

七一五
輕工業譯丛

制 革

上海市輕工業研究所編 ✓

上海市科学技术編譯館

前 言

鉍鞣是一种新的鞣革方法。采用鉍鞣法制成的革，兼具鉍鞣革和植物鞣革的优点，坚韧耐用，质量很好，在国际上已日益得到推广和应用。鉍鞣革颜色洁白，而且耐水耐光，为其它鞣法所不及，故在发展初期，鉍鞣一般是应用于白色革的制造方面；但后来鉍鞣革的耐磨、柔韧、丰满等特点进一步为制革者所认识，所以又与其它鞣法结合起来，逐步发展了鉍-鉍结合鞣法、鉍-植结合鞣法等，目前其应用范围已推及于很多种重革和轻革方面了。

我国对鉍鞣的研究，目前尚处于开始阶段；但我国既有鉍矿的蕴藏，我们深信鉍鞣必然有其广阔的发展前途的。本辑比较系统地选译了一部分有关鉍鞣方面的主要文献，包括生产技术方面 9 篇、分析方法方面 6 篇、理论研究方面 6 篇、共计 21 篇，拟通过这些译文，在一定程度上反映出当前国际上鉍鞣的技术水平和鉍鞣研究的概貌，以供国内制革工作者的参考。但由于编译者限于水平，译文中疏漏谬误之处在所难免，希望读者们不吝指正和批评。

本辑在组织翻译和工作进程中都得到了上海皮革工业公司领导上的支持和鼓励，以及上海各制革厂工程技术人员们的合作和帮助，顺此志谢。

編 者

1962 年 2 月

目 录

一、鉛鞣的研究	(1)
1. 鉛盐的鞣制性能	(1)
2. 白色革的鉛鞣法	(7)
3. 鉛-鉻結合鞣	(14)
4. 鉛盐在鞣制上的应用近况	(17)
5. 硫酸鉛絡合物文献評述及其应用于鞣制的研究	(20)
6. 鉛鞣革的分析方法	(29)
7. 直接利用不溶性鉛衍生物的研究	(41)
8. 鉛在革内的分层分布情况	(50)
二、鉛鞣剂与鉛鞣革的分析方法	(59)
三、利用比色法测定革中含鉛量	(62)
四、鉛鞣底革	(70)
五、鉛-植結合鞣法	(72)
六、鉛盐顆粒大小对其向裸皮中渗透的影响	(76)
七、关于白色革泛黄現象的研究	(85)
八、硫酸鉛溶液的蒙固	(93)
九、蒙固硫酸鉛溶液中鉛离子的性质	(96)
十、鉛鞣的机理	(99)
十一、鉛鞣文献評述	(105)
十二、有机酸对于鉛盐和鉻盐与化学改性胶原結合的影响	(108)
十三、用重量法測定鉛	(117)
十四、氯化氧鉛及硫酸鉛溶液在有机試剂存在情况下电位滴定的研究	(127)

鋳鞣的研究

1. 鋳鹽的鞣制性能

Somerville, I. C.

引 言

在 1931 年时,白色革的制造一般采用“漂白”鉻革的方法。当时著者认为除鉻鹽外应当有直接采用其它无机鹽制造白色革的方法。虽然很久以来就用鋁明矾鞣制白革,但它的耐水洗性能不好。为此著者查閱了元素周期表,发现第四族第一分族中 Si、Ti 及 Ce 的鹽类都有若干鞣性,由此就联想到鋳鹽的鞣性問題就值得考虑。著者用鋳鹽及鈦鹽来处理浸酸裸皮以作对比試驗,結果是鋳鹽好得多。这个发现立即引起了对鋳鞣問題的深入研究。

很久以后著者才发现,早在 1907 年时意大利的 Garelli 曾研究过鈾及其它稀土金属的鞣性問題,他观察到 Zr 及 Th 的硝酸盐对于皮粉有亲和力和力。虽然这个发现沒有在实际制革生产中得到应用,但它完成了周期表第四族第一分族元素鞣性問題的探討,所以仍是值得注意的。

