之混合物。其製法，加石灰乳於硫酸亞鐵液中，生綠色氫氧化亞鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，及硫酸鈣之混合沈澱。乾後曝於空氣，氧化變為第二鐵氫氧化物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。入爐中焙燒之，即呈黃色。若強熱之，則由赤變褐。其變化之狀，與製鐵丹同。又法，於硫酸亞鐵溶液中，加適量之明礬溶液。再加石灰乳，則氫氧化鋁亦隨之同時沈澱。以後製法同上。

(2) 鎳黃 (Nickel yellow) 其主要成分為磷酸鎳。於硝酸鎳溶液中，加磷酸鈉液，生林檎色沈澱。取而赤熱之，變為黃色顏料，極為堅牢。

第五章 綠色顏料

綠色為青黃二原色混合而生，雖有單呈綠色顏料，然混青黃二色而製之者較多。茲述之於下。

第一節 混合綠 (Brunswick Green)

混合綠為紺青與鉛黃之混合物。其製法有二，乾式法及溼式法是也。

乾式法 將已製成之鉛黃及紺青置石臼中，搗碎混合之。鉛黃量多，則色帶黃，紺青量多，則色帶青。故混合時，宜常常檢其顏色。嫌青時則加鉛黃，嫌黃時則加紺青，至所欲之色彩而止。由此法所得顏料，色彩不佳。茲舉數種混合分量於後。

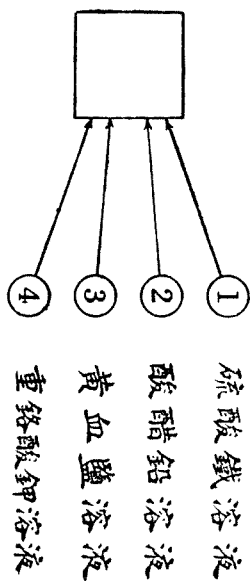
原料	色彩			
	青	黃	中	濃
硫	100	0	0	0
酸	0	100	0	0
銀	0	0	100	0
	0	0	0	100
	0	0	0	0

鉛	紺	青	一・〇	一・五	二・五	五・〇
黃	三五・〇	三五・〇	三五・〇	三五・〇	三五・〇	三五・〇

上之配合量，不過舉其例耳。其餘配合方法尚多，顏色之濃淡，可任意加減之。原料色彩之良否，與製品極有關係。須慎重選擇之。

溼式法 此法使鉛黃紺青及其體質劑同時沈澱於液中，混合較前法均勻。顏色亦較鮮麗。其製法如下。

將硫酸亞鐵醋酸鉛黃血鹽重鉻酸鉀等，分別溶解於四桶中，另取大槽一個盛水及硫酸鉬，攪拌使之浮遊，順次將各種溶液，一一注入，且注且攪拌之，即生混合綠色顏料。



由所用材料之分量，而定製品顏色之濃淡。茲舉一例於下。

原料	色	彩					
		淡	中	濃	暗	綠	
硫 酸	銀	—	一〇〇〇〇	—	一〇〇〇〇	—	一〇〇〇〇
醋 酸	鉛	—	一三〇〇	—	一三〇〇	—	一六〇〇
硫 酸	鐵	—	一〇〇	—	一五〇	—	四〇〇
黃 血 鹽	—	—	一〇〇	—	一五〇	—	四〇〇
重 鉻 酸 鉀	—	四〇〇	—	四二五	—	四六〇	五〇〇

此顏料色彩美麗，水彩畫及油畫，俱甚適用。除含硫顏料外，任何顏料，皆可混用。耐日光及空氣之力亦強。以酸處理之，鉛黃溶解，漸呈青色。以鹼處理之，紺青消失，僅餘黃色。

混合綠試驗法 據布郎 (Brown) 氏之分析，其順序如第一表。

此顏料膏以鉻綠之名，販賣於世。易與氧化鉻混誤。但一般混和顏料，俱較鉻綠為劣。嘗僞和人造綠色素，以增加其色彩。

又有同成分顏料，而製法稍異者。其法如下。

硝酸鉛四十一分，溶於水百三十分中，移於銅鍋內煮沸之，加上等紺青十分乃至三十分，充分

攪拌後，加重碳酸鉀十分，及硝酸一分，加熱攪拌之，達適度之色而止，此後水洗乾燥工程，與前同。顏色較前法製者稍佳。

第一表 (布郎氏法)

取試料二克，加強鹽酸二十耗至三十耗，煮沸十分間，溫時濾過。其沈澱以熱水充分洗滌之。		沈澱 為硫酸鉍	濾液 加硝酸若發至少量，復加硫酸煮沸之，冷後，加水及少量酒精，濾過洗滌之。
及紺青，焙燒使紺青分解為氧化鐵	沈澱 為 PbO_2 秤其重量。	濾液及洗滌水一併收集，以鹵精水中和之，通硫化氫氣。	濾液以鉍為主，含少量鐵分，煮沸發後取一滴以黃血鹽試之，若含鐵分，則於溶液內加 $KClO_3$ 及 HNO_3 煮沸，使之氧化，得黃色溶液，加 KOH 液，於其中生黃色沈澱濾過之。
秤其重量 ($Fe_2O_3 + Fe_2O_3$)，再以王水煮沸加水	以係數 0.68 乘之，即試料	沈澱 為 $Fe(OH)_3$ 濾液 為鉍分，加 HCl 及酒精，煮沸後，滴 NH_4OH	使生 $Cr(OH)_3$ 沈澱，焙燒之變為 Cr_2O_3 秤其重量，以 1.11 乘之，即試料中所含鉛黃 $PbCrO_4$ 之
釋稀，濾過而洗滌之，秤其殘滓，為 $BaSO_4$ 之量。兩	內所含鉛分為 $PbSO_4$ 及 PbO 上數內	沈澱 為 Fe_2O_3 之重量，加前數	補充之。
者之差，即 Fe_2O_3	CrO_4 二種，由		

之重量，以 2:1:2 乘之，即所含紺青 之量。	總量中減 Pb CrO ₄ 即所求 PbSO ₄ 之量。	內補充之。
--------------------------------	--	-------

第二節 鉻綠 (Chrome green)

此為綠色顏料中最美麗最堅牢者。其主成分為三氧化二鉻 (Cr₂O₃)。製造之法，為重鉻酸鉀及硼砂，混合均勻，入坩堝中，以風爐熾熱之，重鉻酸鉀遂變化而為氧化鉻。呈美麗之綠色。其配合之分量如下：

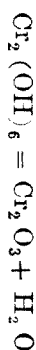
重鉻酸鉀	}	三〇份
		硼酸
		九〇份

將上之混合物，入坩堝中，置風爐內徐徐加熱，混合物熔融膨脹如飴。火氣漸及全面，不絕振盪之。隨以烈火焙燒，約一小時，全部化合，變為綠色粗鬆塊物。碎為細末，以水洗滌數回，將所含硼酸鉀

充分洗去。得美麗綠色顏料。收集乾燥之。溶於水中之硼酸鉀，加鹽酸蒸發之，可收回硼酸五〇%以上。所宜注意者，硼酸爲助成變化之媒劑，製品毫不含有之，所用硼酸，並不能以硼砂代之。

此法所用硼酸，雖可收回半數，但其價值甚高，終覺不甚經濟。因思所以代用之者。如硃砂、硫黃、澱粉等，皆曾一一試之，其色彩概不若用硼酸之美麗。

又有加硫酸及酒精於重鉻酸鉀而熱之者，使變爲硫酸鉻，次加硃精水或氫氧化鈉，使生氫氧化鉻之沈澱。洗滌乾燥而焙燒之，使行脫水作用。



雖得同成分之氧化鉻，惜色彩仍不甚佳。

最後有用前法製出硫酸鉻，以氫氧化鉀中和後，加磷酸鈉於其中，使生磷酸鉻之沈澱。收集乾燥而焙燒之。所得顏料，雖甚美麗，惜其成分，非氧化鉻，而爲磷酸鉻 $\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2$ 耳。

各種鉻綠，皆爲非常堅牢顏料，被覆力亦強，毫不受日光空氣之作用。耐酸及鹼之力亦大。惟以強酸長時間煮之，始稍稍溶解。與水及油，皆易煉和，故爲水彩畫油畫及各種油漆之用。

鉻綠因備具以上各種貴重性質，故其價甚高。市販品時和偽物於其中。檢查之法，取試料少許，和氫氧化鈉液煮之，則全體溶解。分溶液為二份，一份加醋酸鉛，生黃色沈澱，混鉛黃之證。一份加鹽酸中和，若生藍色沈澱，含紺青之證。

鉻綠原料重鉻酸鉀之中，不可稍含鐵分。若含有之，則製品顏色，變為暗綠，此時宜用稀鹽酸以低溫熱之，使鐵分溶解。再水洗之，色彩比較鮮麗。

第三節 綠青 (Verdigris)

市販綠青，有下列二種：

(甲) 蒸溜綠青 (Distilled verdigris)

(乙) 普通綠青 (Common verdigris)

(甲) 項為銅或氧化銅浸於木醋酸所生之醋酸銅。因木醋酸由木材蒸溜而得，故有蒸溜之名。將上液蒸發後，得美麗深綠色結晶。易溶於水及醋酸之中。用為顏料，其效甚薄。其成分由非利

(Phillip) 氏分析，結果如下。

水	醋	氧
	酸	化
		銅
		四三·二五%
		二八·三〇%
		二八·四五%

上之分析，與 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 相當，久曝於空氣中，醋酸揮發，殘餘黑色氧化銅。

(乙) 項綠青，不溶於水，可供水彩畫及油畫之用。其製法，在法國，則用製葡萄酒所絞壓之殘滓。加水放置，漸漸發酵腐敗，生不純之醋酸。另取銅屑加熱至八十度，使稍稍氧化後，投於其中。經過數日，銅之表面，漸漸為醋酸所侵犯，五六日後，將銅屑取出，於空氣中乾燥後，復浸於水，再投於槽中，如此反復為之五六次，銅屑表面，充分為醋酸所作用，始取出剝取表面銅綠，乾燥而粉碎之，即可供顏料之用。

綠青主成分，為鹽基性醋酸銅，但各種製品，成分常不一致。茲據菲利氏之分析，列表如下。

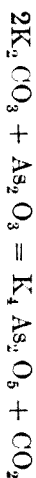
成分	類別	英國	德國	法國	製法	國	製
氧化銅	化銅	四四·二五	四三·二四	四三·五〇			
醋酸	酸	二九·六五	二七·五七	二九·三〇			
水分	分	二三·五一	二九·一九	二五·二〇			
不純物	物	二·五九	—	二·〇〇			

此美麗之綠色顏料，不溶於水，易為酸所溶解。遇高熱，易起分解作用，醋酸揮發，殘餘黑色氧化銅。雖應用於顏料，因有猛毒之故，用時宜慎之。

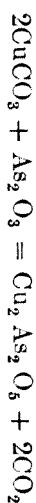
市販綠青，常混硫酸鋇黏土等質，皆不溶解於酸，故取試料以酸處理後，視其有無不溶解物，容易辨別之。又夾雜物中，若含鉛鐵等質，可用普通定性法檢出之。若混紺青，取試料以酸處理後，必生青色殘滓。又此顏料，若為純品，可全溶於硃精水中。毫無殘滓遺留。

第四節 硃綠 (Scheele's green)

砷綠以亞砷酸銅爲主成分。製時，取氧化砷一分，和碳酸鉀二分，加水三十分煮之。氧化砷溶解，而爲亞砷酸鉀。於此溫液內加硫酸銅二分之溶液。將所生沈澱，收集乾燥之即得。其反應式如下。



又法於碳酸銅溶液內，加氧化砷而煮沸之，亦生綠色沈澱，濾過而乾燥之即得。



砷綠耐日光及空氣之力甚強，惜含有毒質，故用爲顏料，不甚適宜。其主成分可以 $Cu_2As_2O_6 \cdot 2H_2O$ 表之。易溶於稀酸中，灼熱之時，發生白色氧化砷氣體，殘餘黑色氧化銅。

第五節 耶綠 (Emerald Green)

耶綠爲醋酸銅及砷酸銅之複鹽，其分子式爲 $7Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot 3CuAs_2O_4$ 。製法，取碳酸鈉十分，和亞砷酸六分，以少量水溶解之，加溫使之完全溶解，順次加硫酸銅十四分之水溶液，及冰醋

酸七分之水溶液於其中。生美麗綠色沈澱。若嫌顏色過濃時，可加硫酸鉍於其中而攪拌之，將所生沈澱，濾過乾燥之即得。

又法，硫酸銅百克，溶於水五百耗中。加亞砷酸鈉溶液（每立中含五百克）百九十耗。將所生亞砷酸銅沈澱加熱至六十度，約一小時，再加醋酸或蟻酸少許，收集其美麗之沈澱而乾燥之，但用蟻酸時，其色彩較用醋酸為佳。

此顏料色彩美麗，耐日光之力甚強。遇溼氣易變為褐色，易溶於酸及鹼液中，遇鹼精水，更易溶解。與各種顏料，皆可混用。忌含硫黃顏料。性亦甚毒，用為船底塗料，可防止貝類附着船底。

第六節 岩綠青 (Mineral Green)

岩綠青之主成分，為鹽基性碳酸銅。天然產為孔雀石 (Malachite) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 。用人工製造，亦易得美麗顏色顏料。其製法甚多，茲述其簡單者於下。

碳酸鉀

一〇五・〇〇分

氧化砷

六·五八分

硫酸銅

一〇〇·〇〇分

將碳酸鉀氧化砷溶解於水，爲甲液，硫酸銅亦溶解於水爲乙液。徐徐注甲液於乙液之中而攪拌之。生顏色沈澱，水洗乾燥之即得。

人工製造綠色，雖甚美麗，但終不及天然產者之佳。天然物以種種之形態產出，或爲黃綠色塊狀，或爲淡綠色粉末。前者用作顏料，最爲適宜。將礦石粉碎水簸乾燥之即得。市品常混硫酸鋇、石膏粉等偽物。

總之上述四種銅劑綠色顏料，皆不甚堅牢，且有猛毒，用途不廣無深加研究之者。

第七節 鈷綠 (Cobalt Green)

