



20

# 顏料及塗料工業

附樹脂及漆, 油氈及油布



15.12

8.8



37號註冊證



書號 364023/T

定價 25.000

(364022T)

增訂化學工業大全

(24)

顏料及塗料工業

附樹脂及漆,油澀及油布

★ 版權所有 ★

原主編者	周	昌	壽
增訂主編者	鄭	尙	鼎
原著者	酒見	石橋	正樹
	平野	茂	小林良之助
原譯者	黃	明	繩
補譯者	張		

登錄號 0752 分類號

1952. 12. (20000)

## 增訂版附言

本書總輯原名“最新化學工業大全”，是我館於1935年冬，根據日本新光社1933年版“最新化學工業大系”全書，約國內專家譯出，在一年半內陸續出版的。全書共十五冊，凡五十八篇，約六百萬字，包括化學工業應有的各部門，材料豐富，論述精審，在當時是一部介紹化工新技術的較大出版物，成為國內化學工業界的重要參考書。全書出齊以後，初版不久售完，其後曾重印四次，銷行很廣。但本書自從出版迄今，已歷十五六年，這一期間，化工方面不絕有新的發明和進步，所以必須加以增訂。查日文原書曾於1938年改訂一次，復於1943至44年間徹底修訂，加入了不少新材料。全書除第六、第十、第十五三冊，未見修訂外，其餘十二冊，都用“三訂增補版”的名稱發行。這“三訂增補版”自從出書以來，也有了六七年之久，未及將第二次世界大戰期間以及戰後的新材料列入，在今天看來，仍不能稱為最新，然供作我國工業家及化工技術人員參考，實際上有其相當的價值。茲因我館舊譯本早已全部售缺，國內還有不少讀者需求這書，為配合國家經濟建設高潮的來到，實有再出增訂版的必要。故自本年初起，即根據日文原書“三訂增補版”各冊及1938年改訂版第六、第十、第十五三冊，重行補譯修訂，稱為“增訂化學工業大全”；並為便利讀者購買起見，特將全書所含各篇，按照化學工業一般分類方法，另作適宜的配合，分成三十四冊，各冊均以主要內容的篇名為書名，陸續出版，以便選購。全書計畫編訂，由鄧尙熊先生主持，補譯校修，由張聲、呂克明兩先生擔任，閱稿整理，由舒重則先生負責。

商務印書館 1951年12月

# 目次

第一章 結論.....	1
1. 顏料之歷史.....	1
2. 顏料之定義及種類.....	1
3. 顏料之用途.....	8
第二章 顏料之通性.....	4
第一節 關於色之性質.....	4
1. 顏料之色.....	4
2. 遮蓋力.....	4
3. 折射率.....	5
4. 着色力.....	6
第二節 關於粒子之性質.....	7
1. 比重.....	7
2. 體積.....	9
3. 粒子之傾度.....	9
4. 粗粒子.....	15
5. 吸油量.....	15
6. 組織.....	17
第三節 化學性質.....	17
1. 耐光性.....	17
2. 耐空氣性.....	17
3. 耐水性.....	17
4. 耐熱性.....	17
5. 耐鹼耐酸性能.....	18
6. 對於油之性質.....	18
7. 其他.....	18

第三章 製造設備	19
第一節 總說	19
1. 由粉碎、水漂、風飄而製成者	19
2. 由沈澱法而製成者	19
3. 由煨燒及粉碎而製成者	20
4. 由燃燒法而製成者	20
5. 由腐蝕法而製成者	20
第二節 製造設備各論	20
1. 粉碎	20
2. 水漂	23
3. 沈澱	25
4. 濾過	25
5. 乾燥	25
6. 爐	28
第四章 顏料各論	29
第一節 白色顏料	29
1. 鉛白	29
2. 鋅白	33
3. 銻銀白	30
4. 碲化銻	42
5. 鈦白	42
6. 鹼性碳酸鋅白鉛	46
7. 含鉛鋅白	46
8. 錫白	46
9. 錫白	47
第二節 體質顏料	47
1. 硫酸鉛	47
2. 重晶石粉	47
3. 沈降性硫酸鋇粉	48
4. 白雲粉	48
5. 貝殼粉	48

6. 沈降性碳酸鈣	49
7. 氧化鋁及氫氧化鋁	49
8. 瓷土	49
9. 滑石粉	49
10. 矽石粉	49
11. 石膏	49
12. 鉛白	50
第三節 紅色顏料	50
1. 銀礬	50
2. 錳丹	51
3. 櫻紅鉛	58
4. 錳紅	53
5. 錳紅	58
第四節 黃色顏料	54
1. 鉻黃	54
2. 鉻黃	56
3. 錳黃	57
4. 鉻黃	57
5. 正黃	57
6. 鉻黃	58
第五節 藍色顏料	58
1. 藍羣青	58
2. 普魯士藍	60
3. 花紺藍	62
4. 鈷藍	62
5. 銅藍	68
第六節 綠色顏料	63
1. 布耶斯威克綠	63
2. 鉻綠	64
3. 三氧化二錳	64
4. 鹼性磷酸銅	65

5. 翠綠	65
6. 孔雀石綠	66
7. 綠土	66
<b>第七節 褐色顏料</b>	<b>67</b>
1. 黃土	67
2. 黃色氧化鐵	69
3. 鐵珠	69
4. 褐色氧化鐵	70
5. 黑色氧化鐵	70
6. 鐵紅褐	71
7. 凡得克氏褐	71
8. 墨魚褐	72
<b>第八節 黑色顏料</b>	<b>72</b>
1. 燈煙	72
2. 煤氣煙	73
3. 甲丁烷黑	74
4. 骨炭粉	74
5. 葡萄藤炭粉	74
6. 石墨	75
<b>第九節 金屬顏料</b>	<b>75</b>
1. 鋁粉	75
2. 假金粉	75
3. 鋅粉	76
4. 鉛粉	76
<b>第五章 沈澱色質類</b>	<b>77</b>
<b>第一節 概論</b>	<b>77</b>
<b>第二節 原料</b>	<b>78</b>
1. 染料	78
2. 基質	78
3. 沈澱劑	79



第三節 天然染料系沈澱色質	81
1. 蟲紅沈澱色質類	81
2. 茜草沈澱色質	81
3. 蘇木萃沈澱色質	82
4. 波斯紫果精沈澱色質	82
5. 橡樹染料沈澱色質	82
第四節 酸性染料系沈澱色質	82
第五節 由鹼性染料所製出之沈澱色質	83
第六節 間苯二酚染料系沈澱色質	85
第七節 不溶性偶氮苯染料系沈澱色質	86
1. 正紅或對硝基苯胺紅	86
2. 保爾特或 $\alpha$ 萘胺沈澱色質	87
3. 大陽不羅紅	87
4. 石紅	88
5. 保爾特B沈澱色質	88
第八節 媒染染料系沈澱色質	89
第九節 不溶解染料	90
第十節 沈澱色質之特性	90
1. 耐光性	90
2. 耐油耐溶劑性	91
3. 耐水性	91
4. 耐鹼性	91
5. 耐熱性	92
6. 遮蓋力及透明度	92

# 顏料及沈澱色質

## 第一章 緒論

1. 顏料之歷史 施色彩於物體，而予以美觀者，有史以前之人類，即已發其端倪。例如在西班牙及法蘭西所發掘之古石器時代人 (Palaeolith 17,000 ~ 50,000 年前) 洞內，發見有彩色之繪畫者，即其明證也。其他如埃及時代木乃伊上之彩色，希臘時代之鉛白與鉛丹之製造紀載等，亦示着色劑歷史之久遠。太古固勿論矣，即至十七世紀末之着色劑，主為天然產生之礦物質，如白堊粉、黃土、鐵硃、羣青、銀硃等是也。此種着色劑之優良者，雖亦常有，但限於產地及產額，故價格昂貴，且成分不純，未能充分表現其美麗之性質。幸近代隨化學之進步，逐漸由人工之創造，不特得製出大量且廉價之純粹美麗產品，且其種類亦增加甚多也。

如斯之着色劑謂之顏料 (pigment)，惟欲詳細檢討顏料之性狀，尚須再予以下述之定義。

2. 顏料之定義及種類 顏料為微細之固體粒子，不溶解於展色劑 (例如亞麻仁油)，將此與展色劑相調練，塗於物體表面時，不特能遮蓋物體之表面，且能表現一種之色彩。更詳言之，則如次：

(a) 顏料為微細之固體粒子 (即粉末)，已如前述。雖往往有成為塊狀者，但用適當之方法，例如與油之展色劑相調練時，必須分散成微細

之各個粒子方可。

(b) 顏料不可溶解於亞麻仁油等之展色劑，樹脂之黏結劑及松節油與水等之溶劑，惟染料通常則可溶解於上述之物質。

(c) 顏料塗於物體表面時，除表現色彩外，尚須遮蓋物體之表面，即如表面原有黑白之斑點，塗後應完全遮蓋是也。惟染料則為透明性，雖能着色，但無遮蓋之力，此兩者所不同之點也。

如前所述，古時之顏料通常為礦物質，但其後則有用明礬等使動植物液汁，即天然染料，成不溶性色劑之創製。及至合成染料成功時，因使用各種之沈澱劑，故所成之着色劑種類亦隨之增多。如斯染料製成不溶性之沈澱，謂為沈澱色質 (lake)。此沈澱色質，不特較染料不溶於展色劑，且增加不透明性及遮蓋力甚多，故亦稱為沈澱色質顏料 (lake pigment)。此外因對於前述礦物質顏料，即無機性顏料，尚有有機性顏料之稱。

顏料兩字，廣義言之，則為無機性與有機性顏料之總稱。狹義言之，則為專指無機性者，故與沈澱色質有別。

顏料之種類極多，依其成分而大別之，則如第 1 表。至製法亦各不同，但通觀其製造之程序，或為粉碎、水漂、風飄、沈澱、濾過、乾燥、煅燒、燃燒及腐蝕等中之一種，或聯合數種而行之。

第 1 表 由成分而區別之各主要顏料表

	元 素	氧化物	硫化物	碳酸鹽	硫酸鹽	矽酸鹽	鉻酸鹽	由有機物所成者
鋁 鎂 錒 鉍 錳	鋁 粉	鎵 土 鎂 白	羣 青 鎂 紅 正 黃  鎂黃及 錳 紅			黏土 羣青		各種沈澱色質  翠綠 普魯士藍沈澱色質
					重晶石粉			

鈣	無煙末 松煙 石墨		石灰石粉 貝殼粉	硫 磺 鈣		各種沈澱色質
碳						
鎳		氧化鎳			花紺藍	
鈷		鈷 藍				
銅	假金粉		孔雀石綠			翠綠 普魯士藍
鐵		各種褐色顏料			各種褐色顏料	
鉛	鉛 粉	鉛 丹	鉛 白	鉛 性 硫酸白鉛		鉛黃
錳		鐵紅褐				沈澱色質類
汞			銀 珠			
鉍		鉍 白				
鉍			鉍 銀 白 硫化鉍			
鉍	假金粉	鉍 白				鉍 黃

3. 顏料之用途 顏料之用途甚廣，在顯色為目的之塗料、印刷油墨及化粧品等，固以此為主要原料，自不待言。即樹膠、賽璐珞、紙及塑膠等之着色，亦大量使用。其他在塗料、樹膠、紙等，除顯色外，尚賴此為增量材料及充填材料，而使用之量亦極大也。

## 第二章 顏料之通性

### 第一節 關於色之性質

1. 顏料之色 白光射於物體時，則物體吸收白光之一部分色光後，反射其殘餘之色光於介質中。此所反射之色光之色，即為物體之色。顏料顯色之理，即與此相同。至關於色之各種定義，則請參照本大全「顏料及塗料工業」篇可也。

顏料之色，不特依顏料之種類而不同，且依各種顏料之混合，更能放出極複雜之色。吾人能識別之色調，或謂 30,000，或謂 200,000。此數雖極大，但吾人單就某一種顏色（紅或白）之各顏料，詳細檢察之，則色相、明度及飽和度等多非同一，則為明顯之事實。此等輕微差異，於實用上，影響頗大，故有採用紀錄或測定顏色方法之必要。

紀錄法，則有色系及色圖之計畫；測定法，則有各種色彩計及光度計之創製。但此類方法，均有其不便及缺點，故尙未能普遍實用。現所通行者，則為用適當展色劑相調練之色調，與標準品相並列，用肉眼所行之比色法也。

2. 遮蓋力 (hiding power) 使用顏料之主要目的，係使物體着色而呈美觀也。但欲完成此種目的，亦須以最經濟方法行之，方合實用。即用少量由顏料所製成之塗料，塗於物體表面時，不論物體表面之色如何，而能顯出所要之色方可。

遮蓋物體表面黑白斑點之性能，謂為塗料之遮蓋力。塗料有此性能者，則歸功於顏料。故以某顏料與某一定展色劑所製成之塗料之遮蓋力，即為表示某顏料之遮蓋力也。

顏料之遮蓋力與(1)顏料粒子之大小,(2)粒子之折射率,(3)粒子之構造均有關係。粒子愈小,遮蓋力雖愈強,但粒子之直徑,若超越光之波長而減小時,則反成透明,故遮蓋力亦隨之變弱。試由實際之例觀之,在通常礦物質顏料時,粒子之直徑,雖無超越波長而減小之事,然在沈澱色質類及普魯士藍等,則有因超越波長而減小,致遮蓋力隨之變成薄弱者。

粒子同大時,則折射率愈大,遮蓋力亦愈強,此種折射率之大小,在白色顏料最為重要。又實際上最須注意遮蓋力者,雖為白色顏料,但在同種類顏料時,因明度之差異,常亦影響於遮蓋力。例如加極少量之黑色或藍色顏料於鋅白或重晶石粉時,若與未加黑色或藍色顏料之同一鋅白或重晶石粉互相比較,明度雖有減小,惟遮蓋力則確增加。

至關於粒子之構造,則非結晶性者比結晶性者之遮蓋力為大。

遮蓋力之比較,重量單位與容量單位均須兼顧。例如鉛白與鋅白之遮蓋力兩相比較時,在重量單位鋅白雖較優,但在容量單位鉛白則反勝(參照第2表)。

第2表 白色顏料遮蓋力比較表

	cm. <sup>2</sup> /gr.	sq. ft./lb.	lbs./ <sup>100</sup> sq. ft.	遮蓋力/重量	遮蓋力/容量	着色力
鉛 白	40	19.5	5.1	100	100	100
鹼性硫酸白鉛	30	14.7	6.8	75	72	85
鈦 銀 白	80	39.0	2.6	200	128	350
鋅 白	48	22.4	4.5	116	96	170
鋅 銀 白	50	24.4	4.1	125	80	200

3. 折射率 (refractive index) 顏料之折射率,影響於遮蓋力甚大,已如前述。其在白色顏料時,尤為顯著。

測定折射率時，須將顏料沒於折射率已知之各種液體如黑椒精 (piperine)、三碘化銻，或此等混合物中，而用顯微鏡檢查之。即當各個顏料粒子顯現最透明時，則液體與顏料之折射率完全一致。故由液體之折射率，可求出顏料之折射率（測定之詳細方法，可參照 H. A. Gardner, *Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers, and Colours*, 5th ed., 1930, pp. 167, 168）。

第3表 白色顏料之折射率

顏料	折 射 率
鉛 白	1.94~2.09
鹼 性 硫 酸 白 鉛	1.93
銻 顏 白	1.84
銻 白	2.02
硫 化 銻	2.37
欒 白	2.76
重 晶 石 粉	1.64
硫 酸 鈣	1.59
硫 酸 銻	2.37
銻 白	2.09~2.29
砂 石 粉	1.55

4. 着色力 (tinting power) 所謂顏料之着色力者，若就白色顏料言之，則為與黑色顏料相混，使混合物成白色之性能也。若就黑色顏料言之，則適為其逆，但在有彩顏料 (chromatic pigments) 時，雖不能有確實之規定，但多數係與白色顏料相混，使混合物接近於自身保有之明度之性能也。

顏料之着色力，依顏料粒子之大小而差異，即細度 (fineness) 愈進，

而着色力亦愈增加。至顏料之遮蓋力，與粒子之大小，亦有甚大關係者，則已如前所述矣。此兩種之力，在普通顏料時，若其粒子之細度，不超越波長，則與細度成正比例；惟在沈澱色質類時，其粒子之細度，超越波長者，遮蓋力雖減退，但着色力則依然增加也。

欲比較色調不同之二種顏料之着色力，實非易事。

着色力之試驗法，在白色顏料時，以採用能減殺其白色明度之某種顏料混入其中為原則。至比較各種白色顏料間着色力之大小，則以減殺其白色明度至同一程度時，所混入之某種顏料之量計之。通常雖使用黑煙末或羣青為混入白色顏料中之材料，但僅用黑煙末，則因黑色之力量過強，混入之量過少，難得精確之測定，故以改用黑煙末中混以多量之石灰石粉（黑煙末：石灰石粉=1:20）之混合物與油相調練者，即所謂黑塗料者為宜。

測定黑色顏料及有彩顏料時所用之白色顏料，則主為鋅白。

茲將各種白色顏料着色力之比較測定結果之一例，示之如次：

第4表 着色力比較表

顏料	白色顏料	黑色顏料	油 c. o.	着色力
鉛白	10	0.022	1.2	100
鋅白	10	0.050	1.7	225
鋅銀白	10	0.058	1.7	260
欵銀白	10	0.09	2.3	410
碲化鋅	10	0.12	2.0	545
欵白	10	0.23	3.0	1050

## 第二節 關於粒子之性質

1. 比重 顏料之比重，不特依其成分而差異，即同成分者，常因製



法之不同，亦稍生差異。

顏料之比重，能支配塗料及其他製品之體積者，自不待言。此外尚能影響吸油量，且為作成塗料後，在貯藏中顏料部分之沈降，及塗布後浮色(例如以鎘黃與普魯士藍所配成之綠，因係比重不同之兩顏料互相混合，今以此製成之塗料，塗布於物體時，當其在乾燥進行之間，塗膜中，鎘黃逐漸沈降，普魯士藍逐漸浮現，故乾燥後，較方塗布時藍相較強)生成之原因等。

比重測定法 顏料之比重，可用比重瓶(100 c.c.)測定之。即先入顏料於重量已知之瓶中秤量之，次加水震盪，使瓶中顏料完全濕潤時，添水於瓶中，滿至標記處後，再秤量之。

$$\text{比重} = \frac{\text{顏料之重量}}{100 - \text{水之重量}}$$

此外尚有以比重既知之燈油、三氯甲烷及酒精等代水而使用者。

比重常因測定法與顏料品類之不同，而生多少之差異。今舉其例，則如第5表與第6表所示。

第5表 顏料比重表

顏料	托利利希氏 Trillich	奧克氏 Hoek	舒爾茲氏 Schultz	愛勃拿氏 Eibner
鎘丹	—	8.8	9.2	9.9314~9.4570
銀珠	8.2	8.09	8.121~8.2	7.8568~8.0814
鉛白	0.47~0.9	5.95~6.81	4.073	6.9476~7.6017
銻白	5.1	5.32~5.66	5.61	5.1484
氧化銻	4.26	—	5.21	—
重晶石粉	—	4.45	4.486~4.53	4.8995
沈降性硫酸銀	—	4.28	4.486~4.53	4.1480
鈦白	—	4.3	—	—
羰青	2.43	2.35	2.1~2.8	2.4279~2.7405
寶士	2.0~3.2	2.8	2.1~3.4	3.1736
黑煙末	1.6~2	1.78	—	0.5294

第 6 表 顏料比重表(加得拿氏)

品名	比重	品名	比重
鋁粉	2.64	密陀僧	9.40
普魯士藍	1.85	50分鉍銀白 (5% ZnS)	4.20
錳白	5.73	28分鉍銀白 (28% ZnS)	4.30
重晶石粉	4.45	黃統	2.80
鉛白	6.81	純毛	1.50
洗滌白鉛	6.41	純氨基甲	1.49
粘土	2.62	錳紅片	8.80
綠(c. p.)	3.90~5.08	鐵珠(40% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.45
鉻黃(c. p.)	6.00	鐵綠(95% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4.95
鉻綠	4.95	煨富鐵	3.95
黑煙末	1.81	生富鐵	3.27
砂	2.1~2.8	滑石	2.65
石粉	2.36	滑石粉	2.81
綠	2.75	鈦白(100% TiO <sub>2</sub> )	3.91
氧化鐵(95% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5.15	鈦白	4.30
煙	1.78	鈣白	3.13
印度紅(98% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4.92	羣青	2.35
鉛粉	1.09	煨生鐵	3.80
灰石	3.71	鐵	2.68
鉍白	5.66	鐵化	4.00
鉍粉	7.06		

