

實用工藝叢書

第一集

繪畫顏料蠟筆墨汁製造法

渡邊忠一著

蔡棄民譯

商務印書館發行



渡邊忠一著  
蔡棄民譯

實用工藝叢書第一集

繪畫顏料蠟筆墨汁製造法

商務印書館發行

中華民國二十七年七月初版

(62507)

實用上藝  
叢書第一集  
繪畫顏料蠟筆墨汁製造法一冊

每冊實價國幣壹元

外埠酌加運費匯費

版權所有  
翻印必究

原著者 渡邊忠

譯述者 蔡棄民

發行人 王雲五

印刷所 商務印書館

發行所 商務印書館

各埠

(本書校對者楊冀成)

四六四九上

張

# 目錄

## 第一編 繪畫顏料的製法

### 緒論

繪畫顏料東漸史

顏料與繪畫顏料的意義

顏料的定義

顏料與染料的異點

顏

料的種類

顏料的用途

顏料製造工廠的位置

## 第一章 白色繪畫顏料

### 第一節 胡粉的製法

一 前言

二 中國胡粉的來歷

三 製造方法

四 胡粉的用途

### 第二節 鈦白的製法

前言

氧化鈦的性質與用途

原料礦石

鈦礦的產地

鈦白製造法之一

製法

之二

製法之三

鈦溶液之沈澱促進法

沈澱促進法的改良法

## 第二章 黑色繪畫顏料

### 目錄

炭黑製造法.....二六

前言 原料 製造設備之一 製造設備之二

第三章 紅色繪畫顏料.....三三

第一節 赭色繪畫顏料——鐵丹的製法.....三三

一 鐵丹名稱之由來 二 黃土製成的製品 三 鐵丹的性質與用途 四 原料的

種類 五 鐵丹生成的化學反應 六 製法

第二節 朱色繪畫顏料.....四二

銻朱的製法

第四章 黃色繪畫顏料.....四五

第一節 鉻黃的製法.....四五

一 用途與性質 二 鉻黃的色相與原料 三 水洗與乾燥 四 調製工作上應注

意之點 五 各種鉻黃的配合法

第二節	不變色鉻黃的製法	五八
一	前言	
二	新製鉻黃法的物理化學根據	
三	新的配合法	
第三節	鉻橙與鉻紅的製法	六四
鉻橙與鉻黃	鉻緋的製法	
第四節	鋅黃的製法	六六
成分與性質	製法	
代表的配合法		
第五章	褐色繪畫顏料	七一
烏賊褐顏料的製法		七一
一	前言	
二	製法	
三	烏賊褐顏料之成分及其化學性質	
第六章	綠色繪畫顏料	七八
第一節	鉻綠的製法	七八
一	種類與性狀	
二	製造上應注意之點	
三	鉻綠的調製	

第二節 翠色銘綠的製法.....八四

第三節 布朗斯威克綠的製法.....八五

淡色製品的製法 濃色製品的製法 用途

第四節 翠玉綠的製法.....八七

配合與製法

第七章 藍色繪畫顏料.....九〇

第一節 紫藍的製法.....九〇

一 紫藍的種類 二 性質與用途 三 調製上應注意的要點 四 紫藍紺的製

法 五 巴黎藍的製法

第二節 紫藍的經濟製法.....九八

氰化物廢母液之利用 紫藍的新製法 本法之化學考察

第三節 鈷藍的製法.....一〇〇



第二編 蠟筆的製法……………一〇三

總論……………一〇三

第一章 蠟筆的原料……………一〇六

第一節 顏料（繪畫顏料）……………一〇六

第二節 黏結劑……………一一一

- 一 固態石蠟
- 二 硬化油
- 三 木蠟
- 四 蜜蠟
- 五 巴西蠟
- 六 松脂

（松香）

第三節 蠟筆的填充料……………一一九

- 一 白土
- 二 滑石
- 三 矽藻土
- 四 碳酸鎂及其他

第二章 工作上應注意之要點……………一二六

第一節 黏結劑與填充料之處理法……………一二六

- 混和鍋
- 混和次序
- 混和物之比重
- 黏結劑的熔點
- 黏結劑的特性
- 顏料與黏

結劑的關係 填充料的處理法 灌鑄模型

第二節 色料的處理法.....一三一

第三章 調製蠟筆的工程.....一三四

第一節 各種配合法.....一三四

第二節 製造工程.....一四〇

熔解工程 灌模工程 冷卻工程

第三節 蠟筆製法的專利.....一四二

第三編 墨汁製造法.....一四九

總論.....一四九

第一章 製墨史.....一五二

第一節 墨之創製及其名稱.....一五二

一 名稱的來源 二 墨的起源與唐以前的墨

第二節 中國的製墨史……………一五五

- 一 產地與歷代的墨匠
- 二 煙灰及其製法的變遷
- 三 製膠史
- 四 混和藥品的

變遷與佳墨

第三節 發墨與硯水……………一六六

第四節 墨汁……………一六七

第二章 煙灰的製法……………一七〇

第一節 油煙之採製……………一七〇

- 原料油
- 採煙小屋的構造實例
- 油煙之工業精製法

第二節 松煙之採製……………一七三

- 工作小屋與內部裝置
- 工作方法

第三節 利用樺皮的採煙法……………一七四

- 一 序言
- 二 樺煙與他種煙之比較
- 三 裝置的說明

第三章 膠的性質與其製法.....一七八

第一節 膠之化學.....一七八

- 一 原料的化學
- 二 白明膠及普通膠的製造原理
- 三 白明膠與膠的性質
- 四 墨汁用的膠

第二節 膠之製法.....一九二

- 一 原料與用具
- 二 各種工作
- 三 原料來源

第三節 魚膠的製法.....一九八

- 一 魚膠的成分
- 二 製造上的各種工作

第四章 膠之代用物.....二〇三

第一節 乾銘素.....二〇三

- 乾銘素的製法
- 乾銘素的化學性狀
- 乾銘素的性狀
- 肉眼鑑定法
- 乾銘素的溶解
- 與藥物的作用

第二節	海藻黏液質物	二二二
一	海羅	
二	海藻酸鈉	
第五章	墨汁之研究	二一五
序論		二一五
第一節	墨汁之分析	二一六
第二節	比重與比黏	二一八
第三節	耐水度與滴落度	二一九
第四節	穩定度與氫游子濃度	二二〇
第五節	儲藏後的變化	二二二
第六章	墨汁製法的研究	二二四
序言		二二四
第一節	膠水	二二五

第二節 添加用之數種物質.....一二七

第三節 氫游子濃度的變化.....一二一

第四節 煙灰與膠液的混和法.....一二三

第七章 各種墨汁的製法.....二三五

緒言.....二三五

第一節 煙灰與膠之使用法.....二三六

- 一 開明墨汁
- 二 柏拉圖社的墨汁
- 三 普通墨汁
- 四 鋼筆用墨汁
- 五 改

良墨汁

第二節 不用膠的各種墨汁之製法.....二四四

- 一 乾酪素墨汁
- 二 耐水墨汁
- 三 加混煙灰之黑色墨水

第三節 純化學墨汁的製法.....二四九

第八章 墨汁之簡易檢驗法.....二五二

# 繪畫顏料蠟筆墨汁製造法

## 第一編 繪畫顏料的製法

### 緒論

繪畫顏料東漸史 繪畫顏料之傳入東方，爲時很早。而當時所製的壁畫顏料，所屬的種類，據學者說，大概就是今日的和膠畫料（tempera）。按和膠畫料，乃是上古卽已發達於埃及的，其製法經過猶太而傳至波斯地方，以後侵入印度，遂爲該地的人民用以繪染佛殿的壁畫和泥塑的偶像。而佛教雖是後漢時才傳入中國的，可是前漢時張騫出使「西域」的結果，卻已將安息及西域各國的奇珍異物帶入漢土了。此後由這商業上的交通，漢土的繪畫顏料的知識乃益被提高；這是一般人所想像的。至於日本之知道使用真正的繪畫顏料，大約是始於奈良朝；其來源，自然又是由中

國輸入的。物物交換與中國的求經熱，自漢以後直迄隋、唐，愈益盛行；中國人就在這期間中學到印度並阿剌伯風的手工藝；例如染織技術，含鉛釉藥的應用法，玻璃的製法，漆畫及油畫的手法等都是。

漆畫據說是用密陀僧（氧化鉛）加荏油或其他舒展劑（vehicle）的物質爲主要材料繪成的；密陀僧相傳係波斯語云。

據意大利有名的堅尼諾·堅尼尼研究報告，謂古代和膠畫料的製法有二種：其一，係顏料與蛋白及無花菓樹白黏液調成的混合物；另一種則爲顏料中加蛋黃製成的。而在此等主劑中，更加混牛乳、蜜、膠、漿糊、樹脂等作凝固防濕劑，又加白葡萄酒、酸液等作防黴劑云。

顏料與繪畫顏料的意義 不久以前，工業化學的專門家恆以爲繪畫顏料、顏料、色料這三個名詞，都是用以指說同一物質的語言。時至今日，繪畫顏料與顏料，其意義則已各有分別；雖然而專門以外的一般人，卻依然混同視之。而本書是以通俗爲主旨，所以把本來應當題爲「顏料的製法」的這書，乃採用「繪畫顏料」這一名詞爲書題，俾易明瞭。



不知道的人一聽到顏料。普通都想做大概是婦人用的「白粉」而言，那是錯的；白粉不過是繪畫顏料的一種。白粉係各種白色粉末中混合甘油、酒精、香料及其他物質而成的，乃是「精練白粉」之主體。其白色粉末，普通是使用屬於顏料的鈦白 (titanic white)，鋅華或鹼式硝酸鉍等物。法國製的白粉，則使用米的澱粉。其實，顏料祇須想做是着色劑的原料，便無錯誤。所以凡可用以使洋漆、印刷墨、水彩畫料、蠟筆、色紙、橡皮、填充劑等着色的原料，如紅、黃、褐、綠、藍、紫、黑、白等各種着色劑，都是顏料。

至於繪畫顏料，則係顏料中混和膠、乾酪素、甘油、亞麻油、石蠟、蠟、硬化油等的舒展劑而成的；換句話說，乃是加工成了製品的一種着色料。若再就繪畫顏料製品的種類來說，則有和膠畫料、油畫料、水彩畫料、着色墨筆 (pastel)、蠟筆、墨汁、洋漆、印刷墨等等。

顏料的定義 顏料的定義，如詳細考慮起來，倒是非常困難的問題，不知現在可有被認為定說的否，淺學如作者，不敢妄下斷語。但據井上仁吉博士曾在其工業大辭典中說：「顏料乃是一種固體有色物質，以某種固着劑為媒介，在固體表面作成色層，而把該物體原有的色一部或全部遮被云。」

專門家以爲上述定義，實屬很適切的一說。又細查新近出版的西洋專門書籍，在顏料 (pigment) 條下，則下有如下的定義：

「顏料皆屬彩色用的物質，略具不透明性，而在所用的特定舒展劑中，又是比較不溶解的。」這種說法，都屬古來即已說過的定義，所以看來還沒有什麼進步。

顏料與染料的異點 我們往往會碰到把染料與繪畫顏料混爲一談的人。他們所說的繪畫顏料就是指顏料；其實是有差異的，茲就二者的顯著異點來說一說。

顏料在水中是不溶解的；即使看起來很像溶解了，也不過是微粒子分散而已；如將液倒在透明的玻璃器（玻璃杯等）中，向日光映照看，便可看見浮游着的顏料粒子。反之，染料則實實在在入水就溶，即照上述的方法映照，亦沒有粒子可以看見。特殊的染料，又能在水以外的溶劑（例如酒精及油等）中溶解。

顏料的種類 顏料大別起來，可分爲無機顏料與有機顏料二種；細別之，則又可分爲下列四種：

一、礦物性——鉻黃、鐵丹、胡粉；

二、動物性——烏賊墨 (sepia)、洋紅沈澱色質；

三、植物性——松煙、藤黃；

四、沈澱色質——品紅 (magenta)、沈澱色質、猩紅沈澱色質。

在本書中，這四種並不完全遍述到，沈澱色質亦因篇幅關係從略；所要敘述的，係根據下列的條件選定的，都是適合此等條件的顏料。第一，是原料須價格低廉，製造簡便，且需要極大者；第二，原料豐富，目下雖不盛行，而將來則頗有希望者；第三，需要多，而製成極難之優良品，現賴輸入品以供給者。

顏料的用途 印刷墨乃是顏料的大消費者；而晚近一日千里發展着的橡皮工業，其消費顏料以作填充着色劑的數量，亦着實可驚。橡皮用顏料，計有炭黑、錒朱、鐵丹、銀鋅白、鈦白、鋅華、碳酸鎂、碳酸鈣等。

此外如塗料工業、醫藥及衛生材料製造業、絕緣電線製造業、特殊紙布類（壁紙、裝書布及其

他）製造業，製紙工業，蓄電池製造業等等，都是利用顏料的主要工業。

顏料製造工廠的位置 製造顏料，除了少數特殊的製品以外，都可小規模的在家庭中經營；而小工廠又多散築於各地的河川邊，這大概會引起關心這方面讀者注意的吧。因為顏料工廠最適宜的，是在有清冽的流水，而排水又極為方便的地方。

# 第一章 白色繪畫顏料

## 第一節 胡粉的製法

### 一 前言

現今從事繪畫顏料製造或製造化學的人，普通皆以爲胡粉的本質，乃是碳酸鈣。可是有人把胡粉解爲氧化鋅，又有人以爲是鹼式碳酸鉛；就胡粉的來歷看來，大概後一說較爲正確。

但「胡粉」卻又寫作「吳粉」，這確值得注意。亦許其中不是全無理由的吧。恐怕是與古時產於中國吳越地方的白粉——宮粉，韶粉等有關係的寫法。

### 二 中國胡粉的來歷

中國的胡粉 凡現在冠有胡字的各種東西，差不多全是西域傳來，而在漢代以後才普及於

中國的。其實例有下列數種，而就這事實類推起來，胡粉大概是從西域傳來的顏料，或者大部分是波斯那邊來的。

胡桃

博物誌卷六說：「張騫使西域還，乃得胡桃種。」又，本草綱目卷三十引北宋蘇頌語云：「此果本出羌胡，漢時張騫使西域，始得種還，植之秦中，漸及東土，故名之。」據拉考不利（Lacourperie）之說，則謂中國語胡桃，亦許真的就是古代波斯語或梵語 Akhōda 的音譯。

胡麻

齊民要術卷二，胡麻第十三註曰：「漢書，張騫外國得胡麻。」又讀夢溪筆談（宋沈括選）卷二十六，有云：「胡麻直是今之油麻，更無他說……中國之麻，則今謂之大麻是也。張騫始自大宛得油麻之種，亦謂之麻，故以胡麻別之，謂漢麻爲大麻也。」

胡瓜

本草綱目曰：「張騫使西域得種，故名胡瓜，按杜寶拾遺錄，隋大業四年避諱，改胡瓜爲黃瓜。」

胡椒

唐段成式於其所著酉陽雜俎曰：「胡椒出於摩伽陀國。」明李時珍又云：「胡椒今南番諸國及交趾、滇南、海南諸地皆有之。」

而本題所述的胡粉，其名見於最早的古籍中者，以著者見聞所限，乃是在西晉張華的博物志上。下文即載於第四卷中。

「燒鉛錫以爲胡粉，猶類也。」

這條係「物類」項中所載的，現存的本文似有脫漏。古抄錄中即可看見異文。

胡粉的異名 屬於鉛劑的胡粉究屬傳自何國，雖還沒有確說，惟據作者的推測，大概與上述各種冠有胡字的物名相同。且這名稱，歷梁（南北朝）、隋直迄唐代，亦獨稱胡粉；異稱如「粉錫」、「解錫」之名，則僅見諸神農本草經的陶弘景註。亦許因爲在未十分開化的當時，把鉛錫視爲同類，所以竟稱鉛爲黑錫，這個異名或即由此而來的。鉛錫混合物混燒後即成氧化物，且的確確能生成類白色的粉末。然而又是自什麼時候起，才用鉛白（鹼式碳酸鉛）製胡粉呢？這變化大概是起於明以前，由於宋時商賈的方便而來的。因爲鉛白究竟比上述的氧化物更純白。

至其異名，約有下列數種；但分類方法，係憑作者所推想的：

根據色彩與外形者——白粉、光粉、鉛粉、鉛華、白膏；

根據形態包裝者——定粉、瓦粉；

根據產地者——宮粉、韶粉——辰粉；

根據用途者——流丹、水粉；

胡粉的製法 本草綱目係脫稿於明萬曆六年之書。該書中記有將鉛片裝入醋瓶以製白粉

（胡粉）的方法。關於製品的精製方法，且有下列的記述：

「每粉一斤，入豆粉二兩，蛤粉四兩，水內攪勻，澄去清水，用細灰按成溝，紙隔數層，置粉於上，將乾，截成瓦定形，待乾收起。」

大概最初普通都用少量的蛤粉及豆粉添加於胡粉；後來隨時代的推移，漸傾向於多用蛤粉，而配以少許鉛白，終且全用蛤殼及其他貝殼製成細粉的商品，方稱為胡粉。一方真正的胡粉，即沒有夾雜物的製品，則又別稱為鉛白霜或鉛霜。

### 三 製造方法

原料與風化法 原料以牡蠣的介殼為上，次為文蛤殼，有時亦用玄蛤殼。此外又有專門利用



製造貝鈕時廢棄的貝殼廢料的工廠。總之，附着於此等介殼表面的污色必須除去宜堆積戶外，一任風吹雨打，陽光曝曬，經過數月後，便風化而成純白色。

磨碎工作 先將風化成白色的貝殼裝在石臼中粗粗搥碎。此種粗碎工作，利用古來盛行於農村中的水車最為經濟。

其次再將粗粉用石磨磨成細粉或用研粉機來處理，製成非常微細的粉末。若是以水車為動力，則研粉用的石磨，亦可用齒輪與槓杆作用來運轉。

簸水工作 粉末倒入水槽中攪拌，俾砂及粗粒沈降於槽底；於是將乳狀液移於別槽中，再加水攪拌，然後靜置起來。這樣經過之後，乃將乳液中的粗粉與細粉用簸水法來簸分數次，最後簸得的乳狀液即舀在板上。

乾燥工作 板上的胡粉泥曬於天日下四五日，待其充分乾後，乃把牠耙落，復倒入石磨中磨成粉末，並用篩篩過，至此即成製品。

#### 四 胡粉的用途

性質與用途 品質優良者，在鹽酸中會完全溶解，不留渣滓；當其溶解時，且放出碳酸氣；此種反應對於一切酸類都相同。若在高熱中焙燒，則分解而成氧化鈣。因為胡粉的成分乃是碳酸鈣，故其燒成物即為生石灰（即貝灰）注水變成消石灰的物質。但是貝灰的製法操作，又與胡粉所用的根本不同。所以胡粉成分就是碳酸鈣，無論放置幾年亦不變質。

胡粉與膠液的混合物，其被覆力是很大的，故自昔即盛用於塑造泥偶玩具用的塗料。此種塗料又是賤價的壁紙用的繪畫顏料。上等胡粉與動物膠液的混合物，亦是圖畫用的繪畫顏料。與乾酪素混合者，則成水性塗料，用於塗抹牆壁及天井。至於油灰（putty）（多用於玻璃窗）乃是胡粉與乾性油練合成的物質。和角或液汁混合時，用作油漆的底料。其用途，除上述者以外，尚有種種。

## 第二節 鈦白的製法

前言 製造鈦白比較複雜，故須有相當的資本和相當的化學素養，決不能像上述的胡粉那樣簡單。惟這裏要說的，都屬優秀而且新穎的顏料，同時又是需要最多的前途極有希望的一類。

按鈦(titanium)這名稱是在一七九七年由克拉普羅斯氏命名的，其源出於古代希臘神話中的巨人泰坦(Titans)。鈦是類似鋁的一種元素，數量極少，然而在地球上分布的範圍卻相當廣。

氧化鈦的性質與用途 鈦在白色顏料中，其需要範圍很大，且具有今日所有的顏料中最優良的性質；故其利用範圍，最近急激的擴大起來了。例如氧化鈦作白粉用，即有下列三大特徵：

- 一、具有不干涉性，絕不侵犯他物；
- 二、製成白粉完全無害且無毒；
- 三、被覆力強大。

再則，與其他白色顏料比較起來，其差異處如下表所示：

被覆力	折射率	氧化鈦	鈦銀白	鉛白	白氧化鋅
—	二·七一	—	—	一·九七	一·九〇
—	—	1100	—	100	115

比	重	着 色 度	顏料每磅所被覆之平方英尺
三·九三	四·三〇	〇·八五四	—
六·七〇	六·七〇	〇·七八七	四〇
五·六六	五·六六	〇·七三六	二〇
		〇·七六七	二三

所謂鈦銀白 (Titanox) 就是氧化鈦二五%與硫酸鋇七五%合成的混合物。

就以上的數值判斷起來，即可知道氧化鈦的優良性；除白粉之外，用作珐瑯或油漆等的塗料原料，最為適宜；若是用作橡皮的顏料，其效果更大，能使橡皮製品的體質細嫩，使白色的光彩鮮明，並增大橡皮的韌力，增大橡皮的伸展程度。此外，又可使用為白色賽璐珞的混和料，或印刷墨，水彩及油畫顏料，油布及鞋用白粉膠，擬革着色料等等。

氧化鈦若應用於瓷器中去，可混在假齒瓷（人造假齒的瓷質）的淡黃色劑中；製造人造紅寶石時，則氧化鈦可和氧化鋁，氧化鐵同時添加少許；製造能耐受高溫度的玻璃，則添加〇·一至〇·二%內外；製造其他耐火性強大的坩堝時，添加少許亦屬有效；此外，在製造透明玻璃，珐瑯等物時，又可作氧化錫的代用物。在冶金方面，其實用處尚多，茲從略。

氧化鈦是作白色的，但若焙燒鈦鐵礦 (Ilmenite) 這種鈦礦石，則因熱度與時間等之不同，可燒成紅色或黃色的顏料。又氰化鈦鐵，則可製成綠色顏料，以供壁紙的着色劑之用。

在戰場上施放使敵軍雙眼睜不開來的白煙幕，便是四氯化鈦。此種物質的無水物，成無色透明的液體；一與水分接觸，則又凝成白色的固體。故白色煙幕噴放的四氯化鈦，受到空氣中的濕氣作用，便成白色的微粒子因風流動。

原料礦石 鈦的用途極廣，但原礦的種類及產地的情形又怎樣？這可是很重要的問題。茲先就原礦的種類列表如下：

礦	石	成	分	化	鈦
金紅石 (Rutile)		氧化鈦		九〇——一〇〇	
銳鈦礦 (Anatase)		同		九〇——一〇〇	
板鈦礦 (Brookite)		同		九〇——一〇〇	
鈦鐵礦 (Ilmenite)		氯化鈦、紅鐵礦		五二——五九	

紅鈦鐵礦 (Pyrophanite)	氧化鈦、錳	五三
斜鈦鐵礦 (Arignonite)	氧化鈦、紅鐵礦	五八
鈣鈦礦 (Perovskite)	氧化鈦、石灰	五八
鎂鈦礦 (Geikielite)	氧化鈦、氧化鎂	五七
梛石 (Titanite)	氧化鈦、石灰、矽酸	三四—四二

就市上出售最多者推金紅石與鈦鐵礦二種，後者在工業上尤屬重要。其他則因產量稀少或昂貴的關係，都不適於工業用。

鈦礦的產地 外國鈦鐵礦有名的產地是巴西、加拿大、挪威、印度、葡萄牙、美國和法屬塞內加爾 (Senegal)，其年產額據說達二萬噸以上。

鐵砂亦可作鈦的原料。若其處理方法適宜，單用鐵砂亦未嘗不可成立優良的製鈦工業。因歐美各工廠所用鈦的原料，大多是鈦鐵礦，其中氧化鈦約含四〇至五〇%；而鐵砂中氧化鈦成分最多者亦有四八·二三%；所以，很可用來製鈦。其製法是在此種礦石粉中加氟石粉，並用強硫酸來

溶解二氧化鈦，沈澱，除去鐵成分及夾雜物，次將水溶液在醋酸中製成酸性，並注加亞硫酸鈉或次亞硫酸鈉的濃液，即得純白的二氧化鈦。

磁鐵砂的產地如次：

朝鮮延平島的含鈦磁鐵礦（氧化鈦二五%，鐵成分五〇%）

中國海南島產鐵砂（氧化鈦三五%，鐵成分四四%）

還有一個問題，亦很值得注意，就是鐵砂所還元的電製鐵副產物的礦滓之利用。據技術家說，精鍊鐵砂時，礦滓中要鍊得氧化鈦四〇%是很容易的。準此，則將來此種礦滓處理法可視為鈦工業的一資源了。再則，鐵砂普通分為磁性與非磁性二類，凡含鈦量多者，都屬非磁性的，所以應根據磁力選礦法預先選礦。

鈦白製造法之一 這是製鈦工業中的重心，同時亦是其他鈦鹽製造的基礎。現行的方法幾乎都是用鈦鐵礦，將其鈦與鐵成分分離開來。鈦鐵礦的組織成分為  $m \cdot \text{FeO} \cdot n \cdot \text{TiO}_2 + n \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $m > 2n$ )；就是氧化鈦含量在三〇%以上的鐵砂，其鈦鐵與氧化鐵亦是以這種組成形成為固

溶體。故鈦鐵礦的分解法，大多可應用鐵砂的分解法。

下列即美國鈦顏料公司曾經採用過的方法之一種：

鈦鐵礦

一〇〇分

硫酸鈉

三〇〇分

焦煤

五〇分

將此種比率的混合物用電爐熔融，鐵與鈦便分離。熔融物慢慢的冷卻，其比重之差亦隨之成二層：上部富於鐵成分，脆弱，易為機械力所破碎；下部則屬鈦酸鈉；將這物質弄碎，再在水中浸出之。其次復用二〇%的硫酸來處理，於是鈦便加水分解，而成氧化物或鹼式硫酸鈦沈降了。將這澱積物弄乾，並與九五%的硫酸二·五多一點同放在鐵鍋中加溫至攝氏一〇〇——一五〇度。這樣一來，這溶液的一部分便被水沖淡，並因電解法而還元為鈦鹽，且由四價而成三價。此溶液加入母液中，再加硫化鉬，直至成二氧化鈦二五%及硫酸鉬七五%的比率乃止；復將這溶液煮沸二——三小時，鈦便沈澱；沈澱物濾過並收集起來，乾燥之後，復在旋轉竈上焙燒，這樣便成氧化鈦。



製法之二 鈦常與鐵結合在一處，成固溶體存在着；若用普通大家知道的方法與器具，是極

難製出的，因為須耗多大的手續和費用。所

以這裏特述一種計劃，用比較簡易的方法，

而可像工業那樣的規模製出，以便價格很

昂貴的氧化鈦，能以極賤的價格供給使用。

先將鐵砂及其他鈦鐵礦在碎研機

(crusher) 中盡量研碎，使成極微細的粉

末。於是倒入鐵鍋中，其原礦每六十二斤半

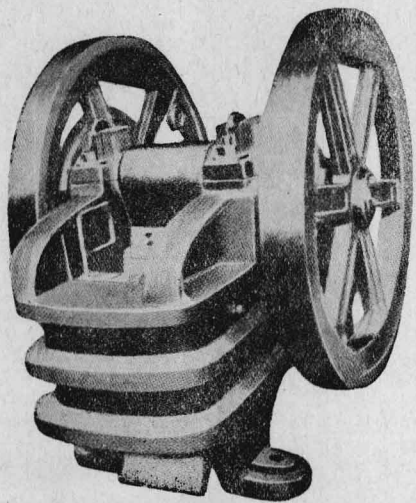
即配以由下列比率合成的混合酸液，長時

間煮沸。

硝石 一一二·五斤

硫酸 一二五斤

第一編 第一章 白色繪畫顏料



第一圖 碎研機

## 鹽酸

一二·五斤

配成後慢慢逐漸加熱，最後即熔融成赤熱的鉛狀，而內容物亦成鈦鐵鹽。

繼復將其移入槽中，用溫水溶解，除去砂土及其他浮游夾雜物，並加注少量的酸，當通電流之時，鐵游子即化為亞鐵游子。於是使溶液中的鐵鹽充分還元，以變成亞鐵為度；在這時間中，並須時時用試驗管探出其液在試藥（硫氰化鉀）中試驗。如有鐵鹽存在，本試藥即呈血紅色的反應，較其他試藥尤為顯著。

此後再將這溶液放在設有蒸發器的槽內煮沸，使之蒸發至適當的濃度。此時氧化鈦便從亞鐵鹽的溶液中分離出來，而現白濁狀。於是再長時間放置，使氧化鈦沈降，然後傾去上層液，並濾過沈澱物，洗滌，除去鐵鹽及其他可溶性成分，反覆水洗與乾燥三數次，最後即製成白色的氧化鈦。

製法之三 以下要說明的方法，在材料的處置上，較之第二種方法，更為合理。惟這一種乃是利用氯氣的方法，所以耐氯的器具須費很大的心力來裝設。

原料係用鐵砂或含有鈦的鐵礦（普通含氧化鈦二〇——三五%者），碎成一五〇網孔

(mesh) 左右的細粉狀。再將此種細粉礦與等量的碳素粉充分混和，並充分乾燥之，除去水分或濕氣。碳素粉用的大概多屬木炭，焦煤，無煙煤等。

經過上面的準備工作之後的混合物，即由螺旋狀輸送管噴出於陶製的反應筒內，使之與乾氯氣同在攝氏五〇〇——一〇〇〇度中起反應；這樣，鐵便化成氯化鐵，而鈦則變為四氯化物，二氧化矽亦同樣成四氯化物。於是將其引入集塵室，抑低溫度；這樣一來，氯化鐵即冷凝脫離而變為鐵丹的製造材料。剩下的四氯化鈦與四氯化矽，則復引入適當的發冷器液化之，並收集起來。這二物的混合液具有觸到濕氣即容易起加水分解而成氫氧化物的性質，故若再將其與蒸汽一同移於適當的噴霧器噴出，很容易起加水分解，而製成白色氫氧化鈦與氫氧化矽的混合物了。將這混合物水洗數次，除去遊離鹽酸，並濾過乾燥而灼熱之，即生成純白色氧化鈦與二氧化矽的極微細結晶狀混和粉，而所謂鈦白顏料亦就製成了。

鈦溶液之沈澱促進法 原礦施以各種處理，即可製成含鈦溶液；其目的係在於製成良好的原料。而此等溶液，自來普通都用硫酸溶液；氯化物溶液亦不妨使用，祇是要等到該液加水分解，而

完全沈降爲白色的氫氧化鈦，卻頗費時間，在工業工作上不免有不便之處。所以歐美的專門家，自來即埋頭研究，以期除去這點，結果，遂成功若干種專利。

以下所舉一種設計的概要：

先用四氯化鈦爲主要材料，並在其與水合成的混合物中添加適量的硫酸。其次當要將其加水分解之時，爲使鈦化合物的沈澱容易凝集起見，特用強電解質。例如添加硫酸鋇、硫酸鉀、氯化鈉之類的物質。若希望沈降迅速，且容易濾過，硫酸鋇是極方便的。至若用磁鐵砂爲原料的時候，則鈦以外猶夾雜着四氯化矽，亦是難免的；但此種物質即使存在，亦不至有什麼妨害，依舊可得到同樣的效果。

擬行加水分解的溶液，其濃度雖不妨隨意；然而因濃度的濃淡而生成的鈦白粒子，其大小自然會受到影響，故溶液的濃度最好是調節得很適宜。

溶液中之所以添加鹼性物質，不僅在於酸的中和作用而已，同時，亦可誘發促進後來的加水分解；所以凡能起此種作用的鹼性物質，在任何物質中都可利用。就是其添加的時間，不管是加水

分解以前或分解在進行中，都無不可。添加的分量即使分爲二次，在分解前與分解中添加，亦沒有問題。所應注意者，僅添加量不得過多這一點而已。

茲再舉實驗室中的一例如下。四氯化鈦二〇〇克混水半立，並添加氫氧化鋇的飽和溶液三〇。〇。或苛性鈉二〇克溶水一〇〇。〇。的溶液，於是一面攪拌，一面煮沸，這樣加水分解經三小時左右即告終了。將沈澱物洗滌，乾後復以五〇〇度熱燒之，鈦白的純粹程度便達九九%以上。乾燥前所測量的粒子的大小，據說，二·一U上下者爲最多。

加水分解的方法有種種：既有單將溶液加熱的方法，又有液中通以電流，使一部分鈦變化爲低級化合物同時再加熱的方法；而液中吹入過熱空氣或水蒸氣者亦是一法。處理多量的沈澱物時攪拌是必不可少的。再則液中若有鐵成分存在，則須在還元性狀況之下使之起加水分解，以防止鐵的沈降。