此物有鋅綠 (Zinc Green) 及林滿綠 (Rin man's green) 等之異名。其成分與鈷青略同。惟鈷青含氧化鋁，而此則含氧化鋅，爲稍異耳。其製法亦略同。

取硝酸鈷一二〇分，氧化鋅二五〇——六〇〇分，充分混合後，以水鍊成泥狀，乾燥後，入坩堝中亦熱之。二者遂化合而為鋅酸鈷 (Cobalt zincate) CoZnO_2 ，呈美麗綠色。因所用氧化鋅分量之多寡，所生顏色，濃淡各異。

成分	色彩濃	綠草	綠淡	綠
硝酸鈷	一〇〇〇	一〇〇〇	一〇〇〇	一〇〇〇
氧化鋅	五〇〇〇	一〇〇〇〇	二〇〇〇〇	

此法所宜注意者，即混合時須充分注意，混合愈勻，顏色愈佳，否則色彩不能一致。欲補此缺，有用溼法以混合之者。法取硝酸鈷及硫酸鋅混合溶液，加氫氧化鈉液，使二者成氫氧化物同時沈澱。收集乾燥而焙燒之。其混合之比例，因所欲顏色之濃淡，可由上表推算之。

鈷綠與鈷青，俱甚堅牢，為貴重之水彩畫油畫顏料。上等油漆亦用之。

第八節 其他各種綠色顏料

表。

(1) 綠土 (Verona earth) 爲含氧化鐵之暗綠色黏土。意法諸國多產之。其成分略如下

水	氧化第一鐵	酸	矽
H ₂ O	FeO	SiO ₂	
	氧化鉀		
	K ₂ O		
	氧化鎂		
	MgO		
八·五	一·五		五·五
			二〇·五

(2) 綠羣青 此製造羣青之中間生成物，詳見羣青章內。

(3) 錳綠 爲由硝酸鉬氧化錳所製之物。用爲紙類着色劑。其主成分爲錳酸鉬。製法如下。

氧化鉬

三—四分

硝酸鉬

二分

氧化錳

二分

上之混合物，以水煉和，納入坩堝中，以低溫熔融後，水洗粉碎而篩細之，即為製品。

又若森 (Rosenthiel) 氏製法，與上稍異，其配合量如下。

氫氧化鋇

八分

硝酸鋇

四分

人造二氧化錳

○·一分

上之混合物，急以水調和納入坩堝中。以暗赤熱熔融之，水洗後，置密閉器內，另置硫酸或氫氧化鉀於其中。吸去所含水分，並防止空氣中之炭氣，如斯乾燥後，再粉碎而篩細之，即為美麗綠色顏料。雖甚堅牢，惜製造困難，價值不廉，故用途亦不廣。

第六章 褐色顏料

褐色顏料，有以紅黑二色配合者。茲記數種天然產物及人造方法於後。

第一節 烏賊褐 (Sepia)

烏賊褐由烏賊類之臟腑取出。此種動物，特具一種腺囊，充滿墨汁，受海中他種物追擊時，則分泌於水中，隱藏其身體。製此顏料時，將烏賊捕獲，即將其墨汁囊取出，曬於日光中，乾燥而粉碎之。用濃氫氧化鉀液，煮沸數時間，使色素溶解，濾去其污物，更加酸中之之，使色素沈澱。洗滌乾燥之，即得。普通商品，爲粉末狀，呈濃褐色，不溶於水及酒精內，色佳而耐久。故爲水彩畫不可缺少之物。但不宜於與油混合。故油畫印刷油漆各項，俱不能應用。其主成分爲碳酸鈣及碳酸鎂，中含有機性褐色素。據蒲撓 (Proust) 氏之分析，其成分如下。

礦物顏料

有機褐黑色素

七八·〇〇%

炭酸鈣

一〇·四〇%

炭酸鎂

九·〇〇%

鉀鈉鹽類

二·一六%

其他有機物

〇·四四%

第二節 錳褐 (Umber)

錳褐之主成分，爲鐵及錳之含水硅酸化合物 (Hydroted Silicate)。天然多混存於鎂鑛土中。產出之。將此土採集後，取去不純物，以水簸法精選之。乾燥後，再粉碎之。有時先焙燒之，然後粉碎精選之者，但燒後則褐色益濃，稱之爲燒錳褐 (Burnt umber)。此物商品種類甚雜，英國產多赤褐色。美國產多紫褐色。意大利產多經土耳其輸入歐洲，故又有土耳其褐之稱。然考其產地，則非土耳其也。

其成分與黃土類似，惟錳之分量稍多耳。茲將其成分，列表於下：

成分	類別	美	國	英	國	產
水	分	四·三二五		一三·四七五		
化	合	八·四五〇		五·一七五		
氧	化	二九·五六六		二四·四三〇		
炭	酸	五·五六〇		二·六〇七		
氧	化	一一·二八五		一一·五三〇		
氧	化	二·七三五		八·〇七五		
氧	化	三六·〇七九		二二·一〇五		
硫	酸	—		二·六〇三		

錳褐為美麗褐色顏料。與水及油，俱易煉和。故為水彩畫及油畫之用，俱甚適當。耐空氣及日光之力俱強。惟耐酸力弱。甚易溶解。

第三節 攀黛褐 (Vandyke brown)

此顏料亦爲天然產物。其成分與黃土、錳褐等類似。惟含有機物之量較多，爲稍異耳。將此土類採取後，如黃土等焙燒之。至得適宜之色而止。然後粉碎、水簸、乾燥之。

攀黛褐有以人工製造之者。即用植物性黑色顏料如油烟等，與黃土或鐵丹等充分混合，亦得美麗褐色顏料。其混合之比例，由所欲顏色之濃淡而各異。

此顏料市販品，常爲粒狀或粉狀，耐日光及空氣之力極強，與水及油俱易煉合。除含硫顏料外，俱可混合使用之。

第四節 其他之褐色顏料

(1) 天然褐 (Capagh Brown) 爲天然產之褐色顏料。其成分與錳褐略同。分析之如下表。

水 (百度時減量)		一八·七	氧化鈣	CaO	一·一
水 (赤熱時減量)		一一·六	氧化鎂	MgO	痕跡
氧化鐵	Fe ₂ O ₃	三四·四	氧化硅	SiO ₂	四·〇
氧化錳	MnO ₂	二七·二	磷	P ₂ O ₅	〇·四
氧化鋁	Al ₂ O ₃	二·六			

加熱至百度，赤色漸增，呈美麗顏色，與水及油，俱易煉和。

(11) 土瀝青 (Asphalt) 亦為天然產褐色顏料。其用途雖不甚廣，因其耐酸力強，油印及油畫多用之。其劣品有用石炭蒸溜之殘滓者。但經數月後，因日光之曬，易起龜裂。下等油漆用之。

(三) 普魯士褐 為稀有之顏料，由焙燒紺青而得。其成分為炭素及氧化鐵之混合物。其價過高，故其用途甚微。

第七章 白色顏料

第一節 鉛白 (White lead)

鉛白爲最古之顏料，初用於醫藥，及近世始廣用於世界各國。其主成分爲鹼基性碳酸鉛。天然鑛石 (Cerussite) 亦產出之。英、法、德及吾國，皆有此等鑛石。其爲顏料之效甚薄。因雜質甚多，製精不易。故多以人工製之。其法甚多，最著名者，爲下之四法。

(1) 荷蘭法，(2) 德國法，(3) 法國法，(4) 電氣化學法。茲分述於下。

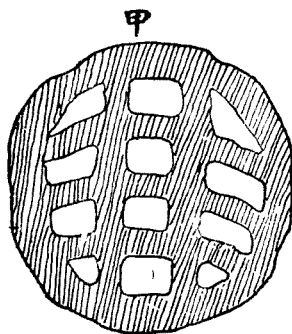
(一) 荷蘭法 此方法將鉛塊微溫，使同時受醋酸蒸氣、碳酸氣及水分之作用。鉛塊先受醋酸之作用，變爲中性醋酸鉛，次受碳酸氣及水分之作用，遂由碳酸鉛變爲鹽基性碳酸鉛，即所謂鉛白是也。

欲促上之反應進行較速，所宜注意者，即使鉛塊與空氣接觸面積加大，易起氧化作用，爲上之

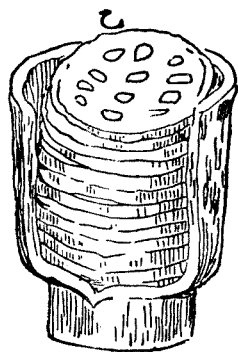
變化而腐蝕，因造成種種形狀。法將鉛塊置磁鍋中，加火熔融，使流入定製鑄型中，成所欲之形狀。通例為徑五寸厚二分之多孔圓板，其形狀如第五圖甲。

上之鉛板，置於陶製壺中，如下圖乙堆積之。壺之底下，盛二——三%之稀醋酸，約三合許。次將此等壺千餘個，堆積於鉛白製造室中。

鉛白製造室，為甌瓦或木板特製之室。室之大小，由鉛白產額多少而定。普通長十尺，寬十二尺，高二十尺至二十五尺，可容鉛七八噸。室內地面，滿佈容易醱酵物質。如製革用櫛皮廢片，牛馬糞屑，及草蓆木屑等，厚可一尺五寸許。將置鉛陶壺，密密排列。其上覆以木板，又敷佈各種廢物如上，再排列鉛壺。如斯反覆堆積，達於屋頂。然後



鉛片圖



壺內填充鉛片之狀況

將室門密閉之。此後由各廢物，起發酵作用，發生微熱，同時炭氣及水蒸氣，瀰滿室中，起極複雜之變化，產生鉛白。此時室內須常常換氣，以補充氧之供給。此作用繼續約九十日至百日，開室由壺內取出鉛片，將所生鉛白剝下，研細水簸而精製之。

此製法由各種廢片草屑等物質發酵作用，發生炭氣。全屬自働進行。因之鉛白產生進行之良否，亦惟任之自然，無法以人工救濟。有時腐蝕至十分之九，有時不過十之二三，平均約得十分之七。經過規定時日後，開室下壺，取出鉛板，剝取表面已成之鉛白。其未受作用部分，復供熔融鑄型之用。其成品亦不一致。有時成軟塊產出。有時得堅硬塊狀物。凡腐蝕之處，易以手指剝取之。壺中常混合廢物屑末，故色不純白，所得鉛白，係結晶質，性甚堅硬。須經充分研磨，始能與油煉合。研磨時，粉末飛散，呼吸後，易受鉛毒，有害健康，故宜注意及之。

鉛分愈純粹，愈易受氧化作用。故製造鉛白，須擇極純粹鉛塊爲之。若用市販鉛塊，其所含雜物，須在下表以內。

錫	○・○・○五%	銀	○・○・○八%	鐵	○・○・○三%	銅	痕	跡
錫	○・○・○三%	鐵	○・○・○三%	銅	痕	跡		

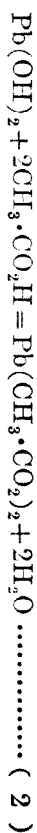
至於鉍分，不特無害，且因之易於氧化，而色亦純白。美國鉛塊，常含鉍○・○七五——○・一%及銀○・○三%。鐵及銅，為製鉛白時所最忌。檢查之法，取鉛二〇克溶解於稀硝酸中，加硫酸使全部鉛分沈澱。濾過之，將濾液蒸發乾涸後，更加少量水溶解之。分為二分。一部分加硫酸鉀 (KCNs) 一部分加碲精水，照各色之標準液，由比色法以定其量。

上法所宜注意者，即溫度是也。鉛白生成最適當之溫度，為攝氏四五十度。室中溫度，有時高至九十至百度。須設法保持平均溫度，即攝氏四五十度。由實際經驗，知室內溫度，醱酵作用未起時，溫度甚低。宜送入熱氣以溫之。初週二十五度，次週三十七度，三週四十四度，四週至六週平均保持五十度。經過預定之時日，反應充分完全後，開戶冷卻，取出精製之。此時室內所起化學變化，究竟如何，研究者頗多。尙無一定結果。比較可信者，其說如下。

最初鉛受水分及氧之作用，先變為氫氧化鉛。



一部分與醋酸中和，生中性醋酸鉛。



此時所生醋酸鉛，與殘餘之氫氧化鉛化合，生鹽基性醋酸鉛。



再與炭氣換置，遂生鹽基性炭酸鉛，即鉛白是也。



上之反應，反覆進行，毫不停息。使全體變為鉛白而止。此法反應作用，全屬自働，極為神妙。惜反應完全，需七八週，頗嫌遲緩。且自生成品中剝取鉛白，全由人工，手續亦繁。故製法雖甚簡單，製品亦甚佳良，仍不免有上述諸缺點，此研究改良之者，所以陸續不絕也。

由上法所得鉛白，分析之結果如下：

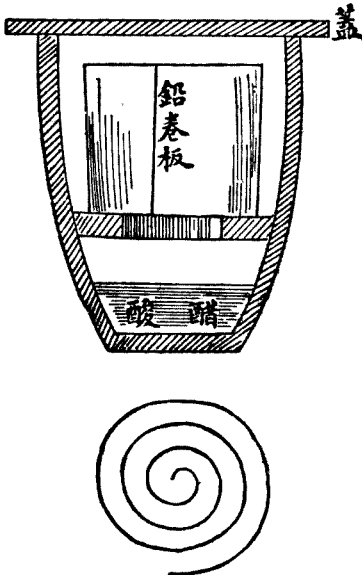
炭	酸	鉛	六八·九五%	氧	八六·三二%
氫	氧	化	三一·〇五%	炭	一一·三六%
鉛	化	鉛	二·三二%	氣	
水	分				

由上之成分，推求其分子式，可以 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 表之。此為極複雜之化合物，而非混合物，其構造式如下：