2. 體積 與展色劑相調練而使用時之顏料體積，可由其比重而算出。此稱為重量體積(bulking value)。然顏料自身之視密度(apparent density)，若與重疊體積比較之，則懸殊頗大；其中尤以黑煙末、鉍白等之由極稀薄狀態而採集者為尤甚。其他粒子之粗細，形狀之不同，製法之相異，及包裝時加壓之大小，均與視密度有關。

3. 粒子之細度 顏料粒子之大小，因與由顏料所成之製品有重要之關係，故為決定顏料品位之最大要素。顏料粒子之大小，能影響於遮蓋力與着色力者，已如前述。此外不特當製造塗料時，能支配吸油量，即已成塗料後，尚能影響於固結度、安定度，更進而及塗膜之光澤等。

顏料之細度，在石灰石粉、重晶石粉、鉛丹等之粒子直徑為10~20 $\mu$ (1/1000 mm.)；鉍白、鉍銀白、鉻黃等之粒子直徑，約為1 $\mu$ ；其他如普魯士藍，洗滌色質類之粒子直徑，則在1 $\mu$ 以下，即所謂度外或超 $\mu$

(ultramicro)之膠體分散是也。

顏料粒子之平均細度，則如第7表所示。

第7表 顏料粒子之平均細度

顏料名	粒子之平均直徑	1g. 中之粒子數	空隙體積
普魯士藍	$<1 \mu$	$960 \times 10^9$	13.4
沈降性硫酸鋇	$0.12(1.25) \mu$	$227 \times 10^9$	9.5
鎘白	$1 \sim 3(10 \sim 30 \mu?)$	$173 \times 10^9$	2.2
淡色鈷黃	$5 \sim 10 \mu$	$350 \times 10^9$	?
象牙炭粉	$<1 \mu$	$157 \times 10^9$	9
黑煙末	$0.1 \sim 0.5 \mu$	$960 \times 10^9$	?
石膏	$1 \mu(11 \mu)$	$11 \times 10^9$	?
綠土	—	$86 \times 10^9$	8
黏土	$34 \mu(???)$	$203 \times 10^9$	?
石灰石粉	$5 \mu$	$157 \times 10^9$	?
鋅銀白	$0.3 \mu(18 \mu)$	$203 \times 10^9$	2.8
鉛丹	$10 \sim 20 \mu$	$27 \times 10^9$	9.1
黃土	$3 \mu(<1 \mu?)$	$128 \times 10^9$	9.1
重晶石粉	—	?	?
欬白	—	?	?
暹青	$2 \sim 3 \mu$	$300 \times 10^9$	7.6
鋅白	$0.4 \mu(1.8 \mu)$	$340 \times 10^9$	15.9
銀珠	$3 \sim 8 \mu(20 \mu)$	$153 \times 10^9$	2.2

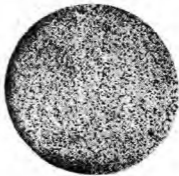
一種之顏料，通常係由大小不同之粒子混合而成，故表示粒子之細度所用平均直徑，頗難精確求出。大體粒子之細度，在膠體化學言之，則為分散相物質之分散度；惟以粒子最大與最小之算術平均，作為平均分散度之法，因最大或最小之粒子，雖僅一個，但能影響於全體之結果，故不適當。其依粒子之大小，分成各羣，算出一定體積中所含各羣之粒子數，並求全體之積分，以此作為分散度之法，則有忽視質量，過度重視小粒子之缺陷。若於分散相粒子將質量加以考慮，而測其各個之體積，並以此等之算術的平均立方根，作為平均分散度之方法，則最為合理。

顏料粒子細度之測定法，可分(a)顯微鏡法，(b)篩分法，(c)沈澱分析法等三種：

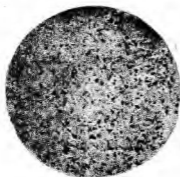
(a)顯微鏡法 在直接法，若係僅求知粒子之大小，則用普通顯微鏡放大至 1000 倍檢查之即可(如第 1、2、3、4、5、6 等圖)。至欲精密測定粒子之大小時，則多用目鏡測微計 (eyepiece micrometer)。若用螺旋測微目鏡 (screw micrometer eyepiece)，則更得精細之測定。



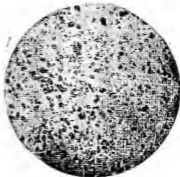
第 1 圖 鋅白  $\times 1,000$



第 3 圖 鉛白  $\times 1,000$



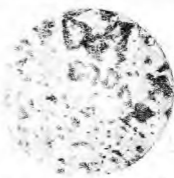
第 2 圖 鋅鎘白  $\times 1,000$



第 4 圖 沈降性碳酸鋇  $\times 1,000$



第5圖 重晶石粉×1,000



第6圖 鉛片(微粉及粗粉)×1,000

在間接法，則有顯微鏡照相法。格林(H. Green)氏之方法，係將顏料放於顯微載片上，用垂直透過之光，撮照倍率 1,500~500 之顯微鏡照相，次將底片由幻燈器，使原粒之總倍率成 20,000~25,000 倍，放射於方眼之幕上後，用毫米(mm.)之刻度尺，測出粒子之直徑，同時記錄其粒子數，並用關係線圖，表示粒子直徑與粒子數 (particle frequency)，以明其結果。

顯微鏡法之缺點，則為所取之樣本過少，即僅用 1 mg. 之微量，而欲其代表全樣本也。

(b) 篩分法 以篩區分粒子，並測定其大小之法，在水泥等已常用之矣。現今所作最小之篩，為美國標準 325 號篩，此篩之開孔為 0.044 mm.，銅絲之直徑為 0.336 mm.。惟顏料粒子之最大者，不過 0.02~0.01 mm. 左右，故欲利用篩孔，以區分粒子，且測定其大小，則其孔未免過大；然顏料中，常有較通常粒子為大之粗粒子混入其中，此等粗粒子之測定，則可使用此篩也(參照 4 粗粒子)。

(c) 沈澱分析法 半徑  $r$ ，密度  $D_1$  之小球，在黏滯性  $\eta$  及密度  $D_2$

之媒體中，依重力之作用而沈降之速度  $V$ ，可依斯托克斯 (Stokes) 定律，成立如下所列之式：

$$V = 2r^2(D_1 - D_2)g/9\eta$$

$D_1, D_2, \eta$  若為常數，則

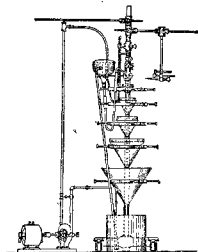
$$r = K\sqrt{V}$$

故測沈降速度，則可算出粒子之半徑。惟顏料粒子，決非球狀，故精密言之，則有察知粒子之沈澱速度，係與如何半徑之球相當之必要。

鋅白、鋅鋇白之粒子，可視為約近於球；惟鉛粉、石墨粉等，則離球形甚遠，故其補正則頗大也。

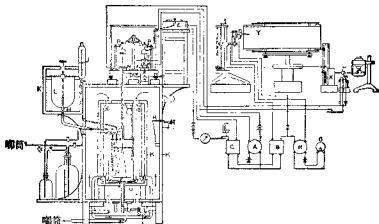
湯普遜 (Thompson) 氏之水漂器，乃用五個漏斗形之容器，上下配列成一直線，將顏料分散於燈油中之泥液，先入於最上層之容器，使其漸次流入下層之容器。此時粗粒子留於上層之容器，其粒子愈細者，則隨液而入於愈下層之容器中（如第 7 圖）。

此外有測定繼續沈澱之粒子重量，而求其沈降率之儀器。此為斯未特白爾克 (Th. Svedberg) 氏所創出，經奧頓 (S. Oden) 氏加以改良者。惟日本之笠井圓爾氏更將此方法加以改良，即改造通常之化學天平，使其自動紀錄沈澱顏料之量（第 8、9 圖）。



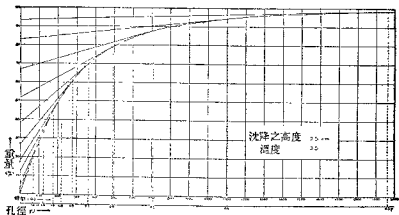
第 7 圖 湯普遜氏水漂器

由此方法，可求粒子之沈降曲線，並知粒子之細度及粒子大小分布之比(第9圖)。



第8圖 依沈澱法測定粉細度之裝置

A, B, C, H 替換器; D, F 紀錄筆尖; E 補球器; O 時鐘; I 把手; J 油; K, K', K'' 恆溫器壁; L 漏斗; M 活栓; N 除振器; P 電接點; R 恆溫調節器; S 螺線管; T 永久磁石; U 水平盤; V counter weight; W commutator; X 減速齒車; Y 紀錄煙紙; a 注水管; b, d 虹吸; c 油加入用漏斗; e 支圓架; f 爪



第9圖 鉛丹之沈降曲線

在每次之測定中，至全部沈降終了，約要 2~3 日。此為其缺點。

4. 粗粒子 顏料全部之粒子，殆均微細，惟其中混有極少量之粗大粒子(例如 1~0.1 mm. 之直徑者)，則常害其品質。因其能予全部以粗大之感，且使以此所製成之塗料、樹膠等，成不均匀之質也。檢查時可用 325 號之篩篩過，以測定其量。

美國標準及日本標準所規定之篩，則如次：

篩之開孔 0.044 mm. (平均公差  $\pm 8\%$ ，最大 90%)

銅絲之直徑 0.036 mm. (公差  $+35\% -15\%$ )

篩之內徑 約 75 mm.

篩之深 約 20 mm.

篩之重量 50 g. 以下

測法之大概，係先將樣品分散於液體後，而濾過之。此時所用之液體，則為水、燈油、酒精等。惟鉛白粉、普魯士藍等，凝塊堅固，分散困難者，則所測定之結果，常不精確。

5. 吸油量(oil absorption) 加油於顏料，測定其達成一定漿狀時所要之油量，為實際製造塗料時應熟知之事。如斯所要之油量，稱為吸油量，通常係用對於顏料 100 g. 所要油之 g. 數，即重量%表之。

吸油量不特因顏料及油之各種性狀而生差異，且依測定法之如何，亦生不同。

(a) 調練法(rub out test, 可參照 H. A. Gardner, Phys. and Chem. Exam. of Paints, Varnishes, Lacquers, and Colours, p. 260)

此為有實際價值之法，即將亞麻仁油，徐徐滴入(每滴加入)顏料中，用骨刀充分調練，初則顏料漸次聚集，卒至最後一滴，使成平滑而凝集之塗料時，即測定其所要之油量。由此法所測定之結果，因顏料品質之不同，而生差異者，自不待言；其因調練方法，難於劃一確定，而生差異者，



恐亦不免。

(b)科爾曼(Cohlman)與加得納(Gardner)法(參照調練法時所開列之書)不如(a)之強度調練,僅輕度攪拌至結塊成平滑之狀態時,而測定其所用之油量。此法雖能除去調練方法之不同,但所得結果,有超出實用上之吸油量之缺點。

(c)發格納法(H. Wagner u. H. Phanner; Farb. Zeit., 34 2513)加滴定管中之油,於業經秤量之顏料中,用骨刀攪拌,至察出顏料全部被油濕潤時,稱為已達第一油點(Öl Punkt I.)或濕潤點(Benetzungspunkt)。在此點時所成之塊,性脆易於破裂,其粒子間相互之內聚力,強於粒子與玻璃間之附着力(Adhäsion)。

若繼續加油,至滑性顯著,凸出之部分,發生光澤時,則為已達第二油點或滑點(Schmierpunkt)。在此點時,粒子間相互之內聚力,則小於附着力。

更繼續加油,至所成之漿狀物能由骨刀流動,並開始分離油液時,則為已達第三油點或流動點(Fliesspunkt)。

能支配顏料吸油量之因子,可舉出如下:即(1)顏料粒子之細度,(2)顏料粒子之形狀,(3)顏料粒子之表面性質,(4)顏料粒子所吸附之空氣及水,(5)顏料之電荷,(6)液相、固相之界面張力,(7)附着張力,(8)液體之酸含有量,(9)液體之黏滯性,(10)液體與顏料之混合速度,(11)混合法,(12)顏料與液體間之化學作用等是也。

發格納氏,因欲逐出顏料表面所吸收之氣體,採用脂蠟酸鋁之20%粗汽油(benzine)溶液,測定此吸油量,稱為脂蠟酸鋁數(aluminium stearate number)。又同氏曾研究加顏料於可溶於水之染料之稀薄溶液,強烈震盪後所吸收染料之量與吸油之關係;而用吸收於1g. 顏料中之次甲基藍(methylene blue)之mg. 數,稱為色數(colour number)。

6. 組織 將顏料與展色料相調練時，有易成均一而分散者，有難於分散者。此難易之原因，係在顏料之組織有硬軟之別。然此性質，非顏料各個粒子之硬度，乃粒子間相互凝結之緊鬆也。

沈澱性顏料中粒子之極細者，例如普魯士藍或沈澱色質類等，其組織常甚堅硬。至同種顏料，亦常因製造時沈澱法或乾燥法等之不同，致組織生成硬軟之差異。

### 第三節 化學性質

顏料因其成分之不同，故化學性質，亦隨之差異。茲就用途上之觀察，舉其共通之性質，則如次：

1. 耐光性 無機顏料（鋅鋁白除外），雖無因日光而生變質或變色之事；但有機顏料，即沈澱色質類，則所受之影響甚大。關於此點，將詳於「沈澱色質」各項中，茲省略之。

2. 耐空氣性 顏料曝露於空中，通常雖均堅牢，但亦有能變質或變色者。其原因除為氧化外，水分、二氧化碳之影響，光線之作用等，亦與有關。至詳細情形，則述於各項之顏料中，茲省略之。

3. 耐水性 顏料由其定義言之，以不溶於水或其他溶劑及展色料為原則。故通常之顏料，耐水性均強；惟如鉍黃、可溶性普魯士藍等，則易溶於水，是為例外耳。

4. 耐熱性 對熱而生變質或變色者，不論無機或有機顏料，其數均頗多。如普魯士藍、淡黃、氧化鐵類顏料等皆是也。至詳細情形，將述於各項顏料中。惟變質原因，則與隨高溫而起之氧化作用，亦頗有關係。

在實用上，顏料雖未熱至變色之溫度時，常因展色劑（例如亞麻仁油）亦起變色，故所受之影響更大，此為淡色塗料加熱時常見之現象也。

5. 耐酸、耐鹼性 各種之酸及鹼，多能侵蝕顏料，此等情形，詳於各項顏料中。至硫化氫，對於鉛類顏料能起變色之影響者，則為顯著之事實。

6. 對於油之性質 鋅白、鉛白、鉛丹等之鹼性顏料，若與油（如亞麻仁油之高級脂肪酸甘油酯）相調練而放置時，則與油成分中之高級脂肪酸起化合，在貯藏中漸起硬化，或塗布乾燥後，油之氧化分解物為所中和，有使塗膜成硬化之作用。如斯性質之顏料，稱為活性顏料。至氧化鐵、鎘黃等之中性顏料，對於油不生何等之作用者，謂為不活性顏料。此外尚有對油起促進或防止其氧化之作用者，亦有加以考慮之必要也。

7. 其他 在樹膠工業上，顏料有促進加硫之效者，或起相反之作用者。此外關於防鏽塗料等，有較鐵之電解勢高者及低者之事，亦須加以留意也。

## 第三章 製造設備

### 第一節 總說

顏料之主要條件，爲顯美麗之色及成微細之粒子兩事。此外對於堅牢性及不溶性等，亦頗必要，但此則爲一部分之要件耳。

顯色係由顏料各成分上而來，故依顏料之不同，而各異其趣。至製成微細之粒子，則有大略之共通方法，故本章將總括而述之。

今將顏料依製法而大別之，則如次：

1. 由粉碎、水漂、風飄而製成者 先將天然之原礦粗碎後再細碎之，次用水漂或風飄，分開粗細粒子。至水漂者，須經沈澱、濾過、乾燥等工程，有時尚須重行粉碎業經乾燥之塊。惟風飄者，可省水漂時之濾過、乾燥、再粉碎諸工程，故能率甚佳，益以最近各種粉碎機及風飄機之改進，大有漸次廢止水漂法，而專用風飄法之傾向。然水漂法亦有其特徵存在，即可除去原料中可溶於水之不純物是也。

由此等方法所製成之顏料粒子，因僅受機械之粉碎，其直徑約在 $1 \sim 10 \sim 20 \mu$ ，故不得謂極微細之物。

依本法所製成之顏料，則有白堊粉、貝殼粉、黏土粉、重晶石粉、黃土類及石墨粉等是也。

2. 由沈澱法而製成者 此爲混合二種以上之溶液，依複分解或其他作用，而製出不溶解之沈澱物之法也。所得之沈澱物，經洗滌後，須行濾過、乾燥之工程，有時且有粉碎業經乾燥之塊之必要。通常沈澱粒子之直徑約爲 $1 \mu$ ，惟普魯士藍及沈澱色質類之粒子，則較此尤細微。由此法所製成之顏料，則有鉻黃、普魯士藍、鋅鋇白、鈦白、礬土、沈降性硫

酸鋇等是也。

3. 由煨燒及粉碎而製成者 顏料中有由高熱煨燒而顯色者。在本法因欲增大各原料之反應表面，故須經粉碎之工程，此外有時尚有混合二種以上粉末之必要。

煨燒之工程，係在各種之爐中之行，此時因要高熱致粒子熔融，遇冷凝結，變成大塊，故有續行下述工程之必要。

即或續行前述之粉碎、水漂、濾過、乾燥等之工程，或行粉碎、風飄之工程。此時所製成之粒子與(1)時相同，其直徑約為  $1 \sim 10 \mu$ ，而非極微細之物。

由此法而製成者，則如鉛丹、斑硃、羣青、銀珠、氧化鉻、象牙炭等是也。

4. 由燃燒法而製成者 將原料加熱，使其化氣燃燒，並使浮遊於空中之微細粒子沈澱，或用布袋類濾集之。此時所生成之粒子，極為微細，其直徑在  $1 \mu$  以下，外觀體積則甚鬆大。由此法所製成者，則如鋅白、鹼性硫酸鉛、錫白、燈煙、黑煙末等是也。

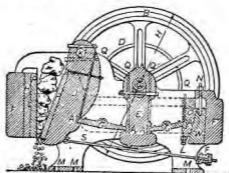
5. 由腐蝕法而製成者 由本法而製成者，僅有鉛白，經腐蝕後，尚需水漂、水漂及乾燥諸工程。至生成之粒子，雖依作業之狀態而稍異，但其直徑約在  $1 \mu$  以上。

## 第二節 製造設備各論

1. 粉碎 粉碎可分三步驟，即將原礦之大塊，先行粗碎，次再碎成中等程度之塊，最後碾磨成粉。因欲完成上述工程，故須各用適當之粉碎機。此等粉碎機及粉碎之理論，已詳本大全「化學工程學」中。為免重複起見，僅就有關於顏料之製造者，述其二三如次：

(a) 顎式碎機 (jaw crusher) 專供原礦粗碎之用。由此可碎成  $1 \text{ cm}$ 。

左右之小塊(第 10 圖)。

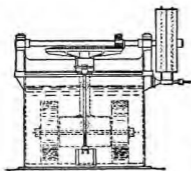


第 10 圖 顎式碎機

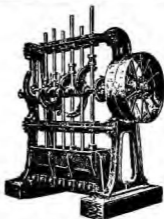
(b) 輪碾機(edgerunner) 可供中等程度壓碎之用,其忌鐵分之混入者,則用石製之輪。其作業之法,有加水於受器,轉動石輪,使細粒流出者(第 11 圖);有將石輪在水中轉動,隨水之溢出,僅流出細粉,其沈下之粗粒,則尚須粉碎者(第 12 圖)。



第 11 圖 輪碾機



第 12 圖 輪碾機



第 13 圖 搗碎機

(c) 搗碎機 (stamp mill) 此為由臼與杵行搗碎之法也。如第 13 圖、14 圖所示，多數之臼排列於下，杵則上下轉動，搗碎臼中之物。



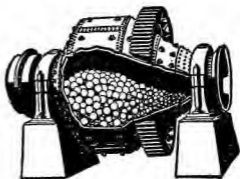
第 14 圖 搗碎機(石灰石粉之搗碎)

