



造 紙 工 業
附 墨 水 工 業

商 務 印 書 館

重 印 說 明

“增訂化學工業大全”全書三十四冊，於1951—1952年間，由我館陸續出版，1956年重印一部分，全部存書早已售罄。增訂本的內容和文字都已陳舊，書中所介紹的理論和技術方法多為第二次世界大戰以前美國和德日方面的材料，已不能滿足我國解放以來突飛猛進的化學工業界的參考需要，但對於在總路線指導下新建設的地方性的和小型的化學工業，仍有部分的資料可供參考。為應讀者要求，我館現再提出重印，藉供這一方面的需用。

商務印書館

1958年7月

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年間澈底修訂，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，然供作我國工業界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罄，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，由鄒向熊先生主持，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

緒言	1
第一章 鞣酸鐵墨水	4
第一節 鞣酸鐵墨水之構成成分	4
第二節 鞣酸	6
1. 製造墨水之鞣酸原料	6
2. 鞣酸之溶提及精製	8
3. 鞣酸之性質及結構	9
第三節 沒食子酸	11
第四節 關於鞣酸鐵之本性問題	12
1. 文獻之摘要	13
2. 鞣酸鐵之結構	14
第五節 鞣酸鐵墨水成分之配合	17
第六節 鞣酸鐵墨水之試驗法	21
1. 定性反應	22
2. 毛細現象試驗	23
3. 定量試驗	25
4. 玻璃圓筒中之安定度試驗	28
第二章 鞣酸鐵以外之寫字墨水	30
第一節 蘇枋墨水	30
1. 蘇枋色素	30
2. 蘇枋墨水之製法	31
第二節 顏色墨水	32
1. 紅墨水	33
2. 綠墨水	34

3. 其他顏色墨水·····	34
第三章 打印複寫墨水·····	36
第一節 打印墨水·····	36
1. 用於橡膠印或木印之打印墨水·····	36
2. 金屬印用之印墨·····	37
第二節 複寫墨水·····	38
第三節 打字機墨水·····	39
第四章 具有特殊堅牢性之墨水·····	40
第一節 安全墨水·····	40
第二節 洗濯墨水·····	41
第五章 祕密墨水·····	43
第一節 無機化學反應之祕密墨水·····	43
第二節 有機化學反應之祕密墨水·····	44

墨水工業

緒言

墨水 (ink, Tinte) 本係一切用以表現文字或記號之液體之總稱，其種類甚多，因其目的之不同而具備各自不同之性能，且在化學上亦係由各種之物質所成者也。即就最普通且重要之寫字墨水 (writing ink) 而言，亦有鞣酸鐵寫字墨水、鞣酸鐵自來水筆墨水、蘇枋墨水 (logwood ink)、各種顏色墨水等。其與壓印有關係者，有打印墨水 (stamp ink)、複寫墨水 (copying ink)、打字機墨水 (type-writing ink) 等。更有特殊目的之安全墨水、洗濯墨水、製圖墨水、金屬墨水等。此外尚有祕密通信墨水之類。在工業上甚為重要而另行形成一獨立部門之印刷油墨，其主旨則與打印墨水無異也。

今由化學之見地，以觀察墨水之主成分時，大體可發見其有三個系統。其一係使不溶性顏料成為極其微細之粉狀，使其懸濁於其他液體之中，以作成墨水者；使用煙炱 (soot) 即碳之方式即其代表。此種墨水在墨水之歷史中，一般認為係屬最古。中國在公元前 2700 年前後，即已用墨，此墨即係一種固形墨水，現今製造安全墨水 (safety ink) 及其他黑色墨水時，亦尚屢有使用碳為顏料者。以此種不溶性之顏料（特別是以碳）為主成分之墨水，有一最大之特徵，即對於化學藥品絕對堅牢是也。從此點言之，今日無論其他何種墨水原料，皆尚未有能及之者。然由他方面而言，因此種墨水係使其不溶性成分懸濁於液中，故必須加以相當之

