

高等学校教学用书

顏料化学与工艺学

下 册

E. Ф. 别連基 著
И. B. 利斯 庚

高等教育出版社

81.23
6230
2

高等学校教学用书



顏料化学与工艺学

下 册

Е. Ф. 别連基, И. В. 利斯庚著
張兆麟 閔观銘等譯

000353

高等教育出版社



本書系根据苏联國立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 1949年出版的別連基(Е. Ф. Беленкий)和利斯庚(И. В. Рискин)合著的“顏料化学与工藝学”(Химия и технология пигментов)一書增訂第二版譯出。原書經苏联高等教育部審定为高等工業学校化工院系的教学参考書,並可作油漆顏料工業生產者的指導用書。

全書共分五篇,共計二十九章。第一篇講述顏料的性質与用途,第二篇講述消色类(白、灰与黑色)顏料,第三篇講述彩色类顏料,第四篇講述有机顏料,第五篇講述有特殊用途的顏料。对每类顏料的重要代表物都敘述了它們的化学和生產技術、器械型式、以及生產过程的物理与化学原理。書內並反映了顏料的制造技術和性質方面最新的發展和問題。

中譯本分上下兩册出版:上册包括緒論,第一篇及第二篇,共十章,下册包括第三、第四及第五等三篇,共十九章。

参加本書翻譯和校訂工作的为天津大学化工系染料及中間体教研室孙令衡、張兆麟和閔观銘等同志;此外,协助翻譯的还有楊青同志。下册中第三篇由閔观銘,第四篇由張兆麟分別譯出;第五篇則由楊青协助譯出;但全書最后的校訂工作則仍由孙令衡担任。

下册中有关有机染料的名詞採用了中國科学院即將公佈的“俄中英有机染料名詞”中所規定的名詞。

顏料化学与工藝学

下 册

Е. Ф. 別連基, И. В. 利斯庚著

張兆麟 閔观銘等譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

商務印書館上海廠印刷 新華書店總經售

書號 15010-232 開本 860×1168 1/32 印張 13 12/16 字數 336,000

一九五六年十二月上海第一版

一九五六年十二月上海第一次印刷

印數 1-4,500

定價(10) 2.00

下 册 目 录

第三篇 彩色顏料

A. 黃色、橙色和紅色顏料

第十一章 鉻酸鹽顏料	272
鉛鉻黃	272
成分、性質与应用范圍(272)。制造过程的化学原理(277)。工業生產过程(285)。	
鉛鉻橙	295
成分与性質(295)。制造过程的化学原理(296)。工業生產过程(298)。	
鉛鉻紅	302
成分与性質(302)。工業生產过程(302)。	
鉛鉻鉻紅橙	304
成分与性質(304)。制造过程的化学原理(305)。工業生產过程(310)。	
鉍鉻顏料	313
成分、性質和应用范圍(313)。制造过程的化学原理(317)。工業生產过程(327)。制造鉍鉻顏料的其他方法(332)。	
鉍黃	335
第十二章 鎘顏料与汞顏料	338
鎘黃	338
成分与性質(338)。制造过程的化学原理(340)。工業生產过程(350)。	
鎘紅	355
成分、性質和应用范圍(355)。制造过程的化学原理(356)。工業生產过程(363)。	
汞朱	364
成分、性質和应用范圍(365)。制造过程的化学原理(366)。工業生產过程(368)。	
第十三章 鐵氧化物顏料	371
人造鐵氧化物顏料	372

黄色的鉄氧化物顏料	372
鉄氧黃	373
成分、性質与应用范圍(373)。制造过程的化学原理(374)。工業生產过程(380)。	
麻斯黃(火星黃)	383
紅色的鉄氧化物顏料	386
鉄氧紅	387
成分、性質与应用范圍(387)。制造过程的化学原理(387)。工業生產过程(392)。	
黑色的与棕色的鉄氧化物顏料	396
鉄氧黑	396
成分、性質与应用范圍(396)。制造过程的化学原理(396)。工業生產过程(399)。	
鉄氧棕	399
麻斯棕	400
天然的鉄氧化物顏料	401
黄色的天然顏料	404
黃赭石	405
富鉄黃土	408
紅色的天然顏料	409
鉄朱砂	412
紅色赭石与富鉄紅土	413
棕色的天然顏料	413
天然鉄錳棕	413
錳棕	414
礆棕	415
卡塞棕(煤棕)	416
工業生產过程(416)。	
第十四章 鉛氧化物顏料(鉛顏料)	420
密陀僧与鉛丹	421
成分、性質与应用范圍(421)。密陀僧生產的技術过程(434)。鉛丹生產的技術过程(441)。	
錫鉛黃(拿波爾黃)	446