此法亦有加水搗碎，使細粉溢出者。

此機供黏土、貝殼粉、石灰石粉、鋁粉等製造之用。

(d) 挽磨臼 (bull mill) 係用硬質之石材而製成。此可使用於細粉之製造，其作業時亦有加水挽磨者。至磨碎面鑿有溝痕，因常磨損，故須時加修理，以保尖銳。

(e) 球磨機 (ball mill) 此機或成圓筒狀，或兩端成圓錐形，而旋轉於水平軸。其內部有襯以硬質鐵材，而入以同質製成之球者 (第 15 圖)；有襯以硬石材或陶瓷，而入以石球或瓷球者。此機可供忌着色如重晶石粉等製造之用。至其操作之方法，有僅入粉狀物而研磨者，有另加水而研磨者。



第 15 圖 球磨機

此機圓筒之長者，謂為管磨機 (tube mill)。至原料之輸送，有由一方之軸，自動注入，由他方之軸，或自動或依風力而送出者。

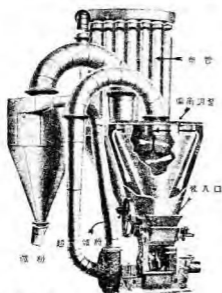


第 16 圖 微粉碎機

(f) 微粉碎及風飄器 原料受每分 2,000~3,000 回轉之鎚，或尖狀物或滾動物而微碎後，微粉被風車所吸出，進入風飄器中。其粗粒者仍返粉碎機內，再行粉碎。如是反復不已，則全部之微粉，可使沉降於採集器中矣。此裝置有各種型式，均已流行於工業界 (第 16 圖、第 18 圖)。

2. 水漂 分開粗粒子與細





第 17 圖 列門特式微粉機及風飄器

粒子，向均採用水漂法，惟近來有漸變為風飄法之傾向，已述於前矣。

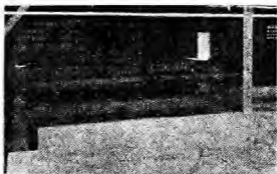
由篩(sieve)分開粒子之法，雖極簡單，惟工業的可使用之篩，則為 150~200 篩眼，其開孔較大於顏料之粒子，不適於分開粒子之用。此外若將直徑  $1 \sim 10 \mu$  左右之粒子，在乾燥之狀態，入篩中篩之，則因篩之振動，各粒子有集成球形塊狀之性質，不特分開困難，且反成不

精細，故此法不甚多用也。

水漂工程，係利用「固體粒子之沈澱速度為粒子之細度及比重之函數」之原理，且因顏料粒子極細，不易沈澱，故需要廣大之沈澱槽（第 18 圖、第 19 圖）。



第 18 圖 水漂器其一(石灰石粉)

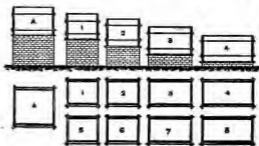


第 19 圖 水漂器其二(石灰石粉)

此法係攪拌粉與水，使其順序溢出，或流出於水位依次降下之沈澱槽中，而使其沈澱也。

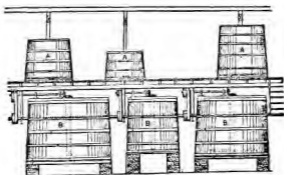
將同樣之機器，排成二列，而交換使用之，即當採取一方面之沈澱物時，則可開始他方面之作業(第 20 圖)。

水漂法，不特需要多量之水，且須選擇水質。如鐵分之存在，能使白色顏料，帶成黃色，故極忌用之。



第 20 圖 水漂設備

3. 沈澱 鉻黃、普魯士藍、沈澱色質類及其他多種之顏料，可依此法而製成。製造時，須備數個大小不同之桶，桶中除裝有攪拌器外，並須可通蒸氣。桶之外部有高低不同之孔數個，以便於澄清液之流出。桶之容積，雖依產量之不同，而生差異，惟製造微細粒子時，須使用約 2% 之稀溶液，故非設置大桶不可(第 21 圖)。



第 21 圖 沈 澱 槽

#### 4. 濾過

(a) 布濾 此為簡單之法，即將泥狀沈澱物移於布上，而除去水分也(第 22 圖)。



第 22 圖 布 濾

此法雖有需時較長與除去水分不充分之缺點，惟構造簡易，故為小規模製造時所樂用。

(b) 壓濾機 (filter press) 此機所占之位置無多，且有廣闊之濾過面，並用高壓施行濾過，故能率甚佳，可供大規模製造之用。其忌鐵分者，則濾框可用木製。此機之缺點，則在濾框之卸取，頗費事也。

(c) 真空濾機 (vacuum filter) 本機有在水平軸徐徐旋轉之圓筒，張濾布於其上而旋轉時，能自動洗滌附着於濾面之物，濾去水分後，括落沈澱物，施行乾燥。此機之作業，不特自動，且係連續，如俄利佛連續濾器 (Oliver continuous filter)，即其一種 (參閱本大全「化學工程學」篇)，可供大量生產之過濾，而得良好之結果也。

#### 5. 乾燥

(a)自然乾燥 分盛泥狀沈澱物或經濾過而除去大部分之水分者，於木製之框板約各達 1 cm. 之高後，將框板略留間隔，彼此重疊，放於通風且少塵埃之處而乾燥之。此種方法，雖有下列兩缺點，即：(一)因晴雨或氣溫之不同，而影響於乾燥之速度；(二)因多量排列，需要廣大之場所。惟能節省燃料及各種設備，且又係低溫乾燥，故無因高溫而起變色之虞。現今鉛白、貝殼粉、石灰粉之製造，均用此法(第 23 圖)。



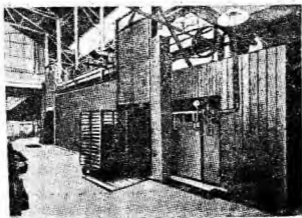
第 23 圖 自然乾燥(石灰石粉)

(b)加熱乾燥 設置乾燥室，盛沈澱物於框板而排列其中，或用煙道之餘熱，或通蒸氣管，或送熱風而加熱乾燥之。

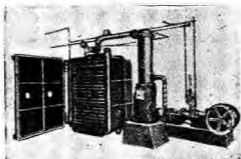
本法之連續作業設備，則有隧道式之設計，即由一方面送入濕潤之沈澱物，由他方面運出乾燥之沈澱物(第 24 圖)。

(c)真空乾燥機 加熱乾燥，雖能增加乾燥之速度；惟因高溫而起變色之顏料，如淡色之銻黃、鉛白、沈澱色質類等，則須使用低溫且能迅速乾燥之真空乾燥機(第 25 圖)。

此乾燥機之各架層均用蒸氣加熱，且能自由調節其溫度。



第 24 圖 隧道式加熱乾燥器



第 25 圖 真空乾燥機

6. 爐 煅燒用之爐，則有反射爐、密皿爐(muffle furnace)及旋轉爐(rotary kiln)。

反射爐與旋轉爐之熱效率雖良，但有灰分混入及局部過熱之虞。密皿爐之熱效率雖低，然無前述兩種之弊。

## 第四章 顏料各論

### 第一節 白色顏料

白色顏料，爲數頗多，其中如鉛白、鋅白、鋅銀白等與亞麻仁油等之展色劑相混合時，能充分表現不透明之白色者，稱爲狹義之白色顏料。其他如重晶石粉、石灰石粉、礬土粉等，雖同爲白色之粉，惟其折射率較低，幾與油之折射率相等；若與油相混合時，則殆近透明，而減少其成爲白色顏料之價值。故此等物質，與其謂爲白色之着色料，毋寧認爲可增加塗料、油墨、樹膠等之體質爲愈，且實際上亦爲此目的而使用矣。

本節專述狹義的白色顏料，其屬於增加體質者，則在第二節「體質顏料」項中總述之。

#### 1. 鉛白 (white lead)

(A)總說 鉛白係希臘時代製出之物，爲往昔用於塗料及化粧等之最重要白色顏料。因比重較大，且有毒性，故其用途，漸被鋅白、鋅銀白、鈦白等所侵占矣。

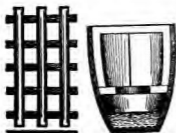
(B)成分 鉛白爲鹼性碳酸鉛，其化學式爲  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ 。

(C)製法 工業的製法有數種，茲舉其二三例如次：

(a)荷蘭法 此爲最古通行之法，即先熔鉛製成約  $10 \times 70$  cm. 之薄板及如第 26 圖所示之有格鉛板後，乃留格板，以供下述之用，其薄板則捲成圓柱形，裝入於第 26 圖之腐蝕罐內。罐爲施釉之陶器，中部有架層，直徑約 15 cm.，高約 20 cm.，並盛以約 2% 醋酸之醋於底部。

如斯之腐蝕罐，須依法疊積於腐蝕室內，即先平鋪提去靛質後之廢樹皮於地面，其上排滿前述內盛醋與鉛板之腐蝕罐，罐頂疊以有格鉛

板，約達 10 cm. 之高後，乃用板遮覆，板上再鋪廢樹皮一層，上復排滿與第一層完全相同之罐，如是疊積至 7~10 層為止。通常長 5 m.，闊 2 m.，高 6 m. 之腐蝕室，約可裝鉛 80~100 t 及用醋 2,500 l。



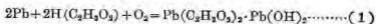
第 26 圖 右格鉛板及腐蝕罐



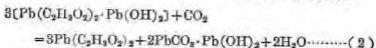
第 27 圖 荷蘭法鉛白室

如斯將罐疊積而放置後，則鉛漸被醋酸所腐蝕，更因樹皮發酵所放出之二氧化碳之作用，能變成鉛白。約歷三個月後，則室中 70% 之鉛均起變化矣。此時將鉛白取出(第 27 圖)壓碎，並行水漂去其粗粒後作為製品。

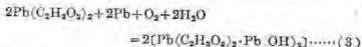
在腐蝕室內，鉛之所起變化，則如次：



此鹼性醋酸鉛，更受  $\text{CO}_2$  之作用，分解成醋酸鉛與鹼性碳酸鉛：



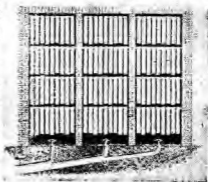
此醋酸鉛與空氣及水三者，再與鉛起作用，生成鹼性醋酸鉛：



此鹼性醋酸鉛，再受  $\text{CO}_2$  之作用，起(2)式之變化，而生醋酸鉛後，更成(3)式之變化。如斯以小量之醋酸，可成觸媒之作用，使多量之鉛成鉛白矣。

荷蘭法之特徵，乃在製品粒子之微細與遮蓋力之強大。惟此製品容易混入不純物，故純白度常稍差。此外尚嫌作業時間過長，及因自然發酵，對於溫度、濕度及二氧化碳等，難於調節等之缺點。

(b)德國法 亦稱室法 (chamber process)，係將荷蘭法加以改良者，為現今歐美各國所通用之法也。此法依改良之程度，雖亦有種種之不同，但紀其大要，則如次：即將鉛熔成薄板或帶狀而懸於甌室中，由室外吹入製成之熱空氣，二氧化碳、醋酸霧及水蒸氣等，使鉛起變化而生成鉛白（第 28 圖）。

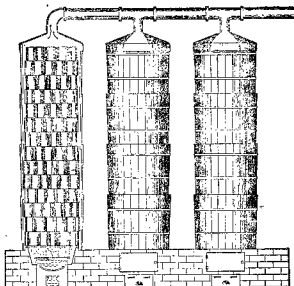


第 28 圖 德國式鉛白製造法略圖

依本法而製造鉛白時，則不特時間可減縮（一個月餘），即色亦純白。室溫常保持  $50^\circ\text{C}$ 。前後。醋酸之濃度及二氧化碳之量，若過大時，則粒子變成粗大，不透明度有減弱之傾向。

(c)日本法 日本鉛白之製造，均在大阪府下，為半家庭之工業，其法乃荷蘭法與德國法之折衷也（第 29 圖）。





第 29 圖 日本法鉛白製造設備略圖

將鉛熔化，流入模型上，使成 15 cm. 平方之薄板後，乃捲成圓柱形，而裝入木製之圓柱塔（由無底之桶重疊而成）內，塔下置內盛稀醋酸（醋 0.36 l., 以水沖稀成 180 l.）之鍋，以炭火徐徐加熱之。如是由所發之醋酸、水蒸氣及由炭火所生成之二氧化碳三者之作用，可使鉛成鉛白矣。

一塔中，約可裝鉛 420 kg., 歷 15 日間取出，刮落鉛白，經水漂後，陰乾之。此時約僅 50% 之鉛，變成鉛白，其殘餘之鉛，則捲入新薄鉛板內，再置塔中，使受腐蝕之用。製出之鉛白，若放日光下或置溫度較高處，施行乾燥，則表面常有變成黃色之傾向。

(d) 其他之方法 以上各法，均需要較長之時日。今欲使其縮短時間，故有數種速成法及電解法之創出。惟其所製成之品，在不透明度上，均有缺點，所以尙未能實用，茲省略之。

(D)性質 鉛白爲無定形之微粒子，遮蓋力甚強，色之明度，不及鋅白，且因此重頗大(6.45)，故與重量相比時之遮蓋力，反較鋅白、鋅銀白爲弱。在成分上觀之，係帶鹼性，若與酸價較高之油或樹脂類相混合時，有起化合之作用。但此傾向，則較鋅白爲弱。故爲油性塗料時，其防止塗膜變黃之力，亦較差於鋅白也。

鉛白塗料之韌度 (toughness)，因較其他顏料爲大，故爲底塗與填料之用，極覺合宜。

與鉛白長期接觸時，能起鉛中毒症，故現今鉛白在化粧上之地位，均爲鋅白及其他顏料所侵佔。在歐美諸國，卽室內塗裝用，亦在禁止之列。

## 2. 鋅白 (zinc white)

(A)總說 鋅白之製造始於 1781 年，其時間雖短，但能侵佔歷史最古之鉛白用途，故其產量，爲現今白色顏料中之最大者。

(B)成分 鋅白之成分爲氧化鋅 ( $ZnO$ )。

(C)製法 約分二種：(一)爲由含鋅原礦製成之直接法，此爲美國所首先採用，且屢加以改良者，故謂之美國法；(二)爲由金屬鋅製成之間接法，亦稱爲法國法。

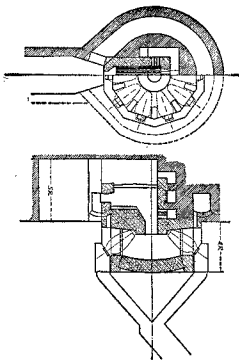
(a)美國法 將鋅鐵礦 (franklinite,  $ZnO \cdot Fe_2O_3$ ) 與煤同入反射爐或圓塔甌中煅燒之，則還原生鋅。此鋅因熱氣化，凡與氧化合，故成鋅白。旋將此氧化鋅之白煙，由導管引入沈澱室，使其生成沈澱後，而採取之。

依本法所成之製品，因原礦中含有鉛、鎊及其他之夾雜物，致色常被污染，不如下述之由法國法所製出者之純白。

(b)法國法 因原料易得，且製品純白，故爲最通行之法。

盛鋅於耐火黏土製之坩堝而加熱之，則鋅蒸發 (熔點  $420^\circ C$ ., 沸點

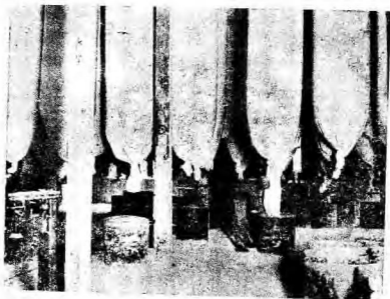
930°C.)，而與空氣接觸，遂起燃燒，生成氧化鋅。至藏坩堝之鑿與熔化玻璃時所用之鍋形鑿相同，每鑿可藏深 1 cm.，徑 40 cm. 之坩堝 10 個（第 30 圖）。



第 30 圖 鋅白鑿

每日一鑿中鋅之燃燒量約為 2 t.，其燃燒生成之氧化鋅白煙，則經導管徐徐受冷卻而入採集室。室中懸有多數之布袋，藉以採集鋅白（第 31 圖）。

如斯所製之鋅白，因混有微量之氧化鎘，致色呈微黃。欲除此色，須加微量之硫，入於反射爐或鑿皿爐而煨燒之。如是則氧化鎘變成硫酸鎘而脫色矣。



第 31 圖 採集 鮮白之設備

(D)性質及用途 純良者為白色顏料中最純白之品。因帶鹼性，故或與油相調練以製塗料，或與硝化棉假漆相調練以製成硝化棉瓷漆 (lacquer enamel) 時，不特能防止塗膜之變黃，且能防止變黏，成為硬化塗膜作用最強之物。惟與酸價較高之油相結合時，則所起之澀化、膏化 (livering) 之作用亦甚強。

鋅白之比重雖頗大 (5.6)，惟粒子均微細，外觀體積亦頗鬆大。遮蓋力及着色力在同一體積之下比之，則較鉛白、鋅銀白為劣；在同一重量之下比之，則較此兩者為優。此物可溶於弱酸，亦能溶於苛性鹼。

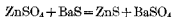
鋅白可供塗料、印刷墨、樹膠、化粧品、醫藥等之製造，其用途頗廣。至製造塗料與樹膠時所用之鋅白，僅以色白與粒子微細兩事為必要之條件。其用於化粧品者，除上述之二條件外，極忌鉛分之存在，惟通常含量

在 0.01% 以下者，仍在使用之列。

### 3. 鋅銀白 (lithopone)

(A) 總說 鋅銀白為 1853 年杜赫特 (Donhet) 氏所發明之白色顏料。此物受日光色變灰暗，致前此用途甚少。近年不特已得防止變色之法，即其他如製品之色及粒子之細度等，亦大加改善，故其用途已逐漸廣大矣。

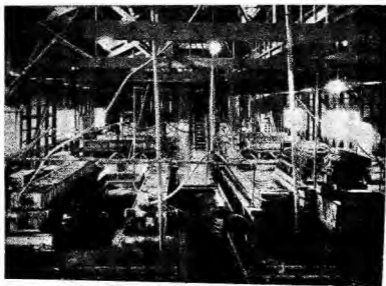
(B) 成分 鋅銀白，為硫酸鋇與硫化鋅之混合物，即由硫酸鋅溶液與硫化鋇溶液相混合時所生成之沈澱也。其化學反應示之如次式：



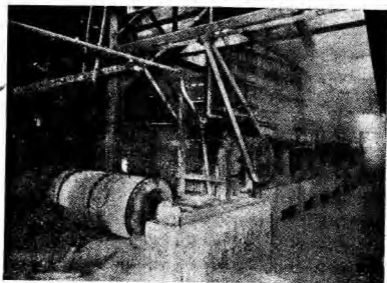
由上式所算出之重量比，雖為硫化鋅 29.4%，硫酸鋇 70.6%；但通常之商品，則因品類之不同，故其重量之比，亦生種種之差異。

(C) 製法 鋅銀白之製造程序如次：即（一）硫酸鋅溶液之調製；（二）將重晶石製成硫化鋇溶液；（三）將前兩溶液混合，使生成硫化鋅、硫酸鋇之混合沈澱；（四）沈澱物之煨燒及水漂等。

(a) 硫酸鋅溶液之調製 溶鋅或氧化鋅於硫酸即得硫酸鋅，惟所用之鋅或氧化鋅之原料，有為鍍鋅鐵板之殘渣，有為鋅白製造時之罐滓，有為不成商品之氧化鋅，有為鋅粉用作還原劑後所成之氧化鋅殘物，有為鋅工業時所副產或廢棄之鋅化合物等。此外又有由不堪煉鋅用之貧礦中提出鋅分而使用者。調製時係將此類原料置於大槽後，注入硫酸於其中，加熱而攪拌之，則得粗製之硫酸鋅溶液。如斯所得之溶液中，因含有害於製品之不純物，如鐵、銅、鎘、錳、鉛等，故須利用氧化法，或離子化傾向之差，而除去之（第 32 圖、第 33 圖）。