鋳 鹽

在古时候,鋳的矿石被当作宝石看待。十八世紀时 Klaproth 指出錫兰所产的这种宝石是硅酸鋳。当时认为鋳是一种稀有金属,后来才发现它在地壳上的分布很广。Clarke 估計它的蘊藏量几与碳相等,即达地壳岩石量的 0.017%。

以前对鋳的化学曾进行了不少研究,对此 Venable 曾加以总结,刊载于美国化学会专题論文集“鋳及其化合物”中。虽然鋳鹽的化学相当复杂,但它的基本方面还是明确的。鋳鹽可分三类:

正鹽,例如 $ZrCl_4$,

硷式氧鋳鹽,例如 $ZrOCl_2$,

鋯酸盐,例如 Na_2ZrO_3 。

鋯盐在水溶液中水解,产生游离酸及硷式盐。在这方面它們与鋁明矾及鉻盐是相似的,但鋯盐的水解程度大得多,所以溶液也更呈酸性。

大家知道鋁盐和鉻盐对皮质的亲和力与它們的硷度有关。对于鉻鞣液中絡合物的性质問題曾进行过大量的研究,但在实际生产中硷度概念(蕭氏制)的应用对于控制鞣制有显著成效。同样的方法也可应用于鋯鞣液,鋯鞣液組成的复杂性也不亚于鉻鞣液。

目前还没有很好考虑鋯酸盐的应用問題,鋯酸盐在水中的溶解度很小,在鞣制中应用鋯酸盐的前途并不乐观。

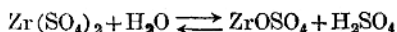
初步鞣制試驗

采用浸酸裸皮作了初步鞣制試驗。原来希望通过硷度的調节来达到与鋁鞣或鉻鞣类似的结果,但当正盐溶液加入裸皮时,著者观察到鋯盐在强酸性溶液中为裸皮所吸收而感到意外。裸皮吸收鋯盐时并不需要加碱来調节硷度或碱化鞣液。当然在鞣制完成后由水解生成的酸需要从革中除去,除去的方法用水洗同样有效,用弱碱中和則更方便些。

試用各种鋯盐的结果,正硫酸盐最适用。当它保持原来的全部酸量、或被中和去一半酸量时(即相当于 ZrOSO_4 的組成),都是有效的鞣剂。曾以等当量的氯化氧鋯及硝酸氧鋯进行对比試驗,它們的作用基本上与硫酸盐相同,即在强酸性溶液中与裸皮有显著的亲和力。中和、水洗与干燥之后,証明它們都具有鞣性,但成革的质量有区别。硝酸盐最差,氯化物较好些,硫酸盐肯定是三者中最好的。因此在以后試驗中决定采用正硫酸鋯作为鋯鞣料的最适当的形式。

硫酸鋯的鞣制作用

正硫酸盐:鋯的正硫酸盐溶液由于水解而产生硫酸氧鋯及硫酸,如下式:



因此,当将它加入到盛有浸酸裸皮的食盐溶液中时,溶液和裸皮的 pH 都被降低了。此时硫酸鋯即为裸皮吸收和固定,这一点与鋁盐及鉻盐不同。

此时锆盐的硷度决定于正硫酸盐的水解程度，而后者又取决于裸皮及溶液中游离硫酸的浓度。

硫酸锆的需用量是这样决定的：于盛有浸酸裸皮的食盐溶液中陆续加入硫酸锆，转动转鼓直至渗透完全为止（用收缩温度来测定）。鞣液的用水量为 200~300%。渗透完全后，多余的硫酸用水洗去。水洗对收缩温度没有影响，鞣料也无甚损失。另一个方法是将皮取出，另换新液用弱碱中和，二种方法的结果相同，但后一种方法更方便些。在原鞣液中加碱中和至 pH3 或更高些，则鞣料可以固定得更好些，成革也更丰满。但与铬鞣不同，锆鞣的中和并不能提高收缩温度。因此从耐热性的观点来看，鞣制是在强酸性条件下已经完成了。