上法經種種之改良，為使容易腐之故，乃造成長二尺許寬三寸半之鉛板，而置於壺中，壺上蓋板內，亦包裹鉛板一層，餘同前。其裝置如第六圖。

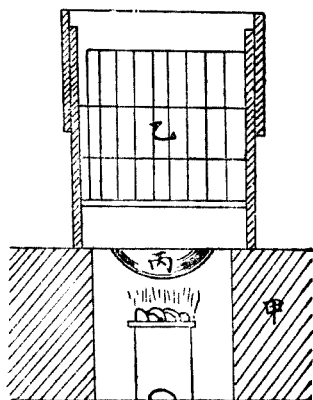
日本製造鉛白之法，亦為由荷蘭法改良者。其法甚為簡單。先以甄作一爐，其



第六圖

上置鍋，鍋周穿孔數個，其上覆以內容四斗許之木桶。桶內有底，底敷篋簍，可以通氣，上置捲狀鉛板，桶上更以同樣之桶覆之如第七圖。其桶之多寡，由產量之大小而定。其最上部以板覆之。鍋內置醋，於爐內加火熱之。桶內溫度，須保持五十度上下。約三四週間，鉛板受醋酸蒸氣之作用。生醋酸鉛，再與爐內所生炭氣及水分作用，遂生鉛白。此法用鉛百斤，可生鉛白三十八斤許。由未變化之鉛塊，剝下，水洗而乾燥之，其成分如下表。

成分		表別第	一	表第	二	表
氧	化	鉛	八六·四〇		八六·六六	
族		氣	一一·六〇		一二·一五	
分		水	一·〇〇		一·一九	



第七圖

其成分亦可以 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 之分子式表之。

(二) 德國法 (German process)

荷蘭法生成理論，雖甚精妙，惜手續冗繁，需日甚久，且全屬自動。故思以人工方法，縮短其時間，從事改良者頗不乏人。究以德國法為最著。茲述之如次。

以甄築一室。其大小隨產量而變。室設一門，以便物之出入。並備一窗，以便觀察內中情況。室內造多數小棚。上載薄鉛板，將室密閉後。同時送入水蒸氣、空氣、炭氣及醋酸之霧末等。此等工作，繼續四週間，室內起以前同樣之變化，產生鉛白。申言之，即鉛受水蒸氣及氧之作用，生氫氧化鉛。與醋酸中和，得醋酸鉛。再受炭氣之作用，遂生鹽基性碳酸鉛。由此法所得製品，亦甚佳良，不劣於荷蘭法。不過成分不能一致，是因室內反應進行狀況，難於調節適宜故也。鉛白用為顏料，其所以具貴重之性質者，因其為鹽基性碳酸鹽，二者比例，幾為一定。即具有 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 之分子式是也。其內之碳酸鉛，給鉛白以白色，且因以具極大之被覆力，其餘之氫氧化鉛，與油化合，生鉛肥皂。使油漆易於乾燥。而二者各具以上特性。其比例亦恰為二與一之比，始能保持鉛白貴重性質。德國法製品，成

分甚難一致，炭氣多時，生成之炭酸鉛量亦多。反之水蒸氣多時，則炭酸鉛之量減少，而氫氧化鉛之量加多。茲將此法各種製品，分析之如下表。

成分	區別				
	第一號	第二號	第三號	第四號	第五號
一氧化鉛	八六·八〇	八六·三四	八六·〇三	八四·六九	八三·四七
炭氣	一一·一六	一一·八八	一二·二八	一四·四〇	一六·一五
水分	二〇·四	一·七八	一·六九	〇·九一	〇·三八

第一號 質佳良，有白色光澤，被覆力大。

第二號 質較劣，可供顏料之用。

第三號 質更劣，僅可下等顏料之用。

第四號 不能用為顏料，僅供雜用。

第五號 更不能用作顏料，其成分幾全為炭酸鉛。

由上法所得鉛白，無論如何，成分頗難均一。故思設法使反應規正，為有秩序之進行者，頗不乏

人有初噴水蒸氣，次噴霧狀醋酸，使變為鹽基性醋酸鉛。最後噴入炭氣，使變為鹽基性炭酸鉛。使用鉛分，不論為塊狀或板狀，不能充分反應，仍不免多少殘留。研究者頗苦之。最近美國巴列 (Bailey) 氏創造新法，實行之於幽里昂製油公司 (Union Oil Co.)。其法，將鉛塊熔融後，盛入鋼製細篩中，鉛以自身重量下落，冷卻因成纖維，如細髮然。其直徑不過百分之一英寸。將此絲狀鉛載於室內棚上，恰如養蠶室內之蠶簀。布置完善後，噴入適量之醋酸，水蒸氣，空氣及精製炭氣之混合物。隨時由窗取出製品，檢查其進行之狀況。因以調節各種氣體之分量，及室內之溫度。此法腐蝕作用，僅三四日，即行完了，其進行之整正，實為前述諸法之冠。

由此法所得鉛白，投於水中，細末沈於水底。收集後，入具金屬篩圓桶中，此桶篩孔，每平方吋，約百二十個，半入水中，急激旋轉之。腐蝕部分，隨水漏出篩外。未變化鉛分，仍殘留於篩內，其量無超過八%者。篩出鉛分，質甚細緻，水洗乾燥後，即可用為顏料，不必如荷蘭法之更須研碎。但與油煉和時，仍須一度研細之，不過原質甚細，用力甚微。

西可克 (Hitchcock) 氏取各種鉛白研究之，結果，由上法所得鉛白，較荷蘭法所製者，細緻而

且均一。故此法理論，雖與荷蘭法相同，但其變化之順序，得以自由調整。故調整得法，作用整然，製品均一。所需時日，亦甚短縮。所用原料，爲纖維狀鉛，故生成鉛白後，自成粉末，無需粉碎手續。且非結晶質而爲無定形，故用爲白色顏料，與油極易煉和。此項發明，於鉛白製造業，誠有莫大之功績也。

(三) 法國法 (Tlemish method)

以上所述各法，皆不過根據荷蘭法加以改良耳。此外有思使金屬鉛變爲鹽基性醋酸溶液，再噴入碳酸氣體，因得鹽基性碳酸鉛之沈澱，此法亦稱沈澱法，卽法國法是也。

先將鉛分溶解之。金屬鉛甚難溶解，普通以氧化鉛爲之。卽取密陀僧溶解於冰醋酸中，加熱蒸發至薄氏十八度 (Be 18°) 通入碳酸氣體，卽生鉛白。若難得密陀僧，而仍用鉛板，可先浸鉛板於醋酸中，使表面微受作用，次曝於空氣中，經過數日，使表面氧化，生氧化鉛薄層，再浸於醋酸中，則甚易溶解。

此法使用之裝置，大略如第八圖。A 爲溶解醋酸鉛之大桶，其容積約三百石。投適量之氧化鉛及醋酸於其中，攪拌而溶解之。其比重達 1.134 時，開活塞 d 移於樽 E 之中，使灰塵及夾雜物沈降。

將其上層清液，移於淺槽 C 中，此槽面積雖大而淺，可容百石。此等桶槽，皆係木製，其內以鉛板包之。C 槽為洗滌池，其上有蓋。炭氣噴入管，內徑一英寸，約八百支，由較大炭氣管 g 二十支分歧而來。其通於炭氣發生器 D。此器為一種石灰爐，其內石灰石與焦炭，互相間隔，堆積數層，由下層加火

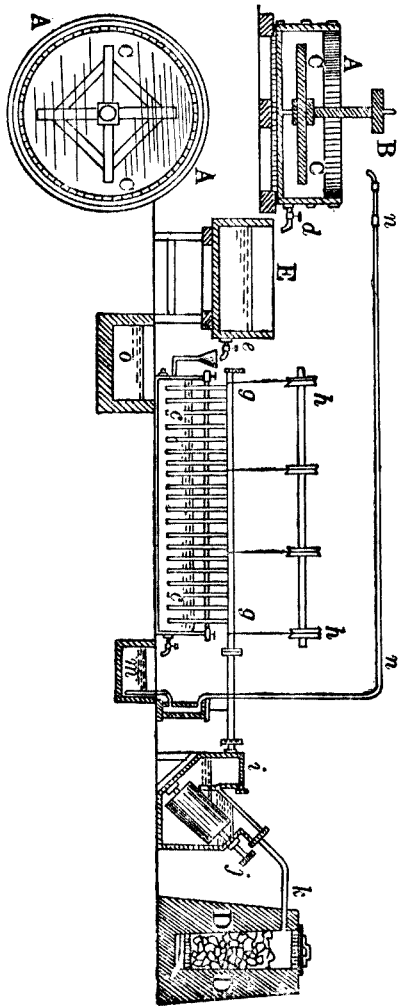


圖 八 第

燃燒，發生多量炭氣。洗滌後，由 g 管送入沈澱槽中。通入炭氣約十二至十四時間。鉛白之沈澱完結，停止送入炭氣。靜置少時，開上部活栓，將上層清液，移於 M 槽中，此液內含中性醋酸鉛，復以唧筒送入 A 槽中，與原液混合而再用之。

沈澱槽中鉛白，以水洗滌後，一併移入 O 槽中，其上層液亦移入 A 槽中，再以清水洗滌數回，收集沈澱而乾燥之。

由此法所得鉛白，其成分與荷蘭法所得者相同，惟稍帶結晶性。若炭氣之量過多，則所生中性醋酸鉛之量亦較多。

關於沈澱方法，有思改良之者，不送入炭氣，而用碳酸鈉，仍因鹽基度之調節困難，沈澱易傾於結晶質，其法亦不能廣行。赫爾斯 (Hills) 氏就此點研究結果，認為醋酸鉛之鹽基度，與製品極有關係。對於中性醋酸鉛所含氧化鉛量少，則鹽基性小。反之所含氧化鉛量多，而鹽基度大。茲將二者製品，分析之如下表。

製品成分		母液成分	
氧	化鉛	Pb(CH ₃ ·CO ₂) ₂ PbO	Pb(CH ₃ ·CO ₂) ₂ 2PbO
		八一·四四	八三·六五
炭	酸鉛	一四·〇六	一六·三五
水		四·五〇	—

故製品之良否，全係於母液之鹽基度。因之有調和適當之必要。

溫度之高低，亦為沈澱時所宜注意之事。溫度高時，炭氣吸收度漸漸減少。故低溫度製品，富於炭酸鉛，高溫度製品適相反，鹽基度大，所含氧化鉛之量多。又高溫度沈澱者，結晶較大，低溫度沈澱者，品質較為細緻。

由沈澱法所得鉛白，概為結晶性。其製品雖較荷蘭法為劣，不甚適用。然方法簡單。謀改良之者頗多，至近年始告成功。即英國盛行之馬休 (Matthews) 氏法是也。其製品可與荷蘭法製品匹敵。其法將金屬鉛置反射爐中焙燒之。使氧化而為結晶密陀僧，研為細末，入於圓筒形煮沸器中，加甘油及醋酸溶解之。其溶液以唧筒吸出，經濾過器，送於貯藏桶中。製造時，由此取出適量鉛液。移

於木製沈澱槽中，通入洗淨炭氣。液中鉛分，遂為鹽基性炭酸鉛而沈澱。反應終了時，停止炭氣，充分攪拌，以壓榨濾過器濾之。收集沈澱，洗滌乾燥之即得。其濾液可供下次溶解氧化鉛之用。以後反覆為之。在理論上，以定量之醋酸及甘油，可永久用之。然實際隨洗滌水損失者不少，故宜隨時補充之。此洗淨後之沈澱，置銅製乾燥器中。徐徐乾燥之。由此法所得製品，質細而色白，為其特點。至甘油分量，約為醋酸之七——七·五%。其用甘油者，使炭氣之沈澱作用緩慢。因之製品之鹽基度，得以均一故也。若不加甘油，通以炭氣，則作用激烈，製品不良。茲將由此法所得製品與荷蘭法製品比較之如下表。

名	目類	色顯	微鏡的	檢	查比	重
馬休氏法	純	白為扁平	不透明之粒狀			六·六七五
荷蘭法	間有帶褐色者	為粗粒與細粒之混合物	且有多少角狀者			六·七一〇

二者之被覆力及耐久度，不甚相異。茲復將其化學成分比較於下。

區別	成分	化	鉛炭	酸水	分摘	要
	八六·四四		一一·〇八		二·三六	最大鹽基性

馬 休 氏 法	荷 蘭 法	
	八五·六四	八六·四六
一二·三一	一一·二五	一一·八二
二·〇三	二·三六	二·一一
最小鹽基性	最大鹽基性	平均鹽基性
八六·二四	八五·四一	八六·一九
一一·五三	一三·一四	一一·八二
二·〇一	一·四五	二·一一
平均鹽基性	最小鹽基性	平均鹽基性

由上表知其成分，亦幾一致。其分子細度，亦復相同，而製造費則較廉云。

(四) 電氣化學法 (Electro-chemical process)

製造鉛白，有欲應用電氣化學者。使鉛分藉鹽基性鹽類如鹽基性硝酸鉛 $Pb(NO_3)_2$ 、 $Pb(OH)_2$ 或鹽基性醋酸鉛 $Pb(CH_3 \cdot CO_2)_2$ 、 $Pb(OH)_2$ 之力，易於與炭氣結合，產生鉛白。復藉電氣化學之力，使鉛分易於繼續分解。因之鉛塊全部，俱可變為鉛白。所宜注意之事件如下。

溫度，宜在攝氏五十至五十五度間行之。溫度降低，反應進行緩慢。延長時日，製造經費增加。就製品言，氫氧化物生成之量少。成績不良。若溫度過高，反應進行雖速，然生成之氫氧化物，因熱分解，

失去水分，變爲橙黃色氧化物，使製品本質益劣。故須於上述溫度範圍內行之。又空氣醋酸及水氣之量，俱爲宜注意之事。醋酸之量過多，製品多成正鹽，結果不良。此法於一室內行之，室由適宜材料建築而成，其大小隨產量而異。工作時，並得觀察內部反應進行狀況。室內列多數木棚，每棚分爲數段。其上蒙錫板，各段錫板，復以錫片聯絡之（用炭素板代錫板亦可）。錫板上堆積鉛屑，灑佈硝酸鉛或醋酸鉛溶液。室內噴入蒸氣，保持五十度溫度，同時噴入醋酸氣或硝酸氣，繼續四小時後，噴入炭氣二小時，再噴入硝酸氣或醋酸氣。四小時後，復噴入炭氣二小時，如斯反覆爲之，可十四五日，室內鉛屑，遂全化爲鉛白。此時僅通水蒸氣以洗滌之。最後通入空氣使之乾燥。此法原理，與德國法無異，惟錫之電位較鉛低，利用二者電位之差，使鉛分易於分解，爲稍異耳。其製品色澤被覆力，俱稱佳良。茲舉其成分之一例如下。