第 32 圖 銻銀白用硫酸銻之製造



第 33 圖 銻銀白用硫酸銻之製造

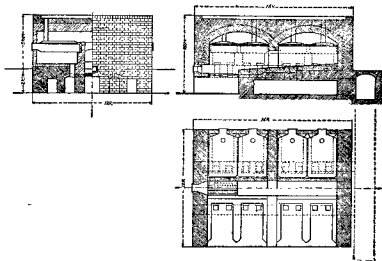
(b)由重晶石製造硫化鋇 所用重晶石，品質以 98% 為優良之原料。一般之重晶石原礦，皆含有少量矽石 ( $\text{SiO}_2$ )、石灰 ( $\text{CaO}$ )、鐵及錳等，須設法精製之。將重晶石、礦石擊碎後，與焦煤或煤粉相混，置反射爐或旋轉爐中，遮斷空氣，還原煨燒時，則起下列反應方程式所示之變化，而生成  $\text{BaS}$ 。



所生成之煨燒物，以呈黑色或暗紫色者為良。此時仍須遮斷空氣，迅速投入水中，藉以防止氧化成氧化鋇或硫代硫酸鋇，而免害及鋅鋇白之品質。此外若用含鐵分、錳分較多之原礦時，則煨燒物中氧化鋇之含量增多，因此等不純物能傳遞氧質，使生氧化鋇也。至煤粉用於還原者，約占 17%，用於加熱，約占 12.5%。爐中之溫度，約為  $900^\circ\text{C}$ ，經 4 小時之加熱後，迅將爐中之煨燒物投入水中，加熱攪拌之，則硫化鋇溶解，旋取其澄清液，以供使用；惟此時所生成之硫化鋇溶液，不特有毒，且能侵蝕皮膚、毛髮等，故須特別注意。

(c)粗鋅鋇白之沈澱 於前述之硫酸鋅溶液中，加入稍過量之硫化鋇溶液（即使酚酞試液呈鹼性為度），則生硫化鋅與硫酸鋇之混合沈澱。若欲製含硫化鋅之 % 較高者，則加當量之硫化鈉即可。此時所生成之沈澱物，經洗滌、濾過，並作成塊狀後，在  $70^\circ\text{C}$  左右施行乾燥，至水分僅剩 2~3% 為度。

(d)煨燒與製品之完成 如前所得之粗製鋅鋇白沈澱，因色帶淡灰或淡黃，且缺不透明性，故須置反射爐或旋轉爐中煨燒（第 34 圖），以破壞其粒子，並使其色變成純白。爐中溫度愈高，製品之純白度雖愈增加，但粒子有凝結成粗大之傾向，是以通常以熱至  $700\sim 800^\circ\text{C}$  者為宜。煨燒後之物，須迅速移入爐前滿貯水之水溝中。此溝中之水須常保持寒冷與新鮮，蓋不特能使受熱之鋅鋇白受驟冷，變更粒子組織，而成為不



第 84 圖 粗 銻 銀 白 煨 燒 爐

透明，且能防止硫化銻高熱時在空氣中之氧化。故此作業成爲銻銀白製造時重要工程之一。如斯投入水中後之銻銀白，經細碎、水漂、濾過、洗滌、乾燥、研細後，即成製品。

(D)變色之原因 銻銀白（其尤以含有水分者）曝露於紫外線時，則有變成灰色之性質。此稱爲銻銀白之黑變現象。若將已變色者放置暗處，則又能返成白色。此種性質，雖足稱奇，但在用途上，則極妨害。嗣經多數學者，對此原因及其製法加以研究改良，故得如今日完全不變色之製品。換言之，即銻銀白製法改良之要點，在於增加耐光性，提高色之純白度兩事而已。關於黑變現象之解釋，以奧布賴恩、柯萊、杜斯特、佐布、挨姆舍威拉、淮塞、加利遜（O'Brien, Cawley, Durst, Job, Emschwiller, Weiser, Garrison）諸氏所提出之說明，最爲合理。即謂起此變化之理由，完全在於硫化銻，蓋此物受某種原因之影響，起光化學分解，生成微量之硫與金屬銻，致色變灰暗。又此生成之銻，徐徐受氧化變爲



ZnO, 故能再返成白色。至於硫化鋅曝露日光中, 何以能起光化學分解之根本原因, 則異論百出, 尚無歸結之勢。例如何萊氏則力主硫化鋅之變色, 與濕氣之存在, 至有關係; 在事實上言之, 乾燥狀態之硫化鋅之變色, 確比不乾燥者較差, 此為其主要論點之一。馬斯與開姆福兩氏 (E. Mass and R. Kempf, Zeit. angew. Chem., 1922, 609; 1923, 293), 則謂鋅鋁白中之水分起光化學分解, 生成新生氫, 此物能還原硫化鋅, 而遊離鋅, 故發生黑變之現象。若加金屬氧化物、鹼金屬等氧質傳遞體於鋅鋁白中, 則可防止此變化。愛勃拿氏則以黑變之現象, 歸因於氯化物之存在 (Eibner, Farben Ztz., 1922, 3378), 即謂當硫化鋅生成之瞬間, 其表面即被覆以氧化鋅之薄膜, 今此薄膜, 因氯化物之存在而溶解, 致成變色。斯里特 (Arthur Schlegel, Zeit. phys. Chem., 1923, 386) 氏則以黑變現象, 歸因於鋅鋁白之結晶形。此外日本之內野氏關於鋅鋁白黑變之防止, 及其色相與粒子之研究, 則有下述之結論:

(a) 充分注意原料中之不純物, 而加以精製, 並發見氯化物之存在, 與黑變現象, 最有關係。

(b) 煅燒溫度, 通常以不超過  $850^{\circ}\text{C}$ . 為原則, 但煅燒前若以適當之方法處理之, 即雖加熱至  $850^{\circ}\text{C}$ . 以上, 其所成之製品, 對於日光亦極安定。

(c) 欲免鋅鋁白之變黃, 須使煅燒雰囲気, 成中性或還原性之氣體, 以防止氧化之作用。

(d) 鋅鋁白之純白度, 與粗鋅鋁白沈澱生成時之條件有關, 即須避免硫酸鋅之過量。

(e) 硫化鋁之用量過多時, 則煅燒溫度, 非達  $700^{\circ}\text{C}$ . 以上, 則不呈白色。

(f) 縱用過量之硫化鋁, 使生沈澱, 但若用酸性亞硫酸鈉之中和時,

煅燒溫度在  $700^{\circ}\text{C}$ . 以下，亦呈白色。

(g) 硫化鋇之成分與純白色度有關，即硫化鋇雖可含少量之硫，但不得有遊離鹼（此種條件，係就以過量之硫化鋇，使生沈澱，作其煅燒溫度在  $700^{\circ}\text{C}$ . 以上者）。

(h) 當生成沈澱時，加入稍過量之硫化鋇，次更用適當之鹽類使鋇生沈澱後，旋行乾燥，並煅燒至  $700^{\circ}\text{C}$ . 以上時，則得有光輝之強度白色鋇白。

(i) 若行前項之處理，經煅燒溫度至  $950^{\circ}\text{C}$ .，其製品對於紫外線亦極安定。且不特不因過熱，致色變黃，即有空氣之侵入，對於變黃之影響亦極少；惟此時生成之製品，則帶青相。

前兩項為該研究者認為最有效之防止變黃與變黑之方法。

(j) 金屬不純物中，最有害於純白度者，為鐵與錳。鎳與鈷之量若適宜，且煅燒之溫度適當時，則可改善成品之色。

(k) 金屬不純物中，如鐵、錳、鈷之量，若為  $1/100,000$  時，即起變色，惟嗣後隨其量之增加，其影響不大。鎳之含量，在  $1/100,000$  時，不起變色； $1/10,000$  時，輕度變色； $1/1,000$  時，則顯明變色。此時所變之色，為暗褐，而非灰色與黑色。

(l) 煅燒溫度，與鋇白之比重、被覆力、及吸油量有一定之關係，即隨煅燒溫度之上昇，能使比重及被覆力增加，吸油量減少。

(m) 粗鋇白之煅燒，以中性或還原性氣體，直接而加熱之，最為簡便。

(E) 性質及用途 自耐光性強大之鋇白製造完成後，其用途已伸展於各方面，其中以用於樹膠工業之量最大，次則為塗料。色雖較遜於純白之鋇白，但在實用上，不生差異；遮蓋力則與鋇白成伯仲（參閱第 2 表），此物為中性顏料（此點與鋇白不同），縱與酸價較高之油類相混

合，亦不起作用，故作搪瓷顏料，最為適宜。

鋅鋁白與油相調練製成塗料時，因其無防止油分過氧化分解之作用，故塗於室內，則生黃變；塗於屋外，則生粉化 (chalking)。但在實用上通常約加 30% 之鋅白，以補此缺點。至在室外生成粉化之原因，有謂係硫化鋅受氧化變成可溶於水之硫酸鋅之故。

鋅鋁白之標準品，含有硫化鋅 30%。此外尚有下列之名稱(係依德國例)：

金	印	50% ZnS	白	印	20% ZnS
綠	印	33~42% ZnS	藍	印	22% ZnS
紅	印	30% ZnS	黃	印	13% ZnS

99

4. 硫化鋅 (zinc sulfide) 近來因硝酸纖維素塗料即硝棉漆 (pyroxylin lacquer) 之勃興，故對於薄塗膜，而有充分遮蓋力之白色顏料之產生，深感必要，此所以有硫化鋅之製造。德國薩哈特勒本公司之薩特利斯，即為此物 (Sachtlith; Sachtleben)。其製法雖不詳，大約言之，則為由硫酸鋅溶液與硫化鈉溶液相混合而生沈澱者。至其性質大約與鋅鋁白大同小異，其最大苦心之點，則在使較鋅鋁白感光性更大之物，變成不感光性也。此顏料性質之特徵有四，即耐光力強，比重小(3.98)，折射率大(參照第 3 表)及遮蓋力大等是也。此外雖易受酸之侵蝕，但對鹼與硫化氫則甚安定，且係中性顏料，故其優劣之處，亦與鋅鋁白相同。

#### 5. 鈦白 (titanium white)

(A) 總說 鈦白雖於 1821 年由羅斯 (H. Rose) 氏開始工業的製造，但至最近，用途始漸廣大。挪威、德、美等國出產此物頗多。日本近亦計劃製造。

(B) 成分 鈦白之主成分為氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ )，其品類雖依用途而不

同，惟現今之商品，大別之則如次：

(甲) 挪威製品

(a) Cronoss Titanium White Pure 含有二氧化鈦 99.6%。

(b) Cronoss Standard T

此為二氧化鈦與硫酸鋇相混合之顏料，其關係恰與硫化鋅、硫酸鋇相混合所成之鋅銀白相同。此類之商品，亦有多種，但均大同小異，約以 30% 之二氧化鈦與 70% 之硫酸鋇所混合而成者為標準品。

(c) Cronoss Extra T

約由 50% 之二氧化鈦與 50% 之硫酸鋇而成。

(乙) 美國製品

(a) 鈦白 A (Titanox A)

成分全為  $TiO_2$ ，因價昂，故用途受制限。

(b) 鈦銀白 B (Titanox B)

由 25% 之二氧化鈦與 75% 之硫酸鋇而成。

(c) 鈦鈣白 C (Titanox C)

由 28~35% 之二氧化鈦與 72~65% 之硫酸鈣而成。

此外尚有因欲補救鈦白對於油不活性之缺點，混以鋅白或鋅銀白等之新出商品。

(C) 製法 鈦白之原料，主為鈦鐵礦 (Ilmenite,  $FeTiO_3$ )，其次則為板狀鈦礦與砂鐵。此等礦石之世界上有名產地為北美、挪威、烏拉爾、加拿大、南美等。金紅石 (rutile) 之成分，雖為二氧化鈦，惟其產量則甚少，普通砂鐵含有 7~20% 之二氧化鈦。

由此等原礦製造鈦白，雖有各種之處理方法，及各種之專利特許方案，但其主要點，則在如何使鐵分離也。茲大別之如下：

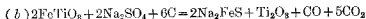
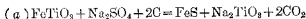
(a) 除去原礦中之不純物，使含鈦率增加法；

- (b) 將原礦全部變成溶液後，使鈦沈澱，而與不純物分離法；  
 (c) 折衷前述二者之法；  
 (d) 將原礦中之鐵與鈦，化成氯化物後，使其氯化分離法。

前述各法，各有其優劣之處。故製造時，應視原礦之為何，然後方可決定其採取之方法。故忽視原礦，則無法論此等方法之長短也：

茲舉鈦顏料公司 (Titanium Pigment Co. Inc.) 之鈦白製造方法之要點如次：

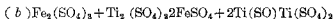
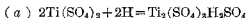
羅斯與巴湯兩氏 (A. J. Rosse and L. E. Barton)，得專利特許之方案後，同時用下述方法，以製造鈦白，即將二氧化鈦含量 52% 之鈦鐵礦，約與 3 倍之芒硝及  $\frac{1}{2}$  倍焦煤相混合，而裝入電爐中，加熱使其全部熔化。此時所起之變化，則如下列反應方程式所示：



(a) 為主反應，(b) 為二次的反應，一般並不普遍。此時所得之熔化物，入於高深之盛器中而冷卻之，則分成兩層。上層之比重 2.75，主由  $\text{Na}_2\text{FeS}$  所成，稱為滓皮 (matte)；下層之比重 3.09，有鈦酸鈉存在其中，稱為濃鈦 (titanium concentrated)。將此上層物破壞除去後，則得鐵分較少之濃鈦。旋以一定之比，加 20% 以下之硫酸，從溶出濃鈦所得之溶出物中，加熱沸騰，使起作用。

此等操作，可除去大部分之不純物。此時之鈦酸鈉，完全起水解，成為鈦酸或鹼性硫酸鈦，故鈦無何等之損失。次將所得之不溶性物質，依傾瀉或濾過等法，與上部澄清液分離後，洗滌乾燥之。如斯所得更濃之含鈦物，易溶於濃硫酸。即盛混合鈦物於鐵器，入以 95% 之硫酸，加熱至  $100 \sim 105^\circ\text{C}$ 。以溶出之後，全部移入襯鉛之槽內，以 3 倍於硫酸容量之水沖稀之，則除少量之物質外，餘均溶解。旋濾過此溶液，而貯存槽

中。至此溶液中之鐵，主為三價之鐵（二價之鐵，經前處理，已大體除去），故須還原使成二價之鐵。此時所利用之反應，可表之如下：



即欲還原此溶液中全部之鐵時，須先使鈦還原，再由此被還原之鈦，使三價鐵成二價鐵。此時之作業，係先由全部之鈦溶液中，取出一部之溶液，次將此溶液電解還原後，加入於殘餘之大部分鈦溶液中，則所成之  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ ，可使液中之硫酸鐵還原成硫酸亞鐵。此硫酸亞鐵，由加水分解生成二氫氧化鐵之傾向，較硫酸鐵為少，故可在溶液狀態而分離之。

同時在他方面，可作硫酸鋇之沈澱。即加硫化鋇溶液於硫酸鈉溶液時，則生硫酸鋇之沈澱。經濾過洗滌後，加入硫酸鈦溶液中使成漿狀液。此時應加之量，可由溶液之組成與漿狀物之組成而計算之。旋將此混合物加熱，並充分攪拌後，則硫酸鈦分解，析出鈦酸及鹼性硫酸鈦，並與硫酸鋇粒子相結合而包被之。如斯之物，經濾過、乾燥後，入旋轉爐中煨燒之，則成商品，且可即用於塗料之製造。

(D) 性質及用途 鈦白之比重小 (3.94 ~ 4.1)，折射率大，遮蓋力亦大（參閱第 5、第 3、第 2 表）。惟其混成品中，含硫酸鋇之量愈多者，則遮蓋力反漸減少，自不待言矣。此物不受酸鹼之侵蝕，故可作為耐酸、耐鹼塗料之原料。他如最高遮蓋力塗料之製造，無毒化粧品之製造，樹膠及賽璐珞之製造等，亦均有賴於此物。又鈦白為中性顏料，故其所表現之長處與短處，恰與鋅鋇白相同，自無另述之必要。此外鈦白之熔點甚高 (1600°C.)，能與他物相混，增加其耐火性，故可供耐火玻璃及不透明玻璃製造之用。至鈦白之遮蓋力，誠較大於鋅白與鋅鋇白，但其價格亦較昂，此亦為使用者應加注意之點也。

6. 鹼性硫酸白鉛 (basic sulfate white lead, sublimed white lead) 本品係將方鉛礦 (galena,  $PbS$ ) 置爐中強熱之, 則蒸發之硫化鉛, 在燃燒室起氧化而生氧化鉛及硫酸鉛:  $PbO$ ,  $PbSO_4$ , 並導此混合物於採集室 (如製造鋅白時所用者) 而採集之, 其製品之成分如次:

硫	酸	鉛	70~80%
氧	化	鉛	14~20%
氧	化	銻	5~6%

製品之粒子微細, 遮蓋力亦強。惟因純白度較遜於其他之白色顏料, 故不專供白色塗料之製造。至用作淡色塗料之基調, 則頗通行。

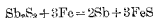
7. 含鉛鋅白 (leaded zinc oxide) 本品係將鋅及鉛之混合硫化礦, 加熱燃燒而得者。今舉其成分之數例如次:

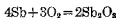
	(1)	(2)	(3)
硫 酸 鉛	20%	40%	3.40%
氧 化 鋅	80%	60%	65.5%
水 分	—	—	0.5%

本品與上述鹼性硫酸白鉛同樣, 純白度稍遜, 故亦為淡色塗料之基調。

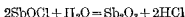
8. 銻白 (antimony white) 此為近年新出之白色顏料, 其成分為三氧化二銻 ( $Sb_2O_3$ )。

(A) 製法 原料為輝銻礦 (stibnite)。製時, 須通空氣於此原礦或於此原礦與鐵之混合物中, 而加熱之, 則銻燃燒, 生成三氧化二銻之白煙。次導此白煙於採集室而採集之 (與鋅白之採集法相同)。





若依濕式法製造時，則係將原礦溶於鹽酸，並加水於其中，使先成  $\text{SbOCl}$  之沈澱，卒至次第分解，而生三氧化二銻。



(B)性質 銻白之比重為 5.4，與鋅白相同，吸油量甚少，且有平滑之組織。對於水之溶解度雖小，但易溶於濃鹽酸。以此所作之塗料，若受硫化氫接觸時，能變成黃色，但放清淨之空氣及日光下，則又恢復原色。對於油，不起作用。性無毒，故適於化粧品之用。

9. 錫白 (tin oxide) 本品之成分為二氧化錫 ( $\text{SnO}_2$ )。製法，有模倣鋅白之製造，將錫放空氣中燃燒而製出者；或將錫溶於濃硝酸後，注入水中，使生沈澱而製出者。

錫白不溶於水及酸，因其價昂，故僅供上等乳色玻璃製造之用。

## 第二節 體質顏料

本節所述之白色顏料，在外觀上雖為白色之粉，但折射率甚低，若與油及其他展色劑相混合，則幾近透明，實為遮蓋力極弱之物。此等之物用於塗料、印刷墨、樹膠之製造時，與其為着色而使用，毋寧謂為增加體質 (body) 而使用之為愈也。

1. 硫酸鉛 硫酸鉛係由加硫酸於硝酸鉛溶液，使其生成沈澱而製出者。此物雖有相當之遮蓋力，但若與前節所述之顏料相比，則遜色殊多。耐酸性甚強，曩時雖有以此供耐酸塗料之製造，但不久即被鈹白所侵佔。故現時僅作淡色鎘黃之混合物，或沈澱色質類之體質顏料而已。

2. 重晶石 (baryte) 粉 本品係將重晶石(參閱本章第一節「鋅銀白」)入球磨機內壓碎而製出者。若含有鐵分而着色時，可用硫酸洗滌



脫色後，經水漂、乾燥而成製品。原礦中之砂石含量多者，因粉碎困難，故不適用。通常所用之礦石，其硫酸鋇之含量均在 90% 以上。

本品比重大，容積小，粒子粗（因係由礦石壓碎之顏料，故粒子不免粗大），吸油量小，不溶於酸鹼，可供耐酸塗料之體質之用。此外尚可用為廉價沈澱色質類之體質。

3. 沈降性硫酸鋇粉 (blanc fixe) 雖與前述之重晶石粉同為硫酸鋇，惟本品則由鋇鹽溶液，使其生成沈澱者。至鋇鹽溶液之製法有二種：即 (1) 加鹽酸於毒重石 (witherite,  $\text{BaCO}_3$ ) 而製成氯化鋇溶液，(2) 加鹽酸於硫化鋇（參照第一節「鋅鋇白」），而製成氯化鋇溶液，如斯所得之氯化鋇溶液中，若加入硫酸或芒硝，則生硫酸鋇之沈澱。