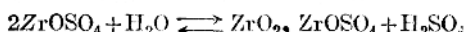
早期在采用绵羊皮为原料的锆鞣试验中，我们将不同量的硫酸锆加入到盛有浸酸裸皮的溶液中（5% 的食盐溶液，溶液用量 300%）。当渗透完全时，加入碳酸氢钠直至 pH 达到 3.5（用指示剂测定）。水洗数次，然后干燥。成革于拉软后测定其质量，结果见表 I：

表 I

%ZrO ₂ (以空水后的浸酸裸皮重量为基准)	收缩温度 °F	成革质量
1	143	部份鞣透
1.5	152	部份鞣透
2	157	鞣制尚好
2.25	168	鞣制相当好
3.25	178	鞣制确当
5	188	鞣制确当，较丰满
10	206	鞣制确当，最坚实

由上述数据可见 ZrO₂ 的最低用量为 3%，而以 5% 较为确当。因此决定以 5% 的 ZrO₂（以空水后浸酸裸皮重量为基准）作为对于各种革的标准用量，当然，在特种情况下可以酌量增减。

硷式硫酸盐：有关的文献讨论了好多种不同硷度的硷式硫酸锆。50% 硷度的硫酸氧锆通过水解可以生成更高硷度的盐类：



此水解生成的盐的硷度为 75%（萧氏制）。

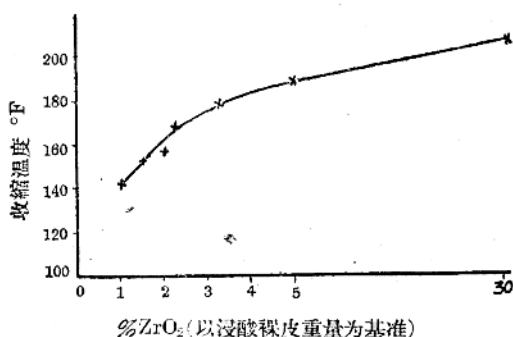


图1 增加氧化鋯用量与提高收縮温度的关系

一般认为溶解度小的盐类在溶解后,有再从溶液中析出的倾向,从这一点出发,好象硷式硫酸鋯并不适用于鞣制。然而根据实际試驗,著者发现可能制备 50% 硷度的硷式硫酸鋯溶液,經擱置数月甚至数年而仍然稳定。由此显示出应用低酸度溶液是有可能的。

当渐渐加碱于冷的正硫酸鋯溶液中时,在生成沉淀前可以中和去一半以上的硫酸。如特別小心,可中和去 70%。如用弱的有机酸(例如醋酸)取代全部的强酸,可以得到稳定的水溶液。

于硫酸鋯溶液中加入不同量的碳酸鈉以中和去其中 0, 25%, 50% 及 75% 的酸,然后应用此项溶液来鞣制浸酸的羔皮(pH 2.75, 根据一般方法制备)。鞣料用量为 5% 的 ZrO_2 (根据空水浸酸裸皮重量为基准), 鞣浴为 300% 的食盐溶液(5% 濃度)。鞣液分五次加,将皮轉动 5 小时,并在鞣液中过夜,次日晨轉动 1 小时。搭馬空水,用碳酸氫鈉中和至 pH3, 水洗二次,再用醋酸鈉中和,再水洗,加油及加入 1% 鈦白粉与 5% 胶体白土。鞣制的进程根据收縮温度測定,結果如表 II:

表 II

鞣液的硷度	0%	25%	50%	75%
5 小时后收縮温度	204°F	204°F	188°F	150°F
次日晨收縮温度	204°F	204°F	198°F	150°F
廢液 pH	1	1.25	1.75	3.25~3.5

上表明确地说明鞣制是在强酸性条件下进行的。上述试验的成革都作了鉴定,认为 0、25% 和 50% 鞣度制成的革的质量都好,尤以 50% 鞣度制成的革最柔软,而且在中和时碱的用量也较少。75% 鞣度制成的革扁薄,说明是鞣制不足;显然,不论从溶解度和鞣制性能来看,75% 鞣度是中和过份了。