動物膠、阿拉伯樹膠(白樹膠)、蟲膠(shellac)等黏稠劑,因之而流動性不良,於日常使用殊感不便,且不溶性之粒子,每每僅能停留於紙及其他纖維之表面,而缺乏浸透於組織內部之力,故若加以機械的摩擦,墨痕即比較容易消失,此則其缺點也。

第二種類係用水溶性煤渣染料(coal-tar dyes)之水溶液以製墨水者,此種方法自十九世紀末葉以來,始行發達。此等染料墨水,優點甚多,能深深浸透於纖維組織之內部,雖受摩擦亦不容易除去,且具有輕快之流動性,大抵皆無腐蝕鋼筆尖之弊,且復富於各種鮮麗的色彩,諸如此類,皆其特長也。然一方面亦復有其缺點,即因其色素係屬可溶性之物質,故結果不特其筆跡因水、酒精、以及其他之溶劑而滲出,且比較的容易為化學藥品所抹消,且其對日光等之抵抗力即堅牢度亦甚劣,不適於書寫重要之文書是也。

第三種類係用某種最初為可溶性,俟後由空氣氧化而徐徐成為不溶性之色素以製墨水者;通常之鞣酸鐵墨水,即其代表。蘇枋墨水亦有同樣之性質。此種墨水,在使用時富於流動性,且為可以濾過之澄清液體,不特吸着於纖維之表面,且能直浸於其組織之內部,迨與空氣接觸後,遂徐徐發生氧化,而在纖維之表面及內部析出不溶性暗色之沈澱色素,對於水、酒精等皆甚堅牢,且復能抵抗日光、空氣等之作用,其筆跡殆具有永久之耐久力,此其特長也。是以現行之含有煤渣染料之鞣酸鐵墨水,所具備之性質,一般認為在常用墨水之中,係屬最優者。然即此種墨水亦尚有多數缺點,尤以因其對於空氣殊稱敏感之故,往往使用之時日未久,即已在容器中生出生澱,又因其通常含有遊離酸,故不免腐蝕鋼筆尖或銅筆尖,且其筆跡亦易為化學藥品所抹消,此皆其筆墨大者也。

至於從寫字墨水之特殊形狀而言時,偶然亦有使用泥狀墨水、固形墨水等者;然用此等特殊墨水之目的,要不過在謀其攜帶之便,在化學

上及工業上皆無若何顯著之功能，姑並誌之於此。

吾人由此可知今日雖有種種墨水之存在，然無一爲完全無缺者，故吾人在實際上不得不視其目的之不同，選擇其中最適當者而使用之。吾人所最爲企望不已者，厥惟由今後研究之進步，而製出理想之新式墨水焉耳。

第一章 鞣酸鐵墨水

第一節 鞣酸鐵墨水之構成成分

在鞣酸鐵墨水 (iron-tannic acid ink) 之中，以鞣酸亞鐵 (ferrous tannate) 爲最主要之成分。使用鞣酸及鐵鹽以製墨水之舉，由來甚久，一般謂遠自十一世紀之時即已有之，邇來在其製法上及其構成成分上，皆經過幾多之變遷及改良，始有今日之成績。現今所用之鞣酸鐵墨水，在原則上係由適宜混合下列六種物質所製成者。即 (1) 鞣酸，(2) 沒食子酸，(3) 硫酸亞鐵 (或其他之亞鐵鹽)，(4) 無機酸，(5) 煤渣染料，(6) 防腐劑是也。

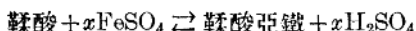
以上之中，鞣酸與亞鐵鹽作用而首先生出鞣酸亞鐵，鞣酸亞鐵本爲無色之物質，而具有可溶於水之性質，然一與空氣接觸，遂行氧化而生成鞣酸鐵錯鹽，呈暗青色而爲不溶性之沈澱色素 (lake) 焉。換言之，鞣酸支配墨水所具有之黑藍色及其堅牢性，且無論在分量上或價格上，皆可視爲最主要之墨水成分也。