此外又有由製造過氧化氫時之副產物而取得者。此時所起之變化，以化學反應式示之如次：



本品對於酸、鹼及空氣，均不起變化，且較重晶石粉之粒子為微細，故作沈澱色質類之體質用，極為適宜。此外尚可作紙或樹膠等之充填劑或增量劑以使用者。

4. 白堊粉 (whiting) 本品係壓碎天然純白之石灰石而製出者，其成分為碳酸鈣 ( $\text{CaCO}_3$ )，可用大理石為原料。壓碎之工程，係先用輪輻機 (edge-runner) 粗碎後，次入於搗碎機 (stamp mill)，加水充分搗碎之。旋行水漂、乾燥，即成製品。又近來因欲增進作業能率，有利用微碎風飄機而製出者，但其製品之色，則較水漂者為遜。

本品易溶於酸，惟對油不起作用，價格低廉，適供塗料、樹膠等體質之用。據研究結果，知此粉與重晶石粉各作塗料之體質，曝露戶外，行比較試驗時，其結果殆相一致。

5. 貝殼粉 本品係將牡蠣及其他貝殼充分洗滌後，經壓碎、水漂、

乾燥等諸工程而製出者。成分雖亦為碳酸鈣，但色較遜於白堊粉，其粒子之大小，雖殆同一，但為不整形。吸油量頗多，與油相調練時，沈降甚少，作油灰(putty)等甚適宜，因黏性甚強也。

6. 沈降性碳酸鈣 本品為通二氧化碳於石灰乳上方之澄清液而製成者，其粒子則較前述之白堊粉、貝殼粉為微細，可供樹膠工業等之用。

7. 氧化鋁及氫氧化鋁 本品用作印刷墨之體質及沈澱色質類之基質之量甚多，其製法係將明礬或硫酸鋁(不含鐵)之溶液施行攪拌，同時徐徐加入碳酸鈉或碳酸鉍之溶液，使生氫氧化鋁之膠狀沈澱，並經充分洗滌後，可供沈澱色質類製造之用。若將此沈澱加熱，則起分解放出水分，而生粗鬆之氧化鋁(俗稱礬土)。此物有與酸價較高之油相結合之傾向，故作塗料用時，須加相當之注意(詳細可參閱第五章)。

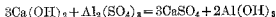
8. 瓷土(China clay) 瓷土為長石風化而成者。主成分為矽酸鋁，其純良者，稱為高嶺土(kaolin)。外觀體積甚鬆大，可供塗料體質及沈降防止劑等之用，其他用於造紙及橡膠工業等之量亦甚多。

9. 滑石粉(talc) 本品主成分為矽酸鎂，多產於中國東北。有潤滑之觸感，比重小，體積鬆大，不溶於酸鹼。在塗料上之用途雖少，但用作樹膠，與紙之體質之量，則甚多也。

10. 矽石粉(silica) 天然無定形而產出者，雖有矽藻土，但通常則由壓碎矽石而製成。矽石之硬度甚大，壓碎困難，故所製成之粉，有粗糙之觸感。與油相調練，殆成無色，適供木材充填劑(wood filler)及牙粉材料之用。

11. 石膏(gypsum) 此為硫酸鈣，天然成結晶狀而產出者，則含結晶水，如  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  是也。將此結晶壓碎，即成石膏粉，可供水塗料及廉價沈澱色質類之體質之用。

12. 鋁白(satin white) 本品為氫氧化鋁與硫酸鈣之混合物，係由混合等量之消石灰乳與硫酸鋁溶液，使其生成沈澱者。其所起之變化，以反應方程式示之如次：



此物有相當之遮蓋力，可供造紙工業之用。

### 第三節 紅色顏料

銀硃與鉛丹為自古已知之紅色顏料。銀硃價昂，比重大，對於重量相比之遮蓋力亦少，故其用途，常受制限。鉛丹則主供防鏽劑之用。此外尚有錳紅、鎳紅等之新紅色顏料之製出，惟用途則均少，因現今最通用之紅色顏料，幾為沈澱色質類所獨佔也。至氧化鐵系之鐵硃，本亦屬紅色顏料，因帶褐色，且其成分亦與其他之氧化鐵類相同，故移於褐色顏料項中述之；銻黃亦依相似之理由，而述於黃色顏料項中。

#### 1. 銀硃(vermilion)

(A) 總說 銀硃為古代已知之顏料，最初係採用天然之辰砂(cinnabar)，嗣後乃用汞與硫黃而製成。中國自古為此物之有名產地。

(B) 成分 銀硃之成分為一硫化汞( $\text{HgS}$ )。

(C) 製法 有乾式、濕式兩種。

(a) 乾式法 本法由中國傳入荷蘭，現今稱為荷蘭法。

先盛硫黃 10 kg. 於鐵鍋，加熱使其熔化；次徐徐加入汞 50 kg.，充分攪拌之，則生一硫化汞。此際之作用頗強，發熱亦大，故須常加注意，以免爆發。此外又有將硫黃與汞入於鉢中或旋轉圓筒內，充分混合，先使其色變黑。如斯之物，謂為黑色一硫化汞(ethiops)。

將此黑色一硫化汞入於鐵鍋(用鐵製或瓷製之圓筒筒亦可)內，蓋以附有細孔之鐵蓋，置爐上而加熱之。如是則過剩之硫起蒸發或燃燒，

由細孔逸出，同時一硫化汞變成美麗之紅色，昇華附着於蓋之內部。每俟細孔無硫之蒸汽發出時，即由此孔加入黑色一硫化汞於其中，繼續加熱之。如斯經一晝夜，開蓋取下附着之銀珠，加水搗碎，並行洗滌，水漂後而乾燥之。惟洗滌時，若用鹼液，則少量附着之硫與黑色物，尤易除去。

(b) 濕式法 將 300 分之汞與 68 分之硫混合後，充分攪拌，使成黑色一硫化汞。旋加少量之氫氧化鉀溶液，以完成其作用。次注強氫氧化鉀溶液於其中，而加熱之，則黑色一硫化汞，漸次變成紅色之一硫化汞。此際溫度之調節，最為緊要，因過高則變暗紅色，過低則變淡紅色也。通常均在  $50^{\circ}\text{C}$ . 以下加熱，至一硫化汞變成所要之色調時，即注水於其中，以停止其反應之進行。旋取出加水搗碎，並經洗滌乾燥後，即成製品。

(D) 性質 銀珠之色，有由濃暗紅而至橙紅各種。比重甚大(8.06)，不被酸鹼所侵蝕，曝於日光亦不褪色，故古來均作為上等建築之塗裝，漆器之彩繪等之用。惟價格昂貴，故最近此種之用途，已被洗滌色質類之堅牢者所侵佔矣。銀珠在空中加熱時，則起燃燒，不留灰分，此種性質可作檢出銀珠中有無鉛丹或洗滌色質類等偽物存在之用。

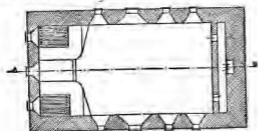
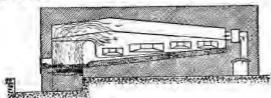
## 2. 鉛丹(red lead or minium)

(A) 總說 鉛丹為埃及時代已知之顏料，現今除用於塗料外；其他供密業、蓄電池製造等之用亦甚多。

(B) 成分 鉛丹為鉛之氧化物，其主成分為四氧化三鉛 ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )；此外尚含 25% 以下之一氧化鉛 ( $\text{PbO}$ )，即所謂密陀僧 (litharge) 者是也。

(C) 製法 係由鉛製成一氧化鉛，與由一氧化鉛製成鉛丹之二工程而成，即先入鉛於第 35 圖之反射爐而加熱之，則鉛熔化而流動，旋用

手動或機動之棒，將鉛撥散於爐牀上面，使其氧化。此時之溫度以維持密陀僧熔點以下，即約  $600^{\circ}\text{C}$ ，為宜。如斯所得之一氧化鉛中，因尚含

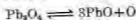


第 35 圖 鉛丹製造用之爐

約 10% 未經氧化之鉛，故將此壓碎後，再入爐中熱之，則得含鉛 1% 以下之黃色密陀僧矣。

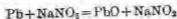
次將密陀僧壓碎，入於裝有鐵製淺坩堝之爐內(第35圖)，在溫度  $400\sim 450^{\circ}\text{C}$  之下，繼續加熱 30 小時，則變成紅色之鉛

丹。此時溫度若過高，則鉛丹中之四氧化三鉛，能再變成密陀僧，故對於溫度之調節，須加相當之注意。



當生成之物，達至所必要之顏色，或四氧化三鉛達至所希望之 % 時，則由爐中取出，入微粉碎風靈機(第 17 圖)中細研之，使成製品。此法為最通行之法，其他尚有所謂硝酸鈉法者，茲舉之如下：

**硝酸鈉法** 將鉛與硝酸鈉共熔之，則生一氧化鉛與亞硝酸鈉：



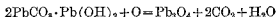
如斯所得之一氧化鉛，經洗滌後，按照前法而加熱之，則得鉛丹。至副產之亞硝酸鈉，可供染料工業原料等之用。

(D) 性質 鉛丹為橙紅色之鮮美顏料，曝露空中時，有生成碳酸鉛變成白色之傾向。比重大，因係壓碎之顏料，故粒子較粗。

鉛丹與油配合而放置之，則有次第成膏化 (livering) 之性質。此種作用起因於鉛丹中所含之一氧化鉛。故一氧化鉛之量愈少，則膏化之傾向亦愈弱。其一氧化鉛含量減少至不成膏化程度者，稱為不膏化鉛丹 (non-setting red lead)。依英國政府之規定，鉛丹中須含 93.5% 以上之四氧化三鉛。

鉛丹可供鐵材防鏽之用。其防鏽力最優者，非為四氧化三鉛之含量在 90% 以上者，乃為約 80% 之物。因  $Pb_3O_4$  之含量較少者，對於油之作用較強，能生成堅固之塗膜也。

3. 橙紅鉛 (orange lead) 此物與鉛丹之成分，殆相一致。惟四氧化三鉛之含量較多，色亦較鮮美，通常係加熱鉛白而製成。

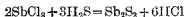


橙紅鉛之粒子微細，可供銀珠代之沈澱色質，如準銀珠 (vermillionet) 之體質之用。

#### 4. 銻紅 (antimony red)

(A) 成分 為三硫化二銻 ( $Sb_2S_3$ )。

(B) 製法 加硫代硫酸鈉溶液於三氯化銻溶液中，熱至  $70^\circ C$ 。使呈紅色後，放冷洗滌之。此外有通硫化氫於三氯化銻或吐酒石溶液中，使生三硫化二銻之沈澱者。



(C) 性質及用途 有紅色與橙色二種，外觀之體積均甚鬆大。現今殆已不作塗料之用。因其對於熱及硫不生作用，故可為橡膠之着色劑。

#### 5. 鎘紅 (cadmium red)

(A) 成分 為鎘之硫化物與硒化物所混合而成者。通常硫化物占 55%，硒化物占 45%。

(B) 製法 加硫化鈉與硒化鈉於鎘鹽之溶液中，使成混合沈澱後，

取出沈澱物灼熱之，則可除去過剩之硫分與硒分，使色變成鮮明。

(C)性質 色由橙紅而至暗紅，比重較小，遮蓋力甚強。能耐日光與空氣，故適於供硝酸纖維素塗料製造之用。又因能耐強熱，故可作搪瓷之着色劑。

#### 第四節 黃色顏料

黃色顏料之種類頗多，如鉻黃、鋅黃、鎳黃等均是也。惟其用途，殆為鉻黃所獨占。在沈澱色質類方面，最近雖有耐久力較強之罕砂黃(Hansa yellow)之製出，但其價格昂貴，故其用途尙未能與鉻黃相匹敵。

##### 1. 鉻黃(chrome yellow)

(A)總說 鉻黃不特占黃色顏料用途之大部分，且與普魯士藍相調配時，亦成綠系各色之主成分。此物依其製法之不同，得任意製出由淡黃以至橙黃等各色。故製品有檸檬色鉻黃(lemon chrome)、正鉻黃(middle chrome)、橙鉻黃(orange chrome)等之稱。

(B)成分 純粹者為鉻酸鉛( $\text{PbCrO}_4$ )；淡黃者，含硫酸鉛及其他之混合物；橙黃色者，則為鹼性鉻酸鉛( $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ )。

(C)製法 加重鉻酸鉀或重鉻酸鈉之溶液於硝酸鉛或醋酸鉛之溶液中，而使其生成沈澱。因所要之色不同，故其調製之法亦異。

(a)檸檬色鉻黃 欲製顏色極淡者，須依下列之條件：

- (1)各溶液之濃度要小；
- (2)反應溫度要低；
- (3)溶液要保持中性或酸性。

此外使硫酸鉛同時沈澱，亦保持淡色之一效果。茲舉其調配之一例如次：

	甲	乙
重鉻酸鉀(或鈉)	112	25
明 礬	28	
芒 硝(硫酸鈉)	56	35
硝酸鉛或醋酸鉛	336	100
製 品 量	276	

分別盛重鉻酸鉀(或鈉)、芒硝於槽內，各加較各該物質重 30~50 倍之水，使成稀溶液。旋另盛硝酸鉛於沈澱槽後，亦用與前同倍之水，使其溶解後，並加入前兩溶液於其中，而攪拌之，則生沈澱。此時若用水蒸氣加熱，溫度須保持在  $55^{\circ}\text{C}$ . 以下。迨沈澱完全生成後，棄去上層之澄清液，旋經數次之洗滌，並用低溫乾燥之。

使用明礬之理由，係欲留少量之礬土於鉻黃中，使其組織變軟，光澤轉佳也。

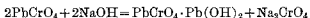
此外有預加硫酸鉛或硫酸鋇或鉛白於硝酸鉛溶液中，攪拌成乳狀後，即加入重鉻酸鉀溶液，使其生成沈澱。

(b) 正鉻黃 成分為鉻酸鉛。製法與檸檬色鉻黃相同，惟各溶液之濃度，則可較(a)時為大(1:20)，反應溫度可達  $80^{\circ}\text{C}$ . 左右。茲舉其調配之一例如次：

	甲	乙
重 鉻 酸 鈉	60	30
芒 硝	10	100
鹽 酸 鉛	86	21
製 品 量	55	

(c) 橙鉻黃 製橙鉻黃時，須先使前述之鉻酸鉛 ( $\text{PbCrO}_4$ ) 沈澱後，再加苛性鈉或石灰而煮沸之，則生成下式所示之鹼性鉻酸鉛。





加重鉻酸鈉之熱溶液於硝酸鉛或鹼性醋酸鉛（溶氧化鉛於醋酸鉛）溶液後，再加少量之鹼或石灰於其中，並吹入水蒸氣加熱，至成所要之顏色為止（約須 2~3 小時）。旋經充分洗滌後，濾過而乾燥之。茲舉其配製之一例如下：

	(甲)淡橙	(乙)濃橙
重 鉻 酸 鈉	100	100
硝 酸 鉛	150	
密 陀 膏	100	
鹼 性 醋 酸 鉛		150
膏 性 鈉	28	
石 灰		28
製 品 量	160	78

(D)性質 色由鮮美之檸檬黃而至橙紅黃。比重 6.6（鉻酸鉛），粒子微細，組織柔軟，對於日光與空氣均堅牢，故用途頗廣。惟遇硫化氫則變黑，能完全溶解於硝酸，此為其缺點耳。

檸檬色鉻黃易與鹼起反應而成橙紅色，故不適於水塗料或混凝土塗料之用。

鹼性鉻黃可作防鏽塗料之用。

## 2. 錳黃(zinc yellow)

(A)成分 主為鉻酸鋅 ( $\text{ZnCrO}_4$ )，此外尚含有遊離之鉻酸鉀及氧化鋅等。

(B)製法 分散品質優良之鋅白於水中，使成乳狀，旋加適量之硫酸，使鋅白略溶解後，加入重鉻酸鉀溶液，使生沈澱。此沈澱有溶解於水之傾向，故經一次之洗滌後，即行濾過，並使之乾燥。惟乾燥之溫度以

50°C. 為最佳, 過高或過低, 均能使粒子結塊變為不良品。茲舉調配之一例如下:

銻	白	100
重	鉻 酸 鉀	125
溫	硫 酸	36
製	品 量	175

(C) 性質 色呈美麗之淡黃, 易溶於酸, 不受石灰或硫化氫之作用, 適於供水塗料之用; 惟能溶於水, 故不適於戶外之用。

### 3. 鎘黃 (cadmium yellow)

(A) 成分 為硫化鎘 (CdS)

(B) 製法 或通硫化氫或加硫化鈉於鎘鹽之溶液, 而使其生成沈澱。旋經洗滌, 濾過, 並加灼熱以除去過剩之硫分。如斯所得之物呈橙黃色。至帶淡黃色者, 則為含有 50% 之碳酸鎘或草酸化合物, 其耐光力則較純由硫化物所成者為弱。

(C) 性質 色呈淡黃至橙黃, 且均鮮美而堅牢, 故適於製造塗料之用。此外亦可用於繪畫及硝酸纖維素塗料方面。比重, 色淡者為 3.9~4.5, 色濃者為 4.5~4.8。

### 4. 鎘黃 (Naples yellow)

(A) 成分 為銻及鉛之氧化物, 此外尚含有氧化鐵。

(B) 製法 將吐酒石 1 分, 硝酸鉛 2 分及食鹽 4 分混合後, 灼熱至 800°C. 即可。此物可供繪畫之用。

5. 正黃 (King's yellow) 其成分為三硫化二砷。天然產出者為雄黃 (orpiment)。人造時, 將砷溶於鹽酸後, 通以硫化氫即可。此物之色甚鮮美, 但能溶解於酸或鹼, 且有毒性, 故用者甚少。

6. 鈷黃(aureoline) 其成分爲亞硝酸鈷鉀。製時先加碳酸鈉溶液於硝酸鈷溶液內，使生氫氧化鈷之沈澱，並用醋酸溶解之，旋加入亞硝酸鉀於此溶液中，即生鈷黃矣。此物色甚鮮美，惟不耐日光，故僅適於繪畫之用。

### 第五節 藍色顏料

藍色顏料中，以藍羣青與普魯士藍兩者最爲重要，其他則用量甚少。

#### 1. 藍羣青(ultramarine blue)

(A)總說 藍羣青之天然產出者，爲瑠璃(lapis lazuli)，其色彩之美麗，已爲古來嘆賞之物。惟產量甚少，且精選時費工亦大，致價格昂貴。1828年哥梅(Giumet)氏、寇替(Kötig)氏、古麥林(Gmerin)氏等，各發明人造方法，自是以後，得大量製造比較廉價及優良之出品矣。

(B)成分 化學的成分尙未充分明瞭，大約爲鋁及鈉之矽氧化物及硫化物 $(Al_2Na_2SiO_6)Na_2S_4$ 。茲將其數種之分析結果，列於第8表。

第8表

	製紙用		塗料及印刷墨用		肥皂用	印染用	絲羣青用
	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	49.09	45.42	42.53	42.46	40.65	40.89	38.52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.00	21.15	23.83	24.58	25.05	24.11	28.94
S	9.23	11.62	13.07	10.62	12.95	13.74	8.30
SO <sub>3</sub>	2.46	5.58	?	?	4.81	3.05	?
Na <sub>2</sub> O	12.49	9.91	16.38	18.10	14.23	15.62	23.68
H <sub>2</sub> O	3.13	6.32	?	?	2.58	2.00	?