在清水中洗滌後的沈澱物，須用常壓或減壓，常溫或高溫促其乾燥。但由本法製成的顏料，則不一定須行高溫乾燥。

沈澱促進法的改良法 一般通行的方法，首要從鈦的濃縮物採製顏料的時候，都取先用濃硫酸或濃鹽酸使之起作用，以製成可溶性鈦鹽類的溶液，再在多量的水中將其沖淡，並長時間煮沸，或用鹼以沖淡其酸度。這從工業上來看，乃是不經濟且困難的加水分解法。

混加硫酸鋇或硫酸鈣的方法，雖極適於製造合成鈦顏料；但是本法卻又不能單使鈦酸沈降，且硫酸鈦之加水分解所生成的廢酸（硫酸）又很稀薄，以致沒有別種用途，亦是不經濟。從這見地計劃成功的改良法，實例如下，亦是很好的參考資料。

硫酸鈦溶液（二氧化鈦九%）

八三仟克

氯化鋇液（波美氏三〇度）

一九〇仟克

將二者冷時混合起來，攪拌後，靜置之，使生成的硫酸鋇沈降，然後濾而分之。濾液（鈦之含有量約八%）中復注加氯化鋇液（一〇%）三九〇仟克，煮沸十分至一小時，便可製得主要由硫化鈦構成的沈澱物。將此沈澱物行水洗、乾燥、焙燒諸操作，即製成二氧化鈦。由這處理方法所得

的硫酸鋇復加以適當處理，以供白色填充劑之用；至於最後製成的氯化鋇液，則不斷補充其不足分量，而循環用作前工程中硫酸鈦溶液的添加資料。

## 第二章 黑色繪畫顏料

### 炭黑製造法

前言 印刷墨、油漆、墨汁，其他繪畫顏料，塗料等需要最多的炭黑，實在可以說高據着顏料界的王座。

北美的炭黑工業極為繁盛，供給世界總產量的四分之三以上，其主產地為路易西安那 (Louisiana) 的孟祿 (Monroe) 附近及泰克薩斯 (Texas) 的班罕德爾 (Panhandle) 波爾加 (Borga) 等地。這些地方都富於油田，因而天然煤氣的噴出量亦極巨大，炭黑製造業便是利用此種天然煤氣發達起來的工業。該地的製法，大部分是燃燒這種煤氣以收集煙氣，或在處理前，用極高的溫度使煤氣充分起熱分解，以增大遊離碳素的分量。這種方法再則，關於從用這種天然煤氣



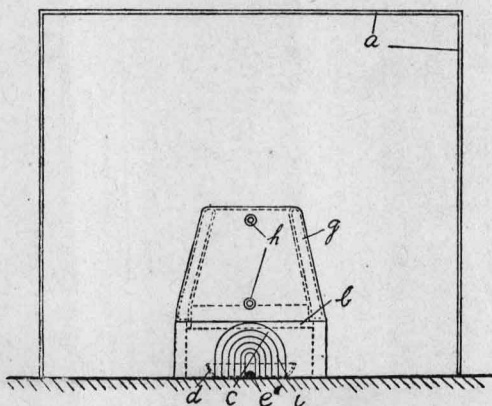
來採製炭黑的發明，在該國的專利中亦為數很多。

石油產地的天然煤氣之別種利用法，又有低沸點汽油之採集；亦為一種新興工業。

原料 上項曾說過，炭黑的原料中有天然煤氣，

但並不是祇有這種天然煤氣才可作炭黑的原料；祇是由煤氣來煉製，可探得品質優良的製品而已。而天然煤氣的噴出地點又有限制，並非任何人隨處都可經營此種工業；此外，又需要相當的資本與技術。故本書中擬不記述由天然煤氣來採製的方法。

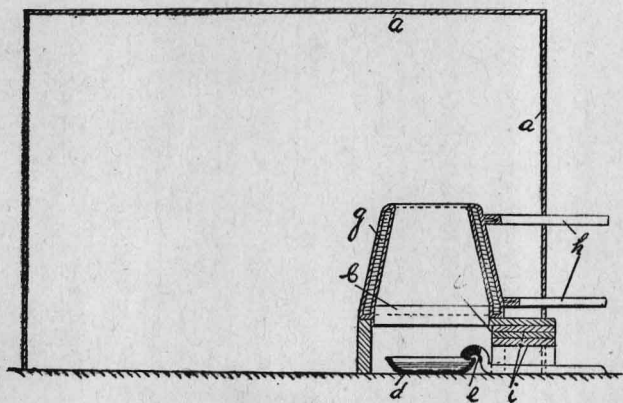
查石油產區，有種種原料可供採製炭黑之用；例如重油類（石油製成的或煤焦油的重油，）粗製萘，粗製蔥，瀝青類，煤焦油，動植物的下等油等都是。將上述的物質放在特殊器內行不完全之焚燒，即可採取炭



第二圖 採製炭裝置的正面圖

黑。此種原料與器具很簡便，隨處都可經營。以下要記述的，即以此爲主點。製造器的種類很多，都是從能率方面細心設計成功的；茲舉若干實例如下：

製造設備之一 插圖中的 a 係密閉室的壁，乃如紙窗狀的多孔質而成。室的地面設有燃燒爐室 b；而此燃燒室，在下方直筒狀部的前面，又裝設着通氣口 c，室底則置有燃料的承受皿 d。液體燃料（重油、煤焦油及其他）的噴出口 e。開口於承受皿 d 的上方。室 b 的上方錐筒狀部，成內外二重的牆壁，其中間空室又裝有通水管，冷卻水不斷循環於管中。i 形似通氣管，乃是依次向內或向外相疊着的調氣片，其作用即在排除或輸送內方的空氣。



第三圖 採煙炭裝置的斷面圖

使用這種設備來工作的方法，是從噴出口c處，用壓力把燃料噴出作霧狀，俾其在受皿上燃燒起來。此時火焰的熱即在燃燒室上部為發冷的四圍的牆壁所奪，而成不完全燃燒，於是煙氣的生成量亦就增加起來。發生於該處的煙氣即附着於壁a上，或沈積於地上，生成的煙氣時時收集起來，加工為製品。

製造設備之二 自動式的採煙氣裝置很適於採製炭黑，其原料很廉賤，都是從煤焦油或下等重油，機器工廠的廢油。

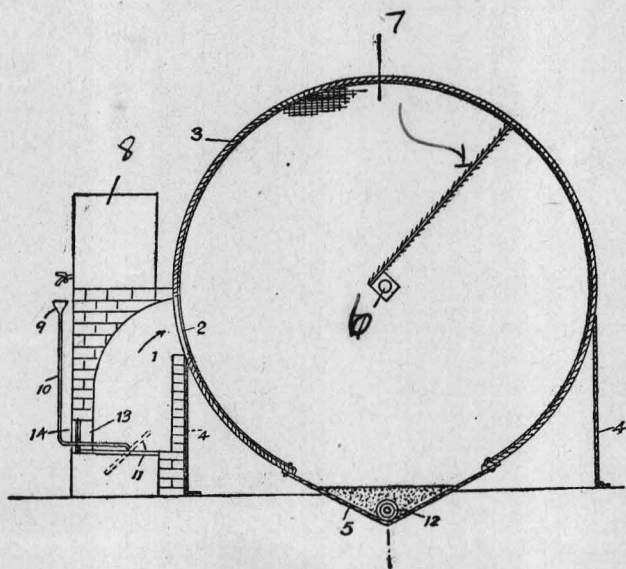
將接合於燃燒爐的焰道(1)而設有入口(2)的鐵板圓筒形收煙室(3)橫置為水平，圓筒的兩側則架以支柱(4)。筒之內壁悉張鋪細金屬網，而底部則作一漏斗形的窪陷部。但為內部發生障礙時便於修理起見，特在橫面適宜的地方開設一個人可進出的開閉扉。

裝在中心軸(6)上的旋轉刷子(7)運轉的時候，積在底部窪陷處的煙氣須裝得不能與刷子相觸。設在筒底部貫通其窪陷處的螺旋輸送器(screw conveyor)(12)，則用運轉帶與旋轉刷子的軸(6)相連絡，隨着刷子的旋轉而把積存於底部的煙氣輸送到外面。此種運轉宜

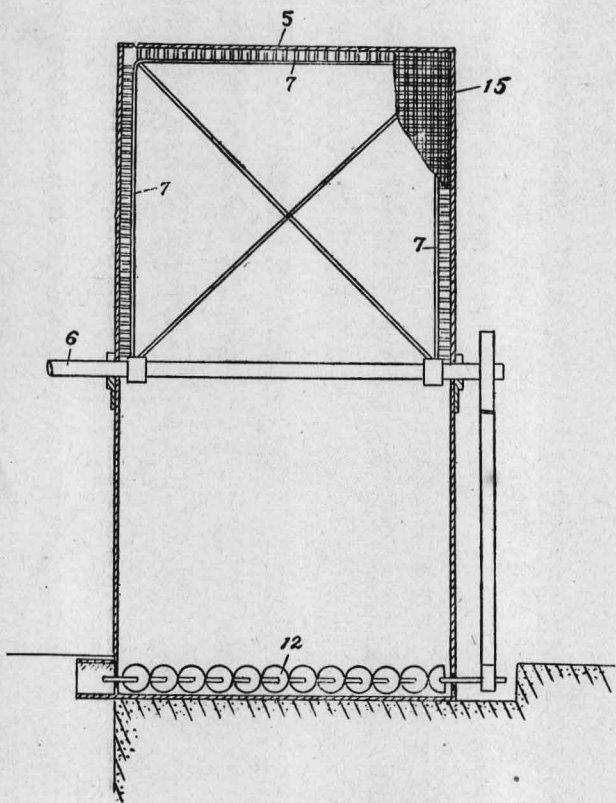
緩慢。

其次再來說明燃燒爐的構造：爐的上部裝有原料槽（8），槽內的重油或煤焦油受着爐的餘熱溫炙，很容易流下來。此種原料即從龍頭（COCK）滴下，經過下面的管子（9）及（10）而流至爐下的鐵板（11）上，於是在這裏燃燒起來，要使其起不完全的燃燒，則由空氣供給口（13）的調節門（14）的開閉予以加減。

操作時，原料若是煤焦油，須預先將鐵板燒成赤熱；這樣，這物質不完全燃燒



第四圖 自動煤塵採製室橫截面



第五圖 自動煤塵採製室縱截面

所生的副產物焦煤 (Coke)，便如爐底鐵板的橫截圖所示的點線那樣傾落下來；人則從下部的探出口將其扒出。

散入收煙室的煤煙，即附着於金屬網面，復經旋轉着的刷子掃落至底的窪陷處，同時再由螺旋輸送器送出筒外。像這樣一切皆用自動的方法來採集，其工作自然極有效。

## 第三章 紅色繪畫顏料

### 第一節 赭色繪畫顏料——鐵丹的製法

#### 一 鐵丹名稱之由來

鐵丹因其作紅色，且其成分又是鐵，故有是名。與鐵丹同樣以氧化鐵為成分的作朱古力色或紫褐色的物質，俗稱為鐵鏽。

#### 二 黃土製成的製品

黃土一稱 ochre，即產於各地的紅土之類，可供繪畫顏料之用。其成分為氧化鐵，故黃土一經灼熱，色便變得更加深紅；因其色彩的關係，往往被人誤認為鐵丹。鐵丹係純氧化鐵構成的；黃土製的赭色顏料則混有矽酸、鈣、鋁等的化合物。至於性質與用途，則二者都相似。

在天然的黃土中，最富於二氧化鐵的紅色物，是爲代赭石，然而黃土灼熱約三小時而成鐵丹色的製品，普通亦稱爲代赭石。西洋方面，與代赭石相當的物質則分爲：

一、威尼斯紅 (Venetian red) —— 以較低的溫度短時間燒成的淡紅色物。

二、印度紅 (Indian red) —— 長時間且高熱燒成的暗紅色物。

三、淡紅 (Light red) —— 介於二者的中間製品。

代赭石的意義 根據色彩的別名尚有土朱、鐵朱等名。至於所謂代赭石，乃是因爲中國山西漢時置有代郡，降及隋代復設代州。而該地其時出產的紅土可製成優良的顏料，故略「代州出產之赭」而稱代赭石，終至無論何處所產的赭土亦皆冠以代赭這商品名。

### 三、鐵丹的性質與用途

此種顏料最能耐受日光及空氣，始終不會變色或變質，同時又具有耐酸、耐鹼、耐熱諸性質。

使用於油漆時，極易與油練合，且其着色力及被覆力都很大，實爲極適於塗料的顏料。塗於建築物（蓋鋅板的屋面、廂簷等）上的紅鏽色或朱古力色的物質，便是此種鐵丹油漆。其他如船舶、



橋梁等的鐵料構築物上亦可塗用。與油混合的製品中，尚有假漆，印刷墨、蠟筆等等。

粉質微細而色彩美豔的赤褐色製品，在橡皮的着色填充劑方面，需要很多。此外，又可利用為眼鏡玻璃及光學機器用透鏡的研磨劑及金屬製品（例如黃銅刷）的磨刷劑。近來需要很多的水泥塗料及混和着色劑，也盛行採用。

總之，鐵丹為物雖廉賤，可是其需要極大，包括在其名稱下的氧化鐵類顏料，其原料種類極多；並因加熱程度高低之不同，色級亦千差萬別，而且各有各的用途。

#### 四 原料的種類

天然產綠礬石 即黃鐵礦，產地甚多。

鐵屑與含鐵液 這一種乃是把鐵工廠或機器工廠所廢棄的鐵屑，使其變為硫酸鐵，而作為原料。同時又是利用製造鋅板、馬口鐵板、鐵釘等工廠大量出產的含鐵液來作原料。

硫酸工廠的廢礦滓 這是鍛燒硫化鐵礦，以採取二氧化硫硫氣後所剩餘物鐵滓，再使其氧化即得。

褐鐵礦與紅鐵礦 在此等粉末上施以某種加工，以作顏料的方法，固亦有之；但工作若非特別適宜，製品就不良。

化學工廠的廢鐵粉 製造有機藥物及染料中間物等的工廠，常廢棄用作還元劑等等的廢氧化鐵；將此種氧化鐵加以灼熱，即成鐵丹。

比較良質的鐵丹，多是由人造綠礬（即亞硫酸鐵）製成的。研碎黃土或諸種鐵礦製成的，則多少含有夾雜物。要之，各種製品，必須視原料的種類而各施以適當的施工處理。若再詳細研究起來，可作原料用的物質，此外大概還有很多的吧。

##### 五 鐵丹生成的化學反應

從來通行用結晶硫酸亞鐵（人造及天然物）以製成鐵丹的成分（即二氧化鐵），其化學反應的過程如何，現略述之，以供參考；但本書所述者，僅是乾式製法一方面而已。

結晶硫酸亞鐵放在反射爐或烘焙爐（*muffle furnace*）中，鍛燒至攝氏六〇〇——一〇〇〇度左右，便發生分解作用，而分成二氧化鐵、二氧化硫、三氧化硫、三物。然而這種分解作用，不

能視為最初即以一直線發生的。首先是硫酸亞鐵氧化而成鹼性硫酸鐵  $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2]$ ，此種成分，直到最後，還是殘留一部分；其中一部分，則在長時間用高熱鍛燒之間，化成  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_2$ ，而殘留於鐵丹中。據專門學者說，此種鹼性硫酸鐵具有入水難溶性，故自然殘留於製品中；而此種物質，當用鐵丹作為塗料，塗料鐵面的時候，便會誘起舊蝕作用，因而毀損了塗面云。又據一般所說，從結晶硫酸亞鐵製得的鐵丹，其分量很難得到重量上達四分之一次上的製品。

乾式法實施的要點如次：硫酸亞鐵的結晶含有七分子的結晶水。此種水分會阻礙工作，故須先將原料慢慢加熱，使水分蒸發出去。這樣，到了攝氏二六〇度，綠色的結晶便成無水的白色粉末了。

此種白色粉末移入烘烙爐中灼熱，即逐漸變紅色。此時的加熱度亟應留心，工作人須有熟習的經驗，時時採取一點來檢驗其色，直至色緻已達最美豔的時候，乃中止操作。

## 六 製法

一、利用製造硫酸時的硫化鐵礦殘滓以製鐵丹的方法 上述的殘滓，係採取二氧化硫硫氣後

的餘物，故大部分都是氧化鐵，此外又含有鐵的硫化物及硫酸鹽。將此物用搗碎機（stamp mill）搗碎二——四小時，次則投入磚造或石造及其他耐酸性的堅固槽中，與硫酸混和，其配合比率應如次：

廢礦粉 六十六斤八兩

硫酸（波美氏四九度者） 一斗五升

此時的化學反應就是發生硫化氫，另一方面則生成硫酸亞鐵；其生成物復與化合熱一同吸引大氣中的氧，於是一晝夜間靜置蒸發之後，即成硫酸鐵。但是並非全部起這種反應，一部分仍作原形的氧化鐵，成亞鐵形。

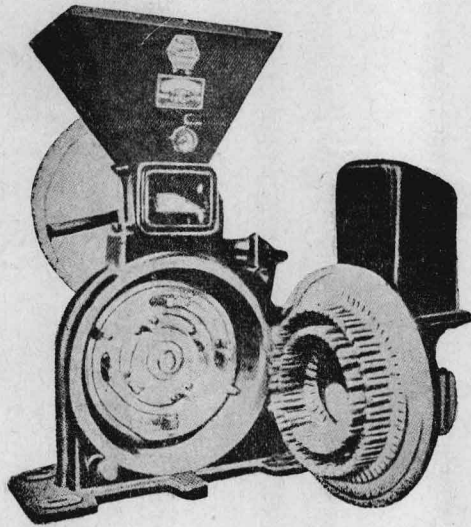
全部冷卻後，乃移入反射爐中，以攝氏一二〇〇度內外的火力，鍛燒十小時以上。冷後取出，其塊狀物再以搗碎機搗碎，於是倒入木製或琺瑯水槽（直徑三·七尺，深二·一尺）或四斗桶中和二%的石灰溶液（約四斗）攪拌，洗滌。這時殘存於半製品中的微量硫酸氣便成硫酸鈣，而可除去和固定了。硫酸鈣雖屬難溶於水，然在多量的水中，鐵丹經過幾次洗滌，即可機械的除去。

此後即在三%上下的硫化鈉溶液中，將沈澱物全部洗滌，以便除去混在這顏料中的微量氧

化鐵。因為硫化鐵能在硫化鈉液中略略溶解。這工作告終，乃用清水統充分洗滌，以除去硫酸鈉的成分。

水洗後，乃行篩水法，去水後，則施以曬乾，或其他適當的經濟而有效的乾燥法；最後便在粉碎機中篩過。用此種方法，原料六十六斤八兩，可製得濃赭色的鐵丹約五十六斤。再則，由於所用硫酸量的關係，致原來殘留的氧化鐵量亦能略略變動，故色彩的濃淡，亦可隨意。

二、由含鐵液製鐵丹的方法。這一種是最新的方法。茲摘要錄下：  
原料 所用的亞硫酸鐵，乃是在鍍錫或鍍鋅工作中，用稀硫酸洗滌鐵板或其他鐵料時生出



第六圖 鐵丹粉碎機

的廢硫酸鐵，大概都含有二——三%的遊離硫酸。

此外，可供應用的別種原料，又有其他金屬工廠或化學工廠，將鐵屑中和廢棄硫酸時生成的硫酸鐵液。廢棄硫酸鐵固然是很多，但大致則分爲以上二種。後者用鐵屑中和硫酸時，須使其殘留適量的遊離硫酸。

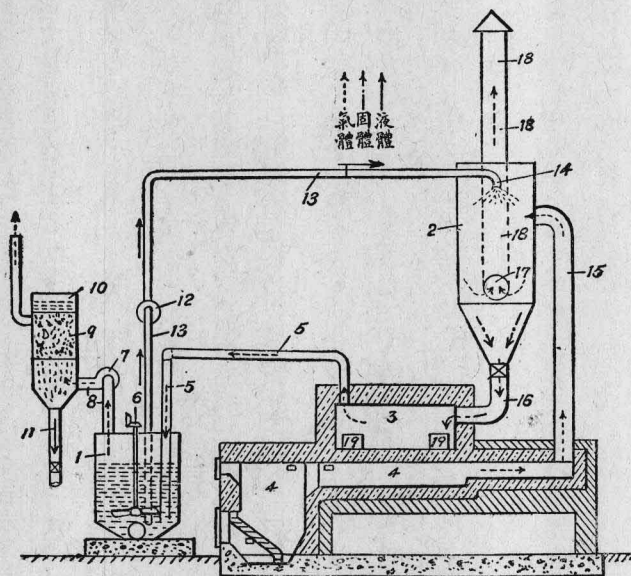
第一步工作 前述的硫酸亞鐵液中通以二氧化硫氣時，若一面依照化學當量添加鐵粉，以中和存在其中的遊離硫酸，液便隨中和作用而發生氫。於是二氧化硫氣即與氫起反應，而生出硫化氫；此後這硫化氫復與二氧化硫氣反應，而分離出微粒狀硫黃來。

此時若攪拌硫酸鐵液，微粒狀硫黃即在液中成很均勻的渾濁狀態。又前記的鐵粉，如混和過剩的量很適宜，鐵便從表面溶解露出極新豔的金屬面，而把微粒體殘留下來，所以亦必須與硫黃同樣攪拌，俾其在液中懸遊成均勻的渾濁狀態。

在這一工作之中的二氧化硫氣，係利用鍛燒硫酸亞鐵時附帶生成的廢氣體。而混和的鐵粉（或微粒狀硫黃）的數量，凡工作熟練的人，都能夠適宜的決定。

第二步工作 經過上述方法處理的硫酸亞鐵液，須迅速的蒸發乾涸，使其形成粉狀硫酸亞鐵與微粒狀硫黃或鐵的密和固態物。其法係用唧筒噴成細霧狀，送入隨意的噴霧乾燥室中，同時並引入加熱爐的廢氣體，使之互相接觸。其時，乃利用攝氏四〇〇——五〇〇度的餘熱，使鐵鹽溶液的水分蒸發，以製成密和固態物。

第三步工作 將粉狀硫



第七圖 鐵丹製造裝置

1. 攪拌槽 2. 噴霧乾燥室 3. 馬弗爾爐 4. 加熱爐 6. 攪拌機
7. 吸氣機 9. 中和塔 10. 水槽 12. 唧筒 14. 噴霧機 17. 排氣口 19. 操作口

酸亞鐵與鐵或硫黃的密和固態物，裝入蒸餾器 (retort) 或烘烙爐，隔絕空氣，而加熱至攝氏六〇〇——八五〇度。這樣一來，材料便分解而生成二氧化鐵即鐵丹，二氧化硫氣，三氧化硫氣了。而三氧化硫氣則被預先混和的微粒狀硫黃或鐵還元爲二氧化硫氣。因而便把氧化性的氣體除去，防阻由硫酸亞鐵氧化所生的鹼性硫酸鐵，並將其還元分解而很容易的生成二氧化鐵（鐵丹）與二氧化硫氣。製品經過水簸、乾燥、研磨諸工作後，即告成功。

製法之特徵 其特徵，即在於應用還元劑，行比較低溫度的加熱，以還元且除去硫酸基，而製成鐵丹製品，爲不含硫酸基，純度高，質地細密，色彩又鮮麗的繪畫顏料。又因爲鍛燒是用比較低的溫度，所以燃料亦可節省；不但此也，還元用的硫黃，且可從副生的二氧化硫氣來補充一部分，而鐵粉亦可從市上出售的製品廉價求得。硫酸亞鐵液的蒸發乾涸法，是利用加熱爐廢氣體的餘熱。由以上各點綜合起來，本法可視爲很經濟且很有利的方法。

## 第二節 朱色繪畫顏料



## 銻朱的製法

性質與用途 住在都市中的我們，早晚常看到廚房中煤氣用具上裝着紅色橡皮管，且亦時常看見從前曾經往來於鄉鎮間的大場車，現在被橡皮輪的送貨車 (Truck) 所代替，其車輪的內胎，每用紅色的橡皮製成。此種紅色料就是使用銻朱。此種物質，乃是價廉的着色料，可代用原有的銀朱，在塗料上和油畫顏料上需要極大。

此種朱色顏料，能耐日光，色彩又鮮麗，不透明，並具相當的耐熱性。缺點就是不能抵抗酸和鹼；然而卻有一種特長，可以在生橡皮加熱和硫時添加進去。這一點，亦許就是使此種顏料特別適宜於製造廉賤紅色橡皮的原因吧。

製法 主要成分係硫化銻與氧化銻的化合物，可視其為氧硫化銻；其製法很多，茲就適於工業方面的簡單方法說明一種於次：

甲液 吐酒石

四〇磅

清水

二〇加侖

將此溶液加於酒石酸（二六至二八磅）的溶液中，次則把二者混合起來，一面攪拌甲液，一面將乙液慢慢注入。

乙液 硫化硫酸鈉

九六磅

溫水（攝氏四五度）

二〇加侖

此混和液保持攝氏五〇——六〇度，便逐漸析出銻朱來。依照水洗、濾過諸常法處理，乾燥則在低溫下行之。水洗最好是用微酸性的水。

法國專利第六〇五四〇一號，則在此製法中添加銻鹽類，這樣可製成黃金色的顏料。

特別製法 在三氯化銻的溶液中加入硫化硫酸鈉，徐徐加熱至五六〇度，即生橙黃色沈澱，且逐漸變為紅色。將此沈澱物濾過，收集起來，用稀鹽酸水洗滌，再水洗，最後乾之；工作至此即大致告竣。

## 第四章 黃色繪畫顏料

### 第一節 鉻黃的製法

#### 一 用途與性質

鉻黃 (chrom yellow) 亦稱黃鉛，其化學名稱則為鉻酸鉛。因色調上之不同，雖有所謂鉻橙，鉻紅等之稱；其實，與鉻黃的組織，僅有極少的差異而已，都屬鹼性鉻酸鉛。

此種物質，在比較價廉的顏料中，乃是消費極多的黃色塗料的原料。色澤既美豔，又很能與油混融，可用於油漆、珐瑯、硝化棉塗料、印刷墨、蠟筆、色鉛筆、油畫顏料等等，都是人所熟知的。用作塗料時，即表現其鉛劑的特徵；被覆力強大，且極能抵抗空氣與日光。但若是塗布曝曬於大氣中含有多量硫化氫的都市，尤其是工廠地帶，則會漸次變黑。這就是因為該物對硫化物的抵抗力弱，易受作

用的緣故，所以用時極須避免與含硫黃色顏料混合。此種物質又具有與鹼性物質混用即變為橙紅色的性質。故此種繪畫顏料，不得用於水泥（或混凝土）的牆壁及其建築物，或使用石灰的建築物面。

沒有夾雜物的上等鉻黃，都很疏鬆，指尖即可容易捏碎，且會發出一種微聲，凡有粗糙的觸覺者，則可視為不良品。真正的鉻黃，其鉻酸鉛約占九〇%以上；至於夾雜物，則有石膏、陶土及其他物質。

## 二 鉻黃的色相與原料

此種鉻黃的黃色繪畫顏料，乃是混和重鉻酸鹽（鉀或鈉）的溶液與鉛鹽（普通為硝酸鹽或鉛糖）的溶液製成的。因所用的原料的成分和溶液的濃度等的不同，多少會起色相濃淡或色調等不同的現象。例如：單用重鉻酸鉀與硝酸鉛或醋酸鉛（鉛糖），即很難製成淡黃色，而製成稍稍濃黃的沈澱。故如希望製得淡黃的色料，普通須特別添加一二種硫酸鉛、硫酸鈉或其他硫酸鹽。這樣一來，因為有白色的硫酸鉛存在，才會變作淡黃色。

若是注加適當分量的碳酸鈉（或鉀）液於重鉻酸鉀液中，酸性度就減少，而鉻黃亦就帶紅，或所謂鉻橙；特別是鹼成分多，且長時間煮沸，則成深紅色，而變成叫做鉻紅的顏料。

鉻橙與鉻紅二者的成分，都是鹼性鉻酸鉛，凡紅色的程度越濃者，鹼度亦必越高。

淡鉻黃和其體質 凡鉻黃製得越淡，硫酸鉛等類混合物的分量亦越多，這是當然的事情。此等混合物，主要使用的是硫酸鉛、石膏、硫酸鋇、陶土、硫酸鉛等。而此類混合物在繪畫顏料製造過程中生成出來的物質，計有硫酸、硫酸鈉（芒硝）等等。普通稱此類混合物為體質（body）。

鉻黃的體質以硫酸鉛為最優。至於與硫酸鉛有深切關係的體質材料，計有下列數種：

- 一、芒硝的特點，就是細膩的軟泥狀沈澱物，比重又高，且具不甚吸收油的性質。
- 二、硫酸則有能使鉻黃帶綠色，並使沈澱稍為硬化，成黏土狀的軟泥，而適於濾過的功效。
- 三、明礬普通不甚單用，每與芒硝或硫酸共用。若單獨使用，則沈澱的繪畫顏料難於濾過。其添用的效能，就是在於使鉻黃微帶綠色，沈澱柔軟而成綿毛狀。

鉻黃的淡黃色繪畫顏料，無論怎樣總是易於變色的；要防止其變色，宜用多量的無機酸（有

機酸則不可)來使此種顏料的調製液成酸性,同時,顏料亦用酸性的水洗滌。將硝酸鉛,醋酸鉛爲材料製成的鉻黃,各各放在火爐中烘乾;實驗比較的結果,鉛糖製的實比前者更不穩定,更易變色。硝酸鉛或鉛糖與密陀僧起作用,即形成鹼性鹽,而密陀僧因爲比較價廉,各地的工廠都用此物與重鉻酸鉀來製造鉻黃。其鹼性物在硝酸鉛方面爲  $Pb(NO_3)_2 \cdot PbO$ , 鉛糖方面則爲  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot PbO$ 。但工業上的製法,則將密陀僧溶解於硝酸,其中再加重鉻酸鈉(或鉀)液。這時候,密陀僧即使會殘留一些不溶解部分,亦屬無妨,同時且是必須殘存過量在溶液中的。凡淡黃色的顏料,鉛溶液的濃度應在二〇%上下。最宜注意者,鉛液須一面攪拌,一面慢慢的將重鉻酸鹽液滴入。

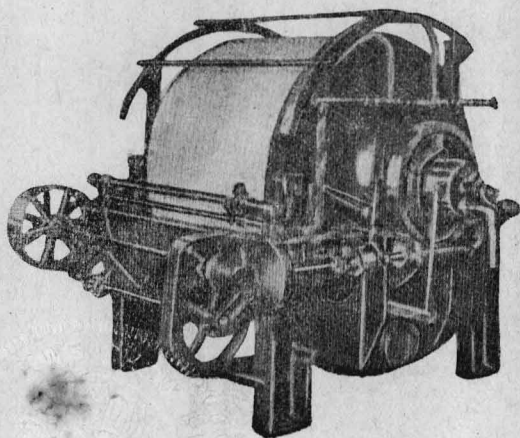
鉻橙與鉻紅 製造此種色料的時候,須用比淡黃時爲濃厚的溶液,且須是鹼性的煮沸液。這二點可說是調製時的基本。又溶液中的鉛必須全部使之沈降,故須用稍爲過量的重鉻酸鈉液。二液混和時的次序,亦與前者相反,將鉛液混和於重鉻酸鹽液中。重鉻酸鹽,鉀或鈉皆可用,惟須選取價格低廉者。希望製得一如己意的色相,用嚴密的注意觀察,以從事煮沸操作,是很必要的。此種顏

料發乾的時候，色彩常呈暗色。但在後面要說的水洗時，可充分洗清鹼性母液；若是疏忽而任其附着，則乾後就非常凝固，致油漆方面不能使用。

### 三 水洗與乾燥

水洗的方法 製成的黃鉛之所以必須水洗，目的就是在於除去夾雜着的鹽分與酸氣；此等成分若遺留其中，當顏料在乾燥時或乾燥後，便會引起色調不良的影響。但是若是淡黃及普通的黃色製品，則存留微少的遊離酸，又似乎較為適宜。因為當遭遇日光及硫化物之時，此種物質即成爲不易變色的因素。

水洗的次序：是水槽中先貯好水，將顏料沈澱物在這槽中慢慢攪拌半小時以上，然後靜置



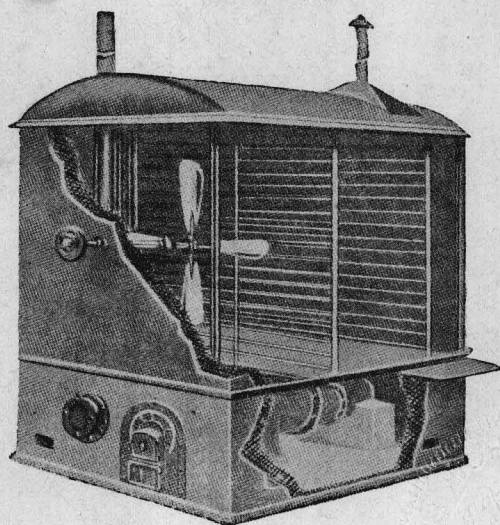
第八圖 直徑四呎之真空濾過機

一夜。翌晨即將上澄液倒出，再照樣攪拌，靜置，經過二次後，乃移於濾過操作。洗滌操作計須整二日；若不這樣細心從事，在乾燥工作時或儲藏中，色就轉變成晦澁，而難望製成鮮麗的製品。