氫氧化鉛

一一·七二

炭酸鉛

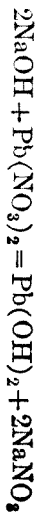
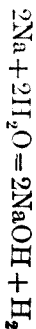
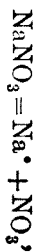
八六·一六

水

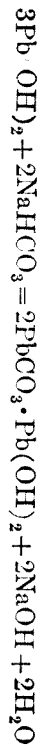
二·一二

此法較勝於荷蘭法者，即荷蘭法所用鉛質，須極純粹，此法所用鉛屑，無精製之必要，即普通市販鉛塊，亦可通用。

又有應用電氣分解以試之者，是為威廉 (R. P. Williams) 氏法。其法用木製電槽，內盛硝酸鈉溶液。陰極為銅板，陽極即用鉛板，通電流時，硝酸鈉電離為硝酸根及鈉離子，硝酸根與鉛板作用，生硝酸鉛溶於水中，同時鈉離子在陰極中和後，與水作用生氫氧化鈉。陰極之氫氧化鈉與陽極之硝酸鉛作用，生氫氧化鉛之沈澱，及硝酸鈉之溶液。其反應式如下：



由上法所得氫氧化鉛，自母液分離後，使浮遊於清水中，加重碳酸鈉溶液而攪拌之，由下之反應，產生鉛白。



此時所用碳酸鈉分量，須極注意，分量過多時，全部為碳酸鉛而鹽基度少。若分量不足，則鹽基性過強。此法理論，極為巧妙，以一定量之硝酸鈉，可生無限量鉛白。實際工作，陽極鉛板，不久即為氫氧化鉛所被覆，增加抵抗電氣之力。設法剝取之，不免時有混入金屑粒之虞。硝酸鈉因種種原因，亦有損失，須隨時補充之。此項製品，較荷蘭法製者為劣。

電氣分解法，因有種種缺點，不甚廣行。最近德國魯爾布茹市 (Delbruek) 茹孜 (Ruckow) 氏始採用之。是為電氣分解法，實行於工業之嚆矢。其法，電解溶液濃度極小，電導力甚大，電解時所生製品，即行沈澱。其電解液為氯化鈉八十分，碳酸鈉二十分之混合物。溶解於水，使其濃度為一·五%，溶液常使微帶鹼性。置於電解槽中，陰極用軟鉛，陽極用硬鉛，電壓二弗打，電流每平方米○·五安培，最為適當。電解時，溶液常微帶鹼性，不絕通入炭氣。此製品細緻潔白，被覆力亦強大，其成分如

下：

氧化鉛	八五·八二%
炭氣	一二·一五%
水分	二·〇三%

一般由沈澱法或電解法製鉛白時，職工吸收鉛白粉末時甚少，無損於健康，是其特點。電解製法新式工場，其構造略如第九圖。由此圖亦可推測工作進行程序之大概。

鉛白之成分，為鹽基性碳酸鉛，既如前述，遇稀硝酸或稀醋酸，

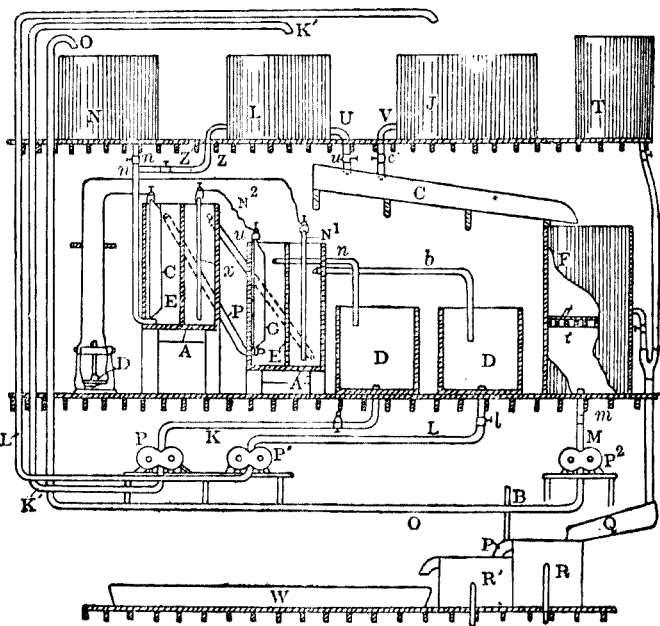


圖 九 第

即發沫而溶解。遇硫酸亦溶解，生白色硫酸鉛殘滓。又溶解於溫鹽酸中，但冷時即析出白色氯化鉛結晶。其色純白，被覆力大，易與水及油煉合。為白色顏料之冠。廣用於油畫水彩畫油漆及印刷各項。鉛白易與油煉和之原因，多以為係由鉛白中之氫氧化鉛與油結合生鉛肥皂所致。其後幾經研究，終得以醚浸出油之全部，決定二者非化合物。故鉛肥皂之說亦難信。

鉛白耐日光之力頗強。遇硫化氫，易變黑色。故畜廐便所等附近易發硫化氫之處，不可用之。但變黑之硫化鉛，經長時間，復可氧化為硫酸鉛，仍為白色。鉛白除含硫顏料外，皆可混用之。

鉛白為白色顏料中價值較高者，故時有混合偽物之事，檢查之法如下。

(1) 取試料少許，投於純稀硝酸中，應全部溶解。若有不溶部分，即硫酸鋇黏土或石膏之證。
 (2) 加稀硫酸溶解生白色沈澱，取其上層清液，分為數分，加礮精水若生白色沈澱，含黏土之證。又加硫化銻，若生白色沈澱，含鋅白之證。若加礮酸生白色沈澱，則為含碳酸鈣之證。

鉛白之良否，由所含碳酸鉛與氫氧化鉛之比例而定。碳酸鉛之量多，色雖佳而被覆力小。若氫氧化鉛之量多，則變為透明性。由試驗之結果，其成分相當於 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 時為最佳。茲將各

種鉛白，就其炭氣定量於下。

最佳鉛白

一一·一六%

次等鉛白

一一·六八%

普通鉛白

一二·二八%

劣等鉛白

一四·一〇%

最劣鉛白

一六·一五%（不堪使用）

由上表知炭氣量多，即炭酸鉛之量多，其品質益劣。炭氣定量時，可用普通炭氣定量器爲之。

鉛白之分析：取試料二克，以稀硝酸溶解之，有不溶解者，以濾紙濾之（濾液一），洗濾乾燥後，灼燒而秤量之，是爲硫酸鋇及石膏之總量。再移於磁製蒸發皿中，加純碳酸鈉煮沸一二小時，石膏完全分解，變爲碳酸鈣，加鹽酸以溶解之。濾過後，於濾液中加醋酸，使鈣分沈澱，集於濾紙上，充分洗滌後，焙燒而秤量之，是爲氧化鈣之重量。由此計算硫酸鈣重量，自總量減之，其差即爲硫酸鋇之量。濾液一之大部分，爲硝酸鉛，蒸發乾涸後加水稀釋之，通硫化氫，則鉛分爲硫化鉛而沈澱。加硝

酸煮之使氧化為硫酸鉛，然後濾過焙燒而稱量之，由此計算所含鉛分重量。濾液，加礮精水及硫化銦，若生白色沈澱，是為氫氧化鋅，濾過後（濾液二）溶解於稀硝酸中。加碳酸鈉使生碳酸鋅沈澱，然後濾過焙燒而稱量之，是為所含鋅白之量。

濾液二之中，猶含鈣及鋇，亦須依常法分析之。

鉛白之中，間有含醋酸鉛者，檢查之法，取試料入試驗管中，加酒精及硫酸而熱之，若含醋酸鉛，及生醋酸醚，由其芳香，可以知之。

市販鉛白有種種名稱，或供工業之用，或供化粧之用。化粧用者，多含芳香物品，今將各種化粧用品用鉛粉，分析之如下表。

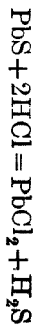
名	稱水	分鉛	白澱粉及香料
巴 黎 粉	○·四七二	九五·一一一	四·四一七
白 牡 丹	○·六二〇	八七·八四〇	一一·五四〇
花 錦	一一·一五五	一〇·四九〇	七七·三五五

筒	井	筒	六·六二三	五六·三九六	三六·九八一
若	紫	紫	五·〇六三	六一·八三一	三七·一〇六
車	雲	香	九·〇七二	三七·二九七	五三·六三一

鉛白廣用於化粧品既如上述。然使用鉛分既久，吸收之後，易釀鉛毒症，神經不安，如中風狀。鉛白不特能自口鼻攝取。即製造鉛白職工，粉末附於皮膚，亦能侵入身體之內，而中鉛毒。故從事鉛白製造者，每日必於始業前正午及終業後，以石油洗滌全身三回。以洗去附着於身體之鉛分。此法甚為有效。據法斯特（Fastry）氏之經驗，由上之預防法以免鉛毒者達十分之九以上。又紫克兒（Zucker）氏之預防法，亦甚有效。研磨鉛白職工，每朝飲牛乳一立，終業後，自上髮頂，下及足爪，全身俱以溫水充分洗之，或稍加芒硝於水中，更為有效。每二週舉行全身溫浴一次，水中撒布硫黃少許，由氏之經驗，勵行此法後，數年之間，無一人罹鉛毒症者。

第二節 巴慶生鉛白 (Patkinson white)

巴氏鉛白，與普通鉛白成分不同，其主要成分為鹽基性氯化鉛 $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$ ，由含銀方鉛礦製取之，同時收得銀分，並利用其所含之硫黃。其法將鑛石粉碎，投於鉛製密閉器中，加強鹽酸，遊離之硫化二氫，導於爐中燒之，使變為亞硫酸氣，供製造硫酸之用。器中所生氯化鉛，不溶於冷水而溶於熱水中，加等量之熱水，使氯化鉛完全溶解。與所含氯化銀分離。然後加石灰水以中和之。使變為鹽基性氯化鉛。所加石灰之分量，宜大注意。其量須恰為氯化鉛之半。庶中和後所生沈澱，氯化鉛與氫氧化鉛之分子相等。其反應順序如下：



此法不利之點，即氯化鉛雖溶於熱水中，然溶解之量甚少。故所用熱水之量宜多，而溶解槽宜特別加大。所得鉛白，稍帶褐色，混紺青或油烟少許於其中，則變為美麗之白色。被覆力大，其質輕鬆，易與油混合。吾國產含銀鉛鑛之地甚多，若用此法取銀，兼製鉛白，誠一舉兩得之法也。

第三節 硫酸鉛 (Sulphate of Lead)

硫酸鉛爲可溶鉛鹽加醋酸鉛硝酸鉛等之溶液中，注加硫酸或芒硝溶液而得。



醋酸鉛及硝酸鉛，以用鉛自製之爲良。其法先將鉛塊展作薄板而捲之，或用火熔融後，由鋼篩下落於水中，使成粒狀，將此等鉛粒或鉛捲置大桶中，以五〇%之稀醋酸浸之，十二小時後，取出曬於日光中，使表面氧化，變爲氧化鉛。再浸於前液中，則全部漸漸溶解變爲醋酸鉛，若將金屬鉛直接浸於醋酸中，需時甚長，且並不能完全溶解，一度氧化後而再浸之，則溶解甚易，此際所用醋酸，以純者爲宜，若含硫酸，則生硫酸鉛被於鉛板表面，不能繼續溶解。

又硫酸之注加量，亦爲須注意之事，由前式計算，須恰相當。庶由複分解所生之醋酸，可反覆供溶解金屬鉛之用，若有過剩之硫酸混合其中，即難使用。又醋酸鉛有由溶液結晶後而使用者，然製

造顏料，則無須結晶，即直接用其溶液。若欲檢查其濃度，可由比重法求之。醋酸鉛溶液之濃度與比重之關係如下表。

比	重	醋酸鉛	比	重	醋酸鉛	比	重	醋酸鉛	比	重	醋酸鉛	
一·〇〇七〇	一	%	一·〇四三〇	六	%	一·〇八九一	一	二	%	一·一七四〇	二	二
一·〇一四〇	二	%	一·〇五〇五	七	%	一·一〇五五	一	四	%	一·一九二八	二	四
一·〇二一一	三	%	一·〇五八〇	八	%	一·一二二一	一	六	%			
一·〇二八三	四	%	一·〇六五五	九	%	一·一三三〇	一	八	%			
一·〇三六六	五	%	一·〇七三一	一〇	%	一·一五六〇	二	〇	%			

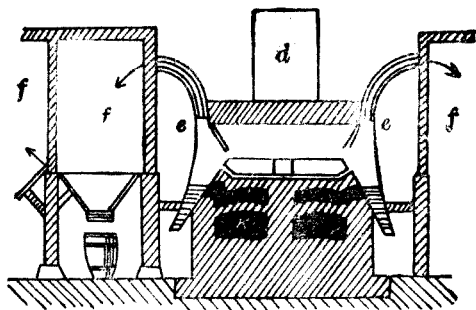
上表之醋酸鉛，含結晶水三分子，其分子式為 $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$

硫酸鉛為白色美麗之粉末，稍帶結晶性，故其質透明而被覆力小。然耐酸力強，遇硫化氫及含硫黃顏料，毫不變色。遇銨鹽，易溶解。微溶解於水，加酒精少許於水中，則溶解部分，完全為沈澱而析出。

第四節 鋅白 (Zinc white)

鋅之化合物，供白色顏料之用者，爲氧化鋅 ZnO 及硫化鋅 ZnS 二者。普通所謂鋅白，卽氧化鋅是也。將金屬鋅充分灼熱，使之氯化，與空氣中養氣接觸，遂氧化而爲鋅白。是爲乾式法。於鋅溶液中加鹼液使生氫氧化鋅，或炭酸鋅。再灼熱使變爲氧化鋅，是爲溼式法，茲分述於下。