在商場上之藍羣青，則有下列三種：

(a) 硫酸藍羣青 (sulphate ultramarine) 色為淡綠，遮蓋力甚弱，能受明礬液之作用。

(b) 蘇打藍羣青 A (soda ultramarine A) 硫之含量甚少，色濃藍，遮蓋力較前者為強，不受明礬液之作用。

(c) 蘇打藍羣青 B (soda ultramarine B) 含硫較多，色濃藍而帶紅相。較蘇打藍羣青 A 之二氧化矽含量較多，對明礬液之抵抗力甚強，故適供製紙之用。

(O) 製法 原料為高嶺土 (kaolin)、蘇打石灰、無水硫酸鈉、硫黃、煤(或木炭、松香、瀝青等)、砂石(或矽藻土 kieselguhr) 等。其工程之順序如下：即 (a) 原料之混合及粉碎；(b) 粉碎原料之煨燒(即製綠羣青)；(c) 綠羣青之粉碎；(d) 煨燒綠羣青使變藍色；(e) 藍羣青之完成。

(a) 原料之混合與粉碎 將原料放輪碾機 (edge-runner) 或球磨機 (ball mill) 中混合而微細壓碎之。今舉各原料分配之例如次：

原 料	硫 酸 藍 羣 青	蘇 打 藍 羣 青	
		A	B
高 嶺 土	100	100	100
無 水 硫 酸 鈉	150	—	—
蘇 打 灰	—	150	150
煤	50	30	10
砂 石	—	5	20
硫 黃	25	75	125

(b) 原料之煨燒 (綠羣青之製造) 盛微碎之原料於多數之耐火黏土製坩堝內，並加蓋，勿使空氣流通。旋將此等坩堝積疊於大罈皿爐 (muffle furnace) 中，強烈加熱，約經 8 小時後，徐徐放冷之(急冷能損及品質)。其冷卻期間約要兩日。此種之爐，係並列建造，可依序作業。

(c) 綠羣青之粉碎 將前工程所生之物，用球磨機或粉碎風機而微碎之。

(d) 藍變 加硫黃於研細之綠羣青內，放爐中加熱而使其變藍。此種工程，係依各製造家而有各種之方法。茲舉其一例如次：即將綠羣青撒於反射爐之爐床，其上布以硫黃而加熱之，則硫黃燃燒。每俟硫黃燃盡後，更加以硫黃燃之。如斯反復，至達所要之顏色為止。

(e) 製品之完成 如(d)所得之粗製羣青，因含有多量之芒硝及其他可溶性物質，故不可不設法除去之。即將此粗製物，用沸水洗滌後，則可除去可溶性物質。次經乾燥，粉碎，則成製品。

(D) 性質 羣青為帶紅相之美麗藍色顏料。不畏日光、風雨、熱及鹼，惟對酸則甚弱。此等之性質，適與下述之普魯士藍相反，故兩者之用途，自有其分野也。

## 2. 普魯士藍 (Prussian blue)

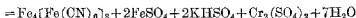
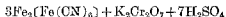
(A) 總說 普魯士藍係 1704 年提斯巴赫 (Diesbach) 氏所發見之物，其用途為藍色顏料中之最廣者。

(B) 成分 普魯士藍雖為亞鐵氰化鐵  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ，惟普通含有鉀，故其成分即視作  $\text{K}_3\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ，亦可。

(C) 製法 加黃血鹽於鐵鹽之溶液，則得普魯士藍之沈澱。惟實際製造時，則先用黃血鹽使亞鐵鹽成沈澱後，旋使氧化變成鐵鹽，而現藍色。至氧化時所用之氧化劑，種類頗多，茲舉製法之數例如次：

第一例 (甲) 溶 100 kg. 之黃血鹽於 800 l. 之熱水；(乙) 溶 90 kg. 之硫酸亞鐵於 800 l. 之熱水後，再加 10 kg. 之濃硫酸於其中。旋將 (乙) 之混合液攪拌，同時注入 (甲) 之黃血鹽溶液時，則生淡綠色之  $\text{FeK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  沈澱。此沈澱物雖能受空氣氧化而變藍，惟欲得藍色鮮明者，則須加氧化劑，使起急劇之氧化方可。通常使用之氧化劑，則為

重鉻酸鉀與硫酸之混合液，即將上述之沈澱繼續攪拌，同時加入 48 kg. 之濃硫酸與 16 kg. 之重鉻酸鉀之混合物，則沈澱即變藍色。



反應時所要之溫度較高，若降至 90°C. 時，即須吹入水蒸氣，使其繼續沸騰。普魯士藍沈澱之體積頗鬆大，且沈降需時，故製造時，須用極大之槽方可。

第二例 氧化劑有用漂白粉者。其法先製前述之淡綠色沈澱，旋經充分洗滌，除去可溶性物質，並注入 30 kg. 之鹽酸後，乃加漂白粉溶液。至製造此溶液時，係將 50 kg. 之漂白粉，投於 200 l. 之水，經 4 小時之攪拌，一晝夜之放置後，取其澄清液用之。由此方法所成之製品，帶紅相而有青銅色之光澤，故稱為青銅藍 (bronze blue)。

第三例 氧化劑有用氯酸鉀與鹽酸者。即先製前述之淡綠色沈澱，並將此加熱至 80°C. 時，注入 25 kg. 之鹽酸。次加氯酸鉀溶液 (15 kg. 之氯酸鉀溶於 80 l. 之水者) 而攪拌之。由此方法所成之物，品質優良，稱為中國藍 (Chinese blue)。通常之普魯士藍均帶紅相，惟由此法製成者，則呈純粹之藍色，故亦稱為不帶紅相之藍 (non-red blue)。

(D) 性質 普魯士藍呈鮮美之深藍色，不特用途甚廣，其與鉻黃相調配時，能成綠系着色料之基調 (與鉻黃相調配者，須用不帶紅相之藍)。此物不畏日光與酸，但熱之則稍變色。對鹼之抵抗力甚弱，故不適水塗料及混凝土塗料之用。若與鋅白之鹼性顏料相混合而製淡湖色塗料時，則常有褪色之傾向。其他受還原劑之作用，常褪色，且能完全溶解於 10% 之草酸溶液。粒子微細，比重甚小，體質鬆大，吸油量較多，組織堅牢，故與油相調練時，費力頗大。此外與油相調練者，有時能現促進

乾燥之作用，有時能呈防止乾燥之作用。

普魯士藍之種類，有如下之變質(modified)者，茲舉之如次：

(a) 布郎斯威克藍(Brunswick blue) 當生成前紀普魯士藍沈澱時，混以沈降性之硫酸鋇，即得此藍。至兩者調配之分量，因應需要之顏色而不同。

(b) 可溶性普魯士藍 此物之製法有兩種：即(一)用草酸溶液溶解普魯士藍之沈澱後，加入食鹽使其析出者；(二)加過量之黃血鹽溶液於鐵鹽後而製成者。此物可溶於水，安定度較遜於普通之普魯士藍。往昔供墨水之製造，但現時則被苯胺染料所侵占矣。

(c) 安特渥普藍(Antwerp blue) 使普魯士藍沈澱於氧化鋁( $Al_2O_3$ )之上，可供繪畫顏料之用。

3. 花紺藍(smalt) 本品為鈷玻璃，其成分約如次：

二	氧	化	矽	60
氧	化	鉀	( $K_2O$ )	17
氧	化	鉛		15
氧	化	鈷		8

製法 將鈷礦與砂石、碳酸鉀同熔化後，微細壓碎之，即成顏料。此物往昔之用途雖廣，惟自人工製造羣青以來，銷路大減，現時僅供繪畫顏料之用。

4. 鈷藍(cobalt blue)

(A) 總說 呈色之主要物質，為氧化鈷，茲舉其成分之一例如次：

水	分	3.00%	
氧	化	鈉	0.99%
氧	化	鈷	15.125%
氧	化	鋁	80.795%

(B)製法 加碳酸鈉於氯化鈷之溶液後，並加明礬，使生沈澱。旋經洗滌，乾燥，煅燒，再洗滌，再乾燥後，壓碎使成製品。

(C)性質 本製品為稍帶嫩綠色彩之藍色，不受熱、酸、鹼等之侵蝕，適於作繪畫顏料。

5. 銅藍(copper blue) 由各種銅鹽所成之藍色顏料。主成分為鹼性碳酸銅，名為布累門藍(Bremen blue)及山藍(mountain blue)者，皆此物也。往者之用途頗多，今則全被藍翠青所侵占矣。

### 第六節 綠色顏料

綠色顏料中用途之最廣者，首推布郎斯威克綠，其他則較少。

#### 1. 布郎斯威克綠(Brunswick green)

(A)總說 本品亦稱鉻綠(chrome green)。

(B)成分 為同時由溶液中所生成之鉻黃與普魯士藍之混合沈澱。通常尚混有沈澱性硫酸鋇或重晶石粉之體質。製造綠色塗料，若臨時將鉻黃與普魯士藍相混合，而與油相調練時，則在貯藏中或塗布中，有易與原色分離之傾向。惟若用本品之由同時沈澱而混合者，則因兩成分結合緻密，故可減少上述之弊。

(C)製法 先製檸檬色鉻黃之沈澱，旋加硫酸鋇之乳狀液於其中後，更加新成沈澱並經充分洗滌之漿狀普魯士藍而攪拌之。次行濾過，乾燥，壓碎，使成製品。硫酸鋇與普魯士藍之分配，依所要之顏色及價格等，稍有變更。茲舉二三例如次：

			濃 色	中 等 程 度	淡 色
水 硫 普 鉻 酸	酸 士 藍	分	0.75	0.45	0.50
		鉻	80.33	72.35	85.73
		黃	4.25	4.25	1.79
		鋇	24.45	17.27	7.31
		鉍	6.25	5.67	4.65



又有將鉻黃、普魯士藍及硫酸鋇粉，在輪輻機中研磨至二小時而使顯色者。

(D)性質 能製成各種鮮美之色彩，遮蓋力甚強，且不畏日光，故用途頗大。但與鹼性物質相遇，則鉻黃帶紅，普魯士藍褪色，致使綠色起變化，故不適水塗料、凝結土塗料等之用。此外尤有受硫化氫之作用而變色之缺點。

## 2. 鋅綠 (zinc green)

(A)成分 鋅黃與普魯士藍在沈澱時使其混合者。

(B)製法 與前者同樣，加漿狀之普魯士藍於鋅黃之沈澱中即可。此外多有以鋅黃與普魯士藍入輪輻機中混合研磨而製成者。

(C)性質 顏色鮮美，且無毒。對於硫化氫不生變化，此點較布郎斯威克綠為優。着色力頗強，但遮蓋力則弱，是其缺點。對於酸鹼，雖無抵抗力，惟藍與黃分離之傾向，則較布郎斯威克綠為小。茲舉其成分之一例如次：

		濃 色	淡 色
鋅	黃	72.8	36.80
普	魯 士 藍	23.7	10.41
鋅	白	3.5	12.24
硫	酸 鋇		40.65

## 3. 三氧化二鉻 (chrome oxide)

(A)成分 為三氧化二鉻 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )。

(B)製法 有各種之製法，茲舉其一二例如次：

(a)將重鉻酸鉀 3 分與氯化鈹 2 分煅燒之即可。

(b)將重鉻酸鉀與硼酸、硫黃、澱粉三者之任一物質相混合而煅燒之即可，惟通常則採用與硼酸混合後煅燒之法。茲述之如次：

將重鉻酸鉀 100 分與硼酸 200 分充分混合後，入於反射爐，經六小時之暗紅熱後，則全部熔融，放出水分，成海綿狀之粗塊。將此投入冷水中，抽出可溶性物質，如硼酸鉀或過量之硼酸等，並經洗滌、粉碎後，再乾燥研磨之。惟欲使製品成鮮美之色澤，常用過量之硼酸。故於第一回抽出液中，若加以酸，則可析出硼酸而收回之。至第二回以後之洗滌，亦含有硼酸，可作下次第一回洗滌之用，由是硼酸率(%)逐漸增加。

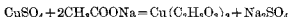
(C) 性質及用途 色呈暗綠，其鮮美程度，較遜於前述之布郎斯威克綠，其粒子亦較粗大。惟不畏日光、空氣、酸、鹼及熱，故不特可供耐酸、耐鹼、耐熱塗料之製造，且亦可作不變色印刷墨之用。

#### 4. 鹼性醋酸銅(verdigris)

(A) 總說 本品在羅馬時代，即已製造，惟現時除作船底防污塗料之原料外，殆已不作綠顏料之用。

(B) 成分 為鹼性醋酸銅  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$

(C) 製法 在法國所行之舊法，係將絞去葡萄酒之殘滓，投入水中，使起醋酸發酵後，乃投銅屑於其中，使其受腐蝕而製成之。新法乃將硫酸銅溶於熱水，以作濃溶液，並加醋酸鈉之熱濃溶液於其中後，煮沸至沈澱析出為止。旋經放冷，以篩濾過，且以小量之水洗滌之。



(D) 性質 呈深藍綠色，為結晶性之粗粒子。組織尚堅，略溶於水，遮蓋力小，性有毒，故不適普通塗料製造之用。

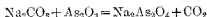
#### 5. 翠綠(emerald green) 亦稱為花綠藍或巴黎綠(Paris green)。

(A) 成分 為醋酸銅與亞砷酸銅之複鹽  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ 。

(B) 製法 有各種之製法，現今所通用者則如次：

原料為硫酸銅、砷、醋酸鈉(或醋酸)及碳酸鈉等。欲得美麗之色彩，則硫酸銅與三氧化二砷中，切不可含有鐵分。

先將碳酸鈉於銅鍋內之水中，次加所需要之砷之半，通以蒸氣，以使其溶解。又加其餘之砷，仍繼續加熱，使之熔解，至砷素溶盡為止。此操作約要六小時之煮沸。所放出之氣體為二氧化碳。



再繼續煮沸至生黏性時，以水沖稀放置之。旋溶 1 分之硫酸銅於沈澱槽內 25 分之水後，一面攪拌，一面迅速加入 90°C. 之亞砷酸鈉溶液。次再加入適量之醋酸或醋酸鈉之稀溶液攪拌至顯色為止。惟此時所當注意者，即欲色之鮮美，則沈澱需要多少之結晶性，故不可攪拌過烈，致結晶破壞，色變不良也。如斯所得之沈澱，經濾過，低溫乾燥後，即成製品。茲舉優良製品之各原料調配之比如下：

蘇	打	灰	100
		砷	200
醋	酸	鈉	150
硫	酸	銅	280
製	品	量	220

(C) 性質 本品呈鮮美之綠色，遮蓋力甚強，不畏日光與空氣，為往時廣用之顏料。惟近來因嫌有毒，故僅作船底防污塗料原料之用。此物能溶解於酸及氨水，使用時須加注意。

6. 孔雀石綠(malachite) 亦稱岩石綠，作天然孔雀石(malachite)而產出。

(A) 成分 主成分為鹼性碳酸鹽  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

(B) 製法 人造時，可用硫酸銅 100 分溶於熱水後，加含有砷 20 分之氫氧化鈉 50 分於其中，而使其沈澱。本品現今使用極少。

7. 綠土(green earth) 為呈暗綠色或灰綠色之黏土。產於德、法、

意等國。因色澤不良，且遮蓋力薄弱，不適於顏料之用。惟製造沈澱色質時，常用此為染料之吸着劑，故用途尚廣。至其詳細，則可參照第五章。

### 第七節 褐色顏料

凡以氧化鐵為顯色主成分之顏料，即由近黃之黃土類，近紅之鐵硃，紅褐色之氧化鐵粉，暗褐色之鐵銹褐(umbers)類等，均在本節述之。此等各類之色，若與前述之紅、黃等色之顏料相比較，則鮮美缺遜頗多。惟不畏日光與空氣，且價格低廉，故其用途亦甚廣。

1. 黃土(ochre and sienna) 黃土為含天然鐵分之黃色土壤，分佈於世界各地，其產量甚多。其成分為三氧化二鐵與三氫氧化鐵而存在土中。其所含之鐵分及其他雜質，則因產地之不同，而生差異。色由淡黃以至濃橙黃。遮蓋力及粒子之細度等亦因品類之不同而各異。

製造時，可採掘天然之土壤，經水漂除去其中所含之砂粒、塵埃及其他不用之土質後，將黃土留於沈澱池內，使生成微細之沈澱。次取此沈澱行乾燥，研細即成製品。茲將黃土之種類大別之如次：

(A) 赭石粉(ochre) 在歐美所稱為赭石粉者，為淡黃色之物，三氧化二鐵之含量約為20%，第9表即其例也。

第9表 赭石粉分析表

	水分	化合水	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	BaSO <sub>4</sub>	其他
法國產 1	1.80	9.20	54.00	13.75	20.73	0.88		
法國產 2	0.50	8.90	52.00	12.70	22.50	3.40		
法國產 3	0.82	6.00	48.48	14.52	28.78	1.40		
英國產 1	6.89	8.15	63.48	6.4	12.81	2.00		SO <sub>3</sub> -1.82 SO <sub>3</sub> -1.74 FeS-4.78
英國產 2	5.40	6.00	4.39	1.04	76.08	1.12		
英國產 3	2.00	12.50	29.72	33.21	20.07			SO <sub>3</sub> -1.31
美國產	1.30	3.70	4.47	4.06	11.03		75.29	

在中國及日本各地所產出者，其成分如第 10 表：

第 10 表 赭石粉分析表

產地	灼熱減量	不溶性矽酸鹽	鐵分 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
中國	10	70~85	12~10
中國東北	12~10	75~70	20~18
日本岐阜縣	15~12	72~70	19~10
日本兵庫縣(丹波)	15~10	25~20	45~58
日本島根縣	17~11	70	13~10
日本熊本縣(阿蘇)	15~10	13~10	60~57
日本鹿兒島縣(霧島)	12	77	8~6
日本廣島縣	10~8	80	8~8

上表中之日本阿蘇產者，三氧化二鐵之含量較高，紅色亦強，與後述之富鐵黃土相當。

(B) 富鐵黃土 (sienna) 本品之產地不及赭石之普遍，其良質者產於意、德、美等國。將天然物經水漂、乾燥後所成之品，稱為生富鐵黃土 (raw sienna)，其含鐵之量較赭石為多，色呈濃黃。將生富鐵黃土煨燒之，則成煨富鐵黃土 (burnt sienna)，呈深橙褐色。茲舉生富鐵黃土與煨富鐵黃土之成分分析表如次：

第 11 表 富鐵黃土分析表

	生富鐵黃土		煨富鐵黃土	
	德國品	意國品	德國品	意國品
水分	0.70	1.20	0.25	—
灼熱減量	12.50	20.40	2.06	8.80
SiO <sub>2</sub>	11.50	9.70	13.55	20.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70.40	55.40	79.22	65.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.00	8.00	1.58	5.20
MnO <sub>2</sub>	0.70	0.30	0.91	0.45
CaO	2.20	—	1.99	—
CaSO <sub>4</sub>	—	5.00	—	0.50
	100.00	100.00	99.55	100.00

(C)性質及用途 黃土比重為 2.8~3.5, 粒子微細, 體積鬆大, 不畏日光與空氣, 且價格低廉, 故可供塗料、油氈、化粧品、着色混凝土等製造之用。赭石粉稍有透明性。富鐵黃土則有透明之帶紅底色, 故在美術塗裝上, 能顯銘黃所不能現之色調, 此所以得各方面之賞用也。

## 2. 黃色氧化鐵(iron oxide yellow)

(A)總說 本品為近來多量製出之人造顏料, 其含三氧化二鐵之量在 90% 以上, 此點與天然黃土不同。

(B)製法 加碳酸鈉於硫酸亞鐵溶液中, 使生沈澱。惟此沈澱初生時為暗綠色, 旋送入加熱空氣, 使起氧化變成所要之黃色為止。次經煮沸, 洗滌後, 乾燥之。至沈澱物之顏色, 係依碳酸鈉之量, 反應之濃度, 及熱空氣氧化時間等而變化。欲製鮮美之淡黃色者, 其乾燥時之溫度, 須在 80°C. 以下。另一製法, 可加入明礬、氯化鋇及鋅液等於硫酸鐵溶液中, 以作成氧化鋁、硫酸鋇、氧化鋅等之混合物, 亦可製成此種顏料。

(C)性質 本品之粒子微細, 色較天然赭石粉為鮮美。其成分殆全部為三氧化二鐵, 故遮蓋力甚強, 熱之則變紅色。此物作塗料用之價值, 較天然品為大。

## 3. 鐵硃(red oxide of iron)

(A)總說 鐵硃在歐美依其品質之不同, 而有印度紅、未尼喜安紅(Venetian red)、土耳其紅(Turkey-red)等之稱。往昔波斯灣附近, 以產天然良質之鐵硃著名。

(B)成分 品質有各種之不同, 故其成分亦不能以概括言之。上等品之三氧化二鐵之含量, 雖在 98% 以上, 但下等品則在 50% 以下。

(C)製法 欲製品質優良者, 灼熱結晶硫酸鐵, 使起分解即可。



結晶硫酸亞鐵, 因含有結晶水, 故須先經熱以除去之。次將除去結

晶水之硫酸亞鐵於坩堝後，並積疊坩堝於爐中而加熱之，則可得良質之製品。惟加熱時之溫度若低，則製品多含黃色；溫度若高，則黃色漸減，赤色漸強，如赤豆色，卒至變成黑褐色。旋經洗滌、水漂以除去殘留之  $\text{SO}_4$  及粗粒後，取其微細粒子，以作製品。

