



制革工艺学小丛书

革 鞣 盐 铬

上海市轻工业学校 张西林编著

TS543
4090

轻工业出版社

內 容 介 紹

这本小册子是上海市輕工业学校“制革工艺”这一課程的教材中的一章，为便利讀者，整理后分章出版，作为一套丛书——“制革工艺学小丛书”。这一套丛书，現已出版有“皮革的塗飾”“皮革的染色”“合成鞣剂”三种。本书专講鉻盐鞣革，内容包括十节，簡明扼要地敘述了鉻的化合物，鉻盐化学、鉻液的碱度、一浴法和二浴法，鉻鞣的机理，鉻鞣的工艺实施，控制因素，化学檢查和鉻鞣革的指标等。

近几年来，我們先后在內蒙、四川、青海等地发现了鉻矿，因此，我們已經可以用自己的鉻盐鞣制皮革了，需要参考这一类技术书籍的人一定也就更多了。

本书可供中等皮革专业学校、皮革訓練班、制革厂紅专学校等作教材，及皮革从业人員学习参考之用。

制革工艺学小丛书

鉻 鹽 鞣 革

上海市輕工业学校 張西林編著

*

輕工业出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 099 号

輕工业出版社印刷厂印刷

新華書店科技發行所發行

各地新華書店經銷

*

787×1092 毫米 1/32 · 1 $\frac{20}{32}$ 印張 · 35,000 字

1959年 8月 第 1 版

1959年 8月北京第 1 次印刷

印 數：1—1,100

★一書號：15042.784 定價：(10)0.25元

75541

4090

制革工艺学小丛书

革 鞣 盐 鉻

上海市轻工业学校 張西林編著

輕工业出版社

1959年·北 京

目 錄

前 言	(3)
鉻和鉻的化合物	(6)
鉻盐化学	(11)
鉻盐鞣液的碱度	(20)
一浴法和二浴法	(25)
鉻盐鞣制的机理	(31)
鉻鞣工艺	(34)
鉻鞣工艺的控制因素	(40)
鉻鞣工艺的化学检查	(47)
鉻鞣革的指标	(50)

前 言

(一) 鉻盐鞣制的重要性及其特点

鞣制是皮革生产中的一个极为重要的环节。原料皮必须经过鞣制，方能转变为革。因此皮革的质量，在很大的程度上受到鞣制方法的影响。

鉻盐鞣制一般称为鉻鞣。它和植物鞣法同为制革工业所常用的两种最重要的鞣制方法。虽然除上述两种鞣制方法以外还有一些其他的方法，例如矿物鞣法中的鋁盐鞣制和鉄盐鞣制，有机物质鞣法中的油鞣和醛鞣等等。但是这些鞣制方法在皮革生产中所占比重极微，其重要性都远不及鉻鞣法和植物鞣法。

鉻盐鞣制一般是用于轻革的生产。举凡鞋面革、服装革、手套革、球革、以及纺织用革都是以鉻鞣法鞣制。部分重革也采用鉻鞣法鞣制，鉻鞣底革就是一例。另外，也有的品种是以鉻鞣法和其他鞣法结合起来生产，或者说是半鉻鞣的。

鉻盐鞣制在制革工业中广泛采用是因为这种鞣法具有一定的优点。它的优点是：

1. 需时较短。皮革生产是一个繁复冗长的过程，因此，设法缩短生产周期就成为制革工业的一个中心问题。采用鉻鞣，可以使鞣制迅速完成，所以为制革工业所乐用。特别是和植物鞣法相比较，在缩短时间方面，鉻鞣大大地超过植物鞣。

2. 以鉻鞣法鞣成的皮革耐热性较好。其收缩温度一般都在 95°C 以上，较其他方法鞣制的革的收缩温度都高。各法鞣成的皮革，其收缩温度比较如下：

鉻鞣革	95°C 以上	甲醛鞣革	$70\sim 90^{\circ}\text{C}$
植物鞣革	$70\sim 85^{\circ}\text{C}$	油鞣革	$60\sim 70^{\circ}\text{C}$
鋁鞣革	70°C ±		

3. 以鉻鞣法鞣成的皮革，有某些物理性能表現較好。根據上海市皮革工業公司以轉盤式皮革耐磨測定機測定的結果，鉻鞣的水牛底革較植物鞣的水牛底革的耐磨性為好。又據陶延橋著“皮革工藝學”中所述，鉻革的張力大於植物革約兩三倍。由以上可知，採用鉻鞣法能得到物理性能較好的皮革。但應注意到，皮革的物理性能和鞣制以前的工序及整理都有關係，並不是完全取決於鞣制方法的。