必須特別注意的一點，就是調製極淺淡的黃色，檸檬黃，普通的黃鉛等時候，務使過剩的鉛粉與無機酸（主要者為硫酸）存在於反應溶液中。這是預防在水洗與乾燥時常常遇到晦澁色調與帶紅色調之發生的手段。故重鉻酸過多，就沒有功效。但是乾燥後如依舊含有過量的無機酸，一經與油脂捏合，就會顯出絹絲樣或肥皂樣的外貌了。

濾過法與乾燥法 最理想的脫水

濾過法便是真空濾過法。用本法處理過



第九圖 熱風乾燥機



的顏料，乾燥極迅速，因為脫水充分的緣故。乾燥迅速，乃是使淡色顏料的色澤鮮麗的有效手段之一。就是不用真空（減壓的）濾過機，亦可將細心搾水過的顏料片塊攤鋪於木盒或珞瑯鍋中，用熱風乾燥機來煽乾。

若是用火爐那種高溫來急速烘乾，色彩普通會有暗晦之虞，必須注意。製造得最優良的檸檬黃及普通的鉛黃，可用攝氏一〇五度或以下的溫度乾之，極淺淡的黃色或鮮豔的檸檬黃，則以九〇——九五度為最適宜。又上述後二種顏料中，如含有氧化鉛，則必須以八〇——九〇度急速弄乾；這一種，減壓乾燥法最為有效。使用熱風乾燥機時，顏料塊普通必須預先研得細碎，熱度亦不得超過九〇——九五度（攝氏）。

#### 四 調製工作上應注意之點

各種裝置宜各適合其規模的大小。

主要的鉛鹽類，除上述者以外，如入水有難溶性的鹼性碳酸鉛（鉛白）及氯化鉛等，與酸混合起來亦可利用。惟材料務必選取價最廉的；密陀僧即因此為一般人所採用。中性鹽類就因為價

格高昂之故，除特別用以製造鉻綠外，都不大用爲鉻黃的原料。

關於調製鉻黃及鉻綠的事項，一般應加注意者，約有下列數點：

一、沈澱的攪拌，宜用力強而有效的器械。

二、攪拌此等比重大的顏料，攪拌槽以內徑七英尺，翼一分鐘能旋轉三五——四〇次者爲適宜。

三、溶液濃度須在二〇——二五%；液溫冬季爲攝氏二五度，夏季爲二〇度，整年平均爲十五度左右。

四、各沈澱槽的沈降工作及洗流操作，應待至顏料微粒沈降到一定深度。沈澱層面達到基準線下，才將上澄液傾瀉出去；若急忙放流上澄液，結果製品不良。因洗流操作的關係，鹽分的成分每隨之而各異；尤其是第一次洗流時沈澱未沈至標準深度，更屬如此。這一點又能影響到顏料製成後的物理性。

五、製造鉻黃或鉻綠（鉻橙不在此限）時，鉛液的配製量如發見不足，須立即補充，必須保有

必要的過剩程度。

六、用鹼性鉛液製造檸檬黃或普通黃鉛時，若在沈澱的早期妄濫加水，便會變成氫氧化鉛，此類氫氧化鉛存在，對於製品，在乾燥中會引起變灰或變黑。又洗滌沈澱的時候，若急於縮短工作時間，而添加可以中和酸的鈉類，亦會得同樣的結果。

### 五 各種鉻黃的配合法

淡色鉻黃 (Primrose-chrome)

據一般人所說，要製造此種鉻黃，配合鉛鹽與硫酸鹽的分量，製成的顏料中的硫酸鉛至少須占四十五%。色緻越是淺淡，硫酸鉛的含有量自然亦越多；然而硫酸鉛的增加量是有限度的，要製成鮮明的淡黃顏料，須添加適量的硫酸鉛。這樣一來，纔可製成美艷的軟質顏料。鉛即成氫氧化物而存在於製品中。

醋酸 (八〇%)

一九〇磅

水

四〇〇加侖

上述的溶液先倒入水槽（容積二〇〇〇加侖），次則慢慢加添密陀僧的細粉六〇〇磅，於是在水槽中猛力攪拌。猛力攪拌一小時後，乃試驗全部是否已成醋酸鉛或其鹼性鹽。

次則將下列的混合液極緩慢的加入水槽中，尤其是快要加完時，更須緩慢。加添時自然亦須一面不斷攪拌，液溫須保持一五——一八度。

重鉻酸鈉

一四五磅

硫酸鋁

一〇〇磅

硫酸（九五%）

五〇磅

清水

一五〇加侖

此種混合液一經注入槽中，大概就會起淡黃色的溷濁；全部將要加完時，復添加碳酸鈉（一〇%）液一〇〇加侖左右。但此種鈉液不一定須整整一〇〇加侖都用盡；祇須中和槽中的硫酸，就可中止添注。此時須利用遊離無機酸（硫酸）檢出用的試藥苯紫紅 4B (Benzo purpurin 4B) 製的試驗紙。此種試驗紙，對於酸極為敏感，遇酸色即消失，故很能驗明槽中液的酸度，酸雖則

會殘留一點，但在水洗時即可除清。

注加碳酸鈉液之後，慢慢攪拌三十分鐘即停止。顏料要完全沈降，至少須靜置十八小時，然後再傾去上澄液。於是從事水洗，直至上澄液僅留有少許酸的痕跡，乃告停止。

淡黃色料，檸檬鉻黃。

鉛白的溷濁液以下列配合比率製成：

鉛白（用細目篩篩成的細粉）

四〇〇磅

清水

八〇加侖

其中復注加硝酸，煮沸。

硝酸（比重一·三五〇）

三五〇磅

溶解後乃加水，使全部溶液成一六〇加侖；並放冷為攝氏一八度。其次再添加左列混合液。因為是比較濃厚的溶液，所以攪拌須充分，且須盡量放冷，切不可任其上昇至一八度以上。

重鉻酸鈉

一二〇磅

硫酸鈉

八〇磅

清水

二〇〇加侖

槽內的溶液充分攪拌後，立即將乾燥的無水碳酸鈉八三磅用布篩慢慢篩入槽中，於是再攪拌半小時。

由本法製成的製品，作帶艷綠色的檸檬色，油脂的吸收力很弱，據說應用於硝化棉塗料 (Lacquer) 方面，成績很好。

黃鉛（普通色）此種物質極近似真正的鉻酸鉛，就是製法亦屬直進的；其應注意之點，有下列數項：

一、須使過量的鉛在溶液逐漸溶解時存在；

二、配合法中須添加硫酸少許；

三、顏料濾過及乾燥前，須充分除去鹽分；與調製其他色相的鉻黃時同樣慢慢添加重鉻酸鹽的溶液，工作將終時，尤須緩慢。

左列的配合法恰好配合爲一次液的濃度應在二〇%附近：

醋酸法

醋酸（八〇%）

一二五磅

重鉻酸鈉

二三七磅

硫酸（九五%）

二磅

密陀僧粉

四〇〇磅

以下所說的，又是用硝酸的方法。其調製配合比率稍高；但是製品的色彩卻很佳，且品質亦頗堅牢。工作如進行順利，白鉛這種材料就大致化爲鹼式硝酸鉛，組織很柔軟，而油的吸收率亦比較少。此時須猛力攪拌，且須用適當研成粉末的鉛白，此種鉛白即由細孔篩篩落水中拌溷。

鉛鹽液

乾鉛白

六〇〇磅

清水

三〇〇加侖

將此物混和於次列的溶液中：

硝酸鉛

六〇〇磅

水

四〇〇加侖

重鉻酸鹽液

重鉻酸鈉

五二二磅

水

五〇〇加侖

硫酸（九五%）

一磅

顏料充分水洗脫酸，然後乾之。

## 第二節 不變色鉻黃的製法

### 一 前言

這裏要說明的方法，乃是最近德國萊德倫及君特二氏研究成功的專利法。

所謂不變色並非意即鉻黃絕對不化為黑色；不過是一種物理化學的製法，可製成比從來的製品更能耐受大氣與日光的作用而已。這裏僅摘錄其簡易的部分，且簡述其概要，過於高深的學



理，則一概從略。

## 二 新製鉻黃法的物理化學根據

著者等對於普通所用的沈澱法，即水溶性鉛鹽類與鉻酸鹽類混合液中所生的顏料，乃使黃鉛的斜方晶系結晶在沈澱液中加熱，使之變為單斜晶系，而以幾乎使全部沈澱物變成單斜晶系以上的溫度加熱處理製成的黃鉛，對於大氣及日光極為堅牢的這事實，從來業已確實知道了。其次又知道了一般用為鉻黃基質的硫酸鹽（硫酸鉛）與鉻酸鉛，會形成混合結晶體的類質二像系（isodimorphism）。而此種混合結晶體的變態溫度，又因兩混合體的組成關係各各不同，每隨沈澱物分布的增加及氫遊子濃度的減少，而按照比例增加。

就實際情形說，用較常法更低的溫度，即可使黃鉛（混合結晶體）脫離鉻酸鉛及硫酸鉛而沈澱。但是，低溫度祇消在變態點以上即可，因為無論如何，首先總會形成斜方晶系的混合結晶體。沈澱告終時，即將此水性遊蕩狀的沈澱物，加熱至變態點以上，於是保持其溫度到斜方晶系的全混合晶體，按照定量變為單斜系終了的時候為止。

此種變態在顯微鏡下即觀察得到；沈澱的變態一經終了，斜方晶的粒子就在顯微鏡下看不出了。所以工作時間每因條件而異，大概是在二——一〇小時之間。

上述的變態即使基質及填充劑存在，不待說，亦同樣可以進行，且這樣反而有利。因為材料都是用氫氧化鋁、重晶石、石灰及其他穩定的鹽類。

微之實在情形，沈澱顏料凡沈降容積越大者，其製成的製品，對於大氣及日光之抵抗力亦越強，而色相亦越深濃。這裏所指的容積的大小，乃是在某濃度的液中，顏料沈澱時氫遊子濃度的函數；而對於沈降容積的大小最適宜的氫遊子濃度，須隨時試驗決定之。此種濃度，無論何時，都是製色料時所用原料物質之量的比率的函數。

下列一表，即表示對應各種組成的混合晶體的變態點。沈澱的結晶，如在此等溫度以下，即成穩定的斜方晶系；若在此等溫度以上，則須成單斜晶系始能穩定。

硫酸鉛%（克分子）

變態點（攝氏溫度）

二〇%

三度

四〇%

一〇度

五五%

二一度

七〇%

三九度

八〇%

七〇度

要之，根據上述理論而調製黃鉛的被膜，曝曬於日光中數星期，亦不會顯現什麼黑色變化；反之，應用從來的普通方法所製黃鉛的乾膜，則呈晦色，且會硬化得超乎常度。

### 三 新的配合法

其一 下列三種原料溶解於五〇〇立 (Liter) 的水中，作為甲液：

重鉻酸鉀

二·九仟克

鉻酸鉀

三·九仟克

硫酸鉀

八·七仟克

以下則調為乙液：

水

五〇〇立

硝酸鉛

三三·八仟克

將甲乙二液在攝氏一五度內外混合起來，待黃鉛全部沈降後，即將上部的母液瀉出，並以熱水混爲二〇〇〇立的容積。

其次將全液熱至攝氏六〇度，保持這溫度攪拌約二小時。此後粒狀沈澱的生成物，即全部變爲尖長的結晶。

最後則濾過、乾燥、研磨，於是便製成有光澤而帶綠色的黃鉛。此種製品很難因日光而變色，且極堅牢。不用攝氏六〇度加熱二小時，而以二五度照常工作亦無不可，惟需時稍久，約在十小時。

其二 混合下列甲乙二液，以製造沈澱物：

甲液

鉻酸鉀

一五·五仟克

硫酸鉀

三·五仟克

水

五〇〇立

乙液 硝酸鉛

三三·八仟克

水

五〇〇立

當沈澱行將全部告終時，即導入水蒸氣，以使母液及沈澱的溫度昇至攝氏五〇度。這五〇度的溫度須繼續保持，直至用顯微鏡可以看出粒狀的結晶已完全變為尖形單斜晶系的變種始止。此過程大約需時四——五小時。

於是將沈澱濾過、洗滌、乾燥，即製成帶紅的黃鉛，其對於光線的抵抗力，極為強大。

其三 下列甲乙二液於半小時內混合。

甲液 硝酸鉛

二七份

氯化鋇

五份

水

一五〇〇份

乙液

鉻酸鉀

一一·六五份

硫酸鈉（九八%）

五·八份

水

一〇〇〇份

配合後，乃導入水蒸汽於全液溶液中，保持攝氏六〇度，直至其沈澱實際完全變態為單斜晶系的變種始停。此時生成的顏料，其化學組成爲  $PbO_2 \cdot BaO_2 (CrO_4 \cdot SO_4) O_4$ 。

### 第三節 鉻橙與鉻紅的製法

製造概要與第一節所說的鉻黃製法相同。

鉻橙與鉻黃 與其他淡黃色品不同，是屬於鹼性的；故製品在乾燥時，幾乎無變色之虞。此種製品，係用沸液調製的，濃度在二五%時即可製成。

製法略有不同者，亦有數種，這裏僅就配合法最廉價者述之。

取乾白鉛百十二磅混入熱水中爲溷濁液，再注入下列混合液的槽中。

重鉻酸鈉

五二磅

苛性鈉（固態）

三〇磅

熱水

五〇加侖

須將上面的混合液煮沸之後，方能製得所需的色相，工作時間，大概約在十五分鐘上下。無論橙色或紅色，都可隨意調製；製品堅牢而不透明，但不甚鮮麗；與醋酸鉛、硝酸鉛製成的製品比較起來，其組成略較堅硬。

鉻緋的製法：

甲液

醋酸鉛

二二四磅

熱水

一〇〇加侖

乙液

重鉻酸鉀

七七磅

熱水

一〇〇加侖

丙液

苛性鈉（純粹的）

三〇磅

熱水

二〇加侖

將乙液一滴滴注入甲液中，充分攪拌，放置一小時後，即將上澄液急速瀉去。次復迅速加注丙

液，充分攪拌，並吹入水蒸氣於總混合液中約十五分鐘；吹蒸汽時自然亦須不斷攪拌。

利用本法，可製成鮮明的紅色顏料，其質很柔軟；至於乾燥前須充分水洗，則與前例同。

#### 第四節 鋅黃的製法

此種顏料，別名亦叫做鉻鋅或鉻酸鋅；普通則概稱鋅黃。

成分與性質 一般人皆以為主要成分係鉻酸鋅；但據一九二八年德國華格納氏研究的結果，則謂鉻酸鉀與結合成功的含水鉻酸鋅，才是顏料的本質云。

此種係較黃鉛更淺淡更美艷的繪畫顏料，被覆力既大，對於日光又很堅牢，同時且有較二氧化硫氣等硫化物更不受作用的特點。所以在塗料上消費特別多。至其缺點方面，就是易受鹼所侵蝕，即醋酸那樣的弱酸類，亦耐受不住，很容易就溶解。但對於鹼的抵抗力，卻比鉻黃為大，且不甚為石灰所影響。在水中並非絕對不溶，多少總能溶解一點。加以強熱，則分解而變成灰紫色。

製法 大別有二種。



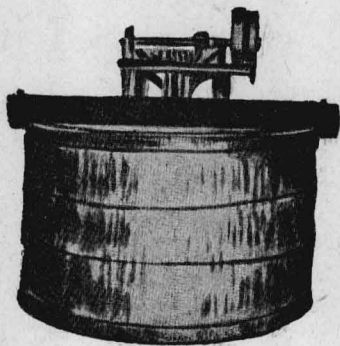
一、使鉻酸鹽類作用於硫酸鋅的方法；

二、氧化鋅與重鉻酸鉀一同煮沸製造的方法。

第二方法中，亦有使用重鉻酸鈉者。用鈉法製成的製品，不如普通的那樣帶有淡綠色，而且稍具入水可溶性。故其價格低廉，祇有不計及品質之優劣時候才從事製造，以下即就以重鉻酸鉀為材料的製法述之。

工業規模的作業，普通是用六〇〇加侖容量的槽生產半噸上下。槽須用裝有強力的攪拌器，如第一〇圖。

不斷將鋅華的溷濁液加以攪拌，同時投入結晶硫酸鋅，待至全體溶解均勻了，再徐徐加添結晶重鉻酸鹽。攪拌自然仍繼續不輟。工作時，槽中的液溫務必保持攝氏一六度內外，添加鉻鹽後，仍繼續攪拌半小時，然後靜置數小時，這樣處理過的沈澱物，不須水洗，即直接移於



第一〇圖 裝有攪拌機的原料混和槽

## 濾過工程。

此法與古書所載的製造顏料法所異者，只有省略水洗手續一點。舊法中，凡將濾液儲集來蒸發濃縮的液，即供洗滌沈澱物之用；此法今日幾乎廢絕了，今日實際通行的方法，是把顏料舖為薄層，施以減壓濾過，次則用螺旋法來壓榨。如有人定購錳黃的特製品，則把上述壓榨過的沈澱物用二〇——三〇加侖的水洗滌，然後再行壓榨。壓榨濾液，普通是不儲藏的，僅供配製廉價貨時添加之用而已。製造廉價貨宜利用重鉻酸鈉，前已說過；但當反應告終及壓濾時的溫度，則不可降落至十六度以下。因為副生的硫酸鈉，如溫度過低，便成難於溶存的狀態，從而就有析出之虞。硫酸鉀較芒硝容易溶存得多，故不會發生上述的缺點，一般之所以都使用重鉻酸鉀，就是為這緣故。

代表的配合法：

氧化錳

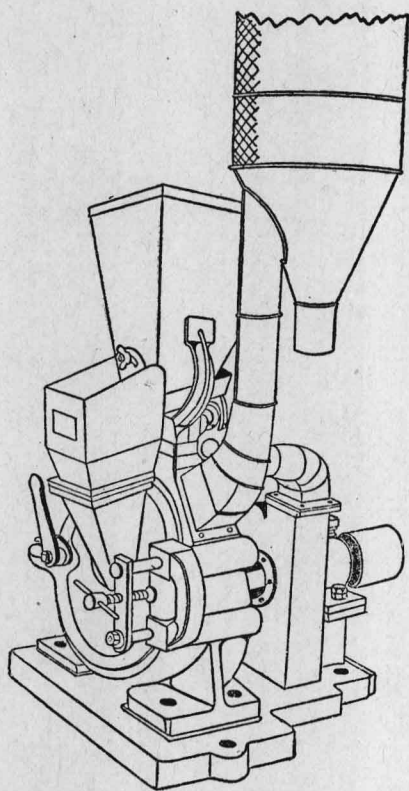
八〇〇磅

溫水（攝氏一五度）

二〇〇加侖

上液充分攪拌後，再注加一五〇加侖的溫水沖淡之，繼則混和結晶硫酸錳二四〇磅，攪拌約

半小時。



第一圖 顏料研粉機

三十分鐘後，復混加結晶重鉻酸鉀二〇〇磅，並加溫至十七度上下。但在濾過以前，暫時亦不妨降低為十五度。又配合液的濃度，有時亦不妨比上述的濃厚一點。加溫是用蒸汽管。

總之，如望製成色澤優美的顏料，極細心攪拌，是最為切要的。至於使壓搾塊乾燥，則以在減壓加熱裝置行低溫處理為最適宜。製品須研成細粉，最好是用石製滾磨 (Roll Mill) 來輕輕研碎。

## 第五章 褐色繪畫顏料

### 烏賊褐顏料的製法

#### 一 前言

烏賊褐顏料 (sepia) 是水彩畫料中不可缺少的；在水及酒精中不溶解，色彩優美，日光抵抗力強，很難褪色。但因不宜與油類混合，故不能用製油畫顏料、印刷墨、油漆等物。

原料是產於各地沿海岸的烏賊類臟腑中所含的墨汁。故凡醃製烏賊時的臟腑廢物，都可供其利用。

#### 二 製法

##### 其一

原料處理 最好是蒐集新鮮的墨囊，倒入水槽中，充分洗滌，除去鹽分。水槽祇消四斗桶就可。次則注加用鹽酸製成的酸性水，攪拌，洗出墨分，暫時放置，以使其沈澱，於是倒出其上澄液。殘留於桶底的墨分，則澆以含有蟻醛5%的溶液，復加攪拌；這樣便成防腐性而耐於儲藏，且便於輸送的物質。

製造工程 照上樣加工準備過的原料，即以下述的方法處理，促其溶解。

墨分

一分（重量）

苛性鈉

二〇分（重量）

水

適量

加熱溫度

攝氏百度

加熱時間

十分鐘

溶解液復用水沖淡，濾過，並注加鹽酸，於是暗紅顏料（*ropia*）即沈降下來。將這暗紅顏料從液中分出，並用稀酸液洗滌，其次復在清水中洗滌，然後弄乾，研成粉末。

實驗的實例如下：

墨分（原料）

一〇克

苛性鈉

二〇〇克

鹽酸（比重一·一九）

六〇〇 c. c.

暗紅顏料之殘留比率

七克

其二

原料 材料係蒐集浸漬蟻醛的墨汁囊（非第一法中所述的），將囊割破，用細孔的金屬網來濾過墨分，然後充分水洗。其他則大致與前述者相同。

製法 目的是在精製分出墨分，故首先須添加苛性鈉二〇%的液作溶劑，並加熱攪拌。次則混和下列數種能夠使暗紅色顏料從本溶液析出的藥品，如鹽酸、硫酸亞鐵、明礬、硫酸鋅、醋酸鉛、氯化鋇等。

據實驗的結果來看，醋酸鉛（鉛糖）成績最好，但有併集夾雜物的缺點。次之，則為硫酸亞鐵。

明礬等；鹽酸法的收穫率最小。如恐暗紅色顏料中會遺留酸氣，則宜捨去鹽酸而以別種鹽類代之，方較安全。

暗紅色顏料的色調如下：

- |         |      |     |
|---------|------|-----|
| 一 鹽酸法   | 黑褐色  | 濃色  |
| 二 硫酸亞鐵法 | 黑褐色  | 濃色  |
| 三 明礬法   | 黑褐色  | 稍淡色 |
| 四 硫酸鋅法  | 灰黑褐色 | 淡色  |
| 五 醋酸鉛法  | 褐色   | 淡色  |

就色彩的光澤論，以硫酸亞鐵法為最強，次位係鹽酸法，第三是醋酸法，以下則屬明礬法並硫酸鋅法。

此種顏料每一斤的生產費用，用硫酸鋅、硫酸鐵、明礬的三種方法，是一元八角至二元；其次鉛糖法則超過二元，鹽酸法最高，約三元。從品質來說，應推鹽酸法最為優良；經費廉省者則屬綠礬法。



(硫酸亞鐵)

三 烏賊褐顏料之成分及其化學性質

烏賊褐顏料的主要成分是動物褐黑色素 (melanin)。此種色素在人及動物毛髮皮膚中亦有，呈褐色乃至黑色。普勞特氏曾分析烏賊褐顏料，而發表下列的百分率：

動物褐黑色素

七八·〇〇

碳酸鈣

一〇·四〇

碳酸鎂

七·〇〇

硫酸鹼及氯化鹼

二·一六

有機物

〇·八四

動物褐黑色素及分解蛋白質褐色素 (tyrosin) 的化學 前已說過，動物褐黑色素乃是含於毛髮或黑色動物及人類表皮中的暗褐色，紅褐色或黑色的色素。分解蛋白質褐色素這種物質，其組成與反應，亦類似動物褐黑色素，故生物化學家有視雙方為同一物的傾向，但一般人對於這說

卻未敢深信。分解蛋白質褐色素乃是蛋白質的酸，加水分解的生成物，屬暗色的色素，據說含有吡啶、氨基丙酸、陳乾酪質、2,6-二氨基己酸、氨基酸等物云。

這二種物質，其色的本源，可說是在於鐵、硫及特別的有機化合物。多數動物褐黑色素都含有鐵，但亦有不含鐵的。即硫方面亦與鐵同，有時含之，有的則否。這種差異，大概是由於動物褐黑色素的純度沒有標準的緣故。動物褐黑色素的元素組成如次表，烏賊的動物褐黑色素亦可以此類推。

	人	毛	馬	毛	黑	人	皮	膚
碳		五六·一四		五八·四四			五一·八三	
氫		四·二		五·五五			三·八六	
氮		八·五		一一·七〇			一四·〇一	
硫		二·一		三·六四			三·六	
鐵	○			—			—	

動物褐黑色素對於化學作用具有抵抗力，在水、酒精、醚、苯、中性鹽類溶液及稀酸中，是不溶解

的。但在鹼或碳酸鹼溶液中則很易溶解。若用酸來中和，或使之變為酸性，並添加醋酸鉛，硫酸亞鐵或氫氧化鋇，都會從該溶液中發生沈澱。

從動物褐黑色素的分解生成物，可以獲得吲哚， $\infty$  甲基吲哚及氨（三者皆屬屁、糞、尿的臭氣素），可是鹽基、苯酚、二硫化雙氨基丙酸、陳乾酪質及〔 $\text{H}$ 〕甲基〔 $\text{G}$ 〕氨基戊酸等物。則並未發見過。

## 第六章 綠色繪畫顏料

### 第一節 鉻綠的製法

#### 一 種類與性狀

種類 別種顏料亦有同樣稱為鉻綠的，其實，在組成上，其成分混有稍異的綠色顏料，故製法亦各各有別。

一、鉻黃與普魯士藍（鮮藍）混合成功的；此種在綠色顏料中用途最多最大。其製法有二，即濕式法和乾式法。本書擬敘述的是濕式法。

二、又有一種主要成分是含水氧化鉻的顏料。濕式製法製成者，耐久力很大，可是色相不鮮明，用途亦少。乾式法的顏料，則為重鉻酸鉀與硼酸的混合物，在爐中灼熱熔融，然後精製的，具有一種

安定的綠色，很堅牢，故需要相當大。

三、布朗斯威克綠乃是將鉻黃與普魯士藍的混合物，混合於硫酸鋇基質中而成的。這一類製品，普通雖稱爲布朗斯威克綠，然而有人則以爲這名稱並不是專用於這顏料，凡屬優良的綠色鉻顏料，概以此總名冠之。準此，則所謂布朗斯威克綠，無疑的必是鉻綠的一種。

性狀與用途 上列的（一）與（三），其內容差不多相同；此等混合顏料如製造適宜，對於風雨相當有抵抗力，即受日光曬曝，亦很堅牢，故於一般的塗裝上，需要很大。至於其特徵，則有製法簡單，色相美麗，被覆力強大，價格低廉數點。除充作塗料以外，印刷墨、水彩畫顏料、油畫顏料、蠟筆等等亦可使用。

## 二 製造上應注意之點

製造色相鮮艷的鉻綠時，鮮明的鉻檸檬實較普通的鉻黃爲適宜。普魯士藍則宜用無金屬光（青銅光）或沒有帶紅或帶紫藍色的種類。故鮮麗的綠色顏料，其材料與柏林藍（即普魯士藍）有若干關係。

以下即列舉各重要事項以供參考：

- 一、鮮藍須用充分水洗過（但非洗滌過甚），且須新鮮製的；製成的儲藏品是不適宜的。
- 二、將全部鉛鹽溶液或鉻黃成分之溷濁液加於鮮藍液中，充分攪拌；但須在添加重鉻酸鹽以前行之。

因為這樣一來，大部分的可溶性鉛便在鮮藍分子中吸着有一定度，因而藍色及黃色的各色料之間結合得很緊密，結果就顯出於製品了。

三、重鉻酸鹽及硫酸鹽的溶液，與製造鉻黃時同樣，須一面充分攪拌，一面極緩慢的注加。

四、酒石酸可添加少許，以保持鉻綠的光澤。當重鉻酸鹽的溶液全部注入之後，酒石酸必須立即混和於製成的鉻綠中。若過於遲緩，效果便不大。所以酒石酸溶液須預先準備，以便要用時立刻可以取用。

多數著者，關於這事實，都以為酒石酸的作用不明。據管見所及，這大概就是化學未發達時代的遺法，而效果究竟是否一如所傳的，還是個疑問。有些從事此道的人，偶亦使用極少量的膠，土耳其

其紅油 (rottoe) (硫酸化油) 磷酸鉍、醋酸等物，以作鉻綠製品的顯艷劑。醋酸普通是與酒石酸合用的，但用作顯艷劑，則完全不合理；故若就此點考察起來，酒石酸的作用，尤其難於說明了。

五、一般所承認的是需要的鉛劑，必須大大超過調製鉻黃時的重鉻酸鹽及硫酸鹽的分量。這種規定，主要的目的大概是指部分過剩而言。

最困難的問題，就是防止鉻綠與油（如製造油漆時那樣）遇合即起浮昇 (Floating) 這現象；此種現象，在帶深藍的鉻綠尤其顯著。鉛劑的比率越多，即黃色料越多，此種傾向亦越減少，這現象亦可從油與鉛劑之物理的親和力來解釋。該親和力又在濕潤的普魯士藍與鉛鹽液之間亦可能存在。

要使上述的困難大大減少，有二個方法；第一是力避普魯士藍與鉻綠之過度水洗；第二則為施用稀薄的重鉻酸鹽溶液（比調製鉻黃時的較薄），而且在調製色料的工作中，極快的攪拌。

### 三 鉻綠的調製

調製鉻綠有很多的配合法，但亦有製造家自行設計的；須視製造裝置與各種材料，或應定購

的關係而製出具有指定的色調或特別性質的顏料。所以這裏僅略舉其代表方式，以資參考而已。  
 濃色鉻綠（醋酸法） 所用材料須是新鮮的柏林藍（即普魯士藍）且是充分水洗過的。此外又有密陀僧與醋酸，而醋酸係用以溶解密陀僧（氧化鉛）。此後乃照下列的次序進行。

用水洗滌有光澤而帶綠色的柏林藍（乾燥品約在三三六磅），將上澄液放出，再把其液調濃，使之成爲六%附近的溷濁液。這方法如能調製爲適宜的濃度，以後每次的配製即完全倣效之，便決不會錯誤。再則爲使沈澱更方便起見，槽最好是狹而高，這樣，於水洗亦很適宜。

密陀僧

五〇〇磅

清水

三〇〇加侖

用醋酸混入上述的攪拌液中，並充分攪拌，直至反應告終爲度；其醋酸（八〇%）量約須一三五磅。於是復將這溶解了的鉛液注入以前的柏林藍溷濁液中，充分攪拌。攪拌充分之後，乃將次列的沈澱生成液以中等速度（不遲不速）混加進去。

結晶重鉻酸鈉

三一〇磅



鉀明礬

一八磅

清水

三五〇加侖

混加液快要加完時，混加工作須改變慢一點，復充分加以攪拌。絡綠的混成，歷時不須一分鐘以上，故在重鉻酸鹽的溶液全部加完時，須立即添加下面的酒石酸液：

酒石酸

一〇磅

清水

一〇加侖

於是再攪拌十五分鐘，然後混和滿槽的水，使顏料沈降，其次乃行水洗，將鹽分悉數除去。這些不純物鹽分，大概都屬醋酸鈉，故如要判定濾過工作是否恰到好處，最簡便的方法是取一滴水洗液，在舌尖舐嚐，就可知道。

每次水洗時，水須相當緩慢的充混；而水洗工作的時間，亦不得過於延長。若是洗用水灌注得過於急激，或水洗過度，絡綠便會浮起一部分，且能阻礙沈降與濾過。一經發生這障礙，慢慢加添濃鹽水（食鹽二五%的溶液），即可矯正一部分。至於施用濃鹽水的數量，是配製的色料一〇〇〇

加侖用二〇加侖以下。添加時自然亦須一面不斷的攪拌。

## 第二節 翠色鉻綠的製法

翠色鉻綠 此種是帶藍而淡明的鉻綠，各方面都有相當的需要。此種物質普通係利用市上出售的硝酸鉛或鉛糖調製的，其法是取上等的中國黏土（陶土）為基質，再混合柏林藍。原理與製造鉻綠相同，在黏土與柏林藍的溷濁液中加入鉛鹽液，並攪拌數分鐘。於是以適當的速度注加重鉻酸鹽與芒硝，繼則立刻添加酒石酸液。但此種酸液須比調製鉻綠時稍為多一點。本法亦最宜鉛分加得很過剩。沈澱的色料亦須充分水洗。