成革的分析如表 III:

表 III

鞣液的鞣度	0%	25%	50%	75%
灰份	19.0	17.4	18.6	18.3
结合的氧化物	18.4	17.1	18.3	18.1
ZrO ₂	10.3	10.4	10.6	11.3
皮质	58.5	58.5	56.1	57.7
ZrO ₂ (根据皮质重量为基准)	17.6	17.8	18.9	19.6

上述结果用曲线表示,如图 2。75% 鞣度的氧化锆固定量有意略去,因为溶液中有沉淀,可能是机械地附着于革上而增加其固定量。

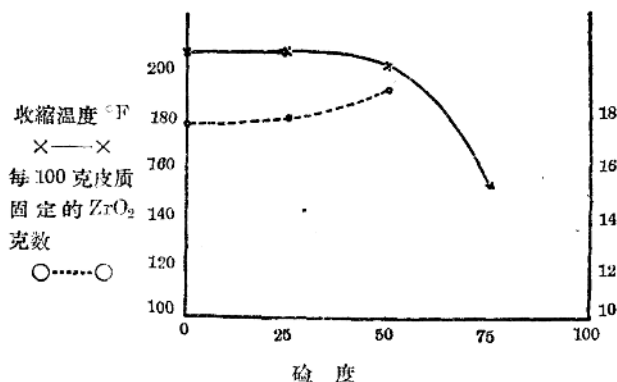


图 2 鞣度对收缩温度和固定氧化锆量的影响

上述数据说明锆鞣可以有较大范围的鞣度变化而不影响成革质量,因此对于操作的控制是便利的。

有人想到鞣鞣方法既然如此簡捷，則它将很难滿足不同品种皮革的特殊要求。后来証实这种想法是不对的。除了可以变动和調节生皮的准备工段方法以外，鞣制工程本身也可由鞣剂用量、应用条件、中和方法、加入有机盐等加以調节。如前所述，中和虽然不能提高收縮温度，但对成革质量有影响，尤其是在鞣液中直接进行中和时。任何弱碱性的中和剂都可应用，例如醋酸鈉、碳酸氫鈉、硼砂等。其它如苯二甲酸鈉、四氯苯二甲酸鈉或合成丹宁的鈉盐等也曾試用过，虽然这些中和剂也可改变成革的特性，但对搞好鞣鞣并不需要。

复杂的硫酸盐：有关硫酸鋯的文献中載有許多它的复盐的資料，复盐即其中除了 Zr 及 SO_4 外尚含有其它根的盐类。它們的礆度变化很大，有酸式盐例如 $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ ；有正盐例如 $Zr(KSO_4)_4 \cdot 3H_2O$ ；也有礆式盐例如 $3ZrOSO_4 \cdot 2(NH_4)_2SO_4$ 。

著者曾制备了含有鋯、鈉及鉀的复盐来进行鞣鞣試驗。茲用硫酸鋯氧鋯鞣制浸酸羔皮的試驗來說明这个問題。

复盐溶液含有 4.1% ZrO_2 ，浸酸裸皮含水量为 65%，pH1.4。轉动 $3\frac{1}{2}$ 小时，搭馬二夜，收縮温度为 $195^\circ F$ 时采样分析；用醋酸鈉中和、水洗、加油、加顏料、搭馬过夜、再采样分析。干燥后成革质量很好，分析数据如表 IV：

表 IV

鞣液分析：		
鞣液中 ZrO_2 含量(根据干皮重量为基准)		11.71%
廢液中 ZrO_2 含量(根据干皮重量为基准)		0.34
自鞣液中吸去的 ZrO_2 (根据干皮重量为基准)		11.37
成革分析：	鞣制后空水的革	加油后的革
100°C 时含水量	70%	77%
灰份(干革重)	23.5	21.3
結合氧化物(干革重)	10.6	20.2*
ZrO_2 (干革重)	9.8	10.0