“亞氧化鉛”(索博克斯)447

B. 綠色、藍色和紫色顏料

第十五章 鉻顏料449

三氧化二鉻450

成分、性質和应用範圍(450)。製造过程的化学原理(450)。工業生產过程(453)。

鉻翠綠457

成分、性質与应用範圍(457)。製造过程的化学原理(458)。工業生產过程(464)。

第十六章 鈷顏料468

鈷藍470

製造过程的化学原理(471)。工業生產过程(473)。

鈷綠477

成分、性質与应用範圍(477)。製造过程的化学原理(478)。工業生產过程(479)。

鈷暗紫482

磷酸鈷483

鈷亮紫484

其他鈷顏料485

第十七章 銅顏料488

銅綠489

成分、性質与应用範圍(489)。製造过程的化学原理(489)。工業生產过程(492)。

希尔綠494

翡翠綠495

藍色的銅顏料497

第十八章 混合綠色顏料498

鉛綠(鉻綠)498

成分、性質与应用範圍(498)。工業生產过程(501)。

鋅綠502

第十九章 鐵蔚藍(普魯士藍)504

成分、性質与应用範圍(505)。製造过程的化学原理(509)。工業生產过程(517)。

第二十章 羣青	525
成分、性質与应用范围(525)。制造过程的化学原理(530)。生产方法(536)。工业生产过程(539)。	

参考書刊	566
------------	-----

第四篇 有机顏料

第二十一章 概論	567
色与結構的关系	567
有机染料分类	569
有机顏料概說	572
第二十二章 有机染料	575
偶氮染料	575
三苯甲烷类及二苯甲烷类染料	582
靛亞胺类染料	587
葱醌染料	591
羧基葱醌类染料(591)。羧基和氨基葱醌的磺酸类(592)。还原类染料(593)。	
硝基与亞硝基染料	602
硫化染料	603
酞菁染料	604
第二十三章 偶氮顏料(顏料性偶氮染料)	605
不溶性偶氮染料	609
色淀性偶氮染料	616
第二十四章 酞菁顏料(顏料性酞菁染料)	621
第二十五章 其他顏料性的染料	627
顏料性还原染料	627
顏料性硝基染料	629
顏料性亞硝基染料	630
苯胺黑	632
第二十六章 茜素色淀	638
制造过程的化学原理(635)。工业生产过程(643)。	
第二十七章 普通色淀	646
酸性染料制成的普通色淀	648

鹼性染料制成的普通色淀	652
第二十八章 堅牢色淀	658
第五篇 有專門用途的顏料	
第二十九章 用於感熱性色漆、發光性色漆和船底塗料(抗寄 生物色漆)的顏料	666
用於感熱性色漆的顏料(感熱質)	666
發光性組分(發光質)	670
成分、性質和应用範圍(670)。製造方法(678)。	
用於船底塗料(抗寄生物色漆)的顏料	683
成分、性質和用途(683)。工業生產過程(687)。	
參考書刊	692
主要參考書	693
中俄人名對照表	695
中俄名詞對照表	697

第三篇 彩色顏料

在大量的有色無機化合物中可以当作顏料來应用的为數不多。

只有那些具有高度顏料品質的，特别是具有飽和而且鮮明顏色的有色化合物才是適於用作顏料的。

彩色顏料的發色，正如前面所指出过的那樣，是由存在於它們之中的一定的某些原子或者是称为發色团的原子团所決定的。在以下的敘述中，彩色类顏料被按照确定它們顏色的發色团來進行分类，因此，彩色类顏料可分成下列各类：