茲列一種調製色相中等的翠色顏料的配合法於次：

甲液

柏林藍

八四磅

中國黏土（陶土）

二二四磅

柏林藍須新鮮的，經過水洗調成溷濁液（五%）來用。

乙液 硝酸鉛

一七二磅

清水

一二〇加侖

加熱溶解後放冷爲攝氏十六度才用。

丙液 重鉻酸鈉（結晶）

七五磅

鉀明礬

二磅

硫酸鈉（芒硝）

四磅

溫水（十六度）

一〇〇加侖

丁液 酒石酸

四磅

清水

四加侖

依照上述的配合法來調製顏料，宜用六〇〇——八〇〇加侖容積的槽水洗。

### 第三節 布朗斯威克綠的製法

淡色製品的製法 用大小適當的槽，先混和並攪拌下列二種原料：

純白的重晶石（硫酸鋇）

八九六磅

柏林藍六%的溶液

四二磅（乾燥品）

不單獨使用重晶石而代以沈降性硫酸鋇的混合物亦可。次則注加鉛糖液；所謂鉛糖液，係下列二物合成的：

醋酸鉛

二八〇磅

清水

一五〇加侖

二者攪拌約十分鐘，復添加下列配合的重鉻酸鹽液：

重鉻酸鈉

八四磅

芒硝（硫酸鈉）

一八磅

清水

一〇〇加侖

時注加工作須極緩慢行之，一方且須充分攪拌，二者同時並行。繼則立刻加添酒石酸四磅

的溶液。用此法製成的顏料，須較濃綠製品時更迅速行水洗。

濃色製品的製法 大致是依照淡色製品的方法；其不同處有下述數點。

基劑用適當品（例如重晶石）一〇〇八磅，其中注加柏林藍的溷濁液（乾燥品）一七〇磅，一如前例；即注加鉛糖的溶液亦同，重鉻酸鹽液中不用芒硝而用明礬十二磅。

注入鉻液告終時，即加添酒石酸四磅的溶液。製成的綠色顏料必須經過水洗；而洗滌工作必須留心慢慢進行，這樣方可避免如製造塗料在混合油脂時引起的那種「浮昇」（Floating）。

用途 布郎斯威克綠製法比較簡單，色相又很美麗，價格復低廉，且富有被覆力，故用途很廣，如室內塗料，印刷墨、油畫顏料、水彩畫顏料等都可使用。

#### 第四節 翠玉綠的製法

翠玉綠 (emerald green) 又名碧綠，乃是極美艷的綠色顏料，其成分為鹼性醋酸銅與亞砷酸銅的結合物。因為含有極毒的砷及銅，故使用時切須留意；另一方面，又因這毒性的關係，用此種

繪畫顏料彩色的地方，每可避免蟲害。所以船舶用的船底塗料中凡含有亞砷酸銅的油漆，極爲人重視。

色彩既美麗，被覆力又相當強，今日大爲美術家所樂用，對於油畫及水彩畫無不適宜，即作爲高等裝飾物的彩色材料用，亦不可或缺。然而在工業方面用途卻不大，因此需要量亦就比較少。

不但對於日光很堅牢，遇濕無變色之憂，同時且很易溶解於酸鹼，在氨水中尤易溶。

配合與製法 製法有好幾種；茲舉一種工業製法說明之。

取醋酸（六%）二二四磅混入儲水的珐瑯槽中，充分攪拌，然後用消石灰（新鮮的貝殼灰即可）一〇磅慢慢攪雜於槽中，待至全部已經混和了，再慢慢注入結晶硫酸銅五二磅與溫水（攝氏二五度）四〇加侖混成的溶液，最後復混加白色亞砷酸四八磅，猛力攪拌五——十分鐘後，加熱至五〇——六〇度，於是放置起來。這樣一來，綠色的結晶便逐漸產生，等到快要生盡了，乃將上液瀉去，蒐取碧綠的結晶，去水，並以低溫度乾之。

製造此種顏料時，須極謹慎從事；加以亞砷酸是有毒的，務必處理得不使其飛散空中。

原书缺页

原书缺页



其他種類的屬名有別了；普通皆指純良品（巴黎藍，銅藍）而言。二者的底色，都帶很強的紅或紫藍色。

三、所謂布郎斯威克藍乃是體質中另含有硫酸鋇、白堊、石膏等的物質；體質的混合量有多少之差，色相亦有濃淡之別，主要皆用於價格比較便宜的貨色。

四、可溶性柏林藍者，乃是入水能溶的柏林藍，其主要用途爲白棉及白麻布的精製劑（即染白），此外亦消費於製紙方面。

五、此外又有叫做煤氣藍、安特渥普藍的。前者係利用煤氣公司精製煤氣時的氧化鐵廢物製成的；後者則爲混加劑中使用明礬、硫酸鋅的，需要皆甚稀少。

## 二 性質與用途

性質與製法 合黃血鹽與鐵鹽製成的藍色的沈澱顏料，就是柏林藍。普通所用的方法是使黃血鹽作用於亞鐵鹽，以造就白色沈澱，其次再用氧化劑氧化之，俾其變藍。利用此法製成的顏料，實較使鐵鹽直接作用製成的製品爲優，分子微細，且有銅光。

可供氧化劑用者有漂白粉、硝酸、氯酸鉀，其中尤推應用氯酸鉀與鹽酸的方法，成績最爲優良。柏林藍對於日光及空氣頗有抵抗力，於鹼則很弱，一部分會變爲氫氧化鐵，致成褐色。但是酸類卻沒有什麼影響。

用途 水彩畫顏料、蠟筆、色鉛筆等都須消費此種顏料；需用最多的方面，大概要算印刷墨、加工製紙業及珐瑯、油漆、洋漆等塗料界了。此種用於塗料的柏林藍，以沒有青銅的金屬光的製品最受人歡迎。應用原來的柏林藍的製法時，多可製成沒有銅光的製品，其最優良者，底色常帶紅，而組織成分則含有少量的氧化鋁。

### 三 調製上應注意的要點

製造困難之點 據英國此業中人說，製造此種顏料時所應謹慎提防者，就是前後連續的配製工作，其條件應適宜而且正確，以製成性質一致的製品。而解決這一點的因子，乃是物理上的；下列四項，似乎差不多都有關係云。

一、使藍色氧化的氧化劑之種類 (type)，係主要因子之一；

二、原料配合量的比率，尤其是氧化劑的分量；

三、溶液的沖淡程度、溫度、攪拌的情形，材料混和後移入氧化作用的間隔時間，以及其他物理的條件；

四、施用的氧化劑，須較理論上的計算量少；特別是在製造沒有銅光的製品時，當顏料煮沸之際，須盡量導入很多的大氣中的氧。

加熱度和煮沸程度的標準，以及其他所有的因子，都須嚴密統制執行。參照他人的工作報告的文字，未必完全靠得住；最善的工作方法，還是根據實際的經驗纔可決定。

無銅光的柏林藍 在配合材料之時，混入微量的氧化鋁，雖被視為防止藍色沈澱發生銅光（金屬樣的光輝）最有效的方法；然而和油練合之時（油漆等），色緻可稍變淺淡，且會減少光澤。要之，要每次成就適宜的配合工作，以製出沒有金屬光而又深濃色的顏料，是非常困難的；有些製造業者用盡心思，纔偶然製成的無銅光的製品，都當作特別貨色出售。準此，這種製品，真是除了配製，工作偶然適合因而製成者外，可說是沒有辦法了。

茲將無銅光柏林藍的調製方式並記於下，以供參考：

一、氧化劑單使用氯酸鉀與鹽酸；

二、主要氧化劑氯酸鉀須預先放入未氧化的（白色沈降物）液中；

三、氧化劑即使稍嫌不足，亦聽之；因為在水洗及乾燥中，受到空氣的氧化作用，最後亦會產生深濃的色相；

四、不可添加會變成濃厚狀態的氧化劑；且須隨着反應的進行，慢慢混加少量；

五、溶液最好是比較稀薄，普通濃度為一〇%，此時則以八——九%為適宜；即使再薄一點，亦會因含有氧化鋁的關係，而可製出適宜的顏料；

六、整個操作中，攪拌須充分行之；

七、顏料要弄乾，須用低溫迅速處置；

八、變藍色的氧化操作，不得在沸點附近行之。

就他種柏林藍的品種觀之，大概都屬濃色，底色帶紅的，又金屬光輝中等的；調製此等顏料，須

添用鉀明礬液。

#### 四 紫藍「紺」的製法

代表的配合法一例如下；而溶液的濃度，依照常例，是在一〇%。

良質的綠礬

一二〇磅

冷水

一二〇加侖

二者放在一〇〇〇加侖容積的水槽中溶解；次則將次列二物製成溶液：

鉀明礬

二〇〇磅

水

一〇〇加侖

並倒入槽中，加注時須攪拌。二種液充分混和後，復徐徐添加次列的溶液：

黃血鹽

一〇〇磅

水

二〇〇加侖

以上各液，皆在攝氏十六度，或其附近。顏料的底色，若望富於紫藍，鉀明礬是不可缺少的。

氧化時用氯酸鉀六磅放入前記混合液中是很有效果的；繼則取市上出售的硝酸五〇磅，歷一小時慢慢滴入，並不斷攪拌。製造帶紅的柏林藍時，普通須繼續煮沸四——六小時。

至於水洗，須在最初傾瀉上澄液以前，且務必使顏料從速沈降。以後的水洗工作，則須行得適度，若洗滌過度，則變性為半溶解性或超微粒子，致使非常難於濾過和脫水。這樣製成的顏料，日後用以製塗料時，很難於捏和而容易浮昇（floating）。萬一不留心，所配製的紫藍沈澱物水洗過度，致有可溶性或沈降困難的傾向，矯正之法，祇消添加少量的稀醋酸，並加以攪拌即得。

若是廉價的定購貨而要求速成時，在第一次水洗後，可用碳酸鈉來中和顏料中的氧氣，這樣即可省却水洗工作，而時間亦就可以縮短了。但這方法係用鹼溶液的，故必須特別留心，添加須慢慢進行，其間且須不斷的攪拌。此時會有一點無機酸存留於紫藍中，但亦屬無可奈何之事。

這一類的柏林藍，其乾燥操作，最好是用低溫的熱風行之，否則色相變劣；若予以過度的高熱，有時甚且自然發火而燃燒。氧化劑妄用過多，最容易惹起發火之弊。

## 五 巴黎藍的製法

品質優良而深濃的純銅光的紫藍的製法如下：

甲液 黃血鹽

二〇〇磅

清水

二〇〇加侖

溫度爲攝氏十六度

乙液 良質綠礬

二一〇磅

清水

二〇〇加侖

液溫爲十六度

將甲乙二液同時注入水槽（容量二〇〇〇加侖者）中，其時攪拌機即在運轉中。十分鐘後復注加丙液鹽酸（比重特氏二八度）三〇〇磅；全部的混合液充分攪拌，一面則從事煮沸，一小時後，再慢慢加注丁液，注加時須費半小時以上。

丁液 重鉻酸鉀

二六磅

清水

五〇加侖

這樣製成的柏林藍，再煮沸一——二小時，最後則靜置使之沈降，於是瀉出上澄液，水洗。重鉻酸鉀之所以用爲氧化劑，乃在其能夠生出最優良的銅色；至於須慢慢注加，乃避免色調變晦澀的緣故。

## 第二節 紫藍的經濟製法

氰化物廢母液之利用 在通行的方法上，製造氰化鹼及黃血鹽的工廠所感困難者，即在分採此等鹽類時，須時常蒸發主體的溶液，使之濃縮，因而消費了多量的燃料。而且對於這製造法無論怎樣謹慎從事，一部分氰化鹽類仍殘留於母液中，不能完全收回；採集率既低，製品的價格便自然昂貴。

要排除上述的缺點，對於工業上的主要製品氰化物（即黃血鹽）分離後的廢殘液，須作有效的處理，以期此種製造工業合理化，而減低生產原價。廢殘液的有效處理，就是標題所示的經濟新製法。此種方法，製出的製品，確能比使用正當黃血鹽爲原料的紫藍更低廉。



紫藍的新製法 黃血鹽結晶並分離後的廢殘液中，如這種成分猶確含有一〇〇分的時候，即加注硫酸銨二〇分的水溶液，次復添加氯化鎂（鹵汁）或氯化鈣的水溶液。

氯化物溶液一經添加進去，即生出白色沈澱，於是一面繼續加注，一面慢慢攪拌，直至不再生出白色沈澱始停。沈澱物便是碳酸鎂或碳酸鈣，可精製為商品出售。至於應使用鎂鹽抑是鈣鹽，則視採集合算與否而定。

將上述碳酸鹽的沈澱濾分，並將濾液慢慢攪拌，慢慢注入綠礬（硫酸亞鐵）九〇分的溫液中，便生成亞鐵氰化鉀的白色沈澱。再將此種沈澱物用氯酸鉀一二分及鹽酸四十分促其完全氧化，可採得品質優良的紫藍八十分。但氧化劑中，氯酸鉀液須先注加攪拌，其次再慢慢滴入鹽酸水溶液。

本法之化學考察 紫藍一遇鹼，很容易分解，這是衆所熟知的。而黃血鹽的廢母液又屬強鹼性，通常含有較理論數為多的鹼鹽類，所以很難直接用此製造紫藍；否則中和此等鹼所需要的硫酸或鹽酸的量必多，經濟上很不利。

爲打破這難關，乃預先添加少量鉍鹽類於黃血鹽母液中，繼則混加鹼土金屬的鹽類，這樣，母液中的鹼鹽便與鹼土金屬鹽起反應，而生成碳酸鹽的沈澱；同時，母液亦變成中性。原液之變性而爲中性液，便是宜於製造紫藍的重要點（此時的鉍鹽類的作用不詳。）

這裏應注意者，是普通黃血鹽的溶液中如添加了鹼土金屬鹽的溶液，亞鐵氰化物便成不溶性鹽，終日和鈣及鎂等（鹼土金屬）碳酸鹽一同沈降，不免要遭受損失。因爲這樣一來，可變成紫藍的物質就無從採集了。少量硫酸鉍混在其中，即可免除此種缺點，並可使亞鐵氰化物溶解而保存於液中。

### 第三節 鈷藍的製法

異名 鈷藍之外，又有泰納爾德氏藍之名。

成分 表面上製法雖同，但因原料關係，成分卻有異。有的主成分是鹼性磷酸鈷及氧化鋁，有的則爲鹼性硫酸鈷與氧化鋁，有的又是由氧化鈷和氧化鋁構成。

製法 最近通行的簡單調製法如下；製品的主要成分是屬於上述的第三種。

醋酸鈷

二八磅

鉀明礬

二四〇磅

二者各製成溶液，然後倒入槽中混合，其中復緩緩加溫熱至攝氏二〇度的無水碳酸鈉一〇%的溶液，直至沈澱業已完全為止。

其次是將沈澱物水洗，濾過，乾之，然後納諸清潔的陶製坩堝內，用烘焙爐灼熱三四十分鐘，直至變成暗紅。坩堝中的內容物遂化成藍色，於是用花崗石的石磨磨碎，再經水磨後即成製品。

此種顏料很堅牢，主要是用於彩畫顏料方面。

### 參考書

商務印書館出版 最新化學工業大全第九卷

Bersch, Dr. J. Manufacture of Mineral and Lake Pigments

第一編 第七章 藍色繪畫顏料

101

Curtis, Dr. C. A. Artificial Organic Pigments and their application

Harrison, A. W. C. The Manufacture of Lakes and Precipitated Pigments

Journ. oil and colour chem. Assoc.

Oil and colour Trade Journal.

## 第二編 蠟筆的製法

### 總論

蠟筆 (Crayon) 乃是今日各國大多數小學生學習圖畫消耗最多的繪畫顏料。繪畫顏料大別起來有水彩畫顏料和膠畫料 (Tempera)、油畫顏料、油漆等，從廣義方面來解釋，這些顏料皆屬於濕性繪畫顏料；若蠟筆及着色堊筆 (Gastel) 等，則為乾性物。而蠟筆又有軟質和硬質二種。

軟蠟筆因為是油脂，蠟與色料加熱混合並灌成一定模型的製品，所以在夏季或氣溫高的地方，很容易變軟，致不便描繪；另一個缺點就是容易折斷。蠟筆本來的短處，即在於極難使色彩的濃淡臻於自然，水彩畫顏料則有水來自由滲暈的長處。然而蠟筆却可以重疊彩色，可以塗成混合

色；祇是色彩塗得濃厚，則又發出一種蠟光，令人厭惡。

硬蠟筆的製造工程與軟者稍異，乃是將色料與體質（上等陶土及滑石）練合後，用機械強力壓出為一定模型的，所以沒有因熱而軟化之虞，且不易折斷，這是與軟質品不同之處。

組織成分中沒有蠟分，故畫面上不致生出蠟光，且很容易重疊彩色，一筆一畫落於整個畫面的痕跡，都顯然可見。

晚近所出的製品，其特徵即幾乎含有上述硬軟兩種的長處，例如：

- 一、製法係採用簡便的灌入法，不易折損，其強硬程度且具有彈力性；
- 二、特留心添加基質與結合料，以避免軟質物所有的那種蠟光；
- 三、被覆力強大，有可以「舒展」的好處；可自由重疊色彩，以塗成混合色；褪色及變色亦皆減少；

蠟筆與其他繪畫顏料比較起來，作為表現色彩的材料雖極不自由，然近來非常發達的這種製品，確是小學校低年級用的繪畫材料所不可缺少的，故蠟筆自然仍舊有其生命，有其存在的價

值。從圖畫教育上觀察起來，蠟筆的獨特長處，約有下列數點：

一、適合兒童的嗜好；

二、適合兒童心理發達的最初階段所有描繪心理的最初階段；

三、使用簡便，蓋蠟筆為素描的材料，同時又是表現色彩的材料；換言之，蠟筆乃是繪畫顏料的直接使用材料，不須筆、畫板 (palette)、筆洗等媒介即可直接描繪；

四、表現自由；蠟筆給予適合幼稚時代的表現的自由，不須任何技術技巧，即可直接用以表現。在線描法及塗描法上，發色既鮮麗，無混濁之虞，可極單純的使用；

五、不必空費等待乾燥的時間；

六、衛生上無害，價格亦低廉。

為著確保蠟筆今後愈有存在的價值起見，不消說，自然有賴於製造業者精益求精的改良其製造工程；各原料之合理的處理法，以及製品描繪的光度、色度等亦須加以研究，務必對於此道具豐富的知識，以應來日方興未艾的需求。

## 第一章 蠟筆的原料

### 第一節 顏料（繪畫顏料）

關於蠟筆主體的顏料，即繪畫顏料的一部分，業於前編中說過了；這裏僅就沈澱色質顏料約略述之。

沈澱性無機質顏料的色相，其種類是有限的；至若煤焦油色素，則達數千種之多；故如利用人造色素，無論什麼色彩的顏料都可製造。至於沈澱性顏料，一言以蔽之，就是「水溶性的色素與金屬鹽類結合起來，而變成不溶性的有色沈澱物的一種物質。」金屬鹽類的顏料所必備的適當條件如下：

一、富於被覆力；



二、能增加比重；

三、能適當顯現色彩；

四、與色素互相作用而不變色。

此類金屬鹽類通稱爲基質 (base)，大概都作白色，但因用途的關係，亦有略帶紅、帶黃或帶綠的。下列各物一般都可使用：

硫酸鋇 石膏（硫酸鈣） 氫氧化鋇 陶土 鋅華 白堊（碳酸鈣） 硫酸鉛

紅土 鉛丹 綠土 氧化鋁（氫氧化鋁、磷酸鋁）

以上的基質，各視其性質，可與各種色素（染料）混合；而所用的色素，大致如次：

鹽基性染料 紫粉、青竹粉、茶粉、亮綠、金絲雀黃；

酸性染料 緋紅、萘酚綠；

偶氮染料 偶氮黃、永久紅（permanent red）。

在這種時候，可添加下列的沈降劑，俾上述的染料乘可溶性染料變爲不溶性沈澱色質或顏

料之時，與基質緊密結合起來：

鹽基性色素（染料）——樹脂肥皂、鞣酸及其化合物等；

直接染料及酸性染料——氯化鋇、鉛糖、明礬等；

偶氮染料——氯化鋇、醋酸鈣及其他。

以上所舉之沈降劑，不過是少數實例而已。

至於沈澱色質顏料的本質，大致如上。

用於蠟筆的顏料，無論用於那一方面的顏料都相同，尤其是在蠟筆方面，對於製品總希望其能耐日光，堅牢，不易褪色。加熱後不變色，亦是要求的條件之一。蠟筆這種製品，乃是以學童為對象的商品，故其必要的條件，就是衛生上無害，並且價格低廉。下列各物，便是眾人熟知用於蠟筆上的顏料：

黃色 鉻黃、鉻檸檬；

褐色 鐵丹（有各種色調，自紅褐色以至朱古力色都有）

綠色 鉻綠、羣青；

藍色 柏林藍；

橙色 鉻橙、鉻紅；

黑色 炭黑；

白色 鈦白、鋅華、鉛白、陶土、石膏、白堊。

以上是沈澱性無機顏料；茲將沈澱色質顏料類臚列如次：

應用偶氮染料的沈澱色質顏料：

紅色 永久紅、沈澱色質紅 (lake red)；

綠色 沈澱色質綠 (lake green)；

黃色 耐光黃 (monolite yellow)；

應用酸性染料者：

紅色 沈澱色質緋 (lake scarlet)、亮緋 (brilliant scarlet)、酸性緋 (acid scarlet)；

黃色 酸性橙 (acid orange) 喹啉黃 (quinoline yellow) 萘酚黃 (naphthol yellow)  
沈澱色質橙 (lake orange)

綠色 萘酚綠 (naphthol green) 酸性偶氮綠 (lissamine green)

藍色 可溶性藍 (soluble blue) 鹼性藍 (alkali blue) 沈澱色質藍 (lake blue)

紫色 沒食子酸噁嗪藍 (gallocyanine)

應用鹽基染料者：

褐色 (chrysidine) 俾斯麥褐 (Bismarck brown)

黃色 金絲雀黃 (auramine) 次甲基黃 (acronol yellow T or methylene yellow T)

橙色 吡啶橙 (acridine orange)

紅色 番紅花紅 (safranine) 一品紅 (magenta)

紫色 甲基紫 (methyl violet)

綠色 孔雀石綠 (malachite green) 亮綠 (brilliant green)

藍色 印度藍 (Indian blue) 勝利藍 (Victoria blue) 次甲基藍 (methylene blue)  
亮冰藍 (acronol brilliant blue or glorier blue)

應用直接染料者：

紅色 直接堅牢緋 (direct fast scarlet)

黃色 直接黃 (direct yellow) 1-苯乙炔黃 (stieben yellow)

應用曙紅系染料者：

紅色 各種 (cosine) 夾竹桃紅 (phloxine) 孟加拉玫瑰紅 (rose Bengal) 四碘螢光紅 (erythrosine)

## 第二節 黏結劑

從前蠟筆所用的黏結劑是石蠟。當工業未發達的時代，雖亦添用牛脂、豚脂、鯨蠟等，但這些材料皆具有一種臭氣；一方面又因已由軟質的進展為硬質的蠟筆，所以今日已不大採用。今日最普

通的材料，計有固態石蠟、硬化油、油脂酸酯、木蠟、蜜蠟、巴西蠟、樹脂等。

### 一 固態石蠟

石蠟 (paraffin) 乃是從瀝青質黏板岩（如東三省的油頁岩等）煙煤（應用其褐煤之煤焦油）地蠟、蒸餾石油的殘滓等製出的。

此種物質係無色透明，作固態，混有高級脂肪碳化氫；其化學成分尚有未詳之處；惟普通大部分為乙烷系，並含有少量乙炔系的碳化氫。美國出產者與俄國產的組織成分稍異。

以顯微鏡驗之，可看出結晶，其質地較牛脂尤堅硬。其熔點視原料而不同，大概是在攝氏四〇——八〇度之間。而其熔解點與凝固點相同，凡溫度越高者越優良，價格亦越昂貴。製造蠟筆，通常是用一四〇度的品種。

入水完全不溶，在酒精中亦幾乎不溶解；但能溶化於下列各種溶劑中：油類、苯、二甲苯、二硫化碳、哥羅仿、醚、石油醚、冰醋酸等。不受酸的影響，與蜜蠟、鯨蠟、脂肪類、樹脂類混合並加熱，很容易熔和。優良的石蠟幾乎是無色透明的，亦沒有臭氣，且放置長期間亦不會滲出油滴。若是帶黃綠色

或褐色，並有煤焦油一樣的臭氣，便是劣等品。

## 二 硬化油

硬化油的起源 法人薩巴提埃與森德楞二氏曾發表過論文，謂「脂肪油中預先添加觸煤物質，吸收了氫之後，即行硬化。」這一點便是今日硬化油工業製造法的基礎。一九〇一年森德楞氏復以鎳、銅、鉍、鐵、鈹等物爲觸媒，而在有機物中添加氫的方法，而獲得的專利。由是遂引起歐、美各國人士盛行研究硬化油，此後每年都有新專利方法出現，同時，製品亦暢銷於市場。但因此等硬化油多數都是以植物油爲原料，故工作上不免較爲困難；雖然，此業仍是蒸蒸日上。

製法大意 製法有種種不同，惟皆大同小異；茲舉一例於下：

將鱈油及鯪油等用苛性鈉及白土來精製漂白，並以還元硫酸鎳製成的鎳粉爲觸媒，將電解槽陰極面所發生自由原子態的氫，通入其中，則魚油漸次吸收氫，變爲白色固態的脂肪，並消失魚油的惡臭，於是就成爲硬化油。若是用抹香鯨的油來代替鱈鯪等魚的油，便生成結晶質的硬化蠟。以鱈鯪等油爲原料的時候，則可製成非晶質的製品。再則，利用吹入的氫的數量，亦可製成種種硬

軟的製品。

硬化油的性狀 性狀依原料油的種類而異，一般是白色或淡黃色。如添加得充分，即成無臭的固塊，添加不充分則成豚脂一樣的軟泥狀。茲列一表以供參考：

供試物	熔解點	凝點	固點	點比	容
一四〇度石蠟	五九·五——六一·〇		六〇·七		一四·五
木蠟	四九·五		四二·一		三·五五
硬化蠟	五三·三——五三·五		四三·六		一·八五
硬化魚油	五二·五——五二·七		四五·九		二·五八
仿造油脂酸酯 (stero)	五三·七——五四·五		五三·八		一·九一

所謂仿造油脂酸酯，乃是製成油脂酸酯或牛脂狀的低硬化油的商品名。

三 木蠟

名稱 木蠟又名日本蠟或野漆樹蠟。



原料 木蠟係從產於暖地的一種落葉喬木野漆樹的果實榨出製成的。日本紀州地方出產尤多，故有日本蠟之名。

成分與性狀 主要成分是棕櫚酸及少量草酸系的物質；二者混成甘油脂，存在於蠟中；故木蠟通稱爲蠟，其實質是一種脂肪。

其質頗堅硬，榨出的原有木蠟叫做生蠟，帶黃綠色或帶褐色；精製漂白過的淡黃白色者則稱爲熟蠟。熟蠟有時亦別稱爲白蠟，但蜜蠟的精製品亦稱爲白蠟，容易混誤，這點須注意。外面蒙有一層白色的塵粉（棕櫚酸的結晶），且有一種臭氣。生蠟的熔點爲五二——五四度，熟蠟則除上述的溫度以外，又有在四十度附近亦能成透明液體而溶解；所以熟蠟是具有複熔點的。比重是〇·九七——〇·九八，在水及冷酒精中雖不溶，可是和酒精一同煮沸，則能溶解，冷後，則凝固成膠液狀。在醚、脂肪類及揮發油類中很容易溶解；與苛性鹼液同時處理，則又容易皂化（saponification）。

用途 除蠟筆以外，蠟燭、鞋墨、醫藥化粧品以及藤器發光用材料等都可用。

#### 四 蜜蠟

製法 將蜜蜂窠微微烘溫，放在離心分離器上，分出蜂蜜之後，再把蜂窠加熱，榨壓，以採取蜜蠟；殘滓則再用煮分法來採蠟，或以浸出法分離劣等的蠟分。

用壓榨法獲得的蠟作黃色，故稱爲黃蠟，其精製漂白者，商品名則叫做白蠟。粗劣品則呈暗色乃至褐色。

成分與性狀 黃蠟係黃色半透明的塊狀物，其破碎面呈顆粒狀，具有一種香氣和針葉樹膠似的氣味。熔點爲攝氏六三——六四度；比重 $0.951-0.97$ 。冬季一遇寒冷，卽很乾脆。在水及冷酒精中不溶；入松節油，二硫化碳，哥羅仿則能溶解；與脂肪及脂肪油亦能共熔。於醚、苯、熱酒精中僅溶解一部分。蜜蠟一經強熱，便分解而發生一種惡臭的氣體，但其中含有丙烯醛。

一般所知道的成分如下：

中國蠟酸

棕櫚酸蜜蠟酯

主成分

蜜蠟酸（成游離狀態）

蜜蠟醇

水蠟醇

其他若干碳化氫

白蠟 此種是純粹的蜜蠟，有純白色，無臭無味。塊的邊緣透明，溫度至三十度即變軟。其熔點較黃蠟稍高，但亦不超過六四度；比重亦稍大，爲○·九六五——○·九七五。

蜜蠟價格昂貴，因此，市上出售的商品中，往往混有假充物，如澱粉、石膏、黏土、硬脂肪酸、牛脂、石蠟、樹脂、其他動植物蠟等都是。

## 五 巴西蠟

產地與原料植物 產地就是在南美洲、巴西爲其中心地。此種蠟即由野生於該地的棕櫚科植物的葉採取出來的。

採製法 此種植物的葉，其表面及裏面都被有蠟，尤以表面爲厚，成鱗片狀。可以剝離。普通是將葉上刮下來的蠟放在沸水中煮溶，然後放冷，以成固定型的塊狀。粗製品呈不潔淨的黃綠色，且處處現褐色，又含有氣泡的空隙。其質頗堅硬，乾脆而無臭味。比重爲○·九九；熔點是八三——九○度；但普通的商品，因含有石蠟等假充物的關係，熔點較低。

成分 成分中有中國蠟酸、蜜蠟醇、中國蠟酸、蜜蠟醇、少量碳化氫及其他醇類。

用途 主要用途爲留聲機的唱片，綢緞的被覆劑、蠟筆、光澤劑等等。

### 六 松脂（松香）

可用以添和的樹脂類，其中使用最多者首推去油松脂（colophony）；市場上銷售的，以美國貨爲主，法國產偶亦有之。

性狀 將美國南部出產很多的長葉松的樹脂加以蒸餾，採取揮發性的松節油後，即得殘滓樹脂，便是去油松脂亦單稱松脂。

此種物質，乃是淡黃色以至暗褐色的固態物，比水稍重，在九〇——一〇〇度即熔融，在一般溶劑中很能溶解。主要成分爲松脂酸（abietic acid）。一經乾餾，則生出吡咯啉（pyrroline），樹脂油（resin oil）。

至於用途，如假漆、樹脂肥皂等，此物的鈉肥皂，都可用爲製紙的填充料（size）印刷墨亦可使用。

### 第三節 蠟筆的填充料

#### 一 白土

普通所謂白土，若用科學方法分類，可別為數種。用作蠟筆填充料的白土，乃是陶土、滑石、矽藻土等。茲概述於後。

陶土及其名稱 陶土西名通稱為 (kaolin) (高嶺土) 其語源係出自中國語蓋世界著名的陶業為中國，其鑿業地江西景德鎮附近出產的陶土，即有高嶺 (kaolin) 之名故亦叫做高陵，高陵土或高嶺土。在礦物學上，高嶺土，高嶺石即稱為 kaolinite。

外國人所稱為中國黏土 (China clay) 即指白土及陶土而言，我們祇消視為高嶺土的別名即得。

陶土的成分與性狀 以水合矽酸鋁為主要成分，其組織成分分析表如下：

矽酸

四六·五%

鋁

三九·五%

水分

一四·〇%

普通是成黏土狀、塊狀、或粉末狀，其微粒子的結晶，係單斜晶系或斜方形或六方形的鱗片狀。比重爲二·二——二·六。純粹者作白色，但亦有略帶黃褐、赭等色彩的，須視夾雜物的種類而定。濕以水則呈黏着性；有油一樣的感覺；弄乾，則頗能吸着於舌尖上；且有可塑性；遇酸不溶解。

陶土的成因 據學者所說，陶土乃是富於長石的岩石，因風化作用而形成的一種變成物；母岩就是高陵花崗石，乃是石英與高陵土化的物質組成的，而此種岩石又是從受到火山作用的安山岩的熔岩生成的。要之，陶土係優良黏土之一種，其所以不純，乃因雜有普通黏土之故。