沒食子酸亦具有類似於鞣酸 (gallic acid) 之性能，與亞鐵鹽作用，而最初生出無色水溶性之沒食子酸亞鐵 (ferrous gallate)，迨後則因空氣氧化，而成爲黑色不溶性之鐵錯鹽。換言之，沒食子酸支配墨水之黑色色調而爲墨水中之重要有機成分之一。但沒食子酸之使用量，則常常遠較鞣酸爲少 (參觀第五節)。

第四成分之無機酸，通常係用硫酸或鹽酸以充之，此物在其支配墨水之安定性上，具有意外重大之功能。換言之，鞣酸亞鐵爲墨水之主成分，沒食子酸亞鐵亦與之有類似之性質，二者對於空氣皆有敏感之性

質，不特在使用之後其筆跡於紙面起氧化作用，即在貯藏時苟其液面與空氣接觸，則亦漸次生出鐵錯鹽，而有在容器內生出不溶性之沈澱之傾向。爲防止此種沈澱之生成起見，無機酸能發生有效之作用。至於無機酸何以有防止沈澱之效果一問題，則從來對此實無何等明確之解說，就著者自身之見地以言之，竊以爲可由如下之方法以作滿足之說明也。

即鞣酸與硫酸亞鐵之反應可用



之可逆反應以表示之，如無機酸之存在量多，則反應向左移動，溶液之中多遊離之鞣酸及亞鐵鹽，而鞣酸亞鐵則少。是以可以謂在貯藏之時亦稍在容器之內生成鞣酸鐵錯鹽之傾向，換言之，防止起沈澱之目的，即因此而達到也。而無機酸之量愈少，則墨水筆跡之變黑亦愈速，無機酸之量愈多，則其筆跡之變黑亦愈緩。蓋因須至無機酸之大部分由紙面揮發之後，或爲空氣中之鹼分所中和之後，始行生出鞣酸亞鐵，然後更氧化而爲鐵錯鹽，故其間自需相當之時日也。然從另一方面觀之，則無機酸之量愈大時，其溶解金屬之力亦隨之而大，因之而其腐蝕鋼筆尖或銅筆尖之速度亦必隨之而大，此其缺點也。故切不可徒事增大無機酸之量，以謀保持墨水之安定性，在實際上過分之無機酸，決不能製出良好之墨水也。故可知墨水之安定性與其腐蝕性，乃全然相反之事項，鞣酸鐵墨水中最大之難題，實亦在此也。

第五成分之煤溶染料，係用以謀在使用墨水之當時，賦與明快之色調者。蓋正如前文所述，墨水之主成分鞣酸亞鐵及沒食子酸亞鐵，本爲無色之物，通常在硫酸亞鐵中含有微量之鐵鹽，故僅有暗色，而僅此則在實用上尙感不便故也。故通常之新鮮澄明之鞣酸鐵墨水，在使用當時所生之青色，全係來自藍色酸性染料，而非墨水本來之色也。

第六成分之防腐劑，普通概用石炭酸以充之，此物防止鞣酸及其他

有機物中發生微生物(即黴),因之亦具有避免墨水成分之分解及沈澱之發生等效果,而苟用作墨水成分者,非精製鞣酸,而為簡單使用不純之鞣酸原料之溶出液時,則防腐劑之添加,尤為極其必要之事也。

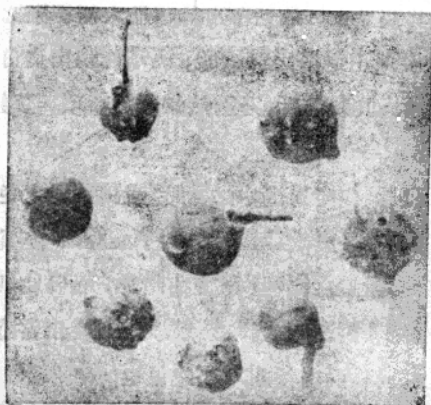
此外有時亦添加白樹膠等黏稠劑,而賦與墨水以適當之膠體性以至黏度,俾在溶液中縱生出鐵錯鹽之沈澱,亦使之浮遊,而防止其急激沈降於器底,然此在優良之墨水中並非必要之構成成分也。