* 由于加入了白色顏料，所以数值大。

与其它鞣料結合使用的方法

在发展鉍鞣的初期就进行了与其它鞣料結合鞣的試驗，結果証明这是可能的。例如可以先用部份鉍鞣，然后用植物浸膏、硷式鋁盐或鉍盐、甲醛或合成丹宁补鞣。也可先用其它鞣料預鞣，然后再用鉍补鞣。也曾想到硫酸鉍是酸性的，而酸将要使鋁、鉍或甲醛退鞣。但在我們試驗的条件下，退鞣并不显著，鉍的补鞣进行得很順利。

(石祥麟譯自 J. Am. Leather Chemists' Assoc. 37, 381~390, 1942)

2. 白色革的鉍鞣法

Turley, H. G., Somerville, I. C.

引 言

鉍鞣的特点是成革顏色純白。考虑发展鉍鞣，使之应用于工业生产，采用鉍盐来制造白色革的想法显然是合乎邏輯的。

著者将浸酸裸皮用 20~30% 的白色粉状硫酸氧鉍处理，轉动数小时后进行中和，或先水洗后中和，然后加油及加顏料。具体配方如下：

浸酸裸皮重	1,000 磅
水	250 加侖
盐	100 磅
Nerachrome N	200 磅

(Nerachrome N 是 Rohm 与 Haas 公司出品的鉍鞣剂商品名称，其成份是 ZrO_2 , 32~33%；結合 SO_3 , 19~21%；蕭氏制硷度 45~50%)。

浸酸裸皮的 pH 为 2~3。粉状的 Nerachrome N 一次加完或分数次加入，轉动直至渗透完全为止。在鞣液中过夜，于鞣液中分数次加入碳酸氫鈉，直至皮的内外层 pH 均为 3。水洗、削匀、中和至 pH 为 4.5~5。加油，市售专供制造白色革用的磺化油最合用。

鉍鞣与鉍鞣主要不同点在于硫酸氧鉍的鞣制是在更为酸性的条件下

實現的。硫酸鋁水溶液的 pH 為 1, 硫酸氧鋁水溶液的 pH 為 1.5, 這說明在鞣制時皮的含酸量必然很大, 因此相應地就需用更多的中和劑。採用某些緩沖鹽(例如醋酸鈉等)作為中和劑是比較有利的, 它們滲透快而且中和均勻。

鋁鞣革的性質

根據我們所介紹的方法進行鞣制的白色革具有耐久而又耐洗的特點。我們手頭有十年以前製造的鋁鞣革, 現在仍然很柔軟和堅牢。我們能舉出很多事例說明它們能夠耐洗刷和耐白鞋粉白鞋膏的作用, 而且由於鞣制方法的本性, 它們又是絕對地耐光耐晒。

山羊羔皮: 市場上對羔皮制的白色絨面革和白色皺面革的要求是很大的。近年來, 大家對羔皮製造的白色絨面革很感興趣, 因為其質量可與犢皮絨面革媲美, 而較磨去粒面的白牛皮好。

由於羔皮原料皮很小, 所以在製造技術上要解決身骨丰满的問題, 身骨要堅實得象犢皮一樣, 不能太軟, 而且絨面和粒面都要細致均勻。我們進行了四十次試制, 生產了 2,000,000 方呎以上的成革。現在通用的方法如下:

浸酸山羊羔皮 (pH 值為 2~3) 空水重:	1,000 磅
鹽	80 磅
水	200 加侖
Nerachrome N	200 磅
轉動 4 小時後, 加	
醋酸鈉	30 磅
轉動 $\frac{1}{2}$ 小時後, 加	
碳酸氫鈉 (分三次加, $\frac{1}{2}$ 小時一次)	40 磅
在轉鼓中過夜,	
搭馬、削勻、水洗 $\frac{1}{2}$ 小時。	
鋁革 (削勻後重)	1,000 磅
白色革加油劑	30 磅
牛蹄油	6 磅