蠟筆以外的主要用途 可用爲洋紙的填充料；同時，在橡皮工業方面，亦可與鋅華、銀鋅白等顏料利用作填充料；此外，混和於油漆中，亦可用作顏料的體質。

## 二 滑石

名稱 滑石的西洋名稱爲 talc 或 talc，但中國古來即稱之爲滑石，據本草綱目，「因爲

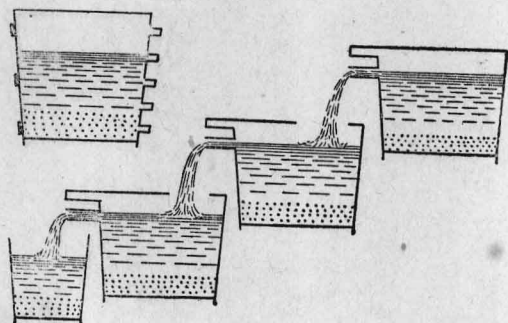
石性滑，色白如凝脂，故取是名云。」中國自唐以前南北朝時代，則利用此種滑石來除去衣服上的油垢；至於混用滑石以製紙，則相傳是起於宋、明。

產地 著名的產地就是東三省分水嶺的「海城石」質地很是優良。

性狀 滑石的主要成分爲水合矽酸鎂，純良品作純白色，但亦有因夾雜物，致含有色彩的。屬於單斜晶系，成擬晶六方系；比重爲二·六——二·八。質很柔軟，硬度爲一，有油一樣的觸感；入酸不溶解。大概是由於火成岩或變成岩中的苦土因風雨的關係變成的。

用於蠟筆及製紙等等的滑石，僅限於用粉碎機研碎，並經過水磨的純白細粉。

### 三 矽藻土

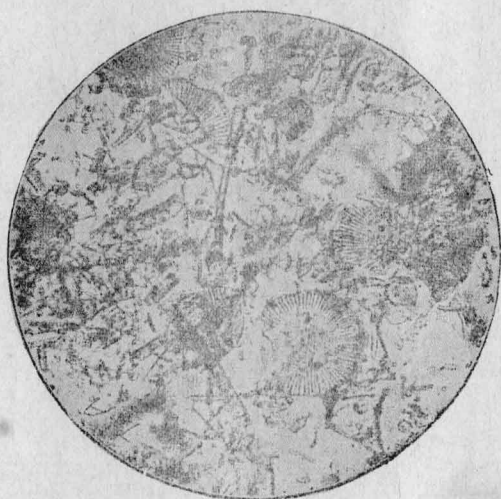


第一二圖 濾水裝置

成因與原料植物 白土中有一種叫做矽藻土；而此種矽藻土，乃是幾百萬年前，地質時代繁生的下等植物矽藻的遺骸沈積而形成地層的。

此等矽藻都屬單細胞藻類，其細胞膜係由矽酸化合物構成，故很堅硬。矽藻類中種類很多，其形貌與殼面的花紋千差萬別，難以數計。

就是現在，矽藻亦成羣繁生着，世界各處的淡水、海水，以及濕地都有，並且生育於水底的岩石、泥土、草莖上，有的則浮游於水面。細胞的內容物，則由果膠質的黏液和黃褐色素構成，有的是羣生，有的則以黏液質的纖維附生於其他物體上（果膠質就是與石花菜膠或菓子



第一三圖 矽藻土之四〇〇倍顯微鏡圖



醬 (Jam 的成分凝固物質相同的物質)。

成分與性質 主要成分是非結晶性的可溶性矽酸，因產地之不同，含有量略有差異；其副成分為礬土、石灰、苦土、氧化鐵等。

純良品作白色，但帶淡黃或褐色者亦有，並且偶有淡藍色的。有色的緣故，是因為混有無機物或有機物。其質量極輕，比重僅在 0.15——0.29。入酸不溶，不能傳熱，乏可塑性；可溶性矽酸在苛性鹼液 10——20% 中能溶解。

剛採掘出來的矽藻土，含有頗多的水分，故須加以風乾，並放在粉碎機中研碎，其粉末復用水磨法精製之。所用的粉碎機，與研磨滑石者相同，其型式各種各樣都有，惟最適當的，應推前面第六圖所載的鐵丹粉碎機。

用途 保温材料、水泥混和劑、塗料、糖液的濾過劑、炸藥、牆壁材料、肥皂混和劑、研磨劑等，很多方面皆可利用；消費於蠟筆的數量，僅占一小部分而已。

#### 四 碳酸鎂及其他

除概述於上項白土中的物質之外，可利用作填充料者，尚有數種；例如碳酸鎂、鋅華、鉛白、硫酸鈣（石膏）、沈降碳酸鈣、硫酸鋇、氫氧化鋁等都是。茲就其中一部分簡述如下；關於石膏與沈降碳酸鈣則從略，因為作為填充料，須適合且價廉的物質，無庸贅述。

**碳酸鎂** 市上出售的商品，就其生產過程觀之，大致有二種；一為鹽田副產物鹵汁中混和碳酸鈉製成的；另一種則從東三省出產的菱碳礦（碳酸鎂礦）採製的。市上出售的碳酸鎂，主要都屬鹼式鹽，乃是碳酸鎂與氫氧化鎂的化合物。製成的是白色無晶形的沈澱，質量很輕，成疏鬆的粉末，比重在三·〇〇內外。在蒸餾水中僅溶解一小部分，若在含有碳酸的水中，則稍容易溶解。一遇稀酸，即溶解而發生碳酸氣；加以灼熱，則分解而變成氧化鎂。

氧化鎂一名叫做鍛製鎂，係白色無晶形的細粉，質地很輕，無臭，加以劇熱，亦不熔融。比重為三·〇——三·五。放置於大氣中，則吸收水分與碳酸氣而還元為鹼式碳酸鎂。此種物質亦很適於用作蠟筆的填充料。

鋅華與鉛白 所謂鋅華，就是氧化鋅；係白色，無晶形的細粉，放置大氣中，便吸收碳酸氣。在酸

類中易溶；比重爲五·六。在工業上，消費於白色油漆者，爲數極多，惟用作塗料時，對於色澤及舒展劑方面，卻不及鉛白之優。故就蠟筆的材料觀之，鉛白在光度及舒展作用上，實優於銻華。

鉛白的缺點，就是在於衛生上有害，且蠟筆的材料中如混有硫化物，則互相作用，而使色彩暗晦。因此，鉛白古來雖很有多人當作白粉使用，但今日則主要皆用爲繪畫顏料及塗料。成分是鹼式碳酸鉛，碳酸鉛的化合物，比重是六·四〇多。

硫酸鋇及其他。硫酸鋇是入水完全不溶的白色細粉；比重爲四·六。因爲是極穩定的白色顏料，所以製造沈澱色質顏料之時，每被利用爲顏料中的體質。

價格如果合算的話，鈦白不消說，作爲銻華、硫酸鋇、鉛白等的代用品，自然較此等顏料更爲優良。此種二氧化鈦的比重是四·〇〇。

## 第二章 工作上應注意之要點

### 第一節 黏結劑與填充料之處理法

混和鍋 混煉顏料，油脂與蠟的填充料，以用二重底的蒸汽加熱鍋為宜；若用火直接加熱，則有焦結和分解內容物之虞。各蠟筆工廠，現在都使用下圖所示的加熱混和鍋。內容物的加熱溫度應在九十五度至一百度左右，切不可用低溫。

混和次序 先把油脂預先熔融，次則添加蠟分，待至二者完全融合，最後乃混入與填充料充分混淆過的顏料。填充料與顏料，最好是用篩過的細粉。細粉的細碎程度，須在一百網孔內外。色料急速投入蠟分中，亦是難於混和的，故簡便的方法，祇將色料與少量的蠟分預先練合好的混合物加入鍋內即得。

混和物的比重 凡使

用的顏料與填充料的比重，

最好是二者互相接近為妙。

如輕重之差過大，攪拌不充

分，則後來灌製成一定的模

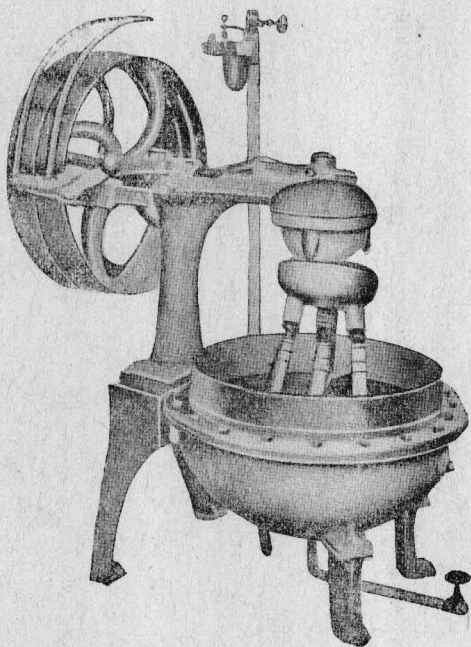
型，並放冷的時候，各分子便

會分離為上下二層，製品便

不均勻，而品質亦不良。

黏結劑的熔點 高熔

點的材料先放入鍋中，低熔點的則後放，這一點須留意。要防止製品蠟筆因氣溫而軟化，須將高熔點的材料例如巴西蠟、蜜蠟等的分量添加得適當。但此等材料都是比較昂貴的，故用木蠟或硬化蠟、硬化油的廉價物代之，似乎較為合算。



第一四圖 蒸汽加熱混和鍋

黏結劑的特性 石蠟如用得過多，蠟筆就很容易軟化，連用手指捏暖，亦會變軟。石蠟的特長，即在於較其他黏結劑更易於灌注蠟筆成一定模型，且富於彈性，故防止蠟筆折斷，甚是有效。

油酸酯屬酸性，有時能作用到某種色料，所以近來已不大使用。且此種物質，又能使蠟筆有脆弱性，亦不甚適宜。與其用油脂酸酯，無寧代以中性的仿造油脂酸酯或硬化油，較為優良。

硬化蠟或硬化油性質堅硬，故在蠟筆的鑄型上，成績不及石蠟優良；因而有發生脆弱性的缺點。所以最好是混用石蠟，配合適宜，以使二者的長短皆能互相矯正。至於增加蠟筆的硬度，以使其難於軟化，添和各種蠟和硬化油最為有效，那是前已說過的了。

顏料與黏結劑的關係 顏料的比重普通都很大，黏結劑如脂肪與蠟，其比重則小，所以混和二者的時候，必須有相當技術上的考慮。攪拌如不充分，蠟分和顏料便終於分離開來；尤其是混和二種以上的顏料，以造作混合色的時候，若不加以相當注意，就不能獲得均勻的色彩。檢驗製成的蠟筆是否優良的簡便方法，就是將一支蠟筆折斷來看，其截斷面的色彩如均勻，那就是製得很成功的證據；倘若看得到所混顏料原有色彩的斑點，則工作上一定有缺點或不充分。

使用沈澱色質顏料時所應注意者，就是鹼性系的物質如與他系例如酸性物混用，即互相作用而起變化，所以必須配合同一系統的染料所製的沈澱色質，僅能用酸性或純粹鹼性單方面的物料。

製造業者常將脂肪與蠟概稱爲蠟分。蠟分與顏料的配合比率如下：

	顏	料	蠟	分
紅	色	一五——一六		八五——八四
橙	色	一二——二三		七八——七七
黃	色	一四——一五		八六——八五
綠	色	一五——一六		八五——八四
藍	色	一五		八五
紫	色	九——一〇		九一——九〇
茶	色	二一——二二		七九——七八
黑	色	六——七		九四——九三

**填充料的處理法** 材料以中性爲最優，其次則爲微弱的酸性或鹼性；若白堊的鹼性稍強，能與色料起作用，非避免不可。

填充料及色料中含有水分時，必在加熱混和鍋中與蠟分相作用，致變爲乳狀態；而引起惡劣的影響。大概水分含有三——四%，便會惹起這種現象。因此，必須預先充分乾之。然而要使之絕對成無水狀態，卻是極少見的；含有微量的水分，乃是不得已的事情。所以當色料投入混和熔鍋時，水蒸氣的泡沫最初很多，後乃逐漸消滅。若所起的並非水泡沫而是起因於化學變化的，則起泡現象將始終繼續下去，這是要相當注意的。

若使用的沈澱色質顏料，是以比重大的硫酸鋇爲體質，則混和於增加蠟筆被覆力的蠟分的填充料，以氧化鎂或氧化鋁系者爲適宜。

蠟筆內添加適當分量的填充料，就很難變軟，可不致折斷，並很堅硬。此外且有另一特點，即疊色時很能表現混合色。即描畫面上的蠟光，亦可因此種填充料而減消至某種程度。

**灌鑄模型** 鍋內的各种材料完全融和之後，即將漿狀物灌入蠟筆模中，冷後取出；但此時冷



卻用水若過於急驟蠟筆就單外表凝固得很緊密，而內部則很疏鬆。又放冷工作若不普遍均勻，蠟筆的凝固亦會發生差異。這二點都是蠟筆容易折斷的原因。

## 第二節 色料的處理法

蠟筆有單用一種色料（顏料）的，有混和二三種的；而此等物質，亦時常併用無機的沈澱性顏料和沈澱色質顏料

褐色 有時是單用鐵丹。若混和褐色沈澱色質，紅褐色鐵丹（約似紅色橡皮管橡皮板的色彩）和鉻黃，則成鮮明的色相，然而若以鐵丹為主體，可就不宜於疊色。塗抹重疊色彩的手法，用透明性的繪畫顏料作原料，成績普通較為優良。所以蠟筆中使用此種鐵丹（礦物性繪畫顏料），在性質上比較不適宜。

黑色 高價的黑色沈澱色質顏料（例如酸性染料苯胺灰黑染料或酸性黑所成的）不大可以。應以炭黑之類較廉物品為宜。關於此種碳素製品，在本書的第一編第二章中業已說過；至

若市上所有的各種純良品，都是自美國輸入的。此種純良品係採自天然煤氣。良質的炭黑，蠟筆即現純黑色；不純品則製成的蠟筆都帶灰色。且不良品含有水分很多，與蠟分混和加熱之時，便成乳濁液，切不可使用。

藍色 此種用的是紫藍即普魯士藍。稍帶淡色的品種比濃色者較能使蠟筆的色彩鮮明。

黃色 普通是用鉻黃；鉻橙或淡色鉻黃，實較中色品為適宜。有時沈澱色質顏料的金絲雀黃亦可使用。

橙色 以鉻橙為主要材料，或其中配合少量的鉻紅或曙紅沈澱色質使用。

綠色 單獨使用鉻綠，或單獨使用亮綠 (brilliant green) 或孔雀石綠 (malachite green)。鉻綠與沈澱色質顏料混用，往往會起沈渣。綠色沈澱色質中添加少量黃色沈澱色質（金絲雀黃），即可製成鮮麗的色相。

紫色 各工廠皆使用沈澱色質顏料的甲基紫 (methyl violet)，就中尤以帶紅者為宜。  
紅色 此種色料是兒童使用最多的，所用材料中的沈澱色質顏料有種種，例如永久紅

(permanent red) 酸性緋 (acid scarlet) 等都是。若用曙紅與夾竹桃紅 (phloxine) 配合，紅色雖能更鮮麗，但是基質方面卻須注意。

各種顏料的特徵 由鹽基性染料製成的沈澱色質，用於蠟筆時，都很富於黏力；即其他沈澱色質顏料，比起礦物性顏料，亦較有黏力。

凡使用鉻黃、鐵丹、柏林藍的蠟筆，都不免比較脆弱；尤其是柏林藍，此種傾向更甚。所以使用此等礦物性物之時，必須適當的混用是有黏力及彈性的石蠟等物。  
炭黑與沈澱色質顏料相同，普通都可製成富有黏力的蠟筆。

## 第三章 調製蠟筆的工程

### 第一節 各種配合法

配合法乃是製品成功失敗的基礎；而各工廠亦各略有差異，各家所行的都嚴守祕密，局外人無從探知。惟對於各種材料，細心探究其性質，並從探算的立場來合理的進行工作，乃是技術者的責任。損益的有無與銷路的暢滯，完全以此為關鍵。下列的配合法並不是絕對的，但希望實際上大致可作適宜的參考而已。

紅色品（數字係表示比率，下同。）

永久紅（沈澱色質）

碳酸鎂

二五

五〇

鉛丹

白土

石蠟

仿造油脂酸酯 (stearo)

木蠟 (或硬化油)

橙色素

鉻橙

鉻紅

矽藻土

沈降碳酸鈣

石蠟

仿造油脂酸酯

二〇

三〇

五〇

一〇〇

二〇〇

二五

五

五〇

五〇

一〇〇

五〇

第二編 第三章 調製蠟筆的工程

硬化油

二〇

黃色品

鉻黃（鉻檸檬）

三〇

白土

五〇

松柏樹幹脂

三〇

仿造油脂酸酯

一〇〇

木蠟（或硬化油）

一〇

褐色品

鐵丹

三〇

鉻黃

一〇

石膏

三〇

白土

三〇

仿造油脂酸酯

一〇〇

松脂或石蠟

五〇

綠色品

孔雀石綠（沈澱色質）

二〇

金絲雀黃（沈澱色質）

三

碳酸鎂

五〇

白土

三〇

石蠟

五〇

仿造油脂酸酯

八〇

硬化油

一〇

藍色品

柏林藍

一五

第二編

第三章

調製蠟筆的工程

繪畫顏料蠟筆墨汁製造法

白土

八〇

矽藻土

三〇

石蠟

五〇

仿造油脂酸酯

一〇〇

木蠟

二〇

紫色品

甲基紫

一五

碳酸鎂

五〇

滑石

五〇

仿造油脂酸酯

一〇〇

去油松脂

一〇

石蠟

五〇



硬化油

黑色品

炭黑

石膏

矽藻土

仿造油脂酸酯

去油松脂

石蠟

硬化油

白色品

鈦白

碳酸鎂

一〇

二〇

五〇

二〇

一〇〇

二〇

五〇

二〇

三〇

五〇

第二編 第三章 調製蠟筆的工程

石膏

三〇

仿造油脂酸酯

一〇〇

石蠟

五〇

硬化油

一〇

## 第二節 製造工程

**熔解工程** 備好上面配合法所列的各種原料，在蒸熱熔解鍋中融和之。其工作次序及應注意事項，悉依第二章中所述者。

一 配合額的熔解工作終了後，若擬再行配製色相不同的原料，鍋內須用熱苛性鈉洗滌，且以溫水清去鹼分，淨潔後，乃進行次回的熔解工作。

**灌模工程** 熔成泥狀的材料灌入蠟筆模型中，適當冷卻後，即從模型中取出。

**蠟筆鑄型機的構造**，大致是長方形的鐵板製箱子，內部豎列一五〇至二〇〇支的細鋼管；其

中即灌滿漿狀蠟筆材料。鋼管底嵌有可在管內上下運動的活塞。管中的蠟筆冷卻時，活塞能自動將其托起。此種活塞即以齒輪上下推動。

舀汲此種漿狀蠟筆材料灌入鑄型機的器具，以容積一升的有漏斗嘴的杓子為方便。灌注時最應注意之點，就是須慢慢倒入，務必使蠟筆管內不起空氣的氣孔。全部灌入後，復在箱表面上堆滿蠟筆漿約四——五分厚（一寸左右的厚層更佳），使管中的蠟筆漿壓得極為細密。不久這厚層即凝固，於是乘其還有溫



第一五圖 熔解工程實況

熱而柔軟的時候，用竹刮子刮去之，並送歸熔解鍋中。

冷卻工程 排列鋼管的鑄型箱內，須有使冷卻水可在管周圍流通的設備。通水之時，切不可急通以冷水，最初宜用四五十度的熱水，放置冷至二三十度。自然冷卻當然是良法，然若工作希望急速竣事，則通以能使熱水急速冷卻的冷水。急激冷卻，能使蠟筆容易折斷，且減低製品的光澤。冷卻工作乃是最後且要緊的步驟，萬不可等閒忽視。

製造工程至此即告終了。以後則惟有封貼商品所應有的牌號紙片，及裝入引起兒童美感的盒子而已。據說蠟筆表面各塗附透明的被膜更佳。此種膜係將動物膠與甘油等物用蟻醛液硬化為不溶性而成的。如是則能防止手指染污，且能防止蠟筆折斷。假如製成的蠟筆完美沒有缺憾，不須加以被膜亦可，然而若加被膜，在形式上究竟亦能提高商品的價值。

### 第三節 蠟筆製法的專利

專利的方法不一定就是完美無缺，不能過於相信其實效。我們不過是藉此來知道專門業者

研究進步的程度，用以參考自己的計劃而已。方法是日新月異進步着的，我們時常聽到不甚著名的地方，採用某種意想之外的合理工作法，值得注意的應該是在這方面。下列的專利雖稍覺陳舊，然亦可作一種參考資料。

一、日本專利第九四七五八號 其配合法如下：

鯨油（攝氏八〇度）

一〇〇部

其中添加下列各物攪拌：

石膏

五〇部

碳酸鎂

四〇部

鋅華

五〇部

明礬

二五部

蜜蠟

二五部

麪粉

五〇部

第二編

第三章 調製蠟筆的工程

一四三

苛性鉀

五〇部

鹵液

一〇部

色素（或顏料）

適量

將上述混合物全部加熱爲九五度內外，然後把融和了的漿狀物灌入模型中放冷。鯨油的數量，以足以練合其他諸成分爲度。

據發明此專利的人說，製成的蠟筆，四季皆保有適當的硬度，不致軟化，不易折斷，且塗描紙面時的成績亦很優良，並可自由作渲染色和疊色云。

製品的硬度之所以能夠製得適當，第一是由於鯨油、蜜蠟、麪粉三者之凝固作用；第二則由於鯨油與蜜蠟的一部分變爲金屬肥皂，促進其他成分和合得緊密之故。

爲保持色相鮮麗和防止褪色而添加醋酸與明礬等物，亦屬一良法云。

二、日本專利第六九一七七號 應用本法的製品，據說不會像本來的蠟筆那樣在描畫面上發出一種光澤，塗繪時很柔和，而舒展起來亦很方便，色彩則極爲鮮明。據發明人自稱，本製品的特

長，乃在於把着色面稍爲著力攤擦起來，即很容易施展渲染的技巧這一點，實爲別種蠟筆所難望其項背云。要之，此種製品兼具蠟筆與色鉛筆的長處，而無其缺點。配合法單舉黃色一例如下：

銻黃

三五・〇部

碳酸鈣

二五・〇部

硬化油

一五・〇部

牛蠟

一〇・〇部

碳酸鎂

二・五部

鋅華

一〇・〇部

膠黃善樹膠 (tragacant gum)

一・〇部

巴西蠟油

一・五部

關於上列各材料的功用，茲就發明人之言抄錄於下：

碳酸鈣——係賦形料，且能使色彩鮮明。

硬化油——使塗繪時柔和，色彩均勻；

牛蠟——對於舒展極為優宜；

碳酸鎂——使色彩鮮明的功效極大；

鋅華——極能助長色彩均勻；

膠黃著樹脂——防止褪色；

巴西蠟油——增進凝結力（此物大概就是巴西蠟與油的混合物。）

混合方法 先將硬化油與牛蠟加熱熔合，次則添加巴西蠟油及樹膠，此等物質熔解後，再混和碳酸鈣與碳酸鎂等填充料，攪拌，最後乃加入顏料，充分混和。各種材料全部在鍋中攪拌，且繼續加熱，待至將要融合時始停止。

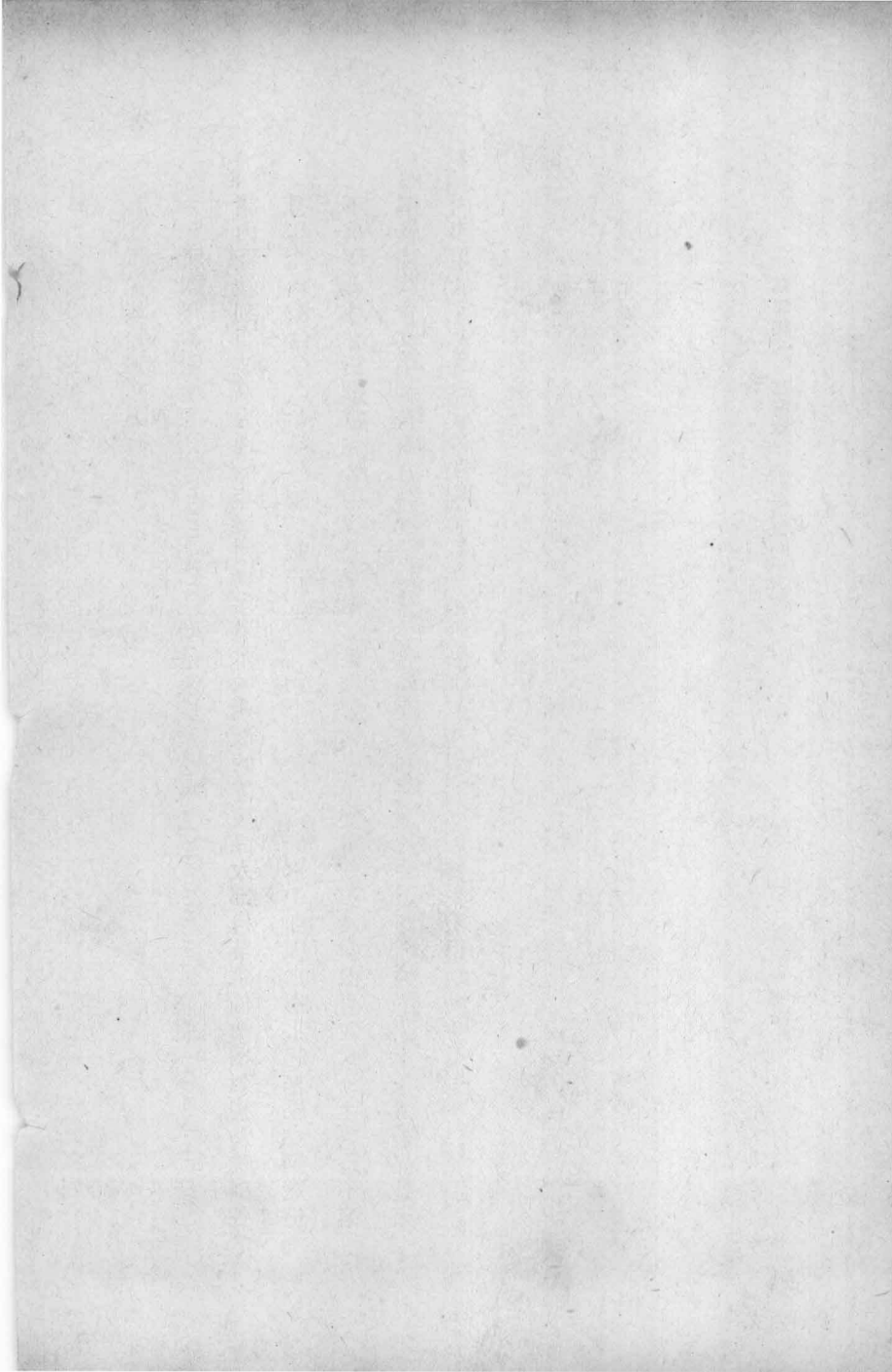
上述混和材料灌入模型，壓榨，頂托出來的蠟筆，立即通過設有放冷裝置的成形器，工作至此告竣。

混和劑 如望製成堅硬的製品，可在上列各種材料之外，另加木蠟，或補給若干黏土或矽藻



土，以節省碳酸鈣，亦屬無妨。

所謂膠黃耆樹膠 (*tragacant gum*) 乃是產於黎巴嫩 (*Lebanon mt.*) 赫蒙 (*Hermon mt.*) 諸山及敘利亞、波斯等地的荳科植物半灌木的樹液的乾製品，大部自英京倫敦精製後，乃輸出各國。其性狀係白色或類褐色，無臭，難碎；放入二〇——二五倍的水中，即吸水膨脹起來，成黏稠狀，但不溶解。此種黏漿頗富黏合力，與充分混溶，儲藏起來，亦不變質，預防發黴很有效。成分主要是不溶性樹膠質，其中約含有八%的溶解性樹膠質與澱粉、夾雜物、水分。最普通的用途，上等製品是充內服用的丸劑、錠劑，其他糕餅的質料，化粧品等；下等製品則用為染織用的糊料。



## 第三編 墨汁製造法

### 總論

墨汁是應近代人迫於職務繁忙與商業生活的時勢而產生的。就其品質上說，現在還未見可供書畫之用。雖然，墨汁對於這方面，將來實大有開拓的餘地，倘努力求其品質向上，且一旦成功，則墨汁之爲墨汁，其功用可謂登峯造極了。

成爲標準良墨的中國墨，其佳品，乃是古來各墨匠作爲祕法傳授子孫的手工業的生產物；但若應用發達的物理化學及機器來製練墨汁，將來會製成足與舊墨抗衡的製品，大概不是絕無希望的罷。所以本書即擬敘述各專門家研究所得的製法要點；所憾者幾經研究，尙不能稱爲完善，應予改善之處尙多。

現在書畫家指出墨汁約有下列的缺點，而此等缺點之完全排除，大概猶須費相當歲月。

一 「舒展」多有過與不足；換言之，粘稠度失之過強，則連筆澀滯；凝集度過度時，油煙與水又容易分離，致起滲暈；

二 有腐蝕紙絹之虞，於書畫之保存上起不良的影響；

三 墨色易於消褪或變化，卽色調乏耐久性；

四 難望有真正的純黑色；不是單呈晦暗的黑色，就是光澤失之過強；

五 墨汁有腐敗、分解之虞。

但亦有上述各項中某幾點改正得很好，可保無虞的製品。又可供參考者，就是用以製圖的外國產黑墨水 (ink) 的製法。

近年來雖有利用炭黑以製墨或調製墨汁的傾向，其目的，很明顯的是在提高能率，可是實際上成績並不優良，無寧說是不成功。原有的油煙，依然被視爲製墨時最上等的原料。其所以致此美異的原因，乃在於炭素粒與膠的親和力（卽練混情形之優劣）這一點。炭黑能吸着多量的氣體，

故不能與膠質緊密混和；而油煙及松煙，雖爲略能吸住氣體，卻混有相當多的油脂分；此種特異性質，據說便是與膠容易混和的原因。然而此道中的人，對於這一點會注意到的又極少見。

墨汁之最後目的，就是能够用於書畫，以上等的中國墨那種程度爲目標；因此之故，本篇開頭乃先敘述中國製墨史；其中若能於讀者有所裨益，著者於願已足；如果要知道詳細情形，則不妨參照同前於第一章第二節的參考書籍。

總之，墨是東洋獨特的文化產物，雖是有千數百年的歷史，然而還是絲毫沒有改變，絕未受過科學的洗禮，而流傳至今。迨至近十年來，才引起物理學家化學家的注意，而成爲此輩研究的對象；所以現在還是不脫原始工業的本色，很是古色古香的，其改善與發達，實有待於今後的努力。

## 第一章 製墨史

### 第一節 墨之創製及其名稱

#### 一 名稱的來源

墨的名稱，就文字上分析起來，就是合黑與土而成的。「墨、黑土也。」李時珍在其本草綱目上，即已說過。至於此種黑土，據中國古籍推斷起來，大概就是石墨了。古人所指的石墨，墨的研究者普通都相信必是今日用作鉛筆心的石墨（Graphite）。天然的石墨，係一種碳素，昔時誤認為土類，用之以書寫文字及其他時，最初是單獨使用，後來則與清液混和起來。此種石墨，直至中國三國時代或西晉時猶有人利用，可是後來卻絕跡了。以上係就墨字的形象來解釋的。

又專門記載漢代儀制的漢官儀上，記有「尚書令僕丞郎月賜險麋大墨一枚，小墨一枚。」相

傳險麋（在今陝西汧陽縣東）乃是漢代松煙及墨有名產地之一。故日本對於墨字的讀音爲司米（sumi），蓋由險麋之古音而來云。

## 二 墨的起源與唐以前的墨

墨的創製 墨的起源，不甚明瞭，但據傳說，則是很古的。唐令狐德棻所著的周書中卽有「涅墨之刑」的記載，這是指黥刑而言的。然而周時所用的是何種墨，亦屬疑問；祇能說業已使用墨而已。墨志（明麻三衡撰）上有這樣一條：「晉襄有墨縵之制。古人灼龜先以墨畫，則知古者不盡以漆書也。三國時皇象論墨已有多膠黝墨之說，則魏晉以前又不盡用石墨，而用膠矣。自石墨無聞，而好奇者往往取漆煙和松煙爲之。」

由上項的記述，可知三國時代會有和膠的墨存在了；然而又有考證漢時墨的原料松煙的產地和製品的書籍，那就是宋晁說之著的墨經，中云：「古用松煙石墨二種。石墨自魏晉以後無聞，松煙之製尙矣。漢貴扶風險麋終南山之松。」漢官儀上之「大小墨各一枚」可視爲當時的製品的證據。但究竟怎樣製法，卻又語焉不詳。要之用煙來製墨的技術，漢時確已有相當的進步。近年敦

煌出土的簡札，更證實了這推測；又吐魯番附近發掘出來的木乃伊，其被服白綢上，亦見有墨寫東漢初之年號。

具體記載製墨法的最古文獻，據著者所知的，應推後魏賈思總撰的齊民要術。該書所述的合墨法如下：

「好醇煙擣訖，以細絹篩於垆內，篩去草莽，若細沙塵埃；此物至輕微，不宜露篩，喜失飛去，不可不慎。墨一斤以好膠五兩浸榨皮汁中。榨江南樊鷄木皮也。其皮如水綠色，解膠，又益墨色。可以下鷄子白去黃五顆。亦以真珠一兩，麝香一兩，別治細篩，都合，調下鐵臼中，寧剛不宜澤。擣三萬杵，杵多益善。合墨不得過二月九月，溫時敗臭，寒則難乾。……」