鉛鉻类顏料和鋅鉻类顏料(鉻酸鹽类顏料，發色团— CrO_4^{2-})。

鎳顏料与汞顏料(硫化物类顏料与硒化物类顏料，發色团 S^{2-} 和 Se^{2-})。

氧化鐵类顏料(發色团— Fe^{2+} 和 Fe^{3+})。

鉛氧化物(發色团— Pb^{2+})。

鉻类顏料(發色团— Cr^{3+})。

鈷类顏料(發色团— Co^{2+})。

銅类顏料(發色团— Cu^{2+})。

鐵蔚藍(發色团— $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)。

羣青。

A. 黃色、橙色和紅色顏料

第十一章 鉻酸鹽顏料

鉛鉻黃

鉛鉻黃的应用开始於十九世紀初叶,当时正是鉻酸鉛的制法被發現的时候(1804年)。由於它們顏色的鮮艷和純正以及高級的顏料品質,並且便於制备,故鉛鉻黃便立刻得到了廣泛的工業应用。

成分、性質与应用範圍

照化学成分來說,鉛鉻黃就是鉻酸鉛或者是鉻酸鉛和各种分量的硫酸鉛的类質同晶形混合物。这种类質同晶形混合物一般都用分子式 $PbCrO_4 \cdot xPbSO_4$ 來表示。

鉛鉻黃的顏色上下於檸檬色与深黃色之間,並且随着含在类質同晶形混合物中的 $PbCrO_4$ 数量而定: $PbCrO_4$ 的含量愈高,鉛鉻顏料的顏色便愈深。鉛鉻顏料的顏色和顏料中 $PbCrO_4$ 含量之間的关系列示於表 16 中。

表 16.

鉛鉻顏料成分	顏 色 特 性			遮 蓋 力 克/米 ²
	波 長 λ	p	r	
$PbCrO_4 \cdot 2PbSO_4$	577.5	80	88	72
$PbCrO_4 \cdot PbSO_4$	578	82	86.9	62
$2PbCrO_4 \cdot PbSO_4$	580.7	80.5	83.0	48
$4PbCrO_4 \cdot PbSO_4$	581	87	71.1	42
$8PbCrO_4 \cdot PbSO_4$	582.2	87	65	36
$10PbCrO_4 \cdot PbSO_4$	583.5	87	58.9	36

因为 PbCrO_4 的含量只要有 10% 的改变,便已經顯著地影响了顏料的色調,所以按顏色來互相区分,鉛鉻顏料的种类便可能是極大的数目。在工業上僅限於生產 3—4 种,將它們混合便可以得到具有任何中間色光的品种。

苏联現在为油漆工業生產下列几种黄色的鉛鉻顏料:鉛鉻檸檬黃,其成分大致可以用 $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ 來表示;鉛鉻淡黃— $5\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ 和鉛鉻黃— $10\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ 。

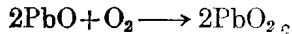
含硫酸鉛比化合物 $\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4$ 含得还多的类質同晶形混合物,由於顏色暗淡而且遮盖力薄弱的緣故,不被用作顏料。鉛鉻黃具有高的遮盖力、着色力和耐大气性。它們的遮盖力由鉻檸檬黃向鉻暗黃的方向增加,也就是說,遮盖力随着类質同晶形混合物中 PbCrO_4 含量的增加而上升(參看表 16)。在這種情況下,着色力和耐大气性也同樣在增高,但增高的程度不是那样劇烈。

鉛鉻黃的耐光性並不大:在光的作用下,它們相当迅速地帶上淡綠色色光而且變暗。但是,已經在光的作用下變暗了的顏料,其顏色的進一步改变是很慢的,也就是說,分解主要是在曝曬的初期發生的。

鉛鉻顏料之所以顯露淡綠色色光,大概是由於鉻酸鉛(PbCrO_4)还原成 Cr_2O_3 的緣故,並且这种現象在所有的鉻酸鹽顏料(鉻酸鋅、鉻酸鋁等)中都可觀察到。顏色變暗的現象却只有在鉛鉻顏料中才能見到,大約和生成过氧化鉛(PbO_2)有关系。

對於在光的作用下鉛鉻顏料分解时所發生的过程,还没有足夠的解釋。可以設想,鉻酸鉛或是由鉻酸鉛經水解而產生的 CrO_3 ,在曝光的条件下被有机物質所还原,而游离出來的氧化鉛或氫氧化鉛則被空气中的氧或者被在油膜中生成的有机过氧化物所氧化而成为过氧化鉛:





也可能是生成了較為複雜的亞鉻酸鹽-鉻酸鹽 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ 型的產物作為鉻酸鉛分解的最後產物，並且以重鉻酸鹽型的化合物作為中間產物。

隨着成分與製備條件的不同，鉛鉻黃將結成斜方晶系或單斜晶系的晶体。兩種構型的鉛鉻黃在外表與性質方面都不相同。

製成的斜方晶系鉛鉻黃呈堅硬塊狀，並且有介殼形斷面；在顯微鏡下可看出它的顆粒呈非常細的果核狀。它們具有比單斜晶系鉛鉻黃較淺的色光，在水中較少膨脹，塗染也比較更容易。但是，斜方系鉛鉻黃不太穩定，在水、光或溫度的影響下，能夠轉變成單斜晶系的鉛鉻黃。

製成的單斜晶系鉛鉻黃呈松軟塊狀；這種塊狀物是由一些個別的纖維組成的，並且在微弱的壓力下容易分散開來。在顯微鏡下可看出它們的顆粒是各種大小的針狀體。這些鉛鉻黃具有淡紅色的色光。它們的比容比斜方晶系鉛鉻黃的要大一些。用單斜晶系鉛鉻黃做成的塗料，有時具有令人討厭的絲一樣的閃光。這類鉛鉻黃比斜方系鉛鉻黃更能耐光。兩種晶型的鉛鉻黃顏料的性質比較如表 17 所示。

表 17.

性 質	斜 方 晶 型	單 斜 晶 型
收濕水分量.....	0.17%	0.07%
顏料在二甲苯(2克)中的體積.....	3.2 毫升	7.6 毫升
吸油量.....	10	15.7
着色力.....	19	27
遮蓋力,以膜層厚度表示.....	0.09	0.05
膨脹性,以水的 % 表示.....	30	22

因此,久已在实用方面与文献方面被採用的、按外形把鉛鉻黃分成二类(具有介殼形断面的硬塊,与疎松的軟塊兩类)的分类法,在近年來的研究結果中得到了解釋:每一类屬於一定的結晶構型。

根据某些研究者^[1]的資料,晶体的針狀形式並不一定是單斜晶系鉛鉻黃的特征,因为,随着成分与生成条件的不同,这类顏料可能得出針狀,也可能得出核狀。針狀結晶和核狀結晶虽都同样是單斜晶系構型,但彼此在某些性質方面有所区分。例如,針狀鉛鉻黃甚至在 400° 的溫度下經極長時間的加热也沒有变化,而核狀鉛鉻黃在这种情形下即行粘結,而且它們的顏色还会發生劇烈的改变。

由此可知,每一类鉛鉻黃的不同外形与不同性質不僅是依賴於它們的晶形結構,而且也依賴於它們的顯微結構,也就是依賴於顆粒的形狀与大小而定。

化学剂对鉛鉻黃的作用將依据化学剂对鉻酸鉛和硫酸鉛的作用而定。

PbCrO_4 在水中几乎是不溶解的。20° 时,在一公升水中有 0.05—0.1 毫克 PbCrO_4 溶解。

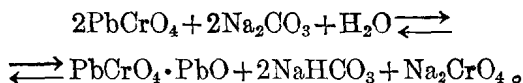
稀酸(鹽酸)对 PbCrO_4 的作用列示於表 18 中。

表 18.

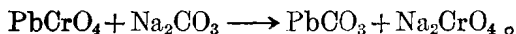
鹽酸的当量濃度	溶解度,每 1 公升中的 PbCrO_4 克分子数 $\times 10^4$		
	18°	25°	37°
0.1	1.86	2.39	3.57
0.2	3.93	4.85	7.44
0.3	6.54	8.39	13.1
0.4	10.7	13.4	21.0
0.5	15.6	20.6	32.8