水 (120°F) 120 加侖

轉動 $\frac{1}{2}$ 小時, 加

膠體白土 20 磅

轉動 $\frac{1}{2}$ 小時,

干燥、堆置、回潮、拉軟、磨絨、回潮加油。

白色革加油劑 10 磅

水 (120°F) 120 加侖

轉動 $\frac{1}{2}$ 小時后, 加

膠體白土 20 磅

鈦白粉 20 磅

面粉 40 磅

轉動 $\frac{1}{2}$ 小時, 干燥、堆置、回潮、拉軟、張釘、磨絨。

對於製造白色皺紋革, 我們更要強調丰满性和堅實性, 而且要求粒紋起皺, 方法如下:

浸酸山羊羔皮 (pH 值為 3~4) 空水重 1,000 磅

鹽 80 磅

水 200 加侖

Nerachrome N 300 磅

轉動 3 小時后, 加

醋酸鈉 30 磅

轉動 $\frac{1}{2}$ 小時后, 加

碳酸氫鈉 (分三次加, 每 $\frac{1}{4}$ 小時加一次) 90 磅

轉鼓內過夜, 水洗 $\frac{1}{2}$ 小時, 削勻。

白色革加油劑 40 磅

水 (120°F) 120 加侖

轉動 $\frac{1}{2}$ 小時后, 加

膠體白土 40 磅

鈦白粉 20 磅

面粉 40 磅

干燥、堆置、回潮、拉軟、張釘、起紋、整飾上光。

犢皮：犢皮本身組織緊密，纖維細緻，因此採用鉛鞣製造絨面革的方法也是簡捷而順利的。方法如下：

犢皮(裸皮重量)浸酸至 pH 為 1.5~2.5	1,000 磅
鹽	80 磅
水	200 加侖
Nerachrome N	160 磅
轉動 4 小時，轉鼓內過夜，空水、稍水洗，加	
醋酸鈉	60 磅
轉動 $\frac{1}{2}$ 小時後，水洗 $\frac{1}{2}$ 小時，削勻。	
白色革加油劑	50 磅
水 (120°F)	120 加侖
轉動 $\frac{1}{2}$ 小時後，加	
膠體白土	40 磅
鈦白粉	20 磅
轉動 $\frac{1}{2}$ 小時，乾燥、堆置、回潮、拉軟、張釘、磨絨。	

粒面剖層革：製造粒面剖層革的問題是與上不同的，因為它不是完整的皮張而僅是生皮的一層粒面。當然我們不能要求這種革具有很大的強度，但我們要求柔軟、手感好、耐洗和耐久。方法如下：

粒面剖層皮 (pH 值為 2) 空水後重量	1,000 磅
鹽	100 磅
水	250 加侖
Nerachrome N	200 磅
轉動 2 小時，轉鼓內過夜、空水、水洗 $\frac{1}{2}$ 小時、加	
醋酸鈉	30 磅
水	120 加侖
水洗 $\frac{1}{2}$ 小時。	
白色革加油劑	30 磅
水 (120°F)	120 加侖
轉動 $\frac{1}{2}$ 小時後，加	
粘土	50 磅