南北朝之際的墨，係製成球形的，名爲墨丸；至於製成棒狀或板狀者，亦有人說是起於唐貞觀之世（西元六二七——六四九）。大概直到南北朝，墨還是各人各自製以備用的，當作專業配製出售者似乎很少。這就是說，還未脫離墨的草創期。



## 第二節 中國的製墨史

### 一 產地與歷代的墨匠

中國自古卽有湖筆徽墨之稱，蓋良墨的產地就在徽州。按徽州之名起於宋代，隋唐之際，則稱爲歙州。

南唐末葉，易水有叫做奚超的一個墨匠，因見歙州地方，尤其是黟山及羅門山附近，老松極爲繁茂，宜於作松煙的資料，遂渡江（長江），一族共移居歙州，以製墨爲業。僖宗（八七四——八八八年）之世，天下鼎沸，當此危急存亡之秋，天子獨耽於遊樂，喜文事，時常獎掖一般製作佳墨的墨匠。乘這機會，奚超及其長子廷珪便製出許多名墨，大受天子的讚賞，終於承恩賜李姓。於是此後遂稱爲李超、李廷珪，其名永垂青史，子孫亦世世繼承先業不輟。以上係略述徽州墨所以得名的原因。該地直到一千年後的今日，猶以產墨地聞名，亦屬罕見。

著名墨匠 茲將見諸文獻中的墨匠及有關係的人，依次摘錄若干於下：

南北朝 韋仲將、衛夫人、賈思勰；

唐 李超、李廷珪、王君德、徐鉉、徐熙（鉉弟）、李慥、李鼎；

五代 蜀之李仲宣；

宋 晁季一、張乘道、李世英、寓庵、雪齋、齊峯、張寓；

元 朱寓初；

明 程君房、沈繼孫、方正、邵格之、羅少華、方干魯、吳去塵；

清及現代 吳叔大、曹素功、汪近聖、胡開文（曹胡二姓的營業，目下在徽州頗發達。）

唐代的墨形 哄傳天下的易水派墨，是唐代的代表製品，其形狀與加工法究竟比魏晉時代有怎樣進步呢？關於這一點，明郎瑛曾在其所著的七修類藁中說：「李廷珪之墨形制不一，有圓餅龍蟠而劍脊者，有四渾厚長劍脊而兩頭尖者，又有如彈丸而龍蟠者，皆用金泥，但傳久模糊，或貫而無者矣。原墨一料，用珍珠三兩，玉屑一兩，搗萬杵而成；故久而剛堅不壞。用必先以水浸磨處，否則必損硯也。」

據此，可知其時的墨，表面與裏面有塗金泥的龍或劍的圖形；形則作板狀或餅狀。李廷珪不但  
是製墨的聖手，於漆技亦極擅長，這是在明人黃大成著飾髹錄中可見之。

## 二 煙炱及其製法的變遷

煙炱 古時，即現在亦然，墨的主要原料煙炱和膠，都是製墨業者自製的。但近世因分工發達  
的結果，膠遂有採用該專業製品的趨勢。煙有松煙與油煙二種，後者自唐即已使用了。以下即依年  
代略舉松煙的主要產地：

漢 終南山、隄、扶風；

晉 九江的廬山；

唐 易州、潞州的上黨松山；

後唐 宣州的黃山、歙州的黟山、羅門山；

五代 產於太行山以東諸山者稱「東山煙」，以西所產者稱「西山煙」；

宋 主要屬「西山煙」，潘谷地方。

松煙主要產地之所以逐漸移動，是因爲隨着古松之告竭而移於新山的緣故。良好的煙良係採自樹脂豐富的老松。墨經（宋晁說之著）上有下列一段的記述：

「凡煤貴輕；舊東山煤輕，西山煤重，今則西山煤輕，東山煤重。凡器大而輕者良，器小而重者否；凡振之而應手者良，擊之而有聲者良，凡以手試之而入人紋理難洗者良，以物試之自然有光成片者良。」

品質優良的松煙，大概都附着於距火遠的地方，這是因爲輕的緣故。凡近火處者都粗而重，不但質劣，且多混有灰分。晁氏之說，便是良煙的鑑定法和東西二山產品的變遷經過。松煙產地，宋時僅限於西山煙，而明清乃反不甚著名，那是被宋以後盛行的江南及蜀產油煙所排擠的結果。據古籍上所載，油煙墨的創製，係起於李廷珪，李氏曾從桐油採取油煙。然其時不甚引人注目；反而直至百年以後，宋熙寧——元豐間，當時製墨名手張遇製作天子御墨採用油煙，並配以龍腦、麝香、金屑，稱爲「龍香墨」時起，才使製墨業界以一大衝動，於是突然喚起油煙墨的需要。由是至元明，凡所謂墨幾乎皆屬油煙製的，松煙則漸次失傳。

油煙最初大部分是採自桐油，後因油不便輸送，徽州的製墨業者乃派人至荆襄辰泥等產油地方採取油煙。其油一斤曾有可得上煙一兩餘的紀錄。桐油以外的原料，據天工開物（明王應星撰）清油，麻油，豬油等亦可應用。所謂清油，乃是從烏白樹的子採得的油（見明方以智撰物理小識）。據說用豬油製成的煙有光澤而色不黝黑，其中混合桐油煙即能變黑云。

煙竈採取裝置 試讀明麻三衡撰的墨志，即知道唐時的煙竈的裝置。當時係以立竈來採製松煙，至於臥竈那種橫式的，乃是到了宋代才設計的。

立竈就是堆疊大小五個甕形土器，各層的縫隙皆用泥封密，最下部則開設火口。全高度約在丈餘，這樣才便於工作。立竈中即焚燒松枝，生附於甕中的煙竈，則用鷄羽掃集，以附着於最上層的甕中的細煙爲精品，最下部的甕中的煙竈則爲劣等品；視精粗關係共分爲三至五種的種類。

此種松煙，前已說過，遠火者爲上品，近火者則屬下品。近火煤一名叫「身煤」，中等的叫「頂煤」，遠火者則稱「頭煤」或「頂煙」。良煙墨之所以稱爲「頂煙墨」或「頭煤墨」者以此。現在最著名的徽州老舖胡開文和曹素功二家所出售的最上等墨，稱爲「超貢煙」，次爲「貢煙」。

第三位爲「撰煙」，共分爲三等。

關於宋代所用臥窰的構造，晁說之的墨經中曾有說明。爰就其概要摘錄於下。窰係疊石而成，隧道型，長百尺，煙道的底幅爲五尺，高三至四尺，火口大一二尺左右。別設出入口，以供工人採煙之用。隧道的後端設有煙囪。大概因松煙係不完全燃燒的生成物，所以才須用這樣狹長的煙窰。

其次則在火口每次慢慢焚燒三——五枝松枝，閱七晝夜之久。這樣的時間採煙是最爲適當。松枝五枝以上，煙便猛烈，而有煙氣粗糙的缺點，故枝數越少，使煙緩鬆，越可製成細煙。當時產煙很多的地方就是潘谷，墨匠多在該地往來，且形成一製墨的中心地。

進歩至宋代的臥窰，至明時反而較爲簡單，其裝置可說是退化了。明代的臥窰，不是石造或磚造的，而是用江南竹編成一圓屋，並以蓆及泥土被覆該圓屋，塗固而成的。更可驚異的簡便方法，又有用此種竹爲骨架，構成隧道，在離火最遠的地方，糊貼蓆和紙的一種。這一類的臥窰都行於明末清初。據天工開物所記，以上面的方法，即可採製很好的煙氣，而最上等的「清煙」專供「料墨」之用，次者名爲「混煙」，充「時墨」的材料，第三等的煙，則用爲漆工，亞工（泥水工），印刷墨的

原料。

### 三 製膠史

膠係用動物皮煮成的，一名叫

「阿膠」，但這「阿」字究竟有什麼

意義呢？按現在中國山東袁州陽穀

縣東北之十里的地方有一村前，就

是南北朝東平郡東阿縣的舊址。梁

陶弘景於神農本草經上註曰：「出

東阿，故名阿膠。」蓋東阿縣自其時至唐代，即以良膠的產地著名。大概該地有非常清冽的井水，作

為製膠用水極為適宜，所以能生產良膠。酈道元於水經注上云：「東阿有井大如輪，深六七丈，歲常

煮膠以貢大府者即此也。其井乃濟水所注，取井水煮膠，用攪濁水則清。」

以下即按照各時代，依次臚列製膠之片斷記錄，以明發達的痕跡。



第十六圖 臥窰之採煙圖（據墨譜）

梁 弘景曰：「今東都亦能作之。用皮有老少，膠有清濁。熬時須用一片鹿角卽成膠，不爾不成也。膠有三種：清而薄者畫家用，清而厚者名覆盆膠，入藥用，濁而黑者不入藥，但可膠物爾。」

後魏 賈氏云：「煮膠要用二月、三月、十月、餘月不成。沙牛皮、水牛皮、豬皮爲上，驢、馬、駝、騾皮爲次。破皮履鞋底格椎皮靴底破韉鞞，但是生皮，無問年歲久遠，不腐爛者悉皆中用。……凡水皆得煮，然鹹苦之水，膠乃更勝長。作木七頭施鐵刃，時時徹攪之，勿令著底。」

宋 蘇頌曰：「今鄆州亦能作之。以阿縣城北井水作煮者爲眞。其井官禁，眞膠極難得，貨者多僞。其膠以烏驢皮得阿井水煎成者乃佳爾。今時方家用黃明膠，多是牛皮。本經阿膠亦用牛皮，是二皮可通用。但今牛皮膠制作不甚精，止可膠物，故不堪入藥也。」

墨經 上謂「鹿膠一名白膠，一名黃明膠。」但據說此說實誤，因爲甄權曾以黃明謂爲鹿角白膠，唐慎微復採用之，致後世誤傳各方云。按唐氏係宋哲宗元祐——大觀年間蜀之名匠，今成都華陽人。

宋代的製墨法非常進步，這在許多古籍上都看得到。就中一種記述，墨與膠關係極大，雖有上



等的煙炆，膠如製不得法，製墨亦難望優良。墨如製得法，雖次煤亦能成佳品。潘谷的煤人，多數都長於此手法，所以造墨，當時罕有及得上潘谷的。煎膠的妙處，就在這裏云。

明 李時珍說：「凡造諸墨，十月至二三月間用犂牛、水牛、驢皮者爲上，豬、馬、騾皮者次之，其舊皮鞋履等物者爲下。俱取生皮水浸四五日，洗刮極淨，熬煮，時時攪之，恆添水，至爛，濾汁再熬成膠，傾盆內，待凝。近盆底者名「盆膠」。煎膠水以鹹苦者爲妙。大抵古方所用，多是牛皮，後世乃貴驢皮。其僞者皆雜以馬皮舊革鞍靴之類，其氣濁臭，不堪入藥，當以黃透如琥珀色或光黑如鑿漆者爲真。真者不作皮臭，夏月亦不溼軟。」

時珍此種記述，頗與齊民要術上所記者相似，大概是從同書抄錄出來的罷。

膠的原料，以鹿皮爲最上，魚皮爲下等。故魚膠不能單獨使用，大都在牛膠中混用一成而已。

#### 四 混和藥品的變遷與佳墨

唐宋時代爲止，所用的紙，質地比較厚硬，故墨亦用膠分多而堅硬者。降及明清，隨新時代的進展，所用者皆屬薄紙，因而墨亦多採用膠量少而稍柔軟的。

用藥 配合於原料中的各種香料和藥料，早在魏晉時的配合法中即可看見，乃是很古舊的方法。到明清，則有不用藥料的墨匠出現。至於製造硬質墨，何以須混加藥料，推測起來，大概是因爲膠多，致所謂膠臭很烈，特用以殺消臭氣，並當作墨汁的防腐劑。此後則轉而單單在於增加墨的香氣而已。添加物中，亦可看出有的是在用作墨色的光澤劑和發色劑的。試舉數例於下：

魏 韋仲將用珍珠及麝香；

同 賈思勰的配製法，有椀木皮汁，蛋白，珍珠粉，麝香；

唐 王君德用椀木皮，皂角，膽礬，馬鞭草，醋，石榴皮水，犀角粉；

同 李延珪用藤黃，犀角，珍珠，巴豆等十二種；

明 程君房用紫草，蘇木其他十五六種。

再宋代各墨匠所用的藥料，爲數很多，其效能亦種種不一：

一、秦皮，一名椀皮或叫石檀，求雞木，焚槐木。皮汁混和於墨中，據說書寫起來不含褪色；

二、藤黃，鷄子清（蛋白），生漆，牛角胎等，能使墨堅硬；

- 三、豬膽及鯉魚膽，能使墨色增加光彩；
- 四、甘松、零陵香、白檀、丁香、龍腦、麝香等，能殺消膠臭及煙氣；
- 五、地榆、虎杖、卷柏、五倍子、丹參、黃蓮、紫草、茜根、黃蘆、黑豆、蘇木、胡桃、烏頭、牡丹皮等，能改善墨色；
- 六、皂角可除去濕氣；
- 七、梔子仁及青黛能去膠色；
- 八、黃蘗使研墨時無聲；
- 九、川烏頭能軟化膠力；
- 十、石榴皮酸有硯中遲散之功（或即防腐劑）；
- 十一、巴豆增肥，多則損光澤；
- 十二、綠礬增進墨色，多肥則能敗膠；
- 十三、朱砂能改善色澤。

宋之徽宗長於繪畫，那是東洋史上極有名的，當這位藝術家統御宇內時，國中會產生上等墨，

實屬不足爲怪的事情。據元陸友所著的墨史，帝嘗於油煙中合蘇木以造墨，墨一兩值金一斤云。此種珍聞在清異錄上（宋陶穀著）亦有記載。據說徐鉉弟兄所造者，卽值三萬金。又王晉卿嘗加黃金及丹砂以造墨，其價與黃金相等，亦足令世人駭異。

宋人之所以在一塊墨中費卻這許多的費用與努力，皆是因爲太宗、眞宗、仁宗諸帝，常賜國家的功臣以李廷珪墨的緣故。這就是說，墨竟變成名譽的徽標，以致促進宋的製墨工業發達，而達於頂點。

墨的性質 六朝或唐代的名筆，或宋元明的名畫，我們所見者很少；而經過數百年乃至千有餘年的歲月，其墨色竟毫不改變，神氣依然如舊者，完全是良墨的關係。良品不單是墨色優良，卽被水妄亂加混，其墨汁的黏稠度，擬集度，附着力等，亦皆無往而不適宜。其原料的配合量，古來皆爲製造家當作祕方珍視；惟大體皆大同小異，工作上的情形，亦不免有若干差異。

### 第三節 發墨與硯水

發墨的意義 其意係稱磨過的墨放出一種光澤而呈紫黑色，並非單指墨汁濃厚而言。關於此事，明張應文在其所著的清祕藏中有如下的說明：

「發墨者，乃墨磨而不滑，停墨稍久即發墨汁光，如油如漆，明亮照人之謂也。」

墨色受硯水的影響很大，這是自昔即爲文人輩所時常提到的。由此而引人想出墨色的優劣，完全視製造墨汁所用的水的性質如何而定。所以特將小野氏硯水的試驗報告抄錄於下：

小野氏所試驗的硯水，係用井水，東京市自來水，蒸餾水及下列各種稀薄水溶液：酸、鹼、食鹽、糖、茶、酒等。而將各種墨色的濃淡比較起來，蒸餾水竟出乎意外，成績不良，反而是自來水較蒸餾水爲優。井水又比二者略勝一籌；最優良者則推含有微量鹽類的弱鹼性的水。但是各種供試物的種類，用量、溫度，其他科學上的詳細結果，小野氏則未提及。對於此道有興趣的人士，祇可根據這概略去從事研究而已。

#### 第四節 墨汁

墨汁有二種。第一種舊式墨汁，是用原有的墨在硯中磨成的；或以其他方法，將墨汁調製得相當濃厚，然後藏在壺等容器中以供使用。此法雖能製就優良的製品，但價格很昂貴。據唐秉鈞之文房肆考，這一種係創製於中國前清乾隆年間，大都藏儲於竹管中，用時滴注一點在硯上。第二種則製成時即為液狀墨，係以煙灰與膠為主要成分，配製時並混合防腐劑而成墨液。普通稱為墨汁者，即指這第二種。用此法可製成優良的製品，在工業上亦很合理。

墨汁的先驅者是一種墨膏，用時在製品中和上適量的水，恰像介於墨汁與墨錠之間的中間物。

現在市上出售的墨汁，因其使用簡便，且價格低廉，需要大增，遂使本業日趨興盛。

但是製造業家多數都是單憑經驗來製造的，學術上的研究，沒有充分的根據，以致市上的商品，往往有不完美的製品。要解決此等缺陷，誠如前面所說，極為困難。據說曾殺費製造業者的苦心。為着此業中的人便於參考起見，故在本書中特先就關於墨汁的基本試驗結果略述於此。

參考書

後魏賈思勰

齊民要術

宋晁以道

墨經

宋李孝美

墨譜

明高濂

燕間清賞箋

明沈繼孫

墨法集要

明宋應星

天工開物

清

知白齋墨譜

## 第二章 煙炱的製法

### 第一節 油煙之採製

原料油 上等油煙的原料，有菜油，大豆油，胡麻油等植物油可用。下等廉賤的油，例如魚油或氧化並腐敗的各種油脂，亦可供利用。

含有高度不飽和脂肪酸的魚油類，桐油，亞麻油，荳油等乾性油，放置於大氣中時，乾燥特別迅速，且亦容易變敗。就是不乾性的牛脂，豚脂或菜油，放置起來，亦逐漸增加酸度，即粘度亦逐漸增加。此類變敗的油脂，自然價格很低廉，大可充作採製煙炱的材料，據說，煙炱的生產率且比較優良云。惟此種油脂亦有不易燃燒的缺點。

採煉變敗油脂時，油的容器以使用陶器或土器爲宜。



採煙小屋的構造實例 小屋前面寬七尺，後面寬十尺，高約十三尺。屋頂與四壁皆須細心建造，出入口設二重門戶，務使一切外氣的温度，濕度不致直接過於影響到小屋中。

小屋內部，除入口外，三面壁側皆裝設三段的棚架，各棚上下的間隙，彼此皆離開二尺。棚上排列多數燈皿，皿中注滿菜油，並安置燈芯，於是點火，使其發生煙氣。各燈皿皆蓋以一個空皿，以接受其油煙。蓋皿與油皿間相隔約有二寸。

排列於一小屋內的皿數，上段大概是六十枚，中段七十枚，下段八十枚。一日的採煙量，等品可得七十兩，中等品百兩，下等品則大約百二十兩。室溫大致爲攝氏二十二至二十六度。室內的濕氣最爲避忌；防濕方法是地板下掘深五六尺，其上堆積乾砂，木炭粉及藁灰。上層的藁灰每晚黃昏須行更換。這樣採製成功的，通稱爲粗製油煙。

粗製品中含有蒸發出來的油分，碳化氫等夾雜物，其色並不純黑，多少帶點褐色。普通的油煙，都是製品再經精製的，但是製墨的時候，含有此種油分的油煙，似乎較易與膠液混和。古代中國的佳墨，大概都是這種粗製油煙製成的。

油煙分爲上中下的製法，視燈心的火焰大小而定。火焰大則所生者爲粗煙；火焰小則油煙的碳素粒極微細，是爲上等品。不用燈心草而代以上等石棉的細線，更能耐用。

油煙之工業精製法 將粗製油煙從深釜中移入密閉器內，排列於爐中加熱，使含混着的微量油分及樹脂分等有機物分解碳化（carbonization），並促揮發物飛散，以採取純碳素。

其操作方法係將油煙儲入鐵板製小鼓筒鍋中，上面加蓋，其縫隙則用粘土與麻屑密塗之。蓋上須預先開若干小孔，以便揮發物飛散。

於是將鼓筒鍋臚列於反射爐中加熱。最初慢慢加熱，以後則逐漸增高熱度，最後乃達於赤熱；加熱約三十分鐘，揮發性物質即飛散淨盡，鍋中所留存者完全爲精製品。加熱如過於急激，或處理時間過長，碳素粒便巨大，而很難於加工練合。

油煙加熱時如有空氣，即燃燒而成二氧化碳氣體等以飛散，所以鼓筒鍋中的內容務必充滿並密閉起來，使空氣不能存在。小孔開得過多亦不適宜。加熱告竣後，進行冷卻之時，從爐中急行取出的鍋子宜放在石上，並開放窗戶，使室中空氣暢通，以促快冷。從事這工作時的損失量，普通是五

——六%。此種精製法，即用別種原料製成的油煙亦可應用。

## 第二節 松煙之採製

工作小屋與內部裝置 小屋的大小，最好是前面寬二丈，後面寬十丈，四圍的牆壁，則用舊瓦或舊磚與粘土築成。不用瓦而代以木條竹枝等物亦無不可。入口須用二重門戶。

小屋內造十四個小竈，分爲二排（有時二十四個）。竈的大小，上等松煙用者六寸四方，中等煙用的八寸四方，下等煙的則一尺四方；竈身高以一尺爲限，上部須開一空隙（長四寸至八寸，寬約二寸）。並用有框紙罩來隔離各個小竈。紙罩高爲五尺五寸，寬四尺左右，一個竈即由此種紙罩圍繞四周。紙罩的前面下方設一六寸見方的通風口，柴薪即由這裏送入。

工作方法 要使松煙多量發生，老松枝和柴最優，因爲這一部分，樹脂最豐富。不必限定松類，凡樹脂多的木材都可採製煙灰。松塊大小宜砍劈適當；在此等竈中不完全燃燒起來，煙灰便逐漸附着於紙罩框上。

工作一小時添薪五六次，每隔二日即用鷄毛帚將煙灰從紙罩上掃集下來。一間小屋用劈柴夫一名和巡視照顧的工人一名就够。老人及兒童宜於作巡視工作。一日間燃燒松材約六七百斤，所得的松煙大概是二十至二十五斤之間。

至於松煙的精製法，大致與油煙的相同。

### 第三節 利用樺皮的採煙法

#### 一 序言

以樺樹爲採煙材料，中國明代的墨經中卽已說過。據云，曾有某某墨匠混用樺煙與油煙而製成佳墨。時人且指此種工作爲虛僞不實。而加以駁詰。

日本松井君十年前卽着手研究不完全燃燒樺樹屬的樹皮以採製煙灰的方法和裝置，其動機大概是由上述那種古籍暗示的吧。松井氏所設計的裝置，其特徵卽在於能够脫除混入煙灰中的木餾油分。然而墨汁用的煙灰，似乎宜利用木餾油的防腐性，此種成分聽其存在，似乎更爲適宜。

至於來自木餾油的臭氣和墨色，祇消加以適當的矯正即得。

## 二 樺煙與他種煙之比較

據松井之說，以松煙爲製墨原料，固屬適宜，但此種原料已漸次告罄，且價格也很昂貴。美國運來的炭黑，其色澤雖足與松煙抗衡，然而與膠混和的情形不良，而屬於油煙 (lamp black) 的煙，其光澤亦劣於松煙，就是價格亦不見得便宜。

樺屬的皮則具有缺少木餾油等煤焦油分的木塞 (cork) 質層，且含有多量的油脂。同時又有類似松煙的萜 (terpene)，此種物質乃是製造墨所必需的成分。

樺樹皮價格很廉，且生產極豐，極宜作原料，例如白樺之類，其煙灰即易與膠混和，色澤亦不亞於松煙。應用松井氏設計的裝置（見下圖），而從白樺皮與肥松所採得的煙灰，其收穫率如下：

白樺的表皮

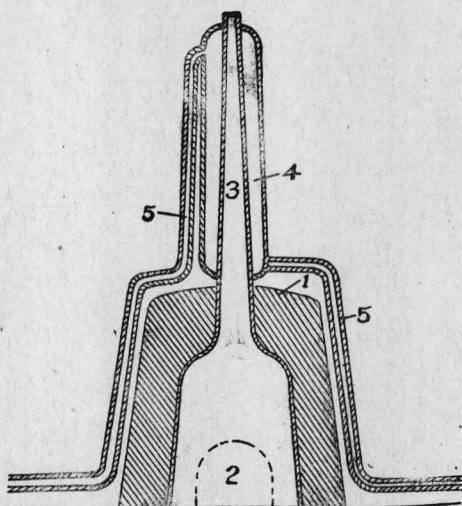
五·五——七·〇%

松煙的原料（肥松）

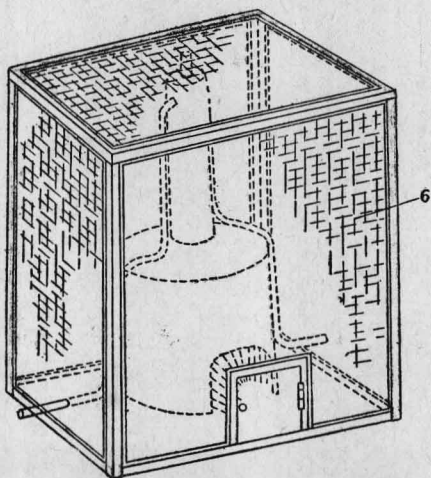
二·三——三·〇%

## 三 裝置的說明

此種裝置的竈(1)，一側設有火口(2)，火口則裝有可以隨意開閉的門扉；頂上復裝一煙筒(3)。煙筒外，四圍又有冷卻鍋(4)，與送水管(5)連絡。



第十七圖 裝有冷卻罐的煙竈



第十八圖 採煙室

冷卻鍋的效用，在於依照原料的品級，通以某種一定温度的水，以浸冷煙筒，當煙氣上昇之際，

使氣化的木餾油分在此處凝縮，而單讓沒有煤焦油的煙氣向上昇去。

從煙筒噴吐出來的煙氣，即附積於紙罩構成的採收室（6）的四壁。再則面火口的一側，採收室上須設一燃料的插入口。

## 第三章 膠的性質與其製法

### 第一節 膠之化學

#### 一 原料的化學

名稱 無論叫做動物膠或膠，此種稱呼都不是化學名，僅是對於工業製品之總稱而已，大致為俗稱而兼具商品名。動物膠或膠，事實上並非具有一定的化學組織，不過是各種蛋白質的集合物。

序說 動物膠或膠的製造原料，就是牛馬豬羊等獸的皮、筋骨、或魚類的皮和骨等物；含於此等物質中的，是一種硬蛋白質，叫做生膠質(kollagen or collagen)，即為動物膠及膠之母體。這就是說，生膠質和水一同煮沸時，一部分受加水分解作用而生成的物質，便是動物膠或膠。



膠乃是生膠質之比較高度的分解生成物，動物膠則係加水分解程度低時候生成的物質。然而今日若依舊有相信「動物膠就是膠的精製品」之說的人，那是大錯特錯的。此種說法，十餘年前，似乎還為一部分學者所支持過。

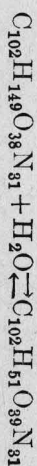
現在最普通的原料是牛皮的膠質（真皮的碎屑）。此種原料的組織成分，除生膠質之外，含有很多蛋白質，蛋白質以外的有機物及無機鹽類等。次例即屬新鮮的小牛皮中各種蛋白質的數量：

種	類	腹	部	脊	部	及	脊	腹	部
凝固性蛋白質			四・三〇					四・一四	
韌帶膠 (elastin)			一九・四〇					一二・三一	
類黏液質 (mucoid)			一・二四					四・八一	
生膠質 (collagen)			五一・四六					五八・八三	
角質 (keratin)			二五・七三					一九・九一	

蛋白質中，此外又有結晶軟骨蛋白醣 (chondroidin)，動物褐黑色素 (melanine)，類澱粉

質 (amyloid)，彈性魚鱗硬蛋白質 (ichthyrepidin) 等。用此等原料來製造動物膠或膠的時候，生膠質以外的物質即成加水分解而混入，使動物膠或膠的品質低下。故在製造時，浸溶前務必先將此等不純物除去；而浸溶之際，則必須調節溫度及其他各種條件，以盡量阻遏此等不純物蛋白質及其分解生成物混入浸溶液中。

生膠質 生膠質在水中加熱約攝氏六十度以上，即慢慢溶出叫做動物膠的蛋白質。德國霍夫邁斯泰爾，認此變化為加水分解，故於一八七八年提出下記的反應式：



生膠質            水            動物膠

霍氏復進一步推想，以為生膠質係動物膠的無水物，而上列的反應乃是可逆的；故若將動物膠加熱至一二〇度，奪去其水分，便再成生膠質云。然而此後與此反對的議論風起雲湧；其中一說云，奪去了水分的動物膠，固然比原有的動物膠入水難溶，可是容易為解胰蛋白酵素 (trypsin) 所消化。而生膠質則非解胰蛋白酵素所能消化。不但此也，當生膠質變為動物膠之時，會發生氨，若

動物膠液，則煮沸亦不會發生氮。這些事實，足證前述的反應之非可逆性。霍氏的可逆反應說，於是為多數生物化學家否認了。

在生膠質中，即在其純粹的試料中，通常亦有微量硫及磷等物存在，故一般人以為這些元素亦許就是必要成分。

一、生膠質在酸及鹼液中會膨潤。然而除非高濃度，是不會溶解的。

二、與水一同加熱數小時，生膠質即變為動物膠或膠。

三、這時候若進行加水分解，生膠質這種蛋白質便按照下列的次序分解下去，終於消失了最初的動物膠形態，而化為膠及不凝固性膠。

變蛋白質↓蛋白質↓消化蛋白質↓單集合氨基酸↓氨基酸

四、無機酸、有機酸、苛性鈉及鉀、酵素、細菌等，亦與（三）同樣，能起分解作用。

角質的性質 這種物質蘊含於脊椎動物的表皮、爪、毛髮、角、蹄、羽毛、龜類的甲殼、鯨骨等物之中。其特異的性質，即二硫化雙氨基丙酸（cystine）（氨基酸之一種）的含有量很多，故而所含

之硫頗顯著。

然硫的含有量雖不足道，而硫的結合狀態比較弱，若受鹼所作用，或受高溫度尤其是受過壓力的水所作用，大部分都可除去。此時角質即成硫化物，繼則在水中分解為硫化氫與硫醇 (mercaptane)。

一、角質在酒精及其他普通的溶劑中不溶，又在常壓中，煮沸亦無變化。

二、加以壓力，並加熱至一五〇度以上，即生出硫化氫、硫醇及動物膠狀液質。此物冷後，亦不成膠質狀。但將這液體蒸乾而生成的殘滓，則入水不溶。

三、角質是吸濕性的，但在濕氣多的空氣中或水中，卻又不顯著的膨潤。應用婦女頭髮因雨晴而伸縮的現象，以製造玩具類的晴雨計，即根據這原理。

四、在鹼類中，除非濃度高，是不受影響的，若在二〇%鹼液中，則膨潤，煮沸即溶解。將此溶液用酸來中和，便生白色沈澱，並發生硫化氫。

五、角質在酸中，普通常溫即能膨潤，煮沸則成溶液。鹽酸會引起普通角質分解，就中硫酸尤

爲適宜。但是毛髮則入濃鹽酸不溶解。

韌帶膠的性質 此種物質屬於硬蛋白質（類似蛋白質），故又稱彈性硬蛋白質，蘊蓄於高等動物的結締組織中者爲數很多。韌帶膠的加水分解生成物氨基酸中，如氨基乙酸（glycine），〔4〕甲基2-氨基戊酸（leucine），2-氨基丙酸（alanine）三種，都占有韌帶膠分子五〇%以上。

動物膠中氨基乙酸的含有量極多，〔4〕甲基2-氨基戊酸則僅有一%；若韌帶膠中的4-甲基二-氨基戊酸，則達二一%之多。又韌帶膠富有苯基氨基丙酸（phenyl alanine），而二-氨基酸（diamino acid）的含有量則甚少。

將韌帶膠用蛋白分解酵素，過熱蒸汽或稀薄酸來部分加水分解，即生成難溶性硬蛋白質酵素（proteo-elastate）及易溶性硬蛋白質酵素（deutero-elastate）二種蛋白質來。前一種的溶解度少，在水中煮沸便析出，若在酸及黃血鹽中則沈澱；後一種溶液則不受此等試藥所影響。

純粹的鞣帶膠若是乾燥的，係成黃色細粉，濕潤的則有粘着性。

- 一、在水、酒精、醚、稀鹼中不溶解。
- 二、在強酸中加熱，則易成溶液。入冷濃硫酸中會慢慢溶化；溫濃硝酸中則容易溶解。
- 三、在苛性鉀五%的溶液中不溶；若用一%的苛性鉀液加熱之，則溶解少許。
- 四、在解胰蛋白酵素及鹽酸胃液素等酵素中，即慢慢分解而成可澱消化蛋白質（albumose）。