从這張表可以看出,在 0.1 当量濃度的鹽酸中, PbCrO_4 的溶解度比在水中的溶解度大 1000 倍。

在濃鹽酸和濃硝酸中 PbCrO_4 能完全溶解。在醋酸中 PbCrO_4 不溶解。以稀鹼處理時， PbCrO_4 將變成成分為 $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ 的鹼式鉻酸鹽，以濃鹼處理 PbCrO_4 時則生成 PbO ；在鹼過量時， PbO 即行溶解。把 PbCrO_4 和鹼共熔時則產生 PbO_2 。碳酸鈉的稀溶液把 PbCrO_4 變成鹼式鹽：



當用濃碳酸鈉溶液處理時，特別是在大量 NaHCO_3 存在下， PbCrO_4 即轉變成 PbCO_3 ：



天然 PbCrO_4 的比重為 5.9—6.1，沉降型 PbCrO_4 的比重為 5.65—6.12。

硫酸鉛— PbSO_4 —在水中的溶解度比 PbCrO_4 大得多：1 公升水能溶解近 40 毫克的 PbSO_4 。有醋酸鈉、碳酸鈉、氯化鈉以及一系列的其他鹽類存在時， PbSO_4 在水中的溶解度便大大增高。

PbSO_4 能溶解在濃鹽酸中，同樣也能溶解於過量的強鹼中。以碳酸鈉溶液處理 PbSO_4 時， PbSO_4 就變成 PbCO_3 。天然 PbSO_4 的比重為 6.3—6.39，沉降型 PbSO_4 的比重為 6.17。

由此可見，鉛鉻黃在無機強酸中以及在過量鹼中都能完全溶解。在醋酸和其他有機酸中它們既不溶解也不分解。

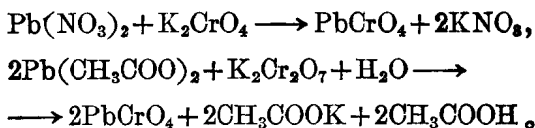
大量的鉛鉻黃被用以生產各種不同的油漆、印刷和裱壁等用的顏料，以及與鐵藍混合以製備鉛綠。

由於鉛鉻顏料含有鉛，所以它們具有含鉛顏料所特有的一切缺點。這些缺點中首先便應該指出它們對硫化氫作用的敏感性。當與硫化氫相作用時，鉛鉻黃就變暗下來，而且因為生成硫化鉛的緣故甚至可能變成黑色。由於其中有鉛存在，因而第二個缺點便是它們的毒性。

如果問为什么尽管鉛鉻黃有这些重大的缺点,可是它在油漆工業方面仍然被应用得非常廣泛,那就要靠它們的鮮艷的顏色、高級的顏料品質、高的附着力和高的耐大气性等來解釋的了。

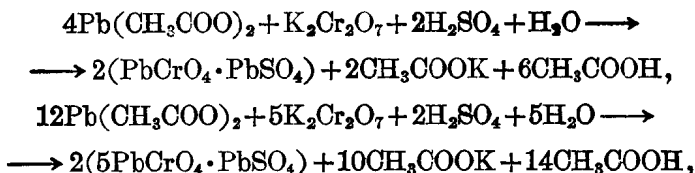
制造过程的化学原理

当任何一种水溶性的鉛鹽的水溶液与碱金屬的鉻酸鹽或重鉻酸鹽互相作用时便得到鉻酸鉛:



反应时鉻酸鉛起初在母液中呈亮檸檬黃色的沉淀物析出,在洗滌或者甚至在干燥时顏色都会变暗,最后变成帶淡紅色光的深黃色。这时並沒有發生什么顯著的化学成分的改变。

当使鉛的鉻酸鹽和硫酸鹽共同沉淀时:



便得到在干燥后具有顏色比純鉻酸鉛亮得多的沉淀物,並且所含的硫酸鉛越多,則鉻顏料的顏色越亮。

如果鉻酸鉛和硫酸鉛的混合物不是用共同沉淀法制成,而是用干粉得出的机械混合物,那么在这种情形下,即使加入了相当数量的硫酸鉛,鉻酸鉛的顏色仍然保留着暗黃色;这时由於硫酸鉛的白顏色的作用,只有顏色稍許冲淡的情形發生。

以鉛的鉻酸鹽和硫酸鹽用共同沉淀法所得的、以及用混合法所得的鉛鉻黃顏料,它們的顏色差別与遮盖力差別如表 19 所示。

表 19.