(1) 乾式法 此法爲各工廠實地製造採用之。其焙燒之爐，如第十圖，大體分爲二部，一部熱鋅，使之氯化，他部使之氧化，並收集之。盛鋅塊供揮發用之器具，爲黏土製之坩堝。長約二尺，徑七寸，厚一寸二分。如此坩堝，分爲二排並列爐中，爐中舉火焰，可燒坩堝周圍。烟由 d 筒排出。鋅受熱氯化，出坩堝口，與多



第十圖 鋅白製造爐

量之空氣接觸，即氧化燃燒而變為銻白蒸氣。經 e 道入 f 室。一部分因冷結晶而沈澱。一部分復由室之底孔，導入次室，順次導入三室，使銻白完全沈降。此項工程，通風最宜注意。最初通入 e 部之空氣速度宜強，俾得充分氧化。入 f 室後，速度宜漸次減少。故出入路途，使之迂曲。出第三室後之空氣，猶有餘熱及氧分，可以導入爐底，因燃燒及烟突之故，可以自然增加通風速度。

沈澱室 f，為木製之大箱，通例三室為一組。空氣順次互相流通，各室底部為漏斗狀。使沈降銻白，易於收集。最後空氣導入爐底時，以篩隔之，可以回收隨空氣逸出之銻白，此法所用銻塊，須極純粹，不可含有鉛鎘諸質，若含有之，則隨銻分氧化，變為蒸氣，流入沈澱室中，使製品着色。然工業用銻，概為不純物，茲將市販銻塊，分析之如下表。

成分	號別		號第	二	號第	三	號
	第	一					
鉛	Pb	一四四八三	一	二	號第	三	號
鐵	Fe	〇〇二八〇	〇〇七〇一	〇七一七三	〇〇一九	痕跡	
鎘	Cd	〇〇二四五	—	—	—	—	—

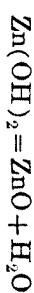
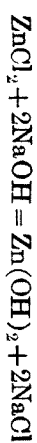
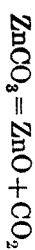
銅	Cu	0.00011	0.11111
銀	Ag	0.0017	—
砷	As	—	0.0603
銻	Sb	—	0.0249
硫黃	S	痕跡	0.0035
錳	Mn	—	0.0346
炭	C	—	0.1776

鋅塊所含雜質，其多既如上述，其金屬氧化後，為不揮發性者，尚無防礙。若氧化後而能揮發者，則易混入鋅白沈澱之中，使製品顏色損壞。故有思種種方法以防止之者。日人茂木重次郎氏之特許法，亦其一也。其法即將着色之鋅白，以硫黃亞硫酸氣或硫酸作用之，使之純白，例如粗製鋅白一千份，加硫黃四分至八分，充分混合後，入坩堝中，流通空氣，不絕攪拌，於反射爐中焙燒之。隨時取出製品，檢查其冷後顏色，至純白時而止。又法將鋅白灼熱後，通亞硫酸氣於其中，使所含不純物氧化鉛，氧化鎘，硫化鎘等因亞硫酸之作用盡變為硫酸鉛及硫酸鎘，遂至無色。

集於各室之鋅白，第一室近於火爐，常混未氧化之鋅分，故其質最劣，宜設法精製之。第三室距離最遠，所集鋅白，其質最良，故宜分別儲藏之。

由上法所得鋅白，其質輕鬆，顏色鮮白，被覆力雖小，然易與水及油煉和。用途甚廣。

(2) 溼式法 於溶解性鋅溶液中，加氫氧化鈉或碳酸鈉之溶液，使之沈澱，水洗數回乾燥後，投坩堝中灼熱之，即生鋅白。其反應式如下。



此際所宜注意者，加氫氧化鈉溶液於鋅溶液中時，分量宜恰中和，不宜過剩，否則過剩之氫氧化鈉，與氫氧化鋅化合，生可溶性之鋅酸鈉，而鋅分損失。



故加時以微呈鹼性爲度。又鋅鹽亦以純者爲宜，含鐵質時，製品帶黃色。由溼式法所得鋅白，質地較粗，顏色亦不鮮白，較昇華法所得者爲劣。

鋅白之性質 鋅白爲輕鬆之顏料，比重五·六，不溶解於水、酒精及松節油內。易溶於無機酸中，成無色透明之溶液。又易溶於鹼液及礮精水中，不受日光及空氣之變化，遇硫黃及其氣體，亦毫不變色。故用爲白色顏料，極爲適當。與水及油，俱易煉爲糊狀，使用便利。與任何顏料，皆可混用，惟微帶透明性，被覆力小，是其缺點。

鋅白之試驗 市販品多混合偽物如石膏、硫酸鋇、陶土等。簡單鑑定時，只檢查其色彩、細度及砂粒之有無。可取試料少許，加稀酸於其中，若有不溶部分，即含以上偽物之證。若發泡沫，爲含碳酸鈣之證。溶液須透明無色。若帶微黃色，含鐵分之證。再用硫青酸鉀或黃血鹽以確證之。加礮精水於鋅溶液中，初生白色沈澱，加多繼復溶解。其餘碳酸鈣、碳酸鎂之存否，可由普通定性分析法檢查之。欲測鋅白所含氧化鋅之總量，取試品五克，溶解於稀鹽酸中，濾過後，將濾液釋稀爲五百耗。取百耗於玻璃杯中，加氯化銻及過剩之礮精水，於砂浴上熱之，煮沸少時，冷後，加硫化銻使生成硫化鋅。

之沈澱。放置一夜後，濾過焙燒之，使變為氧化鋅，以秤其重量，上等品所含分量，約為九八·五%，由上濾液中，再定鈣及鎂之分量。

又鋅白若有夾雜物不溶於稀鹽酸，取少許置白金線上燒之，若火焰呈綠色，含鋇之證。若僅呈黃色，含陶土之證。又有和鉛鹽於其中者，可於稀鹽酸溶液中通硫化氫以檢查之，若呈黑色，含鉛之證。

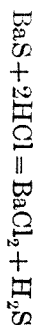
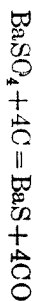
又購買多量鋅白，欲求所含鋅白分量，用重量方法，手續繁冗，需時頗多，不若用容量分析法之簡便。其法取一定量之鋅白礮精溶液，蒸發至恰生氫氧化鋅之沈澱，即以二倍水釋稀之鹽酸溶解之。然後滴加規定黃血鹽溶液於其中，用鉬酸銨醋酸鉬或硝酸鉬作試藥，俟滴加至生 $Zn_2Fe(CN)_6$ 沈澱時，取一滴置於白磁板上，以二%鉬鹽溶液作用之，若呈黃色，即為滴定完結之徵。由所費規定黃血鹽溶液之容量，而計算鋅白之分量。至規定黃血鹽之製法，取黃血鹽二六克，溶解於水一立之中，另取純鋅〇·二克，以二倍水釋稀之鹽酸溶解後，再釋稀為一立，復加過剩之礮精水，煮沸至生氫氧化鋅沈澱時，再以鹽酸一五坩溶解之，然後用上製黃血鹽溶液滴定，由滴定之量，計算每坩與

若干純鋅相當。因得定其規定強度，此法甚爲迅速便利，惟鋅白內含銅鐵分者，不宜用之。

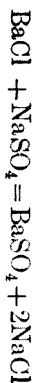
第五節 鋇白

鋇白爲顏料中最重要者，較鉛白鋅白，用途尤廣。自色素顏料發明以後，其用途益爲擴大。所有人造色素及沈澱劑以染各種顏色，而代替礦物顏料用者，種類不下百千，皆以鋇白爲體質劑，當另書詳述之。鋇白之成分，爲硫酸鋇 BaSO_4 ，天然爲重晶石而產出。吾國產之頗多，英美亦產有之，天然產物，爲不透明非結晶形白色塊狀，含鐵分時，微帶黃色。純良者，其色鮮白，此等鑽石，含硫酸鋇九八·五%以上，其餘爲硅石炭酸鈣鎂等。製爲顏料，事頗簡單，法先將鑽石選取純白部分，一度焙燒粉碎後，再以石臼加水研磨，用水簸法集收其精細者。若猶帶黃色，是鐵分存在之證。精製之法，即微熱後，以鹽酸溶去鐵質，而洗滌之，即得白色鋇白。

又有由沈澱法以製之者，法先將不純重晶石粉碎後，與木炭混和，入坩堝中，斷絕空氣灼熱之。使之還原爲硫化鋇，加鹽酸使之分解，生氯化鋇溶液。



於氯化鋇或硫化鋇溶液中，加硫酸或硫酸鈉之溶液即生硫酸鋇沈澱。



由此法所得製品，其質甚為細緻而佳良。水洗數回後，收集而乾燥之即得。此法手續較繁，用費亦較貴，缺乏純粹鋇鑛地方用之。

鋇白為白色顏料中最堅良者。不特不受空氣日光及水氣之作用，即遇各種強烈酸鹼及有害氣體，或與任何顏料混合，俱毫不變色。故稱之為不變白 (Permanent white)。比重四·五——四·五七，質甚重，且多為結晶質，被覆力小，是其缺點。

此顏料由重晶石粉碎製成者，其價較廉，混合偽物較少。若沈澱鋇白，價值甚昂，摻和偽物如鋅白陶土等質，實為常見之事。由其比重溶解度等，甚易檢出。至檢查鐵分之有無，可取試料以鹽酸煮

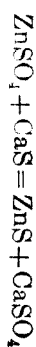
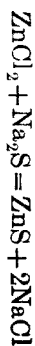
沸之，於其溶液中加黃血鹽，呈青藍色即得。若求硫酸鋇之總量，可取試料和熔融劑如碳酸鈉等，於火上溶融之，使生碳酸鈉，溶解於鹽酸中，濾過後，加硫酸使生沈澱，收集乾燥而秤量之。

吾國產重晶石地點，幾無省無之，即就湖北言，鄂東之大冶陽新，鄂西之興山秭歸諸地，陸續發現於土人之手者不少，取二三種而分析之，其成分如下。

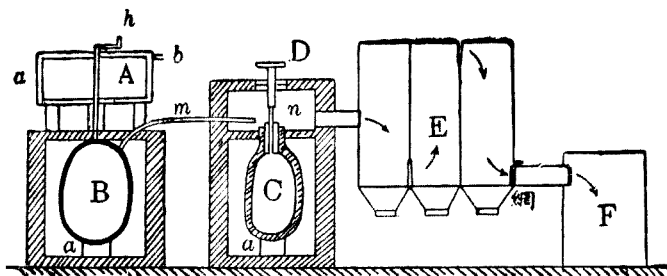
成分	類別		
	(一)	(二)	(三)
硫酸鋇	八七·三九〇	三七·九二〇	四九·二八〇
不溶物	一·五三〇	四七·六〇〇	二九·三八四
金及銀	〇·一五六	〇·〇九二	〇·〇三六
鉛	〇·四一〇	二·〇一〇	三·二九〇
鐵	二·〇三〇	二·二三〇	四·七六〇
鋅	四·三六〇	四·三一〇	一〇·五九〇
硫黃	四·〇五〇	四·九二〇	二·六六〇
水分	〇·〇七四	〇·九一八	—

第六節 硫化鋅

於鋅之酸性溶液中，通以硫化氫，不生沈澱，然於其中性溶液或鹼性溶液中，通硫化氫時，則得白色硫化鋅沈澱。又於鋅之中性溶液中，加硫化鈉或硫化鈣溶液，亦生同樣白色沈澱。其反應式如下：



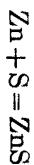
硫化鈉及硫化鈣，可由硫酸鈉及硫酸鈣和木炭焙燒而得。實際由露布蘭法製碳酸鈉時，廢液中含硫化鈉頗多，可以利用之。溼式法費用較大，故多採用下之乾式法為之。其法將硫黃加熱，使之氣化，與氯化之鋅蒸氣相接觸，即生硫化鋅蒸氣，導入沈澱室中冷



圖一十第 硫製鋅化鋅

凝之即得。其裝置如上頁所列之第十一圖。

A槽內盛硫黃，其周以過熱蒸氣熱之，使之熔融，流於B鐵釜中，由其周圍燃燒煤氣a之大熱，化為蒸氣，經m管導入n室，與自C釜流來鋅之蒸氣會合（D為加減C釜內壓力之機關），遂生成硫化鋅蒸氣，流入E室，漸次冷凝，沈降於其中。此法與乾式法製鋅白時相同，猶有未沈降部分，則為硫黃，另法收回之，即F室之設備是也。其間以網隔之，防止硫化鋅逸出而損失。此中所起變化，極為簡單。其反應式如下：

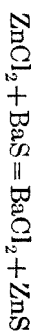


由上法所得硫化鋅，其質甚輕，容易飛散於各收集室中。距離最遠者，其質最佳，最近者粒質粗大，且有時混合鋅粒，其質最劣。收集室溫度，須常保持硫黃氣化點 280°C 以上。否則硫黃亦隨硫化鋅同時沈澱，使製品低劣。

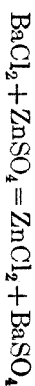
此法所得製品，質甚細緻，色亦最白，被覆力大，為極良之顏料。然普通單用者少，多與硫酸鋁合用，茲列舉二三通例於下。

第七節 阿爾氏白

阿爾氏白 (Orr's white) 於硫化鋇溶液中，加氯化鋅之溶液，先生硫化鋅之沈澱。



於上液內，更加適量之硫酸鋅溶液，乃得硫化鋅及硫酸鋇之沈澱。



將沈澱洗滌濾過乾燥灼熱之，於熾熱時，急投之於冷水中，可得極細緻之製品。當灼熱時，一部分硫化鋅，不免有變為氧化鋅之傾向。其後有思以總代鋇者，結果不良而止。此顏料一名磁白 (Enamel white)，白色磁漆多用之。其成分以硫酸鋇為主，含少量之硫化鋅及氧化鋅。色純白而被覆力大。可為鉛白之代用品，既無毒性，且不因硫黃及其氣體而變色。與油極易煉和，故製油漆用之，極為適當。

第八節 鋇鋅白

鋇鋅白 (Lithophon) 其主成分仍爲硫酸鋇及硫化鋅之混合物。其混合比例不一致，因之製品色澤亦各異。其上等者色純白，劣等品含氧化鐵及炭素，故呈灰色或淡黃色，茲述其製法於下。