類粘液質（mucoid）及粘液質（mucin）的性質 此等物質存於魚皮、脊柱動物肌肉、結締組織、軟骨、皮等中的成分。這兩種蛋白質極相類似，但因性質各有少異之處，故有不同的名稱；至於二者之間截然不同之點，還不能十分確定。二者之共通性質如次：

- 一、在稀薄液中亦有強大的粘着性，屬酸性物質，含有磷。
  - 二、用酸煮沸，即生還元物質，其組織中碳及氮的含有量頗低，氧則很多。這便是有碳水化合物
- 的證據，其分子，大概就是含有蛋白質及軟骨蛋白醣酸之類的碳水化合物羣的糖蛋白質。

三、溫熱中不凝固，在酸、鹼、酒精及其他沈澱劑中不起變化。

四、在比其自身所有的酸性度更強的酸（例如醋酸）中會沈澱，過剩則溶解一小部分。此種性質，便是與血球素及細胞核蛋白質不同之點。

五、在礦酸中會沈澱，其過剩者頗易溶解；即在碳酸鹼、氨水中亦很易溶解。

去硫酸軟骨蛋白醣 (chondroidin) 及透明軟骨蛋白質 (chondrin) 的性質 去硫酸軟骨蛋白醣乃是構成玻璃狀軟骨之母體的類似蛋白質的主要成分，在水中煮沸，即漸漸成透明軟骨蛋白質而溶解起來。去硫酸軟骨蛋白醣似乎是極類似生膠質的物質，但在水中卻稍較難溶，並且會呈粘液質那樣的反應。其水溶液一經冷卻，即生出凝膠狀物來，但比動物膠所生者為弱。

據美爾那氏所說，去硫酸軟骨蛋白醣乃是生膠質與軟骨黏質或類似蛋白質與軟骨蛋白醣酸的混合物。美氏且將軟骨的截斷面用顯微鏡檢驗，發見了透明軟骨蛋白質的球狀物混雜於生膠質的網狀組織中云。

彈性魚鱗硬蛋白質 (ichthyrepidin) 的性質 此種物質乃是美爾開爾氏給予某種魚鱗

中所得的一種蛋白質的名稱。據云，某種硬骨魚類的鱗中，含有二四%的彈性魚鱗硬蛋白質。

格林氏分析許多魚鱗的結果，謂鱗中如含有此種物質時，則占全有機物的二五%左右，其餘約七五%則為生膠質。

「含有彈性魚鱗硬蛋白質時，生膠質祇消煮沸二小時，大部分即可抽出；若在鹽酸〇·一%四十度之下，亦可消化。

但若不含此物者，則須繼續煮沸三〇——四〇小時才能溶解，且對於稀酸的消化，所受影響很少。」

次列即從一種鱒的鱗中分析出來的成分比率（試料係風乾物）

水分

二〇·五八

灰分

三二·六四

彈性魚鱗硬蛋白質

一一·一一

生膠質

三六·六九



一、彈性魚鱗硬蛋白質的性質，酷似韌帶膠，在冷水或熱水中都不溶解，即在常溫的稀酸及稀鹼中亦不溶。

二、用稀酸及稀鹼煮沸，或在此等冷濃液中長時間浸漬便能溶解。

三、在酸液中為胃液素所消化，在鹼液中則消化於解胰蛋白酶素。

四、與韌帶膠不同之點，就是含有多量的四氫吡咯甲酸，—[2] (proline) 及穀質酸 (glutamic acid)，而氨基乙酸 (glycine) 的含有量則少。

五、雖含有多量的硫，但其結合卻很弱；在醋酸鉛的鹼溶液中煮沸，液即變黑。

## 二 白明膠及普通膠的製造原理

白明膠又稱動物膠 (gelatine) 及膠 (glue) 的原料即獸皮的主要成分，前已說過，乃是一種蛋白質；而蛋白質單就今日所知者即有五十種以上；至其化學構造則極為複雜，幾乎還沒有正確驗明過的。就此事實觀之，可知蛋白質是在化學上怎樣難於處理的一種物質。構成獸皮之真皮的主要成分，除卻水分及微量的灰分外，其中九八%係生膠質這種蛋白質。而生膠質亦不是具

有一定化學組成的物質之名稱，乃是很多性質相同的蛋白質之集合名詞。

將以生膠質爲主要成分的獸皮的真皮在水中加熱，生膠質即變爲白明膠或膠而分解出來；由於解膠作用及加水分解而分離出來的白明膠，此後即如次列所示，漸次進行分解爲單純的物質：

生膠質 → 白明膠 → 可澱消化蛋白質(膠) → 消化蛋白質 → 氨基酸  
(collagen) (gelatine) (protease) (peptone) (amino acid)

這便是真皮與水一同加熱時的分解情形；而酸鹼、蛋白酶、蛋白分解細菌等對於生膠質亦有與前述相同的作用（參照本節生膠質一項）。像這樣由於各種複雜作用而起的分解作用，要制御它是很困難的，要使之在某階段例如動物膠時即完全停止，幾乎是不可能。所以動物膠終於再由可澱消化蛋白質而分解爲消化蛋白質。其分解生成物如所含的量多，則早已不作動物膠形而成爲膠了。以故加熱工作，製造高度分解的產物即膠，概比煮練低度分解的動物膠容易。再則，根據下示的分析表看來，膠與動物膠之差異，更加顯然了。

蛋白質氮		食用白明膠	
可澱消化蛋白質氮		九三・〇	五二・〇
消化蛋白質氮		五・三	三八・六
氨基酸氮		一・三	八・四
		〇・四	〇・九

蛋白質一經分解至可澱消化蛋白質以下，現有的技術，無論如何不能使之還元為原有的蛋白質，這就是說，從白明膠可以製膠，但不能把膠精製為白明膠。至於將膠漂白而精製成功者，既非白明膠，同時凝集力亦薄弱。因為這理由。無論用什麼優秀的白明膠為原料，苟製作適當，都可完全變成膠。

### 三 白明膠與膠的性質

凝膠 (jelly) 的強度 凡白明膠的品質越是優良，其成分蛋白質的含有量亦越多；越是劣等的膠，其可澱消化蛋白質以下的分解成分的含有量亦越多，這是上面說過的。構成優良白明膠

之主要成分的蛋白質，其凝膠之強度很強大，進行分解的膠，其凝膠的強度則薄弱，極下等的膠，甚至且近於零。用於墨汁的膠，以凝膠的凝固性質不佳之下等物為宜。

透明程度 白明質作為商品出售者，必須是透明的；膠關於這點則不甚苛求。使阻害白明膠透明的不純物微粒懸浮於膠中的作用，在白明液中特強，因而不純物的粒子乃難於沈澱。要除去白明膠等黏稠液中的夾雜物而使之澄清。據說在學理上是相當困難的。

一般性質 白明膠與膠有次記的性質；但視所加藥料的分量與熱度而反應程度有差異。

- 一 入冷水不溶，在熱水中雖能溶解，但冷卻則凝成膠狀。膠液如長時間加熱，或在薄酸液中加熱，則漸次消失凝結性，終至不能凝固。膠水溶液在高溫下加以壓力，即加水分解，變為低級的蛋白質，而成流動體。這是壓力的影響很大之故。

- 二 水溶液中加入鞣酸或蟻醛，即成入水不溶的物質。

- 三 水溶液中添加純酒精或過多的硫酸鉍、硫酸鋅液、食鹽液等物，膠成分即成絮狀析出。

- 四 加添明礬、硫酸鉛、重鉻酸鉀（或鈉）等液，亦能成絮狀。再鉻鹽與膠的混合液放在日光

中照射，即成入水不溶物。

五 加添醋酸、鹵汁、氯化鋅、硝石的溶液，便減少或失卻凝固性。尤其是醋酸，更能使膠液易於溶解，並增加粘稠性，一方則促其失卻凝集為膠狀的性質。

#### 四 墨汁用的膠

墨汁用的膠，不必有凝成膠狀的作用，所必要者為粘稠性，而此種性質又有附着性。白明膠及上等的膠類，凝成膠狀的性質很顯著；品質越是低劣，此種性質亦越缺少；同時，粘着力亦薄弱。但是墨汁之所以宜用下級品，並非完全是價格的關係。墨汁製造家大概是用下等膠為材料，並為着預防墨汁的凝集性起見，特使用用醋酸處理過的或用鹵汁沖淡過的膠。要排除膠的特徵之一的凝集性，若是特意使用藥料，最聰明的方法，是自初即在常溫中利用液體類的水膠（魚膠）因為水膠亦有完全無膠狀物化之虞的種類，使用時祇消加混防腐劑即得。惟配製此種水膠時，以價格低廉合算為一主要條件。

不管是魚膠或牛皮膠，凡製造時加過壓力，並在高溫中處理的製品，其加水分解程度皆易進

行，故比較不易化為膠狀。凡操作時不用蒸汽壓十磅（攝氏一二〇——一二五度）附近以下者，大概即可製成這一類的水膠。

關於墨汁的製法，已有若干改良的方法出現，但利用膠液的舊法，似乎已臻絕境。新的研究，不知又向何方邁進？

下列的配合比率，為一部分製造家所採用，乃是比較簡單的墨汁用加工膠液的製法。

餡色膠（下等品即可）

五兩

上等鹵汁

一兩

水（攝氏三五——四〇度）一升一合

大約以上述的配合量，先將鹵汁溶解於一升多的溫水中，然後再慢慢投入膠片，使全部溶成  
粘液。

## 第二節 膠之製法

## 一 原料與用具

原料 膠乃是動物（獸類與魚類）的結締組織即皮、鱗、角、筋、軟骨等中加水煮熟製成的一種蛋白質。膠廠中的原料，最普通的是用製皮工廠的副產物真皮屑。此種原料直接從製皮工廠或經紀人購辦。

廠地 廠地務必選定水質優良，排水方便，並便於蒐集和運送原料的地方。換言之，最好是隣近製革工廠的地方。

用具 若能預先準備和設置次列各物，工作起來就很方便。倘規模很大，則必須有二重鍋或汽鍋。

一 旋轉水洗機這一種是直徑六尺、高二尺餘的密閉圓筒槽，中央貫以鐵管的軸，軸上設有小翼。洗滌水即從鐵軸通過翼而放出於槽中。圓筒的內壁各處皆開有小孔，每孔用木栓塞住；栓作突起狀而侵入內部數寸。圓筒側又開有角形孔，以作原料膠的出入口，並用蓋密閉着。圓筒之外側，一部分則裝有齒輪，而由裝在支柱上的齒輪來使圓筒旋轉。

- 二 在磚造或石造的竈上置一鍋，鍋上再載以甌籠，並加甌籠蓋。
- 三 木簣用細長的方木條編成圓筒形者。
- 四 鍋底木棚此係舖於鍋底的木架，亦是用細木條編用圓形的。
- 五 凝固箱寬八尺，高二尺八寸，深二寸七分，淺木箱。
- 六 剝皮器以寬約一分，下部有刀面的金屬板，曲成一寸半長，裝木柄上即得。
- 七 竹簧剖平竹片，用細繩編成長四尺，寬一尺三寸。

## 二 各種工作

原料處理工作 凡從皮革工廠運來的生膠都含有石灰，故必須先用水洗，然後再以稀酸中和石灰除去之。其酸量，六十五度的硫酸三合，可用以中和六十二三斤的膠。

其法先在桶中裝滿水，次則混入硫酸，用棍棒充分攪拌，於是再將原料放入攪拌。酸的分量以皮中略能殘留石灰為度，酸如用得過多，則製成的膠，就有增加黑色之虞。

膠若是乾燥品，在用酸處理以前，必須先行浸水，洗滌一次，才能使膠充分軟化。其法將原料投



入旋轉水洗機，使之在機中與清水一同旋轉，於是原料即衝擊於突起的木栓上，一面又不斷旋轉，此後即逐漸軟化，同時又把附着的污物洗除淨盡。水洗時水不久即溷濁，須更換二三次，待至不再起渾濁，才停止不洗。

旋轉水洗機的旋轉速度過快，原料膠即有碎成細片之虞，反之過慢，則水洗又不充分。

不用旋轉水洗機而要從事洗滌時，則將原料裝在桶中，每日換二三次水，放置二三日，或用棍棒或人腳來攪拌桶中的原料，洗滌一日。

煮熟工作 煮熟原料膠時，切忌用高熱和高壓（因為能分解），最好是用低溫充分蒸煮。所以理想的方法和裝置是用二重鍋，以蒸汽或沸水等間接熱來溶解。倘如應用真空唧筒，就更為適宜。規模如簡單，普通則皆用下法：

在磚造或耐火石築成的竈上放置鍋，鍋上復置甑籠，四周封密，以防膠液漏洩；鍋底則鋪一木柵，以防原料焦着；其次則豎置圓筒形的木柵，最後便是放入清水。原料與清水的比率，須照原料之十二三斤可得膠液八至十石的比率配合；但實際則以水淹滿原料為度。

於是昇火燒煮，直到水已沸騰了，乃將火力抑弱，保持輕沸；這樣煮沸八小時，乃將膠液舀出。膠溶出於熱水中，並從豎在鍋中的木棚濾過，於是匯集起來。最初脂肪分會浮出液面，須將其掬去，儲存於石油桶中。其次則用木杓舀出，用白布濾過，並將其流入凝固箱。此時的膠稱爲第一號膠，品質最良；愈後品級則愈低下，着色程度亦愈甚。

第二號膠係在第一號膠舀完後，再注加水，同樣至掩滿原料面爲度，並用火煮沸。加熱的程度與前次相同，繼續沸騰三小時之後，乃舀入凝固箱。應注意者，不論第一次或第二次，當舀取膠液時，鍋下的火須撲滅。

第三號膠則爲第二號舀清後復注水煮沸三小時餘製成的；間亦有煮第四號的。

凝固工作 流入淺箱中的膠，其液面亦有脂肪分浮起，且能凝集起來，須用木刮子或竹刮子輕輕刮去，待至下次行煮沸時，乃與原料一同加混於鍋中。

在木箱中凝固的膠液，放冷一夜，卽成凝膠。於是用刮子插入膠漿與箱緣的接觸面切離之；其次則用剝皮器從上面削取薄層曬乾。普通須削一分至一分半厚。太厚則曬乾殊費時日。凝固室最

好是沒有塵埃和風吹不到的清靜之處。

乾燥工作 削成的膠片。即排列於竹棚上曬乾或風乾。棚面預先塗布一層極薄的淡色機器油或無色流動石蠟，膠片就不致粘貼，便於處理。竹棚須架在三尺來高的棚架上。通常經過二三晝夜即完全乾燥；但下雨降雪之日，則不易乾燥，須用適當的乾燥裝置來處理。尤其是在梅雨時節或夏季，更易腐敗，必須加以注意。

收量 原料六七百斤可採得膠液八至十石。儲藏於石油桶中大概是八十至一百桶。每桶平均可裝膠液三十一斤；製成乾膠約有三斤半至四斤。

製品 從第一號膠液製成者叫做一號膠，以下類推；至其外觀與用途，則有如下表：

種	類	外	觀	用	途
一	號	膠	淡黃色透明	同	火柴、砂紙、帽子、織物
二	號	膠	較第一種色稍濃	同	上
三	號	膠	淡褐色半透明	同	漆器底地、接着劑、墨棍、墨
四	號	膠	褐色不透明	同	上

### 三 原料來源

現在的採膠工業，一部分是用獸骨，但並不普通；大部分還是以皮革工廠的廢物（真皮的碎屑）為原料。生膠質之原料，最重要者首推牛皮和牛骨，成牛一頭，生皮中約含有三十仟克（三六%），骨則有六七十仟克（二五%）的生膠，故從生膠的原料來說，在分量上骨實較皮為優。所以歐美所盛行的從獸骨來採膠，製油及骨粉肥料的工業，將來大有希望。中國滿蒙一帶所產牛骨極多，此種工業大有發展的可能性。

### 第三節 魚膠的製法

#### 一 魚膠的成分

魚的皮、骨、鱗都含有多量的生膠質；此等材料如用水蒸汽或沸水加熱，即可採得魚膠。生膠質原是結締組織及骨的主要有機成分，屬於單純蛋白質的硬蛋白質（albuminoid）。

波古氏曾經分析某種魚膠，結果發表了次表：

蛋白質氮

三三·四%

可澱消化蛋白質氮

四二·三%

消化蛋白質氮

二一·九%

氨基酸氮

二·四%

魚膠與白明膠的成分，大致是相同的，但據奧田讓氏的研究，其氮的分布情形卻略有差異。次表即其分布的比較：

	魚	膠	動物	膠
全氮		一七·七四		一七·三八
有機鹽基性氮		二·九二		二·九五
一氨基酸氮		一一·四四		一〇·八二

至於魚膠與白明膠所含無機物量的差異，據關根及角二氏所研究，白明膠中沒有不溶性灰分，魚膠中則可看到〇·〇六%可溶性灰分。動物膠則比魚膠約多三倍弱。魚膠含有鐵及氮素，白

明膠則皆無之。魚膠多磷，而白明膠卻多硫酸。

## 二 製造上的各種工作

魚膠的種類 依照原料的種類，可分為骨膠、皮膠、鱗膠及鱈膠 (isín-glass) 數種。皮與骨則往往混用。

由骨或鱗製成的製品，質地脆弱，故不能說是良品。皮膠的原料，最適當的是鮫、大鯢、鱈、河豚、鯨、海豚等。

準備工作 原料皮上往往附有脂肪、血肉片等，須浸漬於石灰水中，俾容易除去此等不純物，且使皮組織軟化。魚皮普通含蓄脂肪比較少，故石灰水亦應使用稀薄的，大概浸漬三四日即十分潤透。反之，海獸的皮，則須用石灰乳浸二星期以上，其間且必須時時更換新的石灰乳，以浸去脂肪。其次復浸漬水中，換水若干次，或浸入流水中除去石灰分，並在稀鹽酸中洗滌，以中和殘留的石灰分。

煮熟工作 經過上項處理者，即加以煮熟，使膠溶出。這時候普通是使用密閉式蒸煮鍋，但有

時亦用開放的鍋。

原料裝入蒸煮鍋，密閉起來，並用盤管噴送蒸汽；有時則用二重圓筒，用蒸汽以間接加熱。大約加十磅的汽壓，煮熟一小時之後，即停止供給蒸汽；若再煮熟一二小時，蛋白質便不致分解，而能夠迅速的將膠溶出於熱水中了。此時若增高溫度加以強熱，對於製品的色澤及粘力，就有不良的影響。

用普通鍋時，爲防止膠焦着於鍋底起見，常先舖撒稻藁或蓆片，把水煮至沸騰之後，始放入原料。最初火力宜猛，以後則逐漸減低溫度，加熱約一小時後，火上乃蓋以藁灰，復蒸煮數小時，使膠完全溶出。應用此種直火式煮熟法，原料新鮮時自可製就相當優良的製品，然如加熱時間過長，便略呈暗色，且除白明膠之外，常含有蛋白質。故此法製成的膠，黏接力往往薄弱，並有一種惡臭。

濃縮工作 抽出的膠再用法蘭絨濾過，倒入二重鍋中緩緩加熱蒸發，使之濃縮。此時如將盤管狀的蒸汽管在蒸發鍋的中央不斷的旋轉，膠液的蒸發就非常之快。

此種濃縮工作，如以直火式行之，動輒引起焦着或減少粘力；故最理想的方法，就是使用真空

蒸發鍋。

乾燥工作 濃縮後的膠液，復以法蘭絨濾過，於是倒入並列成水平的凝固箱（內側鋪鉛皮）中放冷，充分凝固之後，乃切成大小適當的方塊，乾之。

乾燥框是用木框張鉛絲網或用線編成網狀，膠片即鋪列於網上，起初放在通風的室內，將表面風乾，然後再移於日光中曬乾。

製品 照上法曬乾後即為製品，但亦有在濃縮膠液中特添加防腐劑，裝在瓶中，或填塞於軟錫管出售的製品。

防腐劑 能除去魚油的惡臭，且有防腐的效果者，計有木餚油（*assafras oil*），鹿蹄草油；此外如石炭酸、水楊酸鈉、安息香酸鈉、硝基苯等，亦可利用。



## 第四章 膠之代用物

### 第一節 乾酪素

膠有一種不快的臭氣，由不良原料製成之膠，此種臭氣尤甚，而乾酪素則無此缺點。至於製造墨汁時之所以代膠用作原料，那是因為乾酪素的溶解液非常有粘稠性的緣故。

乾酪素的製法 大致可分為下列三種：

- 一 利用其自行酸敗以製造者（乳酸菌的作用） 牛乳自行酸敗或由乳酸凝固而成之製品，在一般工業上，實為優良品。此種物質祇將乳汁加熱至攝氏六〇度，繼則放冷為三五度，並混合培養乳酸菌，然後放置五至六小時，即生沈澱。
- 二 利用凝酪酵素而成者（胃液乾酪素） 本法係應用酸的存在量少，新鮮，脂肪含有量少

的乳汁或脫脂乳者；可製成最優良的乾酪素。最初將乳汁加熱至攝氏三五——四〇度，再加添適當的胃液汁（從幼牛或羊的胃採製的液汁），使乾酪素凝固起來，約經四〇——六〇分鐘即行沈澱。

三 用酸來促其沈澱者（酸性乾酪素） 在加溫至六〇——六五度的百立的乳汁中，慢慢添加約二〇〇c.c. 的鹽酸或一〇〇——一五〇c.c. 的硫酸，並加以攪拌，乾酪素不久就分析出來。

以上述各法製成的乾酪素，復反復經過水洗，壓榨，濾過，諸操作並研成細粉，弄乾，是為粗製品。精製法則將浸水軟化的材料在鹼液中加入熱溶解，除清其浮在上面的脂肪，放冷後再添加酸，促其凝固，復加以水洗。此種工作反復幾遍，即可製成白色而有光澤的優良品。有時亦可在醚中脫脂，並在酒精中除去水分以行精製。

乾酪素的化學性狀 此種物質即在蛋白中亦屬於磷蛋白質，實為非常複雜的成分，在牛乳中，與石灰結合而成微粒子，浮游在液漿中。分出的精製品成雪白的細粉狀，且無吸濕性，比重為一

·二五九。在水、酒精及其他有機溶劑中不溶；在鹼金屬或鹼土類金屬的氫氧化物或碳酸鹽的水溶液中則易溶。

乾酪素與所有的蛋白質相同，係酸鹼兩性，在適當濃度的酸液中會分散（此時大概是化成鹽類了）。但如希望獲得蛋白中不起變化的一定結果，必須考慮到氫游子濃度（PH）的關係。要避免蛋白變質即輕度的加水分解，pH切不可超過二·五。

各種乾酪素之分析表如下（%）：

製	法	硫	酸	法	鹽	酸	法	酵	素	法	酪	漿	法
水	分		七·八一			七·一〇			八·二九			六·九七	
脂	肪		〇·三五			〇·一六			〇·六三			九·五六	
灰	分		四·〇五			五·七四			七·九七			一·三六	
氮	素		一四·四六			一四·三二			一四·四一			一四·六六	
酸	度		七·六			六·七			七·九			九·二	

乾酪素的性狀 大多數的乾酪素，皆以脫脂乳為原料，而使成為鈣鹽的含磷蛋白質沈澱以

製成的；製品的性狀，則視洗滌劑而異，並因乾酪素的處理法而各有不同。

市上出售者概爲奶油色的細粉，入水不溶；一與鹼水溶液會合，卽生成通常視爲乾酪酸鹽（caseinate）的溶液而分解。大致在六——十二%的濃度，乾酪素卽成濃稠的流動體；至其粘度及粘着度之視供用物的種類而異，那是不待說的。單是乾酪素的溶液的粘度，不能作爲決定的標準。再則粘度與膠着性亦沒有關係。脂肪的分量頗重要；若對於水的抵抗力不增加，則乾酪素的接合力同時亦減少。

乾酪素溶液的粘度，依灰分量之多寡而不同，例如在同一分量的水中處理，酵素乾酪素比之自行酸敗的乳酸乾酪素（灰分在半數以下），就生出粘度更大的溶液。乳酸乾酪素卽因爲有適當的粘度和穩定度之故，多用於製造塗料及類似品（墨汁之類）。酵素製品如用乳酸製品所用的溶劑，就不易溶解，但可製造耐水及耐磨擦的塗料。祇是粘度非常高，且對於溶劑內極微細的變化，亦很敏感而已。

南美阿根廷所產者，因爲土壤牧草的種類等關係，雖比較富於灰分，但是價格卻低廉，故大爲

人所採用。英國的製品則屬自行酸敗的乳酸乾酪素，均勻性及粘度等都適合一般的要求條件，亦極爲適用。

乾酪素膠的原料，最好是灰分及脂肪分盡量清除者；凡混有多量無機物質的製品，乾後即比較脆弱。反之，脂肪及肥皂質的分量少，耐水性雖不受影響，其粘着力可就大爲減低了。含有脂肪的乾酪素膠，粘度既減少，物理上的性狀一般亦很薄弱，此種溶液一經放冷，即成乏舒展性的凝脂狀。

製造乾酪素膠用的原料，其條件如下：

- 一、色相 白色或淡奶油色；
- 二、氣味 差不多無臭；
- 三、水分 一〇%以下；
- 四、脂肪 一%以下；
- 五、灰分 四%以下；
- 六、氮素 一四·二五%以上；

七、酸度 每克在十分規定鹼液一〇·五c.c.以下。

肉眼鑑定法 關於色相方面，凡作粉末狀者，色澤都很淺淡，看起來似乎較實際來得白，所以最好是用塊狀的乾酪素來檢查。本品以幾乎作純白色者為佳，凡較淡黃色即奶油色為濃者，即非良品。若是帶褐色的，乳糖都呈飴糖狀；用硫酸製造者，即往往有此類製品。

其次是關於氣味。凡有香氣者，味亦必甜且須令人有滋補感。純良品都無臭氣，惟因價格頗昂，故工業上普通不甚採用。乾酪素的氣味，普通都是由於夾雜物或分解的關係；若是發出乾酪樣或 $\gamma$ 氨基吡啶狀（屁臭）的臭氣，那顯然就是高度分解之故。其原因大概是原料用陳腐的牛乳或儲藏法不完備。

自行酸敗的酪漿乾酪素，都是以採取牛油牛脂的乳汁為原料的，所以最後的製品，其品質往往會遭受妨害，同時，酪漿乾酪素的裝法，其工作又必須緩慢，致乾酪素即蛋白質的加水分解之生成，有時竟逸出本來目的範圍以外，使生成物亦分解起來。這時候要除去凝乳中的臭氣，是非常困難的。這便是製品惡臭的原因之一。另一原因則為乾酪素儲藏於溫暖多濕的地方，以致蛋白質為

黴及其他微生物所分解，而發出惡臭。

#### 乾酪素的溶解與藥物的作用：

一 乾酪素液調製法 最初須先充分浸水，使材料吸收水分。浸漬時間則視乾酪素細粒的大小與水的溫度而定。水温高時短時間即得，但處理時若溫度過高，乾酪素即有凝結成塊之虞，應以攝氏八十五度或以下為準；如首先浸在冷水中，然後再將溫度逐漸升高到八十五度附近，便不致凝結成塊（因為乾酪素在冷水和熱水中不會溶解）。

經過上面處理法的乾酪素，添加鹼液便起溶解。此時最好是將浸過水的乾酪素先倒在煮乾酪素用的鍋中，然後再注加鹼液，比較方便。使用於工業上的鹼類，通常就是氨、苛性鈉、硼砂、碳酸鈉、磷酸鈉之類。

氨係強有力的且功效迅速的溶解劑，並能使塗抹乾酪素的紙在乾燥時散發，殘留的描畫痕跡，則還元為本來的乾酪素，又有耐水性，且呈中性或微酸性。

苛性鈉溶解性很強，價格亦極廉賤，但使用過多，液即帶黑，又有分解乾酪素，並浸蝕筆毛的缺

點。

硼砂具有使溶解液大增濃粘稠度的性質，同時又有防腐性，故使用得很普遍。

乾酪素一百磅能完全正確溶解的所需的鹼量，約如下表：

氨

三·一五磅

苛性鈉

三·九五磅

硼砂

一四·七〇磅

碳酸鈉

五·一四磅

磷酸鈉

一二·三〇磅

上述各種鹼類，混合二三種來用，普通較為有效；至於配合滲混的方法，祇可憑實際上的操作決定。學術上並無一定的規準。然而氨或鈉等，即在單一乾酪素鹽類的溶液中亦是穩定的，其薄膜在光線或大氣中，即逐漸變成不溶性。

乾酪素溶液調製最完全的時候，大概便是其粘力最大的時候。此時煮沸的溫度不會影響到



粘力（倘若不長時煮練，致乾酪素至於起分解的話）。例如在攝氏二〇度溶解者，與在八六度十五分鐘始行溶解者，其粘力並無大小之別。

二 乾酪素用爲接合劑之所以較膠及澱粉二者爲優，是因爲易成耐水性之故。調製乾酪素與澱粉或乾酪素與膠的混合溶液，雖屢有人實驗過，但此種溶液總不能均勻。尤其是乾酪素與澱粉的混合液，其中一種成分總是成鬆散狀態或者全然各自分離，此種性質至爲顯著。

三 炭黑在鹼中是穩定的，故可混和於乾酪素液中。此時如角粉或澱粉之類的物質，亦往往可以添加，以便幫助碳素微粒子懸游於液中。

四 乾酪素與蟻醛遇合，即製成入水不溶的化合物，而此種作用，在蛋白質方面最甚，乾酪素次之，動物膠最弱。

五 乾酪素與膠相同，在酒精及醚中不溶。

六 乾酪素的防腐劑，普通爲人所熟知者，有石炭酸，硝基苯及昇汞等。

## 第二節 海藻粘液質物

關於應用海藻所含的粘質以作膠之代用物或混合物的事實，書籍中雖缺乏記載，但在製造墨汁時，總是可以利用的，故亦不無一顧的價值。

## 一 海蘿

海蘿乃是附生於近海乾潮以上之岩石的紅藻類，通常繁生很多，被覆於岩石面上。

海蘿之化學性狀 其主要成分與膠迥異，據研究知其是醣類。(碳水化合物)所含的成分，其大部分與水加熱，即生出粘性物；若在碳酸中加水分解，則除多量的分解乳糖之外，且生出腐植土狀物質、糊精、果糖及己糖(或樹膠醣)；在硝酸中氧化，則又生出粘液酸，故海蘿的主要成分粘性物，大概可視為分解乳糖的無水物，且在光學上為不活性的瓊脂膠( $C_6H_{10}O_5$ )。

利用此種物質以造墨汁，所成為問題者，共有乾燥度、墨色與其光澤、粘度三點。臭氣方面似乎可用防臭防腐劑，像前述膠那樣來處理。海蘿正如膠一樣，具有在墨汁中無凝固性的特長。此種現

象，在次述的海藻酸中亦得到。

## 二 海藻酸鈉

海藻酸是一種有機酸。一八八三年，蘇格蘭人斯坦福德氏將一種昆布浸水時，忽發見其葉內的囊胞中，藏有濃厚的粘液，於是將其取出，使之蒸發乾燥，遂探得恰如蛋白一樣的物质。就是海藻酸。此種物質入水不溶，在鹼性水中則能溶解。斯氏遂將此種膠質液命名為海藻酸。至一九一五年，荷格蘭德及李布二氏則聲稱上述的膠狀液並不純粹，始由其中製得純粹之物，而另定一名稱，並報告其組織成分為  $C_{21}H_{37}O_9$ ，其加水分解生成物糖類極似木醴云。惟在名稱方面，一般人都用最初指定的海藻酸。

據一部分研究者的報告，昆布類中含有海藻酸三〇——四〇%，搗布中則含有二〇——三〇%。要採取此種成分，祇須將原料海藻在冷碳酸鈉液（一%液）浸漬二晝夜，即可分出。此種物質的主要成分即屬海藻酸鈉，係非常粘稠的液體。

海藻酸鈉及鎂鹽類，可製成入水能溶的粘液，其粘度相當於澱粉糊之四倍，阿刺伯樹膠液的

三十七倍，若將此等粘液弄乾，即生出一種透明而有彈性的薄膜。其粘性據說作粘着劑亦很有功效。

墨汁中用海藻酸的結果，還不見有人報告，亦許還未有人利用過吧。但這一點不過是著者的推想而已，至關於製造並應用海藻酸的詳細情形，可參閱星忠太郎氏著的實用水產物製造法。

## 第五章 墨汁之研究

### 序論

市上出售的墨汁，大概都是用松煙或炭黑做材料，並將較製墨時略多的膠溶解於鹵汁（或相當於鹵汁的溶液，例如氯化鈣）製成的溶液，充分練合，並以水適當沖淡之，且加添防腐劑。