所謂土耳其紅，係指黃相較多，且呈鮮明之色者而言；印度紅乃指紅色較深者而言；至未尼喜安紅，則為加石灰石粉於硫酸亞鐵後，經煨燒而生成之物。



下等品之鐵硃，係煨燒含三氧化二鐵較多之黃土而生成。惟煨燒時有加硫酸於黃土者，有加硫酸亞鐵於黃土者。其他又有將煨燒之黃土與由硫酸亞鐵所製成之上等鐵硃，依所要之價格而互相調配者。此外有所謂凡得克氏紅 (Vandyke red) 者，乃為天然之產物，含有三氧化二鐵、砂石、礬土等；至三氧化二鐵之量，約為 50%。繪畫所用之代赭石，其成分與此相當。

(D) 性質及用途 本品不畏日光、空氣、熱、酸、鹼等，故用於塗料、橡膠及其他工業方面之量甚多。

#### 4. 褐色氧化鐵 (brown oxide of iron)

(A) 總說 本品為褐色之三氧化二鐵粉，可供褐色塗料之製造，其用量甚多。

(B) 成分 三氧化二鐵之含量在 80% 以上，其他為不溶性之矽酸鹽類，惟最近有含 99% 三氧化二鐵之製品出現。

(C) 性質 本品不畏日光、空氣、熱、酸、鹼等，且價格低廉，使用於塗料、樹膠、水泥等工業方面之量甚多。惟比重大，粒子亦較粗，故不適於上等瓷漆及硝酸纖維素塗料等製造之用。

#### 5. 黑色氧化鐵 (black oxide of iron) 本品之製法與黃色氧化鐵

相同，其成分爲四氧化三鐵( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )。卽加過量之蘇打灰於硫酸亞鐵溶液中，煮沸而使生成沈澱，並同時強烈吹入加熱空氣，至成所要之黑色爲度。本品由72~76%之 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 與33~25%之 $\text{FeO}$ 而成。粒子微細，且有磁性。煨燒之，則變紅色，適供船底塗料及防鏽塗料製造之用。

### 6. 鐵銹褐(umber)

(A)總說 本品爲天然產出之暗褐色顏料，若與黃土之成分相比較，則含錳爲其特徵。在法、德、美各國，均有品質佳良者之產出。

(B)製法 採取天然品，經水漂後所製成之物，稱爲生鐵銹褐(raw umber)，色暗褐而帶綠。將此煨燒，則綠色消滅，紅色加強，變成煨鐵銹褐(burnt umber)。茲舉其成分之一例如第12表。

第12表 鐵銹褐分析表

	土耳其生鐵銹褐	土耳其煨鐵銹褐	英國生鐵銹褐
水分	2.31	0.55	1.85
灼熱減量	16.64	7.80	15.54
$\text{SiO}_2$	16.00	22.75	31.56
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	39.95	49.81	25.76
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.60	1.89	9.45
$\text{MnO}_2$	11.50	12.00	6.42
$\text{CaO}$	7.10	4.80	8.35
	89.70	99.60	98.93

(C)性質 粒子微細，呈特種之深褐色，可供調色及美術塗裝之用。所謂土耳其鐵銹褐(Turkey umber)者，乃上等鐵銹褐之稱也。

### 7. 凡得克氏褐(Vandkya brown)

本品爲畫家凡得克氏所創用，故有此名。天然產出於德國，爲含有機物70%以上之紅褐色之土。質略透明，甚易褪色，可供繪畫之用。惟



近來之商品，則多用有機染料與油煙相調配而製成者。

8. 墨魚褐(sepia) 由墨魚臟腑所取出者，其成分非氧化鐵，乃有機物也。

(A)製法 取墨魚之墨囊，曬於日光後粉碎之，並將此入於濃苛性鉀溶液中煮沸數小時，則色質溶解。旋濾去夾雜物，加酸使生色質之沈澱後，洗滌乾燥之。

(B)性質 作水彩顏料用時，色澤美麗，耐久力亦強；惟與油相調練，則不適宜。

### 第八節 黑色顏料

黑色顏料古來常用燈煙，或其他動植物起不完全之燃燒後所得之碳質。惟現今則多使用由天然煤氣所製成之煤氣煙，或稱黑煙末(carbon black)。

#### 1. 燈煙(lamp black)

(A)總說 本品為燃燒油類所得之物，故又有稱為油煙者。其成分為碳，此外尚含有微量之煤渣(coal tar)類物質。

(B)製法 舊法係盛菜子油於皿，浸燈芯於其中燃之，並懸囊於焰之上部，以便煙末附着於其上。其製品，有一芯、二芯、三芯之稱，即芯愈少，則焰愈小，而煙之性質亦愈良。此等之燈煙，可供上等墨之製造。惟近時常使用價格低廉之油類、松香、瀝青、煤渣及粗製之蒽(anthracene)等以代菜子油。茲述其製法如次：

將原料盛於鍋中，加熱燃之，四周圍以紙屏，並懸紙片於室中，以便煙末附着其上，而採集之。其燃松樹根(含樹脂分較多)所成之煙則稱松煙。在歐美亦自古即已製造燈煙，且有各種之法。現今則用前述之各種原料，置鍋中(鍋置於採集室之一端)加熱發火，並調節空氣，使起不完

全之燃燒，且導其所生之煙，入各區分之採集室，以使其沈澱。惟沈澱於離鍋較近之室者，其粒子粗大，遠者則微細，且色亦較濃黑。至沈澱於鍋之近傍者，因多含煤渣分，故有重入鍋中燃燒之必要。如斯由近室所採取之製品（佔全製品之大部分），稱為燈煙（lamp black）；由遠室所採取之優良製品（佔全製品之小部分），稱為植物煙（vegetable black）。兩者共計之量，約為原料之 30%。

(C)性質 燈煙所呈之黑色，若詳細檢察之，則以原料與製法之不同，而有各種之差異，因之價格亦生不同矣。惟無論如何上等之品，其色較遜於黑煙末（carbon black）。若與白色顏料相調配而製鼠色顏料時，則常帶藍相。比重為 1.7，體積鬆大，吸油量亦多。但此等性質，亦常因製造法之不同，而生差異。

## 2. 煤氣煙（carbon black）

(A)總說 將天然煤氣，使起不完全燃燒以製成之。製品大部分出於美國，其成分殆為純碳。

(B)製法 有下列四種之方法：

(a)溝槽式（channel process） 懸織製之溝槽，於成整列燃燒之多數煤氣燈上，則煙附着於溝槽之下方。此溝槽能前後移動，可用刮器刮落煙末。現今全產量之 80%，係由此法所製出。

(b)旋轉圓盤式（rotating die process） 燃點環狀排列之煤氣燈，置圓盤於其上而旋轉之，並用固定之刮器，刮落附着之煙末。

(c)鐵板法（plate process） 於固定大圓板之下，將煤氣燈旋轉，使煙末附着於圓板，並用刮器刮落之。

(d)旋轉圓筒式（roller process） 旋轉圓筒，使煙附着其上後刮落之。可參閱本大全「石油及頁岩油工業」篇中天然煤氣項。

(C)性質 煤氣煙之色，通常較燈煙為黑。惟詳細檢查之，則黑色

之狀況，常依品質之不同而互異，因之價格亦生不同矣。比重小，粒子細，且其表面有空氣之附着，故體積鬆大。可供塗料、印刷墨、橡膠等工業之用。

3. 甲丁烷黑 (thormatomic black) 本品為最近所出之物，乃煤氣煙之一種，即將甲烷與丁烷遮斷空氣，強熱分解 (cracking) 使生氫與碳後，取出此碳以作製品。通常製煤氣煙時，僅能收取原料中 5% 之碳為製品，若依此法，則可收取 30%。色呈濃灰黑，比重與煤氣煙同一，惟體積更鬆大，粒子更小，故使用於橡膠工業方面，則極適宜。

4. 骨炭粉 (bone black) 係灼熱碳化各種動物之骨而製成者。其由象牙所製者，稱為象牙炭粉 (ivory black)，為最上等之品，惟近來則凡其他骨製之上等品，均冠此名矣。骨為製膠工業之殘滓，將此乾燥，壓碎後，入於坩堝，並加輕蓋 (使分解之氣得出，空氣不得侵入為度) 熱之即可。此外又有放鐵甌中，遮斷空氣而乾餾者。惟無論採取何種方法，均俟加熱完畢，並放冷後，取出其中之炭，先用水洗滌，次行乾燥，壓碎，即成製品。

成分除含 15~20% 左右之碳外，尚有磷酸鈣等。

性質 本品之黑色較燈煙、煤氣煙更濃，且呈一種美麗之藍相，故為嚴選色調時所賞用。比重為 2.6，粒子較粗，着色力頗小。

5. 葡萄藤炭粉 (vine black) 本品為碳化葡萄藤及皮而製成者。此外亦可用含樹脂較少之木質，如椰子殼、軟木屑、山毛榉之枝等，以代葡萄藤。即將上述原料入於土製或鐵製之坩堝，按照骨炭粉製造之法，加熱使其碳化，並經洗滌、乾燥、壓碎諸工程後，成為製品。

色濃黑而帶藍相，常供印刷製之用。粒子約與煤氣煙同大。其價格低廉之品，則係加普魯士藍於木炭粉後所生成之物。

此外有所謂滴炭 (drop black) 者，乃用膠使本品或前述之骨炭粉黏

成小塊者。

6. 石墨(graphite) 石墨為天然所產出之結晶質之碳。結晶之完全者，稱鱗狀石墨；不完全者，稱泥狀石墨。後者可供顏料之製造。

石墨含碳之量為 80~90%。將塊狀者研細之，則成顏料。

石墨雖可由人工製成，惟價格則較天然品為昂。

石墨呈灰黑色，且有金屬性之光澤。硬度小，有潤滑之觸感。比重 2.5，體積鬆大，遮蓋力甚強，對於油為完全不活性。由此物所製成之塗料，耐久力甚大，往時常以此供防鏽之用。

### 第九節 金屬顏料

#### 1. 鋁粉(Aluminium powder)

(A)總說 俗稱銀粉，當數年前鋁價低廉時，美國曾極力宣傳用此以作塗料，故其用量激增。

(B)製法 製鋁成板後，切分小片，入於搗樁機(stamp mill)中搗碎之，旋經篩分、風飄，而集其所要細度之粉。此粉常受氧化，故須預加小量之甘油攪拌，藉以保護金屬光澤；惟攪拌不可過於劇烈，以免摩擦生熱發火之虞。

(C)性質 鋁粉所呈之銀色光澤，常因粒子之大小及其形狀之不同而生差異。通常粒子愈粗大者，則金屬光澤愈強，愈小者則愈弱。鋁粉粒子之特徵，為呈鱗片狀。故用此粉所塗成之塗膜，則粒片呈覆瓦狀作用，有遮斷紫外線之力，故由此所製成之塗料之耐久力甚強。此外比重小，體積鬆大，遮蓋力亦強，適於製造具美觀、有耐久及防熱之塗料。

#### 2. 假金粉(bronze powder)

(A)總說 假金粉為銅鋅合金之細粉。又依其中兩金屬調配分量之不同，而有黃金色、紅金色之各種製品。

製法與鋁粉相同，惟此合金之硬度頗大，故粉碎費力，但無發火之危險。

(B)性質 呈美麗之金黃色，其光澤依粒子之大小而差異者，亦與鋁粉相同。比重頗大，可作金箔之代用品。與油相混時，能與油酸相結合，故由此所製之塗料，於貯藏中或塗布後，常現銅離子之藍色。此為本品之缺點也。

3. 鋅粉 (zinc dust) 按照製鋅白之法，將鋅加熱蒸餾，並將其所發出之鋅蒸氣，遮斷空氣而冷卻之，則得鋅粉。

粒子呈淡灰色，其表面一部分雖受氧化，但大部分均係金屬鋅。比重頗大，約為7.0。可供防鏽塗料之製造。

4. 鉛粉 先製鉛球，旋入球磨機內，旋轉研磨而製成之。據稱，此時其成分已非金屬鉛，乃一氧化二鉛 ( $Pb_2O$ )，可供防鏽塗料及蓄電池製造之用。



製造時，則必須選取對於硫及加熱不生作用之沈澱色質種類。

## 第二節 原料

1. 染料 沈澱色質，由各種之染料衍生而成，其種類甚多。大別之可分為由天然染料與合成染料所製成之兩種。至合成染料，又可依製造沈澱色質時所用之方法，而分別之如下：

- (a) 酸性染料 用氯化鋇，使其沈澱。
- (b) 鹼性染料 用綠土、鞣質(tannin)等，使其沈澱。
- (c) 間苯二酚(resorcin)染料 用醋酸鉛或硝酸鉛，使其沈澱。
- (d) 不溶性偶氮染料 用重氮(diazo)化及配合作用，使其沈澱。
- (e) 媒染染料 用媒染劑，使其沈澱。
- (f) 不溶解性染料。

2. 基質 將染料作成不溶性而沈澱於其上所用之基質，則有如下述之物質。惟此等物質，須視沈澱色質之用途而異其選擇，自不待言矣。

(a) 氫氧化鋁 此為最廣用之沈澱色質之基質。由此能得透明，色彩鮮美，體質鬆大之沈澱色質，可供印刷墨、裱房紙製造之用。惟不適於塗料製造，因不特缺少不透明性，且與酸價較高之油相調練而貯藏時，則有膏化之傾向也。又當製造適用於印刷墨、裱房紙等之沈澱色質，亦不單獨使用氫氧化鋁，乃將氫氧化鋁與沈降性硫酸鋇相混合而使用時為多。至兩者混合之比，則須視所要之不透明性之程度及吸油量之如何，而加以考慮也。

茲將製法之一例述之如次：溶 100 kg. 之硫酸鋁於 2000 l. 之溫水後，徐徐加入 45 kg. 之碳酸鈉(或與此相當量之碳酸鉍)溶於水 4000 l. 中之溶液，而攪拌之。

此時生成之沈澱物，經充分之洗滌後，可不加乾燥，其漿狀物即供

使用。至欲製硫酸鋇與氫氧化鋁之混合物，則可利用前述溶液之硫酸根。即製成氫氧化鋁之沈澱後，再一面攪拌，一面徐徐加入氯化鋇，使生硫酸鋇之沈澱。

其他之基質，如黏土、重晶石粉等，與氫氧化鋁相混合時，先將黏土等作成漿狀後，使氫氧化鋁沈澱於其上即可。

(b) 沈降性硫酸鋇 對於油不起作用，不透明性亦較氫氧化鋁為強，故適供塗料之用。製法可參照前章第二節。

(c) 重晶石粉、石膏、黏土 此等粒子較粗大，可供價格低廉之沈澱色質製造之用。即將此等物質，充分水漂，除去粗粒子及成小塊者後，使用之即可。

(d) 鋅白、鋅鋇白、硫酸鉛等，可供增加不透明性之用。鉛丹及密陀僧，可供製造銀珠代用品之用。

3. 沈澱劑 使染料成不溶性而沈澱者，則有如次之物質：

(a) 氯化鋇 可作酸性染料沈澱劑之用，其分子式為  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。酸性染料之鋇鹽，通常為不溶性。有時有用氯化鈣 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 或氯化銣 ( $\text{SrCl}_2$ ) 以代氯化鋇者，由此所製之沈澱色質，能使紅色帶青味，並略增強耐光性。

(b) 綠土及白土 綠土已略述於第四章第六節，有  $m[(\text{MgFe})\text{O}, (\text{AlFe})_2\text{O}_3, \text{SiO}_2] + n[(\text{MgFe})\text{O}, \text{CaO}, 2\text{SiO}_2]$  之組成 ( $m, n$  為不定比)，即為由鎂鋁氧化物與矽酸亞鐵所成。其呈綠相者，則歸因於鐵之氧化物。此物產於德國各地，其中尤以威魯那(Verona)、濟魯爾(Tyrol)、善希密阿(Bohemia)等處所產者為良。對於鹼性染料，有多量堅牢吸着之性質，可視為沈澱劑，同時亦可視為基質。白土不含鐵分，較綠土多現鮮明之色，但所成之沈澱色質則不堅牢。

(c) 鞣質 可作鹼性染料之沈澱劑，為淡黃色粉。通常不單獨使



用。與醋酸鈉、碳酸鈉或吐酒石併用時，則染料完全沈澱。此時醋酸鈉等之用處，乃在中和溶液之酸性。

(d) 卡塔諾爾 (Katanol) 及塔摩爾 NN (Tamol NN) 為鹼性之沈澱劑，較鞣質所成之沈澱為完全，且易濾過。卡他諾爾為拜耳公司之特許專利品，有三碘甲烷之臭氣，係為硫酚 (thiophenol)。塔摩爾 NN 為巴迪喜苯胺鹼公司之製品，為蟻醛與萘磺酸 (naphthalene sulfonic acid) 之縮合物也。

(e) 磷鎢酸鈉  $OP(WO_3)_{12}(6Na)_2$  此為 1915 年巴迪喜苯胺鹼公司之特許專利品，亦為鹼性染料之沈澱劑。由此所製成之物，有稱為法那爾色質 (fanal colour) 者，較從來之鹼性沈澱色質，不畏日光，則是其特色也。

(f) 樹脂肥皂 有能溶於酒精及生成氣泡之缺點。與樹脂肥皂結合而成之鹼性沈澱色質，呈美麗之色，可供裱房紙製造之用。惟無耐光性，且能溶解於溶劑，故不適於印刷墨等之用。此外有利用其色彩，以作裝飾用之假漆着色者。

(g) 酪質及蛋白質 此等亦可使用於酸性及鹼性染料，即將蛋白質溶液與染料溶液在低溫混合後，加熱至將近沸騰而使其結合。

(h) 磷酸氫二鈉 ( $Na_2HPO_4 + 10H_2O$ ) 及亞砷酸鈉 此亦可作鹼性染料之沈澱劑，即使鹼性染料與磷酸鋁同時生成沈澱。此際須用碳酸鈉以中和反應時所生之酸。惟若用亞砷酸鈉，則無使用碳酸鈉之必要。

(i) 硝酸鉛及醋酸鉛 此物可供沈澱間苯二酚染料，如曙紅 (eosin) 等之用。

(j) 土耳其紅油 (Turkey-red oil) 使用於媒染染料。

## 第三節 天然染料系沈澱色質

## 1. 蟲紅沈澱色質類 (cochineal lakes)

(a) 總說 洋紅沈澱色質 (carmine lake) 之原料，乃由墨西哥、中美所產之雌小甲蟲 (*Coccus cacti*) 而來。此蟲棲殖於森林，捕集後加熱乾燥之。至製造沈澱色質時，可盛乾燥之胭脂蟲粉於銅鍋，加碳酸鈉之稀薄溶液而煮沸二小時後，將液濾入木槽中，用明礬及酒石酸，使其生成沈澱。旋加新沈澱之氫氧化鋁，並行濾過，低溫乾燥之。如斯所得之物名胭脂沈澱色質 (crimson lake)。

又與蟲紅沈澱色質，行同一之處理，並加石灰，使生深紫色。洋紅沈澱色質者，乃於前述沈澱時使用氯化錫者也。

(b) 性質 蟲紅沈澱色質類，極為堅牢，且無毒，故可供食料品及化粧品染色之用。此外亦用於上等車體之塗裝，惟現時已被合成染料所侵佔矣。

2. 茜草沈澱色質 (madder lake) 古時均由茜根製之，近時則代以合成染料矣。

由茜根製造時，其方法有二：

(一) 將茜根浸於微溫湯中，經 24 小時，除去配醣物 (glucoside) 後，用明礬液在  $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$ . 溶出其中之色素。次加碳酸鈉於此溶出液中，使成沈澱色質。

(二) 加醋酸鉛於煮沸茜根所得之溶液，以除去不純物後，並用明礬與碳酸鈉，效前法而使其沈澱。

茜草沈澱色質，大體可溶解於苛性鈉與苛性鉀。若用弱酸處理之，則茜色素遊離，不溶於稀氨水，此為與洋紅區別之點也。

3. 蘇木萃沈澱色質 (logwood lake) 溶解蘇木溶出物於碳酸鈉之

熱液中，並與磷酸亞鐵及重鉻酸鈉共煮沸後，以硫酸鋁使其沈澱。

4. 波斯漿果精沈澱色質 (Persian berry lake) 先將波斯漿果浸於明礬溫溶液，次加碳酸鈉於此溶出液後，則成黃色之波斯漿果精沈澱色質。此泥狀物通常不加乾燥，即作商品。其加澱粉使成乾燥之狀態者，可供蜜餞着色之用。若用二氯化錫以代上述之明礬時，則得印染用之橙色色素。