將重晶石粉碎後，加炭素焙燒之，使之還原，約得八〇——八五%之硫化鋇，溶解於水中，濾過其不溶解雜質，加硫酸鋅溶液於其中，即起下之反應：



由上之反應，硫化鋅與硫酸鋇二者相伴，同時沈澱。若反應完全，由理論計算之，應含 ZnS 二九·四%，欲得多量之硫酸鋇，則減硫酸鋅之分而以硫酸鈉代替之。將所得沈澱，洗滌乾燥之即得。欲得精良之品質，宜用濃厚溫液，使之沈澱，於沈澱之中，加氫氧化鋅〇·四——一·〇%及微量之食鹽，然後乾燥灼熱之，冷後研磨，且加二——三%之食鹽，而焙燒之。於 500°C 以上熾熱時，急投於冷水之中，則製品極爲細緻，被覆力更爲加大。最後仍乾燥而研細之。

市販鋅白，常含碳酸鋅及微量之硫酸鋅，氧化鋅等，劣等品且含鐵分〇·三%及黏土碳酸鈣等。此顏料之有效成分，為硫化鋅，故評定價值時，亦由所含硫化鋅之量而定，茲述其檢定法於下。

(甲) 取試料五克，溶解於強鹽酸一百耗中，釋稀至五百耗，加熱，使硫化氫飛散，冷後，仍補足至五百耗，濾過之取百耗，加水五十耗，注加過量之氯化銻及硃精水，移煎湯上熱之。次加過量之硫化銻，使鋅分完全成硫化鋅而沈澱，濾過乾燥灼熱之，使變為氧化鋅，而秤其重量。加硃精水，若生黃色沈澱，含鐵之證，此時宜將此沈澱更以鹽酸溶解之，由常法以定鉛鐵之量，由上量減之，即為鋅之總量。

(乙) 硫化鋅以外之鋅分定量法，取試料五克入二百五十耗玻璃瓶中，加稀醋酸（水一立含水醋酸五十克）溶解之，常溫時硫化鋅毫不溶解，其他鋅鹽，盡溶解於其中，放置數時間後，濾過之。補足至二百五十耗，由其中取二百耗，用常法以定鋅之分量，普通此量為〇·五——二·〇%間有達一二·〇%者。

由甲量減乙量，即為所含硫化鋅之重量。硫化鋅以外之鋅化合物，含量甚微，尚無防礙，鋅白

之分子式爲 $ZnS \cdot BaSO_4$ ，其理論分量爲 $29 \frac{13}{33}$ % 與 $70 \frac{20}{33}$ % 之比，普通商品，硫化鋅之量，則在一五——三四%之間。

第九節 鈣鋅白

硫黃華五十分，石灰五十分，兩者混合灼熱，生可溶性之硫化鈣，濾過後，加適量之硫酸鋅溶液於其中，即生硫酸鈣與硫化鋅之混合物。



濾過後，加熱至 $250-300^{\circ}C$ ，將混存之硫黃燒去，乘熱時投於冷水中，然後乾燥而研碎之。是爲鈣鋅白 (Sulfahofon)，亦爲良好白色顏料。

第十節 鋇鋅白

鋇鋅白爲最近發明之白色顏料。普通顏料之被覆力，以鉛白爲最大。即

鉛白 > 硫化銻 > 銀白

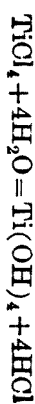
自熱至 360°C 投於冰水中之銀銻白出，其被覆力大增，可與鉛白等。及銀銻白發明，其被覆力更駕而上之，故最近上等油漆多用之。

銀銻白為最新製品，既如上述，其製法尚未公佈於世，其成分為 TiO_2 25% BaSO_4 % 略與 $\text{TiO}_2 \cdot \text{BaSO}_4$ 之分子式相當。茲述實驗室內之製法於下。

銻礦天然為氧化銻 Ti_2O_3 ，銻酸鈣 CaTiO_3 ，銻酸鐵 FeTiO_3 ，氟化銻鉀 K_2TiF_6 等而產出。吾國各省，俱產有之，尤以湖南產地為著名。由上之銻礦，製造銀銻白，先將銻石採選後，以鹽酸溶去其鐵分，和炭末灼熱，通氯氣於其中，使變為氯化銻 TiCl_4 ，



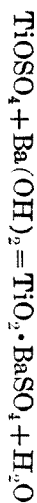
以水溶之，即變為氫氧化銻：



再以強硫酸作用之，則起下之分解：



此時加適量之氫氧化鋇液於其中，即可得鋇鏷白沈澱。



若鏷石純粹，用鹽酸溶去鐵鈣及雜質後，可直接粉碎，用水篩法收集之，即得鏷白 TiO_2 ，再和適量之硫酸鋇於其中亦可，特其品質，不如用沈澱法製者之佳耳。

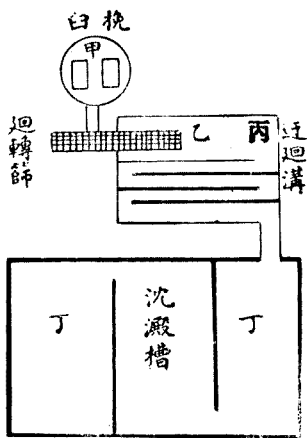
鋇鏷白色澤鮮白，耐日光空氣水氣之力極強，不受酸鹼及硫黃等之作用，其性質與鋇鏷相似，尤較堅牢，且被覆力更大，為現在一切顏料之冠，近時世界各國多謀大量產出之。

第十一節 陶土(Kaolin)

陶土為黏土之純粹者，其不純者，佔土壤之大部分，由花崗岩長石等之分解而生。世界各地，皆產有之。其成分不一致。其主要成分，為氧化硅四七·二%，氧化鋁三九·一%及水分一〇·七%，

此外鐵鈣鉀鈉等，皆含有之。其用途甚廣，而為窯業之材料，其用尤大。近有用於顏料者，須擇顏色潔白不含砂粒質地細緻者用之。

陶土之採掘，極為簡單。由地下掘出，碎粉後，加水置挽臼中搗碎之，既碎之陶土末，隨水流出，設法集收之。但普通掘出陶土，含砂粒長石雲母等質，故宜除去之。先以篩除去其最粗者。次使流於迂曲水溝之中，使次粗部分，漸次沈降，細微部分，仍浮游流出，集於沈澱槽內，因得分離之。是為水簸法。其裝置如第十二圖甲為挽臼，由此將陶土研碎，使浮遊於水中，經乙之迴轉篩，濾去其粗粒，次流入丙之迂曲溝中，水中砂粒雲母等質，漸次沈於槽內。其細者始漂流入於沈澱槽中，各處水流之速度，因面積之關係，自然先速而後緩。陶土之粉末，漸漸沈降於槽底，近白之部分較粗，而遠者質細，上層清液，徐徐流出，經過數日，將槽底陶土收



法簸水 圖二十第

集而乾燥之。又迂曲溝中，雲母砂粒，漸漸堆積，隔日須經別溝流入沈澱槽。將溝底沈降物檢出，以爲回收雲母之用。

陶土之主成分爲硅酸鋁 ($Al_2Si_2O_7$)，然因產地常不能一致。性最堅牢，長曝於日光中，及久置於溼空氣中，俱毫無作用。不溶於水，亦不受弱酸及弱鹼之作用。比重二·二，其質甚輕，然用於水彩畫，被覆力亦頗適宜。與油混合時，其力甚弱，精良者置兩指間摩擦之，毫無聲息，色亦純白，劣等品其粒甚粗，常含砂粒。且微呈黃色，含有鐵分之故。陶土用於顏料，雖不甚廣，然用於窯業者，其事甚大，製紙業亦用黏土爲填料 (Loadings)。陶土之價甚廉，故無僞和他物之事。購買時，惟檢查其顏色細度及砂粒之有無，被覆力之大小等耳。若用作羣青之原料，當然有試驗之必要，已詳述於羣青編內。

第十二節 石膏 (Gypsum)

石膏卽硫酸鈣 $CaSO_4$ ，地球各處，皆產有之，吾國湖北應城縣，產量尤富。爲種種之形態而存在。其最普通者爲極細結晶體集合之無定塊，色白而不透明，可供顏料之用，又有由細針狀之結晶

集合而成者，亦適用於顏料。至結晶形大，而易剝成板狀者，其質透明，可供光學試驗之用。其成分皆含二分子結晶水，可以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之分子式表之。其質甚軟，易以指甲傷之。比重二·二八——二·三三，用為顏料時，與陶土硫酸鋁同。粉碎後，水簸精選而乾燥之可也。

又硫酸鈣常為他種工業之副產物，產出甚多，如製糖工業，加石灰於糖液之中，通入亞硫酸氣以漂白糖之顏色，因此產生多量之硫酸鈣副產物。又用明礬分解醋酸鈣時，由反應生醋酸鋁，同時亦生硫酸鈣之副產物。此等廢物，設法精製之，亦可供顏料之用。硫酸鈣略溶於水，約五分之一。易溶於硃精水中，以鹽酸煮之，亦可溶解。其色純白，間帶褐色，含鐵分之故。以稀硫酸洗之，可以溶去鐵分而脫色。易與水或油混合，不受日光空氣之作用，可與任何顏料混合，而不相妨害。惟被覆力小，是其缺點。不特用於顏料，製紙工業，亦用之為填料。

石膏加熱至 170°C ，失其結晶水，變為無水硫酸鈣，謂之燒石膏 (Plaster of Paris)，與水煉合，可供製作模型之用。經一定時間，硬化如石，故美術家及齒科醫生多用之。

石膏粉用為顏料，其價甚廉。故偽和異物之事甚少。惟間有混陶土及碳酸鈣者。

第十三節 碳酸鈣 (Chalk)

碳酸鈣地球各處皆產有之，吾國湖北大冶石灰窯及宜昌西陵峽中，產量尤富。整個山脈，幾全由碳酸鈣組成。其生成原因，全由上古微生物之骨骸遺留堆積所致。用爲顏料，與陶土同。採掘粉碎後，由水簸法收集乾燥之即得。溫度不可太高，否則發生碳酸氣，而變爲氧化鈣。碳酸鈣亦稱胡粉，有用牡蠣殼粉碎水簸以製之者。市販品色純白，多爲粉狀，亦有爲散彈狀者。用爲白色顏，不甚美麗。易爲酸所侵犯，弱酸如醋酸，亦可分解之，使發生碳酸氣。遇熱亦易分解，而生氧化鈣。因呈鹼性，易與水及膠煉合。爲塗木材及甃牆等白色之用，與油混合，則呈鼠灰色，故不能用爲油畫之用，惟劣等油漆摻用之。

第八章 黑色顏料

黑色顏料之主要材料，厥爲炭素，動植物之體軀，皆由炭氫氧三元素化合而成。故可用之以製炭素，而供黑色顏料之用。市販之黑色顏料，種類甚多，然製造之原，不外下列三種：

- (1) 由植物質材料製之者；
- (2) 由動物質材料製之者；
- (3) 由礦物質材料製之者。

將動物質及植物質材料，納於密閉器中，使與空氣隔絕而加熱，揮發物質變爲氣體逸出，器中殘留炭素。又石油焦炭焦油動植物性油等在空氣不充分之地燃燒時，亦發生多量煤烟，設法收集之，可得美麗黑色顏料，所謂油烟骨炭等是也。此外由礦物質材料製之者石墨是也。用之製造鉛筆心及機械塗料。茲將數種重要黑色顏料，就其製法性質用途，分述於下。

第一節 油烟

製造油烟之原料甚多，如樹脂類、石蠟、魚油、石油、各種動植物油、木焦油、石炭焦油等含炭甚富，容易燃燒之物質，皆可爲之。油類用之尤多。油類久置空氣中，漸漸氧化，增加黏度。燃時發火點較高，所需空氣較多，所生油烟之量亦較多，然其價值，則較生油爲廉。故製油烟者多用之。特氧化之後，因發酵作用，所含遊離酸亦較多。因之容器如爲銅鐵，亦易爲其腐蝕。故盛油之燈，以鍍錫之鐵器爲宜。石炭焦油、瀝青焦油等雖可供製油烟之用，然製品每呈褐色，是其缺點。

製油烟之法，甚爲簡單，其順序略分二段，第一段爲含炭素材料之燃燒，第二段卽由烟收集炭素是也。燃燒之法，因原料而異，其方法頗多，至收烟之法，其構造大略相同，茲述其重要者如下。

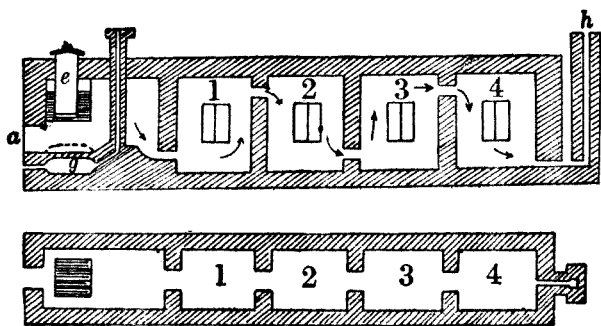
(1) 忝利氏法 (Thenius's method)

忝利氏法爲燃燒石炭焦油中之重油（除去焦油腦者）而製之者。其裝置構造，略如第十三圖：g爲爐牀之鐵板，由此燃燒重油。爲貯藏重油之鐵桶，其下有細孔，使重油徐徐滴下。觸於g板，

受強熱而燃燒，將 a 之空氣門加減之，使爲不完全之燃燒，發生濃厚煤烟，順次經 1234……等室，冷卻而集之。最後餘烟，由 h 烟筒逸出。

此收集油烟之室爲石造或軋造者，皆擇耐火材料爲之。其接縫以耐火水泥塗之，預防油烟損失。室之末端，建築烟筒，使通風便利。烟筒與最後烟室之間，以鐵網隔之，防止油烟外逸之損失。並備一開閉之門，以加減通風速度。收烟室數，通例爲三四個，於壁間顛倒築造小孔。使烟煤迂曲流通，因之洗降之力較大。各室兩側，並設鐵製之門，可隨時開視，檢查內部進行狀況。積烟至相當量時，卽開此鐵門，將烟搔出之。但平時須嚴爲閉鎖，其縫亦以黏土或水泥塗之，以防止油烟之漏洩。