轉動 $\frac{1}{2}$ 小時，

干燥、堆置、回潮、拉軟。

豬皮：我們制造豬皮的方法與犢皮同，但用油量需按原用量增加50%，即大約用8%的加油劑。

袋鼠皮：我們制造袋鼠皮的方法與羔皮同，但中和程度較輕，用油量較少。袋鼠皮不僅可用于制造舒適而強韌的正面革，而且纖維致密，也可用以制造很好的絨面革。

半張面革：（即指用大牛皮制的面革，在完成鞣制以後的過程中，為了操作方便，故沿脊背綫對裁成半張革——譯者注）

市場上對半張面革的需要一向是很大的，雖然多數白色半張革是用鉻革經合成丹寧“漂白”的方法制造的，但數量較少的純白色革也仍有需要。方法如下：

裸皮重（浸酸至 pH 為 2）	1,000 磅
鹽	100 磅
水	250 加侖
Nerachrome N	200 磅
轉動 2 小時，轉鼓內過夜，加	
醋酸鈉	40 磅
轉動 $\frac{1}{2}$ 小時後，加	
碳酸氫鈉（分三次加， $\frac{1}{2}$ 小時一次）	30 磅
搭馬、削勻、水洗 $\frac{1}{2}$ 小時，	
白色革加油劑	60 磅
牛蹄油	10 磅
水（120°F）	120 加侖
轉動 $\frac{1}{2}$ 小時後，加	
膠體白土	40 磅
鈦白粉	20 磅
轉動 $\frac{1}{2}$ 小時，	
干燥、堆置、回潮、拉軟、張釘、上光。	

討 論

J. G. Niedercorn: 作为商品的鋅盐一般都含約 5% 的鉛, 試驗中用的鋅盐是否已除去了鉛?

I. C. Somerville: 否。

Niedercorn: 我想倘使你們开始就用硷式醋酸鋅, 而不要在鞣制完成时使革內生成硷式醋酸鋅, 則問題可能更简单些。当然倘使你們不能确定究竟产生了何种反应, 則我的想法就不成立了。还有一个想法, 中和时能否用碳酸鈉? 是否它的作用太迅猛了?

Somerville: 不是非用醋酸鈉不可, 但它的作用均匀而且渗透快。我們也用碳酸鈉制造过很多革, 当然要注意不能中和过头。鋅盐的硷度太高, 就失去它的鞣性, 这对鉻盐也是一样的。中和过头要影响成革质量, 倘使中和到 pH 4.5 或 5, 則不会影响质量。

Niedercorn: 成革在干燥后的 pH 仍是 4.5 或 5 嗎?

Somerville: 由于革內溶液濃度的变化 pH 略有降低, 但不低于 4。

Niedercorn: 是否再会水解而使 pH 低于 4 呢?

Somerville: 我們在經驗中沒有遇到过。

Niedercorn: 鋅目前的供应情况如何? 不是指地壳上含量的理論数字, 而是指商品供应情况。倘使鞣革时用 20% 鞣盐, 則每方呎成革成本如何?

H. G. Turley: ZrO_2 目前有好几种用途。多数是鋼鐵工业中用作为去氧和去杂的清除剂, 也用作为衬垫模子的耐火材料; 一小部份則用作为顏料。在平时鋅的供应应当說是不不少的。质量好的鋅矿主要产在澳洲、印度及南美, 尤其是巴西。至于滿足制革工业的需要, 我們认为进口矿石的供应已是很足够了。

至于鋅鞣的成本問題, 那要看革的品种。倘使是高級的白色革, 則鞣料的純度要高, 当然成本是高些。但即使生产这种革, 鞣料的成本也不过每方呎 3~5 分, 而且在其它輔助材料方面可以比一般省些。倘使考虑到大路貨品种, 当然要求鋅更便宜些, 对此我們正在研究中, 但肯定可以比現在会便宜些。

T. F. Oberlander: 鋅目前的价格是多少?

Turley: 每磅三角。

J. A. Wilson: 对鋅鞣我感到兴趣的不仅在实际应用方面, 而且也在理論观点方面。鋅鞣的鞣制机理如何? 正硫酸鋅的化学式我們可以写成 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 但鋅与鉻不同的是 pH 降低、收縮温度反而升高。此点引起我設想我們在鋅鞣中遇到的是鋅的阴离子。倘使我們参閱 Venable 的著作, 他曾在数处指出硫酸鋅在电场影响下鋅向正极移动, 所以他将化学式写成为 $\text{H}^+\text{SO}_4^-(\text{ZrO})\text{SO}_4^-\text{H}^+$, 即作为一个二元酸看待。倘使它真是个强的二元酸, 則它的最优鞣制条件应当在很低的 pH 时。我曾計算了一下, 这个 pH 值約为 2.4。采用 Dr. Turley 的配方試制粒面剖层革, 在許多試驗中, 我认为在 pH 2.4 时鞣制得最好。