5. 橡樹染料沈澱色質 (quercitron lake) 將浸橡樹皮所得之溶出液，按照前法，以使其沈澱者。此時所得之物係呈黃色。欲得良質之出品，則須用石灰乳處理溶出液，以除去鞣質方可。

#### 第四節 酸性染料系沈澱色質

加氯化鋇、氯化鈣、二氯化錫溶液於酸性染料之溶液時，則得不溶性沈澱色質。然依各染料之性質，有不能簡單完成沈澱者，又有依其用途而異其製法者。茲將製法大別之如次：

(一) 加適當之基質於染料溶液後，僅加前述氯化物，使其簡單沈澱之法。

(二) 依硫酸鋁及前述之氯化物之法 用硫酸鋁與碳酸鈉先製氫氧化鋁，次加染料溶液後，以氯化鋇處理之，則生成硫酸鋇，同時染料成不溶性之狀態而沈澱。其依(一)之方法，難生沈澱者，若用此法，則易成沈澱。

(三) 依硫酸鋁與石灰之法 在(二)時不用氯化鋇而代以石灰乳，即同時生成氫氧化鋁與硫酸鈣，而使染料沈澱之法也。

今舉製法之數例如次：

(a) 朱紅沈澱色質 (scarlet lake)

亮朱紅 G (brilliant scarlet G)

82 分(1:100)

沈降性硫酸鋇	150 分
氯化鋇	32 分
製品量	190 分
(b)土耳其亮紅沈澱色質(brilliant Turkey red lake)	
又稱仿蘇沈澱色質(新品)	
亮朱紅 G	20
仿蘇紅 2 R	4
沈降性硫酸鋇	500
氯化鋇	20
製品量	528
(c)使酸性染料沈澱於氧化鋁及沈降性硫酸鋇之上	
17~18% 硫酸鋁	112
蘇打灰	80
苯酚綠 B	34
氯化鋇	138

溶硫酸鋁於冷水 1000 kg., 並加入溶於 400 kg. 熱水之蘇打灰, 而使其沈澱。攪拌後, 依次注入溶於 800 kg. 之水之苯酚綠 B, 與溶於 600 kg. 之水之氯化鋇。旋經洗滌過濾後乾燥之。本品不畏日光及石灰, 故得供水塗料之用。

(d)黃色沈澱色質	
瓊晶石粉、黏土等	100 分
喹啉黃(quinoline yellow)	1~5 分
氯化鋇(10% 溶液)	2~10 分
(e)橙色沈澱色質	
重晶石粉	100 分
硫酸鈉	5 分
第二號橙(orange II)	8~5 分
氯化鋇	8~10分

### 第五節 由鹼性染料所製出之沈澱色質

(一)以綠土使其沈澱 綠土能多量堅牢吸着鹼性染料, 且不畏石

灰，故可作水塗料用之沈澱色質。

綠土	112
孔雀石綠	2
結晶顏綠 (barium green crystal)	2

溶染料於 100 倍之熱水而放冷之。次加綠土於同量之水中相攪拌後，作成漿狀混合物。

使用綠土者，缺乏鮮美之色彩。若代以白土時，則色彩雖優良，惟耐光性及耐鹼性皆甚弱。

(二)以鞣質沈澱於黏土上。

黏土	100 kg.
氮基金黃 O (auramine O)	2 kg.
鞣質	5 kg.
醋酸鈉	1½ kg.

先以 120 l. 之水加於黏土中，使成漿狀後，再加以溶於 80 l. 水中之氮基金黃 O 而攪拌之。次加 10% 之鞣酸及 10% 之醋酸鈉溶液後，濾過乾燥之。

(三)依鞣質及吐酒石沈澱於氫氧化鋁之上。

氫氧化鋁	100
次甲基藍 (methylene blue)	50
鞣質(中性)	50
吐酒石	50

製法則與(二)相同，製品色美麗，且甚堅牢。

(四)由卡塔諾爾而沈澱者。

重晶石粉	100
Rhodamine blue 6 G	2
卡塔諾爾	1+蘇打灰 0.25
17~18% 之硫酸鋁	½(1:10)

(五)以卡塔諾爾及塔摩爾 NN 而沈澱者。

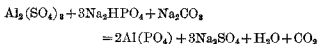
硫酸鋁(1:10)	10
蘇打灰	4
氯化銀(1:10)	11
維多利亞藍B (Victoria blue B)	3
卡塔諾爾或塔摩爾 NN (1:10)	1.35

(六)在綠色或藍色之染料,亦可用肥皂或土耳其紅油,作成染料之脂蠟酸鹽、棕櫚酸鹽或油酸鹽等,而使其沈澱,其方法與使用鞣質時相同。惟欲使完全沈澱,故有加入少量之鞣質,或錫鹽,或鋅鹽等之必要。

(七)酪質(casein)及清蛋白質(albumin),亦能製出相當耐光力及耐水力之沈澱色質。若用酪質,須注入氨水使成10%溶液;用清蛋白質,則作成純水溶液。旋將此加入染料溶液中,熱至90°C,使生沈澱。若不充分時,再加醋酸或四氯化錫溶液。

(八)使用磷鎢酸鈉所成之法那爾色質,亦屬於鹼性染料之沈澱色質。耐光力甚大,是其特色也。

(九)甲基紫類之沈澱方法,有用磷酸鋁者,即加磷酸鈉及中和所生成之酸所要之蘇打灰於染料與硫酸鋁之溶液中。此時所起之變化,可用下列反應式表之:



此外亦可用亞砷酸鈉,以代磷酸鈉。

### 第六節 間苯二酚染料系沈澱色質

屬於此種之染料,則有曙色染料(eosine)、紅色四碘化螢光染料(erythrosine)、新桃紅染料(phloxine)及孟加拉玫瑰色(rose bengal)等。由此所得之色質沈澱,則有準銀硃(vermillionet)及基雷尼烏姆等之沈澱色質。此等之色均鮮美,前此雖多量製出,惟耐光力甚弱,故近來

已被正紅(para red)、利托爾紅(lithol red)所侵佔矣。

重晶石	100
曙色染料 A 5 G	2.5
硝酸鉛	2.5

溶曙色染料於 30 倍之沸水後，加入重晶石粉及醋酸鉛之溶液即可。至製銀珠代用品之準銀珠沈澱色質，則可用鉛丹以代重晶石。

所謂基雷尼烏姆沈澱色質者，多由此方法製成。此時兼用第二號橙(orange II)、朱紅(scarlet)等之偶氮苯染料，以製各種色彩之物。由於遊離酸類之影響，當製品與油相調練之時，發生金屬光澤，故稱此種製品為金紅。

### 第七節 不溶性偶氮苯染料系沈澱色質

自 1866 年彼得格利斯(Peter Griess)氏發見重氮化(diazo)反應後，即得開拓最鮮美且最堅牢之沈澱色質之製造途徑。如利托爾紅、太陽不褪紅等現今最常用之沈澱色質，即屬此類。至其製造，乃將芳香族胺(amine)重氮化後所得之重氮化合物與  $\beta$ -萘酚( $\beta$ -naphthol)，或  $\beta$ -oxynaphthoic acid 或  $\beta$ -oxynaphthoic acid 之 arylide 類等萘酚，起配合之作用即可。茲舉二、三例如次：

1. 正紅或對硝基苯胺紅(para red, paranitraniline red) 此為最簡單且係最初所製出者。

(a)重氮(diazo)溶液 加水 40 l. 於 20 kg. 之對硝基苯胺，使成漿狀後，並注入比重 1.16 之鹽酸 45 kg.。旋再加入下列物質，即：(一)冷水 150 l.，(二)溶於 50 l. 冷水中之亞硝酸鈉，(三)溶於 120 kg. 之水之 40 kg. 醋酸鈉(1:3)等，攪拌而濾過之。

(b)萘酚溶液 加 500 l. 之水及比重 1.38 之苛性鈉溶液 18 l. 於 22.6 kg. 之  $\beta$ -萘酚或  $\beta$ -萘酚 R 後，再加入 16.5 kg. 之蘇打灰

及 10 kg. 之土耳其紅油，經充分攪拌成爲溶液，並加水使成 1000 l. 後放冷之。

(c) 沈澱色質之沈澱 加 500 kg. 之重晶石粉於苯酚液後，徐徐注入重氮溶液而攪拌之。旋行濾過，以冷水洗滌後，在 60°C. 乾燥之。

由  $\beta$ -萘酚 R 所成之物，較用  $\beta$ -萘酚所成者，色則帶藍。

性質 本品供塗料及搪瓷製造之用。色甚鮮美，耐光力亦強，且不畏石灰及酒精，惟有滲色之缺點。故近來已漸被較此更堅牢之新沈澱色質例如太陽不褪紅及利托爾紅等所侵佔矣。

2. 保爾特或  $\alpha$ -萘胺沈澱色質 (bordeaux or  $\alpha$ -naphthylamine lake) 此暗紅色沈澱色質之製法與正紅之製法相同，惟不用對硝基苯胺，乃用  $\alpha$ -萘胺。此物較正紅更易溶於油溶劑。

3. 太陽不褪紅 (helio fast red) 此物亦名利托爾不褪朱紅 R (lithol fast scarlet R)、穩固紅 4R (permanent red 4R)。

(a) 苯酚溶液 將 7 kg. 之  $\beta$ -萘酚與 5 kg. 之苛性鈉同溶於 100 l. 之熱水中後，並添加冷水使成 1000 l.。旋加入苛性鈉溶液 (溶 11 kg. 之苛性鈉於 100 l. 之水中) 於其中，且保持液之溫度在 15~20°C. 之間。

(b) 重氮溶液 注 46 kg. 之純鹽酸於 50 l. 之沸水中，旋加 8.6 kg. 之間硝基對氨基甲苯 (metanitroparatoluidine) 於其中，強烈攪拌，並維持溫度達 100°C.，遂作成溶液。間硝基對氨基甲苯之注入時間，約 3~5 分鐘爲適宜；須作成完全之透明液，並須使其容積爲 100~110 l. 後，一面充分攪拌，一面加入 200 l. 之水與 90 kg. 之冰。最後復強烈攪拌，一次加入亞硝酸鈉溶液 (11.4 l. 之水中，溶有 3.6 kg. 之亞硝酸鈉)，約經 10 分鐘，即變成透明之液。此時之溫度，應保持在 9.2~10°C. 之間。



(c) 沈澱色質之沈澱 加前述所得之重氮溶液於萘酚溶液中，使生沈澱色質後濾過之。

性質 此沈澱色質呈黃紅色，不畏日光與石灰，質較利托爾紅及沈澱色質紅 P (lake red P) 為堅牢，故可供需要耐久力塗料製造之用。

4. 石紅 (lithol red) 本品為最廣用之紅色沈澱色質。利托爾紅之成分為  $\beta$ -萘胺磺酸 ( $\beta$ -naphthylamine sulfonic acid) +  $\beta$ -萘酚 ( $\beta$ -naphthol)。其由漿狀利托爾紅之鈉鹽而製造沈澱色質時，則原料之分配如下：

沈降性硫酸鈣	100
25% 利托爾紅(鈉鹽)	40
10% 氯化鋇	10

即約加 90 倍之水於漿狀之利托爾紅，經篩過而入於木槽中，一面攪拌，一面通以水蒸氣。旋徐徐加入氯化鋇溶液至沈澱完成為止，並俟溶液至沸騰時，即停止水蒸氣通入。次經洗滌後，即濾過乾燥之。

若以鈣鹽代鋇鹽時，則所成之沈澱色質更多帶藍色。

性質 鋇鹽之沈澱色質呈帶藍之紅色。由鈣鹽所製成者，其藍色更強。耐光力較從來之傍蘇紅沈澱色質為強，但較太陽不褪紅為弱。不畏水、石灰及熱，又不溶於酒精及油。

5. 保爾特 B 沈澱色質 (lake bordeaux B) 保爾特 B 之成分，為  $\beta$ -萘胺磺酸 ( $\beta$ -naphthylamine sulfonic acid) +  $\beta$ -oxynaphthoic acid。

性質 本品與利托爾紅相同，以鈣鹽製成，呈暗藍紅色，耐久力甚強。

如上所述由不溶於水之重氮染料所得之沈澱色質，其品類甚多，茲舉數例如下：

紅色 穩固紅 R. F2R. F6R. 2G (permanent-red)

- 太陽紅 RMT (helio red)  
 石紅玉色 3B. G (lithol rubine)  
 沈澱色質紅 C, 沈澱色質紅 D (lake red C, lake red D)  
 太陽紅巴羅爾令 3BL (helio parpurine)  
 沈澱色質紅 P (lake red P)  
 橙色 太陽橙 CAG. GL. (helio orange)  
 穩固橙 G. R. 2R. (permanent orange)  
 黃色 罕砂黃 G. GA. 3G. 5G. 10G. RRG (Hansa yellow)  
 太陽鎳黃 GL. B (helio chrome yellow)

#### 第八節 媒染染料系沈澱色質

本類之代表物，可推茜素紅 (alizarine red)，不畏光線，是其特徵。此外尚有使用茜素藍、茜素葵花紅 (heliotrope)、茜素歧爾非諾爾、茜素褐、茜素橙等。

染料通常則用 20% 之漿狀物。

茜素 1 B.	25
磷酸鈉 (5%)	34
蘇打灰 (10%)	5
土耳其紅油	12
明礬 (5%)	12
石灰 (3%)	50

先注 25 倍之熱水於茜素漿狀物中，次加磷酸鈉溶液及蘇打灰溶液，並俟茜素溶解後，加以預經氫液中和之土耳其紅油。旋加明礬液攪拌之，最後復加消石灰，且通以蒸氣，繼續煮沸，約經 2~3 小時，至發色為止。此時因鐵之存在，有害其顏色，故須注意。此外尚有加入沈澱性硫酸鋇 (45 kg.)，以稀釋之。

性質 茜素之沈澱色質，因色鮮美與耐久力堅強，故適於塗料及印刷墨之用。呈帶藍之赤色，耐鹼力甚強，不被油及酒精之侵蝕。

### 第九節 不溶解染料

本節為由不溶解於水之染料，如酸性似藍靛 (induline) 屬、陰丹士林 (indanthrone) 屬、藍靛 (indigo) 屬等之染料，或依其縮合而得之沈澱色質。例如基本苯胺黑 G (nigrosino base G) 陰丹士林藍 (GSL)、陰丹士林 GL、硫藍靛、利托爾不褪黃 GG、GN、GR 等均是也。至利托爾不褪黃 GG 為蟻醛液與 3-氯-6-硝基-1-氨基苯相縮合而得之純黃色粉末，對於日光、水、石灰、油等均甚堅牢。

### 第十節 沈澱色質之特性

關於沈澱色質，在廣義顏料上之性質，已如前述。本節僅就沈澱色質之特性，述之如次：

1. 耐光性 沈澱色質之耐光性，依其使用之染料而不同者，自不待言。然在同一染料，亦常依其沈澱方法之如何，而生差異。

(a) 鹼性染料之耐光性頗弱。故由此所製成之沈澱色質類，色彩雖鮮美，但其耐光性通常則較劣。然固定於織物上者，則稍堅牢。至用磷酸所沈澱之櫻橙色質 (fanal colour)，則甚堅牢。

(b) 酸性染料之耐光性，則依其使用染料之構造，而差異甚多。

(c) 不溶性偶氮染料。

色彩鮮美而堅牢者，均屬此類，其中尤以利托爾不褪朱紅 RN (lithol fast scarlet RN) 最為堅牢。惟近時  $\beta$ -oxynaphthoic acid 及其 arylide 類之研究甚形進步，故此屬之染料，亦頗發達。

與  $\beta$ -oxynaphthoic acid 相結合時，所當注意之事，則為所使用之

脛胺類之構造中，若無  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$  基，則於油有滲色 (bleed) 之缺點。

吡唑酮 (pyrazolone) 系統之黃，即太陽鉻黃 (helio-chrome-yellow) 等類為堅牢，其最堅牢之黃為罕砂黃 (Hansa yellow) 類，即屬於 aceto-acetic-arylide 系統。

(d) 茜素染料、陰丹士林染料 此等染料亦可製堅牢之沈澱色質。

2. 耐油耐溶劑性 此性質常因所使用染料之構造而差異。通常化學構造中有鹼、鹵素、硝基等者均堅牢。

由茜素紅、藍靛、陰丹士林等所衍生者，對於油及溶劑均堅牢。至由鹼性染料與磷鎢酸所成者亦堅牢。

在偶氮染料，其萘酚類中  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$  等之酸性基愈多者，則愈堅牢。但在  $\beta$ -oxynaphthoic acid 之 arylide 類，若 arylide 在鄰位與對位則堅牢，在間位則不堅牢。在脛胺類，亦依  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$  基等之位置而異其堅牢性。例如使用 2-氯-4-硝基-5-氨基甲苯時，則堅牢，使用 2-氯-3-硝基-4-氨基甲苯時，則為可溶性。

3. 耐水性 不溶於水，為顏料不可缺乏之性質。使用可溶於水之染料，不得充分沈澱者，為數尚多。其中尤以偶氮色素之萘酚類中，若有  $\text{SO}_3\text{H}$  基一個以上時，則沈澱頗難。如使用 R 鹽時，是其適例，使用 G 鹽時，則在氯化鈣，完全沈澱頗困難。

4. 耐鹼性 在鹼性染料，尤以固着於綠土者，要有最大之耐鹼性。茲舉其他之耐鹼性者，則有正紅 (para red)、花紅 (anthol red)、石不褪朱紅 RN (lithol fast scarlet RN)、pigment purple、保爾特顏料 (pigment bordeaux)、不褪橙 (fast orange)、穩固紅 2G (permanent red 2G)、罕砂黃 (Hansa yellow)、沈澱於鋁上之萘酚黃 S (naphthol yellow S)、石紅 R (lithol red R)、石紅玉色 (lithol rubine) B、沈

澱色質紅 D (lake red D) 等是也。至石玫瑰紅 G (lithol ruby G)、朱紅顏料 3B (pigment scarlet 3B)、太陽紅保爾特 BL (helio bordeaux BL)、石紅 DK (lithol red DK) 等，對鹼皆不堅牢。

5. 耐熱性 對於熱之堅牢度，常因染料之物理或化學性質而異。至染料之有昇華性者，例如利托爾不褪黃 GG，全無耐熱性，故不堪高熱之使用(例如洋鐵皮印色)。此外沈澱色質遇高熱時，常與展色劑間起反應。故沈澱色質本身雖能耐 120°C. 之熱，但在瓷漆與假漆中，僅能耐 80°C. 之熱。

耐熱性之最大者，則為蒽醌(anthraquinone)系之物，例如陰丹士林黃、茜素橙 A (alizarine orange A)、茜素紅 (alizarine red) 等是也。至罕砂黃 (Hansa yellow)、石紅 DK (lithol red DK)、朱紅顏料 3B (pigment scarlet 3B)、石紅玉色等，亦頗耐熱；其他萘酚黃 S、不褪淡黃 3G (fast light yellow 3G)、石不褪朱紅 RN (lithol fast scarlet RN)、罕砂綠 (Hansa green)、鹼藍等次之。

鹼性染料、正紅等均不耐熱。

6. 遮蓋力及透明度 遮蓋力為顏料重要性質之一。關於此點，沈澱色質，則較無機顏料為弱。惟三色版印刷、馬口鐵板洋鐵皮印刷等，需要透明度。此等性質實以所使用之基體為重要原因。在三色版印刷，必須使用最透明之三氧化二鋁。若用作塗料，則須求其遮蓋力大者，如鋅白、鋅銀白、硫酸鋇等。

有機顏料中遮蓋力之最大者，為不溶性偶氮色素，如石朱紅 RN、石不褪橙 RN、花紅、石紅 R、紅色 RMT、石紅玉色等是也。

三色版用之透明顏料，係用鹼性染料之磺酸鎢酸鹽、茜素等。將吡嗪酮染料，先行磺酸化後，使成沈澱色質者，為三色版用之最良黃色顏料。