由上裝置所製油烟，第四室最細，三室次之，第一室最粗。



法烟製氏利杰 圖三十第

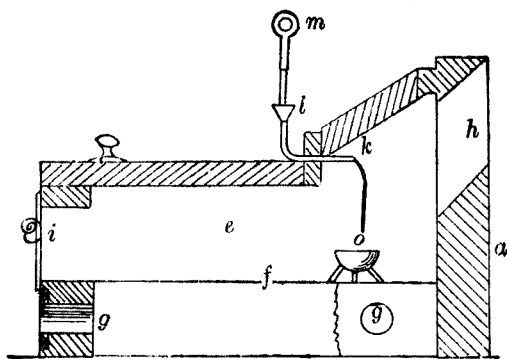
有時且含未燃燒之油滴，不堪使用。至原料與製品重量之關係，爲重油四百斤，可得各種油烟共七十斤，是收穫量約爲一七·五%。

(2) 惲思璠氏法 (Winslow's method)

此法與前法無大差異。其裝如第十四圖。於 f 鐵板之上，置鐵製之小皿。使常熾熱，自重油桶送油管 m 經漏斗 l 及曲管 k 徐徐滴於鐵皿中，經 i 鐵門之開閉，使空氣適量流入，重油因得爲不完全之燃燒。又自 g 孔使空氣流入 f 鐵板之下，預防熱度過高。由鐵皿 o 所發油烟，經 h 道入於 a 收集室中。此法燃燒重油，所宜注意者，溫度不可太高，較其發火點稍高溫度（約 300°C），最爲適宜。

(3) 由樹脂製烟法

樹脂亦稱松香，爲含炭素頗多之化合物，適於製造松



法烟製氏璠思惲 圖四十第

烟之用。因其為固體塊狀，上述裝置，皆不適用。須設特殊之爐如第十五圖。由此裝置製烟時先將鐵門開之，使之完全通風，樹脂點火燃燒後，由烟突發現煤烟上騰，此煤烟充滿烟室之證。然後將鐵門適當關閉之。使通風稍弱，烟突之烟，由白色漸漸變為無色。燃燒松香鐵皿，宜置於水中。以防過熱，是為至要。

(4) 日本松材製烟法 設長六丈寬三丈之室，周壁以黏土密閉之，入口設二重門戶，室內築竈十四個，並列兩行。一竈之內容，製造上等松烟，方六寸許；製造次等松烟時，約方八寸；製造普通松烟時竈之內容更大，約一尺見方。用高五尺五寸寬四尺之紙障，將各竈區劃之。竈內燃燒松材，所生松烟，得由紙格捕收之。由松材之尺寸，樹齡之老幼，及製品之粗細，原料與製品之關係各異。一日之採取量，約二十五六斤。

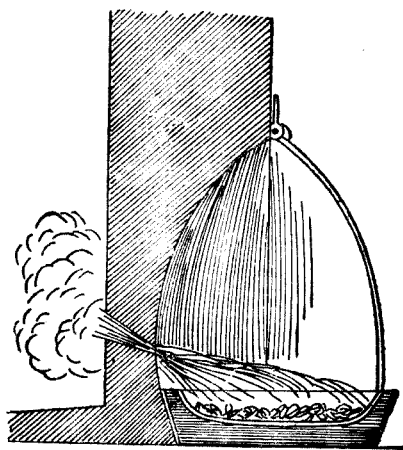


圖 五 十 第

(5) 由油製烟法 以上製油原料，或爲黏稠液，或爲固體，皆不易燃燒。若用植物性油，流動甚易，可以油燈燃之。此燈與普通之油燈，無大差異，爲斌鐵板所製，燈芯管附有螺齒，可使燈芯自由上下。芯周亦具斌鐵製馬口，燈底附有具孔之斌鐵板二枚，可旋轉之以調節空氣之分量。油壺以另器爲之。略與燈芯水平而稍底。燈芯通於其中，因得繼續燃燒。或有特製種種異型者，是在製者之設計耳。

製油烟室，普通高一丈三尺，長一丈，以軛築之。構造嚴密，使不受外面溫度溼氣之影響。入口以二重之門爲之。室內三面設棚，每棚亦具三段。相距可二尺。棚上並列無數燈皿，皿中充廉價植物性油，插入燈芯，點火使生油烟，其上各以空皿一個覆之，使油烟集於其上。上下二皿之距離，約爲二寸，一室中皿數，上段六十，中段七十，下段八十。卽此等裝置，一日採烟之量，上等品四五斤，中等品六七斤，劣等品可七八斤。室內置寒暖表，使常保華氏七八十度之溫度。室內溼氣，尤所厭忌，防止之法，於室內地下，掘深五六尺，其上以乾砂木炭末糞灰等順次堆積之，糞灰須每日取換之。

油烟之精製 由上諸法所得油烟，因製造時不免含有蒸溜作用，故生成製品，並非純粹炭素，

時常含有種種夾雜物質。因之顏色亦非純黑，而微帶褐色。甚者附着油質甚多，容易發酵，自然發火，因以釀成火災。精製之法甚多，茲擇述其重要者於下。

(一) 粗製油烟，先用氫氧化鈉煮沸，加水洗滌，至洗液不着色而止。次用強硝酸煮沸，復以水充分洗滌之。至不呈酸性而止，由此法製精炭素，最爲純粹，但操作煩難，只可於試驗室行之，若大規模精製，則用下法爲便。

(二) 將粗製油烟納密閉器中，置爐中熱之，使揮發物質飛散，殘留純粹炭素，實際工作，卽用盛油漆之鋼板圓罐爲之。將油烟置此罐中，以和麻屑之泥，塗其縫口，使不與空氣接觸。蓋上穿細孔數個，使揮發物易於飛散，此類鐵罐，數個或十數個，並列反射爐中加熱。加熱之溫度及時間，亦與製品有關，溫度太急，時間過長時，製品多爲粗粒，與油不易煉合，故最初宜徐徐加熱，漸次增高溫度，以達赤熱。加熱約三十分間，由爐中取出，置於石上，其蓋口細孔，急以泥封之，流通室內空氣，使之速冷。冷卻之時，不可震盪，使空氣侵入罐中，因燃燒而損失。冷後，始開罐收集之。此法之損失分量，約爲五六%，精製品色亦純黑。

油煙爲輕鬆黑色粉末，不易與水及油煉合，着色力及被覆力俱甚強大。毫不受空氣日光及溼氣之作用，耐酸及鹼之力亦極強。植物性油煙，其質尤細，被覆力更大。

第二節 動物質煙

將屠殺場中牛馬之骨，置於密閉器中而熱之。揮發物放散後，附着之肉血，遂化爲炭素，與組成骨質之鐵物質，一併殘留器中，爲黑色塊狀物。粉碎之後，即可用爲上等顏料。現今由骨類製黑色顏料之法有二。一爲上法，不願揮發物質，任其飛散，一爲新法，用種種裝置，將揮發物質收集之，而得含氮之副產物。茲一一述之於下。

(1) 不取揮發物質法 取徑一尺深一尺五寸之耐火黏土製坩堝或鐵製坩堝，入骨片於其中，無數坩堝，並列爐牀，加熱焙燒之。骨片受熱，發生揮發物，同時燃燒，故可節省燃料，由此法所得骨炭爲原料之六〇%，其裝置如第十六圖。A爲火牀，B爲坩堝，共十八個，排列於爐牀之上。c d e f爲烟道。最後烟道有啓閉機g，以調節烟之速度，如此之爐，通例四個並列。可以互相利用餘熱，將

盛骨坩堝置入爐中後，即
 以火甄塞其出入口，徐徐
 加火，以達赤熱。繼續六至
 八小時，由骨發生之揮發
 物，亦引火而燃燒。火遂大
 熾。且可節省相當燃料。炭
 化作用完了後，開戶取出
 坩堝冷卻之。乘爐熱未散
 時，以其他盛骨之坩堝裝
 置之。

此法所宜注意者，即
 加熱之溫度，須始終均一，

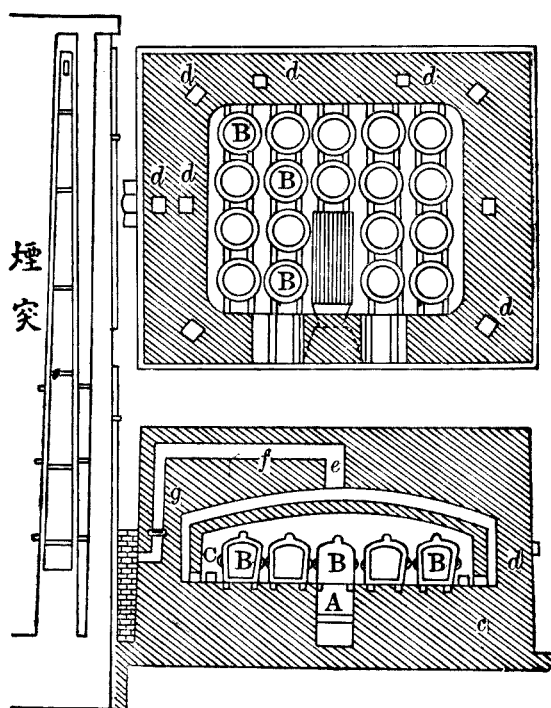


圖 六 十 第

熱度過高時，所得骨炭過堅，只適於脫色之用，不能碎為顏料，若熱度不及，則製品常含未炭化之有機物質，亦不適於顏料之用。粉碎之時，不可過急，宜由大而小，分五六次為之，使漸漸變為粉末。篩後，粗者復粉碎之。

(2) 採集副產物法 製造骨炭時，欲回收其揮發物，可用乾溜釜如木材乾溜法為之。釜為耐火黏土製或鐵製。發生之氣，通過冷凝器而收集之。其成分略如下：

(a) 水樣液 含鹵精及其鹽類。

(b) 油類 有惡臭，可再取割溫蒸溜法，分取各物。

(c) 不凝縮物 為氣體狀，可供燃燒。

釜中殘留骨炭，收集之碎為顏料。

由上各法所得黑色顏料，謂之骨黑 (Bone Black)，又可為精製砂糖脫色之用。其成分為磷酸鈣、碳酸鈣及炭素三者之混合物。含量常不一致。灰分極多，普通僅含炭素一二—一三%，最多達四〇%者極稀。其餘概為灰分。製品帶灰色及褐色，此為焙燒尚不充分，其內猶含油質之故。若更加

熱焙燒者，即可變為黑色。此骨黑為銅板印刷油及靴墨製造之材料。與油煉合，亦頗美麗。黑色顏料，以堅黑 (Hard black) 及軟黑 (Soft black) 之名販賣於市，供銅板印刷之用。茲取二者分析之如下表。

成分	色彩堅	黑軟	黑
水	分	六·三六	五·九九
炭	素	五二·七五	五六·五四
灰	分	四〇·八九	三七·四七

第三節 德國黑

德國黑 (German black) 亦稱滴黑 (Drop black)，為葡萄之廢片枝蔓，及類似植物枝葉，與骨屑象牙屑等廢物，同置於密閉器中，加熱焙燒之，得黑色塊狀物，加水置挽臼中搗碎之，用水篩法收集其細者，乾燥後以膠液煉合之，入於型中，使呈滴狀販賣於市。其質極細，微帶褐色。亦有呈青

黑色者。其含有成分，由所用原料而各異。茲舉一例於下：

水分 二·二三三

炭素 六五·七四二

灰分 三二·〇二五

鑛物質成分，以磷酸鈣爲主，由骨類而來，骨分多時，製品帶褐色，植物性材料多時，製品呈青黑色，亦可供銅板印刷之用。

第四節 象牙黑

象牙黑 (Ivory black) 將象牙細工所遺之骨屑入坩堝中，密閉而熱之，溫度不宜太高，加熱數時間，取出放冷，開坩堝傾出黑色物，由其色澤，分爲上中下數等，置堅石製轉子間粉碎後，用溫水洗滌，以百度內之溫度乾燥之。此顏料色澤，概屬青黑，如骨黑之帶褐色者少，亦可供銅板印刷之用，含鑛物質頗多，有達七〇%以上者。

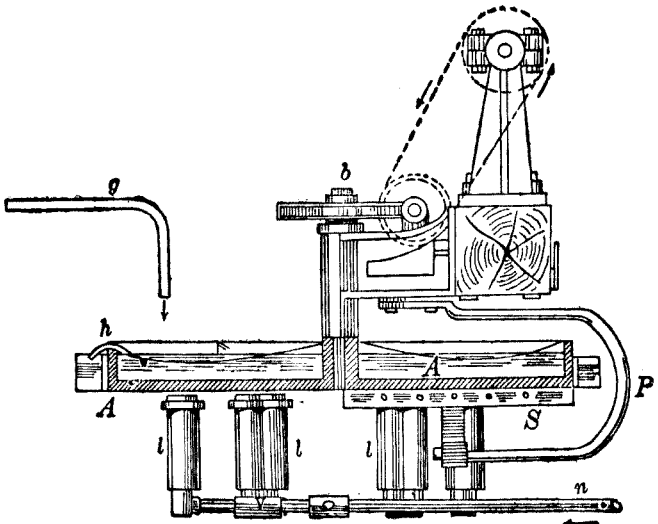
第五節 煤氣黑

煤氣黑 (Gas Black) 亦稱氣烟，美國利用天然煤氣以供燃料，近更用之以製造黑色顏料。其製法頗簡單，即用適當之燈，使之燃燒，將其火焰，觸於寒冷金屬面或磁而上，炭素自然凝結。舊法製扁平淺鐵鍋，盛水其中，使之永久保持寒冷，燃煤氣燈於其下。其焰觸於鍋底，則炭素凝結，附着於其上，時時以鐵片搔取而收集之。此烟須不絕搔取，否則重熱之後，即變為堅粒，使製品低劣。