倘使我們遇到的鋅盐是由一个阴离子和二個氫离子組成的, 这二个氫离子将与蛋白质的二个氨基相結合, 而以电价鍵的形式将多肽鏈的二端联結起来。我做的試驗看来都証实这一点, 而且我們曾做到将收縮温度提高到沸点。在鉻鞣时如降低 pH 到 2.4, 則将降低其鞣制作用。

Somerville: 我暫不准备討論鋅的复盐問題, 因为这將耗去很多時間。同鉻一样, 鋅的确可以成为阴离子状态存在于溶液中, 必須注意 Venable 所提到的是鋅的酸式盐, 可以写为 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2, \text{H}_2\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$, 但 Venable 把它写成鋅酸的形式, 当然这也是有可能的。这个酸式盐比正硫酸盐要多含 50% 硫酸, 而我們用的是将正硫酸盐再中和到 50% 甚至 75% 硷度的硷式盐。我个人很难同意在 75% 硷度时鋅还可能以阴离子状态存在。

J. A. Wilson: 我认为你所說的 50% 硷度的硫酸鋅, 其实其中一半是鋅酸的鈉盐, 一半是鋅酸。理論計算的結果与实践 pH 与收縮温度关系的証实是值得注意的。

Somerville: 我愿意指出我們的試驗是实际生产規模的試驗, 我們的最佳 pH 值是 2 或低于 2 而不是 2.4, 对于 50% 硷度的鋅盐, 鞣制完成时的 pH 是 1.5 或 1.75 而不是 2.4。

(石祥麟节譯自 J. Am. Leather Chemists' Assoc. 37, 391, 1942)

3. 鋅-鉻結合鞣

Turley, H. G., Somerville, I. C.

引 言

可以采用几种不同的方式进行鋅-鉻結合鞣制。例如裸皮可先用部分鋅預鞣,然后用鉻盐补鞣;或先用部分鉻預鞣,而后再用鋅补鞣;也可同时用一部分鋅加一部分鉻同鞣。最簡捷的方法是先鉻后鋅,代用鉻的量可为25%、50%、75%。用鉻全部鞣透后,也可用鋅复鞣,以增加其丰满性。

初 步 試 驗

先按上述結合方式进行小型試驗,結果可以任何比例配合的鋅与鉻制得滿意的成革。如果裸皮的厚度較大,則在中和时,除碳酸氫鈉外再加些緩冲盐(例如醋酸鈉)則更有利于渗透。最合适的方法是先按一般方法进行鉻鞣,但鉻的用量可按需要减少,轉动数小时后加入干的鋅鞣剂,其用量为鉻盐节约量的一倍。繼續轉动,然后在鞣液中进行中和。鋅的酸性大,所以中和剂的用量要多些,其后根据一般鉻革方法处理。

也进行了全部用鉻鞣成的羔皮和犢皮的鋅复鞣試驗。鉻革在削匀后水洗,然后在5~10%的鋅盐的溶液中轉动数小时,中和至需要的pH值、水洗、加油。含有不同配比的鋅盐和鉻盐鞣成的革,可按一般鉻革的方法染色,但对酸性染料和直接性染料的亲和力略有不同。

Zircotan——一种价格低廉的鋅鞣剂

对鋅-鉻結合鞣來說,顏色已不再是一个重要問題了,因此需在发展价廉的鋅鞣料的生产方面进行工作。制造时可以省去几道精制工序,而原来这些工序对于生产白色革用的鋅鞣料是需要的。Zircotan(工业品)的生产就是这项工作的結果,它的主要成分还是硫酸氧鋅,但尚含有其它金属盐,主要是鉄、鋁及硅的盐类。分析結果的平均值为25% ZrO_2 ,而总的氧化物含量为29%;主要杂质是鉄,因此鞣成的革帶有黃色或棕色,但在其它方面并不影响鋅鞣的特性。