以上已對鞣酸鐵墨水之製造所必需之諸成分,及其主要效果,予以一般之說明。至關於此中最重要之有機成分鞣酸及沒食子酸,則容於下文更稍詳論之。

第二節 鞣酸

1. 製造墨水之鞣酸原料 墨水所用之鞣酸(tannic acid)原料,宜儘量使用其多含能由鐵鹽而生出黑藍色錯鹽之所謂鞣質(tannin, 俗稱丹寧),而少含有害無益之樹膠類及其他水溶性之有機無機物質者。其最有世界的重要性者,為沒食子(Gallapfel, Aleppogalle),中國之湖

南、四川、雲南、貴州等省,及中央亞細亞均產之,而尤以中央亞細亞之敘利亞所產者為多。外觀如第1圖所示,稍作不規則之小球狀,徑長8~15 mm.;色相有黃綠、綠黑、黃褐等種種之不同。其生因係基於植物體之變態的發育,詳言之,即由於沒食子蜂(*Cynips gallae tinctoriae*)



第1圖 沒食子

產卵於櫟屬中 *Quercus infectoria* 之枝葉及根而生成者也。沒食子中所含之鞣酸量，通常在 60~70% 之間，產量豐富，可供永遠使用，殆為唯一的墨水工業之原料也。

與沒食子相類似者，尚有五倍子(Galle, Sackgalle)。此物如第 2 圖之所示，呈不規則之小袋狀，係由 *Aphis* 蚜蟲類之作用而發生於 *Rhus* 屬之植物，例如鹽膚木之類者，其產地為印度北部及遠東。其含有之鞣酸量雖有時甚高而達到 75~80% 之多，然其品位不定，且生產量亦不多也。

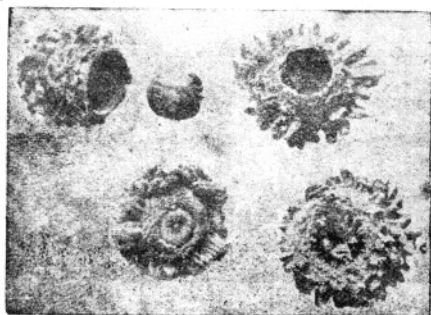


第 2 圖 五倍子

此外尚有柯子 (*Myrobalanen*) (第 3 圖)、洋櫟子(*Valonea*) (頗似中國之櫟子 *Quercus serata* BL) (第 4 圖)、Divi-Divi 等，亦偶然有人用之以為製造墨水之鞣酸原料。



第 3 圖 柯子



第4圖 洋櫟子

Myrobalanen 爲印度及馬來羣島所產之 *Terminalia chebula* Retzius 植物之乾燥果實，*Valonea* 爲在小亞細亞及希臘所生育之某種櫟實之殼斗部，*Divi-Divi* 爲南美所產之 *Caesalpinia coriaria* Willd. 灌木之實曾經乾燥者。其含有之鞣酸量皆頗低，不過爲 30~40% 之程度耳。

2. 鞣酸之溶提及精製 使用鞣酸爲墨水成分時，通常有二種形式。其一即係用冷水或熱水以溶出粗碎之鞣酸原料，對此溶出液中之鞣酸含量，施行定量（關於定量法可參閱 Allen's Commercial Org. Analysis, 5. Ed. Vol. V. 106; Lunge-Berl, Chem-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl. IV 388 等），然後隨即用此水溶液以製造墨水。然採用此種方法時，不特溶液中含有鞣酸以外之橡膠物質及其他不必要之成分，且鞣酸之濃度亦未必常能保持一定，故僅爲小工廠或製造廉價之墨水時用之。其次之方法，即係將鞣酸加以純粹之分離精製，而將此精製鞣酸，與其他之必要成分，作適宜之配合，以製造墨水。此種方法，則適於製造優良之墨水。