最近利用機械方法，使汽烟自然繼續搔落。法為圓形淺鍋，中心備可迴轉之軸，其下並列無數煤氣燈使之燃燒，其烟凝結於鍋底，由鍋底迴轉，與固定之毛刷接觸，自然搔取落下，故無過熱之事。如下頁第十七圖，即為答爾威則 (Thalwiler) 氏之設計，A為淺平之皿，盛水於其中，由原動力使中央直立之軸b為水平迴轉之運動。皿底排列煤氣燈七，由N管導入煤氣，使之燃燒。其焰觸於A底，凝結為烟，迴轉至毛刷S處，即被搔取落下。毛刷S及盛烟之盤，由P之支柱，固定於一定之位置。A皿之水，由吸虹h將上面熱液，不絕流出於周圍溝中，由g管之冷水補充之，因得永久冷卻。

又有以鐵製圓筒，於水平之軸迴轉，下部列燈數排，其焰觸筒周凝結，亦由固定之毛刷搔取之。此法最近甚為發達，美國尤廣用之。

由上各法所製煤氣黑，成分純為炭素，品質均一，極為精良，不含堅硬粒子。與油煉合，雖微帶褐色，但加微量之紺青於其中，即成漆黑色。其價甚廉，故用以代替油煙，極為良好。且製為油墨，石板銅板各印刷，均可用之。但有時微含堅硬粒子，且與油煉合，不易乾燥，是其缺點，其用途與油煙同，印刷墨油漆彈性橡皮製紙着色



圖七十第 製氣煙製置

料皆用之。由馬列(Mallet)氏之試驗，其比重爲一·七二九，其成分如下表：

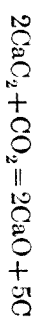
炭	素	九五·〇五七
氫		〇·六六五
氮		〇·七七六
一	氧 化 炭	一·三七八
二	氧 化 炭	一·三八六
水	分	〇·六二二
灰	分(Fe_2O_3 及 CaO)	〇·〇五六
計		九九·九四〇

第六節 電石氣黑

電石氣黑 此亦爲最近新出之製品，電石氣之原電石即炭化鈣，其發明雖只三四十年，然因其製法進步甚速，故其用途益廣，電石氣黑，亦重要用途之一也。其製品在巴黎博覽大會，曾博好評：

其製法如下：

(甲) 弗朗克 (Frank) 氏法 將電石氣與二氧化碳及一氧化碳混合灼熱之。或將電石氣灼熱，通二氧化碳及一氧化碳氣體於其上，則電石及電石氣，起下列諸反應：



由上列諸反應使炭素遊離，收集之，即得極細黑色粉末，且不含油料，用為顏料頗佳。

(乙) 虎邦 (Hubon) 氏法 此法行於法國。其所用原料為電石氣，含炭素九二·二%，氫七·七%，納之於堅牢密閉器中，器內附有白金極二個，通電流時，白金熾熱，電石氣受熱，分解為炭

素及氫，炭素附着於器內，氫極純粹，由導管引出，可為充填輕氣球之用。

上法由電石氣一立方米，可得氣烟一千克，氫一立方米。電石氣極為純粹，含炭素九九·八%，其質輕而細微，與水油膠及橡皮等俱易混合，色亦鮮美。現時產額甚少，其價亦昂，他日電力發達，電石價廉，則產量必盛，而價格亦可因之低落。

第七節 黑色顏料試驗法

由上所述黑色顏料，種類甚多，被覆力及着色力亦不一致。其主成分之炭素，實有定量之必要。法取試料三克，入白金皿中灼熱之，使全部燃燒，至餘白色之灰而止。放冷秤其減量，即炭素與水分之和。其餘為灰分之量。

檢查水分之法，取試料五克，置於玻璃皿上。精秤之，入乾燥器中，以百十度之熱，加熱二三小時。然後秤其減量，即為水分。由上量減之，即為純炭素之量。由此法分析各種黑烟，如下表。

成分	彩	重	油	油	烟	骨	黑	德	國	黑	煙	黑	松	煙
炭	素	九七·二五	一六·七二	六五·七四	五六·五二	九五·〇八								
水	分	一·六二	七·〇四	二·三三	五·九九	三·三九								
灰	分	一·一三	七六·二四	三一·九三	三七·四九	一·五三								

油烟粗製品，常含有油類，其色非純黑。可以下法試出之，法取試料五克，以濾紙包裹後，納石油醚中浸之，則油分溶出，醚爲着色。將紙包取出，醚液蒸發，即殘餘油分，亦秤知其分量。

又辨別黑色顏料，爲植物質或動物質。可取少量，置白金皿中焙燒爲灰而檢查之，若爲動物質，則灰中碳酸鈣磷酸鈣之量甚富，溶於鹽酸中，加多量之礮精水，若生白色沈澱頗多，含磷酸鈣之證。再以鉬酸銨確證之。濾後，將沈澱復溶於稀硝酸液中，加鉬酸銨，得黃色沈澱，煮沸之，沈澱益多。濾液之中，加修酸銨液，若生白色沈澱，含鈣之證。若爲植物質時，則灰分甚少，且含磷之量極微。因得分別鑑識之。

油烟之中，有時以色素染鐵物顏料偽和之者，檢查之法，取試料分爲二部，一部以醋酸煮之，餘

一部以醋酸鈉液煮沸之，分別濾過後，其濾液若透明無色，則不含偽物，若溶液着色，含人造色素之證。

檢查油煙之色相，法取試料一克，加鋅白八十克以油或膠液煉和之，另取標準品同一試驗，若色澤不一致，俟加鋅白二十克後，顏色始相等，則二者色相之比，為八比一〇，由此可以定其價格。

油煙松煙，時有含遊離酸如樹脂酸及醋酸者。日本製之油煙，含之尤多。檢出之法，可取試料二克，加水五百耗，極力振盪，加熱煮沸後，濾過之，檢查濾液有無酸性即得。

第九章 金粉

金粉爲諸種金屬及合金之粉末，其色美麗而有光澤，供製壁畫、石版印刷業、玻璃筐製造者及其他裝飾品金色塗料之用，需用甚大。世界各國製之者少。惟德國爲自古著名之產地，製法新奇，製品精良，供歐美各國之用。所用金屬，稱荷蘭金（Dutch metal），爲銅鋅之合金。銅量多，則色帶赤，鋅量多則呈白色。製造手續分爲二段，第一段製造合金，入於鑄型，以鋼製圓筒壓之，使爲扁平。第二段再壓爲薄片而粉碎之。其製法詳細，未嘗公佈於世，不得而知，茲將駐德美領之報告爲基礎，記其梗概於下。

（A）配置合金 由所欲金粉之色彩，秤取銅鋅，入石墨製坩堝中熔融之。其配合分量如下：

項 別	類		項 別	類	
	號	銅		號	銅
一	三五〇	鋅	五	三六	鋅
				七〇	

二	號	三三〇	五二六	號	三〇〇	九〇
三	號	三三〇	六二七	號	三〇〇	一一二

由上之比例，秤取各金屬，盛石墨製坩堝內，入散炭爐中焙燒之。俟完全熔融後，使流入預備之鑄型中，得長二寸徑半寸之棒狀金條，普通坩堝之中，可熔合金約四百斤。

(B) 伸帳 合金冷後，使通過銅製轉子之間，受壓力而伸張。轉子之距離，漸漸減小，反覆行之九次，每條合金，伸展為寬一寸內外長五六十尺之帶狀物。通過轉子之時，時時塗油，以防止摩擦，減少熱度。其間為預防金屬脆弱起見，須為下之燒煉。

(C) 燒煉 以木炭熱之，徐徐冷卻，不可用石炭焦炭，恐其中含有硫黃質為害故也。燒煉之後，切之使長二尺許，浸於稀硫酸中，洗去污物，疊數十片為一束。

(D) 搥打 將上束合金片，置鐵錘之下，以汽力或其他大動力搥打之，漸漸擴成紙狀薄片。其間須燒煉二三次。碾伸既終，切為長三尺許之片，復浸於稀硫酸中洗去污物。水洗後，以酒石英溶液煮沸，再用水洗滌而乾燥之，即得美麗有光輝之金片。此項操作須極熟練，約搥打六次，始得厚薄

均一之製品。

以上爲第一段工程，其間所生碎片，供第二次熔融之用。次爲第二段工程，最近四五十年，發達頗速。

(E) 粉碎 由上所得薄片，再槌薄之，使寬爲九寸，然後切碎，裝入密閉圓筒狀粉碎機中，槌打而粉碎之。遂變爲極細粉末。以離心分離器 (Centrifugal machine) 吹出之，送入收集器中，器中列棚數層，其所收集金粉，上層最細，漸下其質漸粗，因得分別收集之。

(F) 精製 由上研出之金粉，和樹膠液或輕石油，置銅製轉輪粉碎機研細之，若嫌色澤不甚鮮明，可將上項製品，水洗乾燥後，置銅製平皿中加油及醋酸少許，以文火炙之，則色澤鮮明，此項工作，因手續之巧拙，與製品色澤之關係頗大，故須注意爲之。

又金粉有時以人造色素染色者，用可溶於酒精之鹽基性人造色素，先將金粉浸於其重量爲四分之單寧酸酒精溶液中，入蒸溜器中加熱，離去酒精，再投於人造色素酒精溶液中，復蒸溜而乾燥之。此際使用之酒精，須含酒精九〇%以上，否則蒸溜之際，殘留水分，有害於製品，至色素之分量，

礦物顏料

須與單寧酸分量相當。由所欲顏色之濃淡，得隨時增減之。

茲將市販各種金粉成分，列表於下：

色別	類別	銅	鋅	錫	鐵	銀	油
英國金粉		八三·〇〇	—	八·〇〇	—	四·五〇	四·五〇
英國金粉		六四·八〇	一二·九〇	八·七〇	—	四·三〇	三·〇〇
淡黃色		九〇·〇〇	九·六〇	—	—	—	—
淡黃色		八二·三三	一六·六九	—	〇·六九	—	—
濃黃色		八四·五〇	一五·三〇	—	〇·七〇	—	—
赤黃色		九〇·〇〇	九·六〇	—	〇·二〇	—	—
金 色		八二·三三	一六·六九	—	〇·一六	—	—
橙黃色		九八·九三	〇·七三	—	—	—	—
檸檬色		八四·五〇	一五·三〇	—	〇·〇七	—	—
赤銅色		九九·九〇	—	—	—	—	—
紅 色		九八·二二	〇·五〇	—	〇·三〇	—	—

白 色	英 國 綠	淡 綠 色
九六・四六	九六・四六	八四・三二
二・三九	—	一五・〇二
—	二・三〇	—
〇・五六	〇・五五	〇・六三
—	—	—
—	—	—

第十章 顏料應用

顏料之用途甚廣，凡物體着色皆用之。然顏料爲固形物質，附着他物，須和黏着料爲之。如油漆、印刷墨、油畫墨等，皆以油煉和，水彩畫及粉飾牆壁，皆以膠水爲黏着劑。此等物品製法，另有專書載記，茲述其概要於下。

第一節 油漆類

所謂油漆者，和顏料於乾性油如亞麻仁油桐油等之中，以機械研磨之，使爲均一之泥狀。塗於各種器面，油乾後，結薄膜，使顏料附着於器物之面。所用顏料，須有抵抗日光空氣及硫化氫氣之力，且須被覆力大，並與油容易煉和。用生油則乾燥緩慢，煮熟後用，即乾燥迅速。數小時或十數小時乾燥，皆可任意爲之。混合機械，多具花崗石或鋼鐵製轉子三個，互相平行接着而迴轉，使顏料與油質

得煉合於其間。以成泥狀油漆。

第二節 印刷用油墨

此與油漆大同小異，惟油漆以毛刷塗於物面，顏色濃淡及黏稠度大小，得隨意調製。印刷器以機械印刷，故不如油漆用人力為之者之自由。應印刷之需要，須為種種一定之顏色及濃度。混合之主成分，仍為顏料及油料，油料仍以乾性油為之。惟製品須於貯藏期間，不起硬化作用，印刷之後，又須乾燥迅速。故所用油料之乾燥度，須極為注意。大概印刷用之乾性油料，加熱時間較短，所用乾料亦較少。

油漆塗佈，普通須二三次，故顏色不甚堅牢者，亦不易褪色。若印刷則只一次，且塗地甚薄，容易褪色。故所用顏料，須極堅牢，且被覆力較大者。又供數色版用印刷油墨，幾種顏色重印，故顏料須擇帶透明性者，其色始顯。

油料以亞麻仁油為主，有時欲黏性增加，和樹脂及樹脂油於其中者。又有加肥皂於其中，使與

版面容易脫離者，新聞紙印刷油墨，以廉價為主，故有和機械油、石油及重油等為之者。煉和之機械，與油漆略同，惟粒質較細，黏度較大，煉合較難，為稍異耳。

第三節 紅印色肉

印色用紅墨，為銀朱與艾草茸和蓖麻子油煉合而成。先將蓖麻子油曬於日光下，約五六十日，溫度自然上昇，漸漸氧化增加黏度。然後將

曬油 七〇分

樹脂 二五分

白蠟 五分

之比例，混合入銅鍋中加熱，至 200°C 上下，可四五小時，得帶暗黑色之黏性油，離火後，以布濾去塵埃，取此油四十分。和銀朱六十分，置石器或磁器中，以木棒煉和之，是為朱油。和薊草茸〇・三%，極力煉和後，即可供印色之用。若用艾草茸代薊草茸，可得較廉製品。

第四節 水彩畫顏料

水彩畫顏料，爲普通顏料與膠液煉合而成。有乾爲固體者，有製成泥狀以錫皮包裹之者。其所用顏料，較油漆及印刷用者，尤爲精細。以普通顏料爲原料，須用水簸法收集其細緻者，次以樹膠或糊精等黏着劑溶於水中，濾去雜質，然後與顏料煉和，其煉和裝置，與製油漆者略同。

煉和適宜後，入鑄型中，以壓榨機鑄造種種形狀。黏着劑過量時，乾後易生龜裂。以高熱乾燥時，亦易生裂痕及歪形，故須以低溫徐徐乾燥之。

平常使用之墨塊，其製法與上述者類似。用極細之油烟或松烟爲原料，先用稀鹼液，煮去所含油質，水洗後，和膠液煉合，入堅木製鑄型中，鑄成適宜形狀。投葦灰中，使之徐徐吸收水分，將葦灰隨時更換，經數十日後，始完全乾燥。

顏料之用途，除上述諸項外，餘如油畫用塗漆用飲食物着色用等，用途尙多，茲不贅述。