一 膠能使碳素微粒在水中長久保持分離狀態；

二 鹵汁則能使墨汁中的膠雖在冬季亦可永成液狀；鹵汁用得過多，墨汁就不易乾燥。將墨汁作科學研究的參考書不多，下列各文獻可供參供：

墨汁之研究

京都市立工業研究所報告（第十一卷）

墨汁之改良；墨汁膠質之化學研究

奈良縣工業試驗場

墨汁膠質之若干化學研究

箕作新六（見日本學術會報告第六册）

商品墨汁所必備的條件如次：

- 一 具有適度的粘性；
- 二 氣味不惡；
- 三 儲藏時不生沈澱物；
- 四 不腐敗；
- 五 適當時間後即乾燥，乾後不附着於他物；
- 六 雖濡水書寫面亦不滲暈；
- 七 墨色中有光澤；
- 八 容易製造且價格低廉。

第一節 墨汁之分析

供試的墨汁種類爲下列各種（均係日製）

1、上等製龍雲墨汁，2、普通製龍雲墨汁，3、不變墨汁，4、墨母，5、光輝墨汁，6、丸善墨汁。  
而分析的結果如次，數值爲%：

	蒸	發	分	灰	分	固	體	分	金	屬	根
1	八八·八七			〇·六六		七·二〇	鐵、鎳、鉀				
2	八五·二三			二·一一		八·一七	同				
3	七〇·七九			三·八九		九·一八	同				
4	八一·八五			三·二三		四·六〇	〇				
5	八四·二六			二·六八		五·七六	〇				
6	七九·五三			二·二六		九·五〇	鐵、鎳、鉀				

上述的蒸發分，大部分爲水，固體分則爲煙灰；當將其蒸發殘渣灰化之時，雖有強弱之差，但各種試料都有墨臭。香料似乎是樟腦及龍腦之類。鎳游子曾發見到，這大概是爲着使膠受光的作用不致溶解，所以才加用鎳鹽類。從這分析結果推究起來，市上出售的商品，大致是以下列比率組成

的。

水	分	八〇——九〇分	灰	分	一——四分
膠	及	四——一五分	煙	臭	五——九分

## 第二節 比重與比粘

比重 試料在攝氏二十度時所測定的比重如下。比重與比粘，在使用墨汁時，皆與其「流活性」有關係。

3	2	1	6	5	4
一·一二六四	一·〇七七三	一·〇四九二	一·〇九五七	一·〇八三六	一·〇八五五

比粘 粘度能影響到墨汁的「流活性及舒展性」，在書寫上有難易的關係，實為應加相當考慮的一要素。過於粘稠，膠液的凝集力就強，於是膠成凝膠狀，而不能充分舒展，筆尖不能靈活。使



用此種墨汁的書寫物，吸收於紙面者很少，乾燥亦遲緩。即用水沖淡，書寫起來筆致亦沒有神韻，所以翰墨場中是不適用的。反之，墨汁的濃度太薄，則又會起滲暈。其原因就是粘度小則墨汁中膠液的凝集力弱的緣故。

總之，粘度必須適當；次表即為墨汁在攝氏二十度以下用勒德武德氏粘度計測定的比粘度：

3	2	1	—·四一	6	4	—·三二
			—·二九			—·三二
						—·一九
						—·三二

### 第三節 耐水度與滴落度

自來即有人批評墨汁缺乏耐水性。因為有這種缺點，致書畫或製圖等用途大受阻礙。

而滴落度又與粘度及比重有關，在運筆上成爲一種標準。在室溫攝氏十五度，相對濕度六十五%時，用某種方法（詳略）試驗滴落度與耐水度的結果，有如下表：

試料號數	流下距離 cm.	摩擦試驗	耐水性
1	四二・四	於棉不着色	一位
2	四四・六	同	五位
3	三四・八	同	三位
4	三三・六	同	四位
5	四五・九	同	二位
6	三六・九	同	六位

第一號商品在本試驗中，光澤及乾燥最爲優秀。至於耐水性，則六種都不完全。

#### 第四節 穩定度與氫游子濃度

墨汁的穩定度 墨汁乃是膠質液中滲混煙灰的液狀物，其製法如不周到，儲藏時煙灰即起沈澱，而使商品的價值低減。

此處所行的試驗法，是利用離心分離器和比色計 (turbosek)，並以標準液層與供試物液層之比為穩定度。下列數值，即表示穩定度者：

3	2	1	○·九四	4	○·九三
○·八九	○·八七	○·八七	6	5	○·九九
					○·九二

由此表觀之，市上出售的商品，大概都製得相當穩定。

氫游子濃度 市上出售的墨汁，為着使光澤良好，為着使穩定度增加，並為着給予防腐性起見，普通似乎都添混有各種雜物。為要明白液受到此種影響之後，究竟成酸性抑鹼性，特將氫游子濃度加以測驗，結果，竟得到下列的數值；並且因此而明白都是屬於酸性方面：

3	2	1	七·〇六	4	五·三三
六·五五	六·五五	六·五五	5	5	—
五·九四	五·九四	五·九四	6		五·一六

## 第五節 儲藏後的變化

將各種試驗過的墨汁，自四月至九月約六個月間平置暗處，以檢驗其情狀；同時亦在同一地方並在同一時期中，將供試料的容器放置傾斜，以觀察其沈澱情形，所得的結果各如下表：

供試的墨汁	靜置	傾斜	時
1	不變	沈澱少	時
2	液面生出薄皮，沿容器處則產生多量的赤褐色鉛狀物	沈澱多	時
3	結晶狀物浮於液面	沈澱少	時
4	不變	沈澱少	時
5	不變	沈澱多	時
6	結晶狀物質浮於液面	沈澱略多	時

就以上成績觀之，一號與四號大致不起變化。三號與五號似乎會浮起結晶物，而五號則穩定度很良好，但放置六個月以後，品質則大為低劣。竟致有因發黴的關係而分散，致煙灰起分解作用；

煙灰之所以起沈澱，大概防腐方法必有缺陷。市上出售的商品，普通經過半年至一年，安定度大概就會降低。

## 第六章 墨汁製法的研究

### 序言

墨汁作為商品所必備的條件，前已說過；其中最重要者，尤推煙灰不起沈澱，乾後能發光澤和有相當的耐水性三點。

要使煙灰難於沈澱，最好是應用下列斯托克氏定律：

$$V = \frac{2r^2}{9\eta} (P_p - P_d)g$$

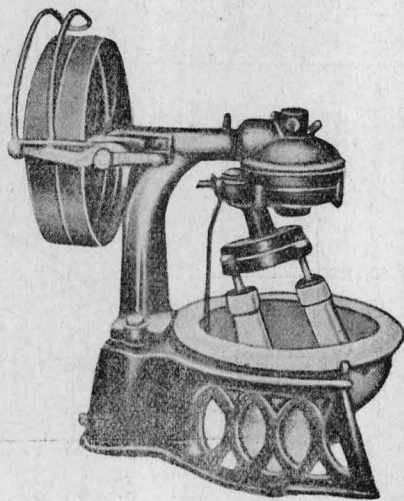
V 表示沈降速度，r 為煤粒子， $\eta$  為液之粘度，p 為比重，g 則代表重力。總之，上式之值越小，沈澱亦越減少。祇是在實際上，液之粘度在墨汁中不能過大。

至於墨汁乾後能發出光澤，並生成具有若干耐水性的吸着面，則與煙灰自身的物理性及液之物理的及化學性質有密切關係。

關於光澤方面，著者曾用下圖的搗潰機來配混膠質；所得結果是須採用煙灰四分之一以上的分量，方能顯出光澤。要使之具有耐水性，則使用鉻鹽即重鉻酸鉀，鉻明礬亦無不可。

## 第一節 膠水

試驗用材料係採用一般通用的普通膠和炭黑。但從事此業的人則將煙灰粗分為油煙、松煙、

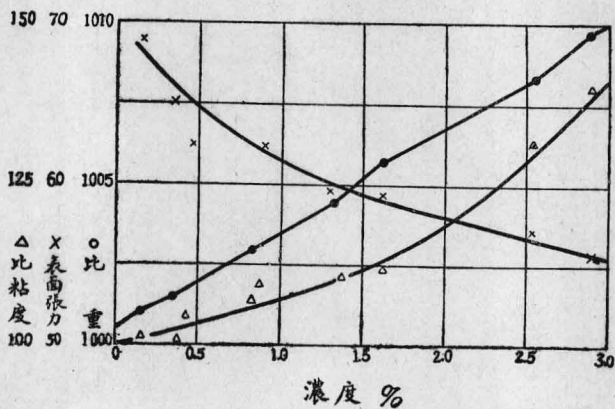


第十九圖 搗潰機之一種

炭黑數種。

要完全防止煙灰沈澱，換言之，要使煙灰能安定的浮游於膠液中，必須使用濃度在二十五%以上的膠液。次列即為實驗所得的記錄：

號實	濃	比重(二〇度)	表面張力	比
數驗	度			黏
8	二·九〇	一·〇〇九九	五五·三	一·四〇
7	二·五一	一·〇〇八一	五七·四	一·三一
6	一·五八	一·〇〇五四	五八·七	一·一一
5	一·二八	一·〇〇四二	五八·八	一·一〇
4	〇·八八	一·〇〇二七	六二·〇	一·〇六
3	〇·四八	一·〇〇一五	六三·〇	一·〇二
2	〇·三二	一·〇〇〇八	六四·七	一·〇〇
1	〇·一五	一·〇〇〇五	六八·六	一·〇〇



第二〇圖 膠液濃度與三種性質之關係



## 第二節 添加用之數種物質

調製墨汁時添加試驗的材料及其目的效果如下：

一 目的——使表面張力低下之物質

效果——增進墨汁之穩定性

材料——專利油肥皂 (monopole soap) 土耳其紅油 (rhode oil), 油酸鈉 (專利  
油肥皂的組織成分如次：水分五五·〇四，總脂肪四二·一八，全硫酐(三氫  
化硫)〇·六八)

二 目的——抑低膠液之凝固溫度

效果——冬季能使墨汁保持完全的液狀

材料——藥用醋酸、蟻酸(五〇%)，碘化鉀

試驗之法係取膠二十克溶溫水一立，此種溶液每五十克復加煙灰一克，在研鉢中混和製成

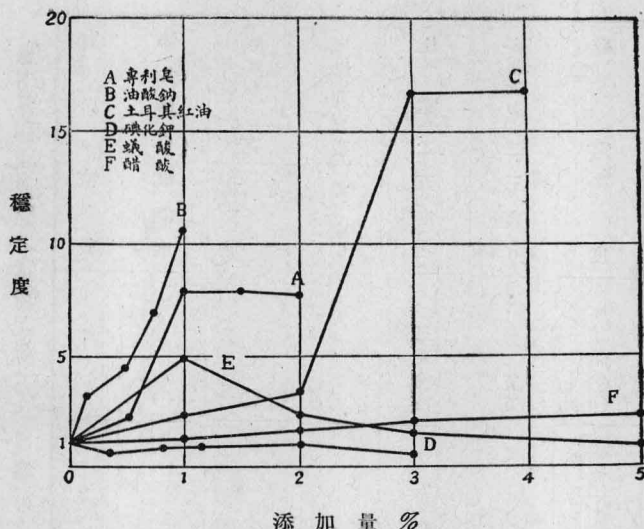
的煙液中，將前記一及二次的藥物各別添加，以檢驗其性質。

下表係表示關於穩定度的二種實驗記錄者，圖則明示由於各種添加物的分量所得的結果：  
土耳其紅油之實驗（直接添加）

號	數	膠液每百克		黏	表面張力		穩	定	度
		之	添加克數		二五度	二六度			
5	四	一	一四	四	五	一六	六	七	
4	三	一	一四	四	五	一六	六	七	
3	二	一	一四	四	五	三一	三	三	
2	一	一	一一	四	七	一	九	六	
1	○	一	〇九	五	四	一	〇	〇	

應用專利油肥皂之實驗記錄：

實 驗 號 數	添 加 肥 皂 液 濃 度	膠 液 每 百 克		之 添 加 克 數	比 黏 二 五 度 c	表 面 張 力 二 三 度 c	穩 定 度
		水 溶 液	克 量				
1	○	○	○	○	一·〇九	五五	一·〇〇
2	五	○	○	○·五	一·一四	四三	二·二二
3	一〇	○	○	一·〇	一·一四	四三	七·六九
4	一五	○	○	一·五	一·一四	四三	七·六九
5	二〇	○	○	二·〇	一·一四	四三	七·六九



第二一圖 因添加物而來的穩定度之比較

就本實驗各種結果綜合觀之，就不難斷定表面張力的低降，是與煙灰懸濁液穩定度的增加成正比例。如圖中所示，用肥皂及硫酸化油（即土耳其紅油）之類使表面張力比較低下的添加物，可製成極安定的懸濁液。添加碘化鉀者就會損害穩定度。而粘度的變化，則不見有什麼顯著的影響。

關於製圖用墨水的外國文獻大大可供參考，此類報告大都主張應避免酸、鹼、電解質等的過剩及不使液的黏度過於上昇。添加電解質，便阻害墨汁的穩定性；這在添加碘化鉀的一例中即可窺見。

懸濁液的表面張力之低下乃是提高墨汁之穩定性的一原因，然而在實用上，對於黏度實無大影響。

### 第三節 氫游子濃度的變化

根據試驗的結果，又知道要保持墨汁的穩定性，必須盡量避免氫游子濃度 (PH) 在三——五之間。其實驗數值如次：

氫游子濃度的變化	PH	穩定度
添	三·一六	一·〇〇
加	三·一六	〇·九七
醋	四·一二	經過遠心分離器的上液浮起極少透明的煙炭 上層液透明
酸	四·二七	
	四·四四	
酸	四·六六	
	四·八一	〇·四五
	五·一九	一·〇〇
	五·七八	一·〇〇

納性苛加添	料試原
一・八〇 九・〇三 一〇・三三 一一・二八	七・五三
一・〇〇 一・〇〇 一・〇〇 一・〇〇	一・〇〇

據箕作新六氏的報告（日本學術協會報告第六卷）「紅花墨」磨出的墨汁，其等電點係在 PH 四・〇——五・〇之間云。由此，即可推想使煙灰在膠液中起懸濁之時，其等電點必定最穩定。

#### 第四節 煙灰與膠液的混和法

當將煙灰倒入膠水中混和的時候，曾實驗過膠液的濃度或黏度的差異，對於懸濁液的穩定性究竟有何關係。其記錄如次；結論是煙灰與膠液混合時，使用黏度相當高的膠液實較為得策。

實驗之一

號	數	混和膠液之克數	沖淡水之膠的克數	穩	定	度
1	五〇		〇			〇・五四
2	二五		二五			〇・一七
3	一〇		四〇			〇・一〇
4	五		四五	濃淡之差大不能比色		
5	〇		五〇	同		

實驗之二

號	數	添	加	水	cc.	穩	定	度
1					〇			一・〇〇
2					二五			〇・五六
3					五〇			〇・一九
4					七五			〇・〇八

## 實驗之三

6	5
一五〇	一〇〇
濃淡之差大不能比色	〇・〇七

號	數	混和法	穩定度
1		以室溫之溫度在研鉢中混合	一・〇〇
2		研鉢置於熱水中加溫混和	〇・六〇
3		將膠液加溫至攝氏八十度上下，加入煙灰〇・一二混合。	〇・一二



## 第七章 各種墨汁的製法

### 緒言

在中小工業中，製造墨汁的最簡單方法，原料可由工業藥品的藥房購辦，製造用具略備瑣瑯槽或陶瓶、搗鉢、衡量器（如斗及天秤等）、鍋、漂、白布及其他雜物即足。至於主要原料的製法，上面雖已說過，但這都是經營此業的人的常識材料，並可作中規模工廠，自求供給少數原料時的參考質料而已。

墨汁大別起來有下列三類：

- 一 混合煙炱、膠液，及數種藥料的製品；
- 二 不使用膠，而混合乾酪素或其他代用物製成的製品；

三 純化學製品，絕不根據（一）（二）類的製品。

現就上述三種業已公布者分成三節述之如次；惟就技術觀之：（一）最容易着手；（二）（三）則須要若干技術，尤其是（三）類更須有相當的化學素養。而第一節以下所記的各種原料，其用量乃是大致上的標準，實地工作時，須視情形略予以加減。

第一節 煙灰與膠之使用法

一 「開明墨汁」

多年聞名的「開明墨汁」，其製法之一如下（此係日本東京田口商會之出品）：

炭黑

七〇分

薄荷油

五分

樟腦

四分

飴糖

二〇分

結晶芒硝

四〇分

乳酸

五分

洋膠

四〇分

水

四二〇分

先將炭黑投入有蓋的攪拌混和鍋中，並用開口的噴霧器，將樟腦的酒精溶液或樟腦油吹入鍋中，一面則不斷攪拌內容物。直至全部的樟腦噴完後，猶暫時繼續攪拌。

在另一方面，則將充分吸收過水的洋膠與飴糖一同加熱熔融，乘其溫熱時用棍子攪合於薄荷油中，使其充分分布成乳濁狀膠液。於是取上述處理過的炭黑緩緩加入，一面添加一面攪合。此時並注加少許清水，並依次加入芒硝水溶液，乳酸溶液，充分混和，直至全漿狀物發出鮮麗的光澤，工作便算告竣。這樣製成的物質，用水適量沖淡，便成墨汁。

關於添加物的目的與效用，其說如左：

一 薄荷油可作防腐劑，並可作乳化劑。

二 飴糖爲助長膠溶解及擴散的補助劑；鹵汁、甘油、糖等亦可用，但效果不及飴糖；

三 芒硝等中和性鹽類，是有防止膠加水分解的性質，據說，其發揮能力與濃度成比例，故若添加適當，膠與煙即可保持不變，因而不生沈澱。且又略有防止腐黴菌生存的效力。對於墨痕的乾燥亦頗適宜。

四 乳酸能使墨汁成微酸而帶陽性電。書寫時使墨汁減少浸潤於紙面纖維間的分量，並可抵抗腐敗菌之發生。

## 二 柏拉圖社的墨汁

柏拉圖文具股份有限公司的墨汁製造法之一：

黃蠟或木蠟

一〇分

含水羊毛脂

一〇〇分

麥芽糖

二四〇分

糖蜜

二四〇分

紅血鹽

八〇分

鹵汁

適量

炭黑

適量

樟腦

適量

膠

適量

照上述配合比率，先將黃蠟，含水羊毛脂及糖混融，再與預先備就的紅血鹽溫水溶液（混水二〇〇分）混和，一面攪拌，一面繼續加熱，不久即成軟膏狀的漿狀物。次則練合炭黑與樟腦；第三則混合膠溶液；最後復充分混加鹵汁溶液及水，充分攪混即成。

上述材料中，水飴可作麥芽糖及糖蜜的代用物，而樟腦油亦可代替樟腦。配合法中對於膠、鹵汁、炭黑等主要物僅云適量，或者就是尚有相量餘地的緣故罷。但若參考本書所記述的別項，此等所謂適量，大概是不難沾量的。

以膠及煙灰為主劑的墨汁，最費苦心最應謹慎的，不消說，自然就是添加物的性質。茲再說明

其添加物的效果如下：

- 一 混有黃蠟及水羊毛脂的製品，其筆跡有耐水性，且能防止墨汁中煙灰沈降。
  - 二 麥芽糖及糖蜜能使製品發生光澤，並因其吸濕性之故，流活性亦很良好。
  - 三 紅血鹽爲氧化劑，作爲墨色的補色劑及光澤劑很有效，且能使黏着力增進云。
- 三 普通墨汁

下列的配合比率亦屬普通熟知的一種：

最上等的油煙	四・八兩
膠	六・四兩
糖蜜	八・〇兩
醋酸	三・〇兩
染料（酸性黑）	〇・八兩
井水（清淨的）	一升

用此配合法製成的製品，帶有醋酸的異臭，須添加少量甲醇中溶解樟腦及木餾油的溶液，以改變其氣味。

製造工程步驟如次：

第一工程 取切細的膠浸清水中一夜，翌日移入二重蒸熱鍋中或水熬鍋上溶解，稍放冷時即滴入醋酸攪拌。如溶液熱時加入醋酸，反應作用即不充分，而酸亦有蒸散之虞。

第二工程 膠液與油煙放在搗潰機的鉢中混和，至全部均勻，乃緩緩加添染料液（在熱水中溶解，並滴入少許醋酸）與糖蜜。其時須繼續充分攪拌。

第三工程 最後是添加木餾油與樟腦的甲醇溶液。再則有時亦可加添適量的水，以調節濃度。於是濾過，即成製品。

#### 四 鋼筆用墨汁

鋼筆毛筆兩用墨汁的配合法，今舉一例如下：

膠

三〇分

尿素

一〇分

硝酸鉀

六〇分

環六次甲基四胺 (urotropin)

一〇分

炭黑

六〇分

水

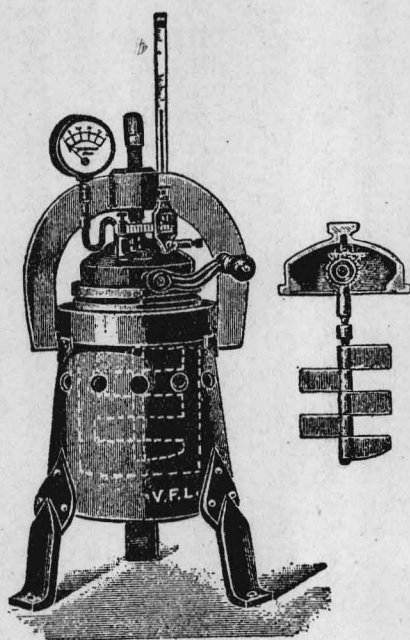
一〇〇〇分

土作方法 將浸水膨潤的膠放入一立水中，並在加壓蒸熱器中，用二——三氣壓及攝氏一三〇度的溫度處理三小時，使之變為流動性的膠。繼則添加尿素、硝酸鉀及環六次甲基四胺，充分混和。混和時以使用播潰機為便。最後則慢慢混加炭黑，於是用滾子機或播潰機將全部混練；製成的漿狀物即移入適當的容器（例如甕或珉槽），再注加溫水，沖淡為適當的黏稠度，便告成功。

本製法的特徵與材料的效用 市上最多的墨汁，都是膠液中添加鹵汁、糖蜜、甘油等濕潤性的物質，混合炭黑，並用溫水製成適宜的濃度即得。此等商品都極黏稠，且不易乾燥，受到冷氣又容易凝固，實不宜於鋼筆及製圖之用。



有三種添加藥物的作用，所以製成的墨汁，其膠質性不受阻抑，因而凝固性亦大為降低了。據實驗的結果，本製品作為鋼筆及製圖用的墨水，非常優秀，對於化學藥品乃至去褪色藥液等物，亦不受影響。



第二二圖 加壓蒸熱氣

然而利用上述的配合法製成的新製品，則能除去此等缺點。添加物中之硝酸鉀、尿素、環六次甲基四胺能解除凝固性，保持適當的黏度，因而炭的微粒子亦可完全保持懸游狀態，而使流活性輕快。用加壓高溫處理的膠起加水分解，失其凝固性，減低其黏度，這是事實。除此事實之外，因為又

## 五 改良墨汁

普通墨汁不能毫無遺憾的在油紙或蠟紙上書寫。要製造可在油紙上書寫，其墨痕且同在普通紙上時一樣鮮明的墨汁，須添加樹脂的氨水溶液。次記調製法，即適於此項目的：

取洋松脂，蟲膠 (shellac) 及其他樹脂，溶於氨水，以製造飽和液。另取膠三分，溶水五分，並用氨改成弱鹼性。於是將這種樹脂的飽和液二分，與膠溶液五分混合，充分混和，再混添油煙或炭墨適量，依照製造普通墨汁的方法練合；最後乃添加光澤劑及芳香劑等物。

本法的特徵，就在於利用「樹脂的氨溶液」這一點。此種溶液可視為一種肥皂，然而其乳化的性能，黏稠度，附着力等卻比普通的軟肥皂及硬肥皂為優；且支持油煙成膠質狀的能力亦較為永久。

## 第二節 不用膠的各種墨汁製法

### 一 乾酪素墨汁

不用膠而代以乾酪素，大概是合理的。按乾酪素入水雖有可溶性，但一經乾燥則漸成難溶性，終且近於不溶性，此種性質，對於墨汁極為適宜；何況墨痕並不絕對需要耐水性，故乾酪素實為最適宜的膠之代用物。

1. 乾酪素

一〇〇分

水

七〇〇分

氨水

適量

碳酸鈉

適量

2. 炭黑

一五〇分

3. 草酸鈉

七分

氯化鈹

一五分

水

適量

4. 吸濕劑、防腐劑、香料

適量

5. 水

一〇〇〇至一五〇〇分

依照上列配合法的號數配製即成製品：先將乾酪素溶於鹼性溶液中，次則投入煙灰（炭黑或松煙），混練，繼將（3）項下之前二物的水溶液，與吸濕劑或防腐劑一同沖混清水，使全量約在二〇〇〇分左右，工作即告竣。

用此法製成的墨汁，即與含有墨汁的別種製品混用，亦無黏稠或凝塊之虞，此即其重要特徵。此種製品有耐水性，有光澤，因溫度（氣溫）的關係，其黏稠度的變化亦少，且書寫較為如意，實較膠製墨汁優良。應用此種配合法，而用別種材料以代替煙灰，便可製成水彩畫料。

二 耐水墨汁

此種耐水性的墨汁可用於書寫招牌，包裝貨物及其他雜物。根據本法將來大概還可發明更優良的方法。其配合比率如下：

蟲膠

一〇兩

硼砂

五兩

土耳其紅油

一兩

水玻璃

一兩

水

四升

松煙

二〇兩

混合法係將蟲膠溶於水玻璃及礮砂的熱水溶液中，次則滴入土耳其紅油，攪拌，不待煮沸，即由火上取下，乘其溫暖時，復將松煙用水練成的漿狀物每次混和少許。最後用極細的篩或布濾過，濾液中並注加樟腦油，於是靜置於槽中。據云，經過日數越多，其品質亦越佳（參照上節改良墨汁）。

### 三 加混煙灰之黑色墨水

此種係以黑色染料為主劑，並參混炭黑的黑色墨水 (black ink)，乃是與墨汁迥異的製品。但就用途及製法觀之，多少足供參考。

製法係將原料依照下列的比率，先取純黑 (direct black) 這種黑色染料溶解於苛性鈉液，其中復添加蟲膠的礮砂液，繼則以注加黃藥皮的煎汁為原液。此外別取酒精加添於非結晶性

炭黑中，使之濕潤，於是將其加入前述原液中，在滾子機中充分混和，然後加添溫水，適度沖淡，便成製品。

1. 黑色直接染料（純黑）

五〇克

苛性鈉（一〇%）

五〇cc.

2. 蟲膠

一〇克

硼砂

五克

3. 黃蘗汁（水一升（一八〇〇cc.）煎出黃蘗一〇〇克外加石炭酸一〇cc.而成者）

一〇〇cc.（約〇・五合）

4. 非結晶性炭黑

一〇克

5. 溫水

一八〇〇cc.（一升）

這樣製成的墨水，其特徵是流活性良好、耐水、耐酸、耐鹼、日曬不易褪色，且用褪色藥液揩拭時不易消褪。

添加物質的功效 普通的炭黑，即使與膠或阿刺伯樹膠液等黏液練合，亦僅有一部分機械

的與之混合而已。而此種非結晶性碳素，具有能自然吸收色素的性質，且結合力很強，但在另一方面，亦不免略有滲散的現象。爲補救此缺點，所以特選用黃蘗的黏液；此種黏液若添加弱鹼，即成輕快的液體，一經乾燥後則成不溶解性的固體而固着於紙面，所以可視爲最優良的墨水（Ink）劑。

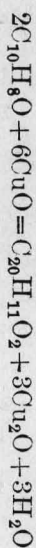
### 第三節 純化學墨汁的製法

今日市上的墨汁，不過是將松煙或油煙等物混入膠液和阿刺伯樹膠液中，使之溷濁，並加防腐劑，及添加染料以改良色相的製品而已。總而言之，僅是一種混合物，此種製品每隨時日之經過而漸起變化，終至炭分下沈，而不能使用，實在是極不完全的製品。

要製造無此缺點的理想墨汁，其成分必須用單純的，除水以外，任何物質皆不添加而很能生成膠質液的黑色化合物。日人井上仁吉氏由這見地研究的結果，遂發表次記的方法，並獲得專利權。

製法大意 將β萘酚與氧化銅的混合物放在密閉器中加熱，便由於次列的反應式而形成

黃色結晶的化合物即二氧化二萘 (dinaphthylene dioxide)。



β萘酚 + 氧化銅 = 二氧化二萘 + 氧化亞銅 + 水

此物的高級化合物，係將一種六硝基衍生物（菱狀結晶）用低亞硫酸鈉還元的物質，復將此物質在硫酸中磺酸化而製成黑色黏稠液性物。此種物質用以製墨水，很是理想。

性狀 此種墨水不混雜任何夾雜物，故能永久不變，其色相亦與優良松煙墨的色澤完全相同，對於日光及空氣的抵抗力固然強，且具有耐水、耐酸、耐鹼性。尤其是在書寫時，運筆亦較普通磨就的墨汁輕快得多，乾後不膠着於筆毛上，無斷毛之虞，很能延長筆的壽命，所以不但極適於作墨汁用，即用為通常的墨水亦甚宜。

配合法 二氧化二萘一分，加強硝酸（比重一·三八）一〇分，攪拌半小時，復加強硫酸（比重一·八〇）二分，在攝氏一一〇度加熱四小時，即成橙色菱形的六硝基衍生物。將此衍生物分離，水洗、乾燥，每一分復加低亞硫酸鈉四分，在研鉢中充分研和，其中再慢慢加入水三〇分研和，即



變爲黑色的還元物。復次，將此還元物水洗、乾燥，每一分加硫酸三〇分，卽成暗紅色液；於是復以攝氏一八〇度加熱二小時，便變爲黑色。冷後，再投入水中，將黑色沉澱濾去，水洗，混以適量的水，便很容易的製成膠性的黑液。

附記 本製法須有充分的化學知識和實驗上精熟的人，方能應付，且生產費亦相當高，實屬高級製品。

## 第八章 墨汁之簡易檢驗法

能適合需要的墨汁，其品質的檢驗法如次：

一 拔去墨汁容器上的栓塞聞聞看，若有腐臭，那就是不適用的陳貨。

二 用新毛筆浸濡墨汁中，垂直舉起，墨汁必須毫無黏氣而不斷的滴落，此種現象在攝氏四度上下的寒冷天氣中亦同樣，那就是好的。其次即試在紙上寫些小字，凡黏度小的墨汁，從毛筆流滲出來的情形必順利，運筆因而可以自如。最後復書寫大字，依照下列各項檢驗之：

1. 光澤度。

2. 乾燥之遲速，易乾者爲良。

3. 映視筆跡看，檢驗其墨色的濃淡，復檢查其舒展性。

凡用舒展性不良的墨汁書寫起來的字，筆畫中常可看出炭粒的集團成一片；此種製品，

其品質自然是惡劣的。

4. 字畫外往往會滲透出水來；此種墨汁不是變質就是製法不完全的粗製品。凡變質致炭粒子結成相當粗大的墨汁，都呈此種現象。

墨之優劣 關於此問題，雖只有用墨磨成墨汁的比較，然結局大致都相同，故特摘錄於下，以備參考。

「油煙中具有一種光，不是此道中的人不甚明白。俗所謂墨光，乃是膠中閃耀着的光，那是墨惡劣的緣故。若是良墨，決不會有膠光，本來就是油煙的光，故其光從墨痕底發出。此種墨纔是良墨。口說自然不容易明白，但無論如何，良墨必須能發底光的。」

外行的人鑑別墨的好壞，最好的方法，是先把要試驗的墨，各條皆磨就同樣的墨汁，於是在漆黑的木板上，例如家中用的花盆架那種黑木板，用墨汁各畫成一條粗線，各線一一預先作下記號，待其乾後，復取澄澈清淨的水倒在面盆中，在當陽的地方（室內不可），把畫有黑線的黑木板用重物使其靜靜的沈入面盆水中。等到木板已完全沈至盆底，水面毫不起波紋了，乃仔細觀察之，凡

所畫的線色與黑板色無甚差別者，就是其中最優良的；劣墨則呈灰色。

用這方法即可判斷墨的優劣，然而這亦是很簡單的，僅能觀察其大體而已。墨的光澤用這方法就看不見；一見而能知道這是膠光或元來的油煙光，那就必須精熟的經驗了；口說或者不見得就會明白，但照上面說的方法來檢驗，大致是可想見的。」

墨色的光澤 鑑別墨色的光澤最簡單的方法，是將該墨汁放在明朗的窗前直視。用井水的墨汁最有光輝，蒸餾水次之，鹽水第三，石灰水者最弱。此種試驗係用於磨墨而成的墨汁固不待說，但亦有幾分足資參考。

又墨磨在硯中，其墨汁粒子平均為八〇毫微米，磨久則達一〇毫微米。炭粉粒子小的墨汁，其吸着現象雖皆顯著，但其墨汁不一定就都是濃厚，墨色亦不一定都有光澤。