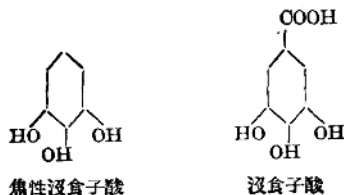
精製鞣酸時，在原則上須經過如下之二階段：

(1) 水溶性鞣酸 (Wassertannin) 將鞣酸原料粗碎之後，用水溶出之，製為 10°Bé. 之鞣酸液，稱為原液。此種操作，通常用連續式溶提裝置以行之。如欲製出固形之水溶性鞣酸，則可將此原液，更在真空中濃縮之，而使之成 32°Bé. ，然後用毛氈及其他之脫色劑以行過濾脫色，再於真空中乾燥之，製為粉末。然其質不純，非優良之墨水原料也。

(2) 醇溶性鞣酸 (Alkoholtannin) 若將上記之 10°Bé. 之鞣酸原液冷卻，使其溫度降至 -3°C. 時，此液即分為上下二層，上層之色鮮明而富於鞣酸，下層之色暗澹，其鞣酸之含有量甚低。於是取出其上層液，在真空中濃縮之，使成為 32°Bé. ，然後加酒精 70~80% 與醚 30~20% 所成之混液，振盪溶出之。於是將溶劑蒸餾驅出，最後加以水，使之成為 30°Bé. 之鞣酸液，再在真空中蒸發而乾固之。其形態雖因粉碎法之不同，而生出粉狀、鱗片狀、粒狀、針狀等種種之差別，然決無結晶性者。醇溶性鞣酸，有時又稱之為醚溶性鞣酸或精製鞣酸等。

3. 鞣酸之性質及結構 所謂鞣酸，通常在狹義之說法上，係指沒食子鞣酸 (Gallusgerbsäure) 而言。然普通則廣汎的用鞣酸或丹寧一語，以總括類似之物質。

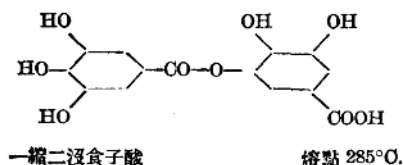
鞣酸為無色無定形之物質，在常溫 100 分之水可溶解其 253 分，若加以熱，則可溶解 300 分左右。若在濃厚之水溶液中，加以酸或鹽類，鞣酸即行凝固而沈澱。鞣酸有旋光性，其最大旋光度通常為 $[\alpha]_D + 7.65^{\circ}$ ，間亦有示更大旋光度之時。(Iljin, Ber., 1906, 42, 1731; Rosenheim



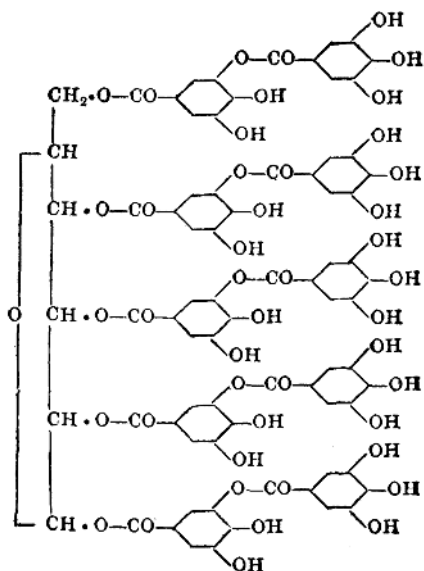
and Schidrowitz, Trans. Chem. Soc., 1898, 73, 878.)

如將鞣酸加以強熱，則分解而生出焦性沒食子酸。又如與濃度 10% 之稀硫酸或稀鹽酸同時加熱，則成為沒食子酸。如使鞣酸水溶液成為弱鹼性，而加以碘，則變為濃厚之赤色。由鐵鹽雖可生藍黑色沈澱，然由完全純粹之亞鐵鹽，則僅析出無色膠狀之沈澱而已。鞣酸之膠體性頗高，有種種之沈澱反應，例如除使各種重金屬鹽類起沈澱之外，若在蛋白質、膠、澱粉等水溶液中添加鞣酸時，則皆行凝固析出。鞣酸不獨能生成鹼性染料及不溶性之沈澱色素而可用作媒染劑，更有重要之鞣皮作用，此為周知之事實。

鞣酸之結構，在化學界久被認為乃一縮二沒食子酸 $C_{14}H_{10}O_9$ (digallic acid, Digallussäure)，即沒食子酸之 Depsid (所謂 Depsid 者，普通乃指羧酸之酚酯而言)。然據愛米爾費雪爾 (Emil Fischer) 及其共同