混合物成分	共同沉淀物		机械混合物	
	顏色 λ	遮蓋力 克/米 ²	顏色 λ	遮蓋力 克/米 ²
PbCrO ₄ ·PbSO ₄	578	62	584	66
4PbCrO ₄ ·PbSO ₄	581	42	584	56
6PbCrO ₄ ·PbSO ₄	581.5	41	584	50
8PbCrO ₄ ·PbSO ₄	582.2	36	584	50
10PbCrO ₄ ·PbSO ₄	583.5	36	584	41

从这个表可以看出,所有由鉻酸鉛与硫酸鉛借共同沉淀方法得出的鉛鉻黃,比同样成分而由混合法得出的鉛鉻黃具有較亮的顏色和較大的遮蓋力。

必須指出,將鉛的鉻酸鹽和硫酸鹽借共同沉淀法所得的沉淀物,無論是存在於母液中时、在洗滌时、或是在干燥时,其顏色也同样都有变暗的趨勢;不过,比起純粹的鉻酸鉛來,变暗的程度小得多。但如果含有大量的硫酸鉛时,变暗的現象便完全不發生。

由此可見,鉻酸鉛的顏色具有改变的能力:一方面是在鉻酸鹽制备过程中的直接改变,另一方面則是在某些对它的化学成分不發生影响的雜質(如硫酸鉛)的作用下的改变。

有許多研究者對於与鉻酸鉛的这些性質有關的問題進行过研究。

一部分研究者認為,当对鉛的鉻酸鹽和硫酸鹽進行共同沉淀时產生了复鹽——硫鉻酸鹽,甚至認為这种复鹽具有一定的組成,如 $PbCrO_4 + PbSO_4$ 和 $PbCrO_4 + 2PbSO_4$ 。这种假說后來並沒有被証实,因为这兩種組分彼此独立存在的事实已被証明,並且可以用鈉和鉍的連二亞硫酸鹽或醋酸鹽溶液來从混合物中把硫酸鉛完全提取出來。也曾經有过这样的意見,即認為鉻酸鉛变暗是由於沉淀物緊压所引起的,而硫酸鉻的作用則在於它預先防止了这种緊

压。根据某些研究者的資料，鉻酸鉛的变暗乃是由它的水解作用和轉变为鹼式鹽的緣故。在溶液中存在着 Pb 离子时便減低了鉻酸鉛的水解，並因此而防止了它的变暗。硫酸鉛的影响可以用它在水中顯著的溶解度來解釋；由於这个緣故，它使溶液介質中帶有過量的 Pb 离子。

另外的一些研究者則用鉛鉻黃的各种分散度來解釋它們的不同顏色。不定形或晶形的正鉻酸鉛帶亮黃色或橙黃色。当和硫酸鉛共同沉淀时，鉻酸鉛的分散度便增加，因此它的黃色就变得更亮些。

按照目前的概念來說，在不改变化学成分的条件，下，鉻酸鉛的顏色所以不同的原因是用它的同質多晶形和能夠產生混合結晶的性質來解釋的。

在自然界中所遇見的鉻酸鉛是呈單斜晶系的鉻鉛礦。从溶液中沉淀而得的鉻酸鉛也是單斜晶系的晶体。但是，早已說过也可以把它制成其他構型的結晶，也就是說可以制成斜方晶系或正方晶系的結晶。例如，早在 1863 年便已証实：从有鉬酸鉛存在的溶液中把鉻酸鉛沉淀出來时，它便呈正方晶系的晶体而分离出來，而在 1913 年，關於鉻酸鉛的同質双晶形和它能夠結成單斜晶系和斜方晶系的晶体的報導便已經發表了。

1921 年在研究鉛的鉻酸鹽、硫酸鹽和鉬酸鹽以及它們的混合物在加熱和冷却时所發生的变化中，証明了鉻酸鉛是同質三晶形的，而且每一种晶形——斜方晶形、單斜晶形和正方晶形——在一定溫度範圍內都是穩定的。

近年來，薩普吉爾和拉蘇多娃以及許多其他的研究者們确定了从溶液中沉淀而得的亮黃色鉻酸鉛乃是斜方晶系的晶体，而它的变暗則和这种晶形的不穩定性以及这种晶形能再結晶为單斜晶体的性質有关。