研究者之研究結果而言 (E. Fischer u. K. Freudenberg, Ber., 1912, 45, 915)，則殆已確實明瞭鞣酸乃葡萄糖分子與一縮二沒食子酸 5 分子所成之酯。即 pentadigalloyl-glucose, $C_{76}H_{52}O_{46}$ (分子量 1700.4)，而具有如下之結構式。吾人須依據此式，始能知對於鞣酸所具有之種種性質，尤以對於其旋光性、膠體性等，予以滿足之說明。且費雪爾氏等 (E. Fischer u. M. Bergmann, Ber., 1918, 51, 1760; Ber., 1912, 52, 829) 更能用一縮二沒食子酸及葡萄糖以合成酷似天然鞣質之物質矣。



第三節 沒食子酸

沒食子酸(gallic acid, Gallussäure)係由鞣酸之水解而生成,除可用上述之無機酸作水解劑外,亦可用鹼行之,且亦可藉一種稱為 *tannase* 之酵素作用以行之。

沒食子酸為無色針狀結晶,當其由水析出時,雖含有一分子之結晶水,但熱至 100°C . 則失水,至 $239 \sim 240^{\circ}\text{C}$. 則熔融。因加熱分解之結果,遂失去 CO_2 而生成焦性沒食子酸。沒食子酸對於水之溶解度,遠較鞣酸為小,在 20°C . 欲溶解一分沒食子酸時,需要 85 分水,在 12.5°C . 則竟需要 132 分水。此點在使用沒食子酸為墨水原料時,宜加以注意者也。

加三氯化鐵於沒食子酸之水溶液中時,初則生成黑藍色沈澱,更因

過剩之三氯化鐵，乃又經暗綠色而呈綠褐色。如加純粹之亞鐵鹽，雖不呈何等之色，然若放置於空氣中，則漸因氧化而成藍色，次則析出藍黑色之沈澱。如加碘化鉀，則呈紅紫色。加沒食子酸於膠之稀薄水溶液中，不見有凝固物析出，此乃與鞣酸大異之點。但即在此種情形中，如有食鹽或亞拉伯膠共存時，則仍有沈澱生成。

第四節 關於鞣酸鐵之本性問題

墨水在紙面所表現之藍黑色，即鞣酸鐵鹽究竟如何之成分所結構？從來雖已有不少學者作種種實驗，以求明瞭其本性，然至今尚爲一懸而未決之問題。蓋其情形，與一般媒染染料之沈澱色素（即金屬錯鹽）完全同樣，如欲純粹單獨分離主成分鞣酸鐵鹽，頗屬困難故也。

今雖使鞣酸亞鐵氧化於水溶液中，而使之生成鞣酸鐵鹽之沈澱，但因係將膠體性高之鞣酸作爲反應成分處理，且反應正如前所述（參照第一節），爲可逆反應，故在硫酸亞鐵之存在中，自不免有相當量之遊離鞣酸吸着而來，此種情形與通常毫無異也。在此種情形之中，沈澱中之鐵分，遂生較實際大爲減少之結果。又如用醋酸鐵等弱酸鹽，以作亞鐵鹽，則氫氧化鐵難免吸着於鞣酸鐵之沈澱中。此時沈澱中之鐵之含有量，遂表現爲異常過大之狀態。從來在文獻上所表現之分析結果，其所以千差萬別，終未統一者，竊以爲實基於此等理由也。

更從近代學說之見地以觀之，亦可知此種媒染染料之沈澱色素，決非由通常之原子價所簡單結合而成之正鹽（Normalsalz），不能不爲可以適用韋爾納爾（Werner）氏配位說（Koordinationstheorie）之錯鹽。然從來此方面之研究者，則每欲將鞣酸鐵視爲鐵之正鹽而說明之，此乃時代之不同所致，誠屬不得已也。且正如前所述，鞣酸本體之結構，亦係愛米爾費雪爾氏之研究，始大白於今日，乃屬比較近年之事，而從來之研