4. 以鉻鞣法鞣成的皮革柔軟適度，富於延伸性、手感較好、適於鞋面革的要求，也可以使之適於服裝、手套革的要求。

5. 以鉻鞣法鞣成的皮革與植物鞣革相比較，孔率較大（孔率是皮革中小孔的體積對皮革體積的百分率），因之透氣性較好、具良好的穿著衛生條件。

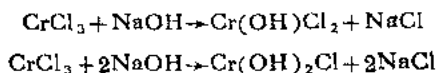
6. 鉻鞣革不容易吸水回濕，其原因是鉻鞣革不具有充水的能力。

以鉻鞣法鞣成的皮革，雖然具有上述各項優點，但也還有不夠理想的地方。若與植物鞣革相比較，在得革率方面（無論是面積和重量），植物鞣革都超過鉻鞣革。

上海市輕工業學校制革實驗工廠曾多次進行分割試驗。方法是將原料皮平均分割為左右兩片，分別進行植物鞣和鉻鞣。鞣制以外的條件都保持相同，結果植物鞣的成品面積較鉻鞣平均大9%左右。植物鞣革的重量一般也都超過鉻鞣革。

（二）鉻鹽鞣制的沿革

以鉻的化合物鞣革，自創始至今，已經有一百年。1858年德國專家克那浦（Knapp）以三氯化鉻和氫氧化鈉製成鹼式氯化鉻。其反應如下式：



上述溶液与生皮作用时，发现生皮可以成革。这可以说是铬鞣的开端。不过当时对这个鞣制现象并没有重视，也没有推广实施。后来，瑞典化学家卡勿林（Cavallin）研究皮革染色，以重铬酸钾和亚硫酸铁为染料，发现生皮成革。到1879年，汗则林（Heinzerling）创以红矾制革。其方法是以明矾、食盐、重铬酸钾的混合溶液处理生皮，然后再施以乳化油脂。由于红矾的氧化作用，还原不妥对生皮影响很大，因之其方法并没有成功地被采用。1881年，奥国制革家艾特那（Eitner）倡以铬盐及油脂鞣革，也没有得到满意的结果。

到了1884年，旅居美国的德国人舒尔兹（Schulz）成功地运用了双浴法鞣革。其方法是以红矾和盐酸处理生皮，继之以硫代硫酸钠还原。这个方法曾被广泛地采用。过了几年，到1893年的时候，美国人丹尼斯（Dennis）运用了克那浦的方法，制成了盐基性铬盐，是为一浴法鞣革的开端。后来，英国教授浦老克特（Proctor），在1897年又成功地创始了以葡萄糖来还原红矾，制成一浴法铬鞣液。这个方法现已普遍采用。直到1954年，上海方面研究采用香料废铬液获得成功，为铬鞣的一浴法增添了异彩。

我国的铬盐鞣革是从国外介绍来的。在旧中国，我国的宝藏——铬矿——没有被发现，所以制革工业所用的铬化合物完全由国外输入。解放以后，在中国共产党的领导下，我国的工业面貌焕然一新，在我国的东北和西北都开采出来大量的铬矿。现在，我国的制革厂已经成功地自行由铬矿炼制红矾。这个突出的成就开辟了制革工业的新纪元。

鉻和鉻的化合物

(一) 鉻

鉻是具有金屬性質的元素。它的原子序數是24，原子量是52.01。鉻和鉍及鎢同屬於原子周期表中第六族的副分族。在第四周期中，鉻位置於鈮和錳之間。鉻的原子價有+2、+3、和+6。鉻的化學符號是Cr。

鉻的比重是6.92，熔點為1615°C，它在空氣中不被氧化，與稀酸作用能發生氫氣和形成藍色的鉻鹽溶液。

金屬鉻本身用於鉻合金的製造、主要是不銹鋼和特種工具鋼。鉻也大量用於鍍鉻、金屬表面鍍鉻以後可以防銹、防腐蝕，而且非常美觀。

鉻的化合物很多，用途也很廣，和制革工業的關係尤為密切。

鉻並不是一種很普遍的元素，在地殼中比重不大，約為0.02%。它存在於礦石中為氧化物、鉻酸鹽、硫酸鹽或硅酸鹽。其礦石的重要者為鉻鐵礦和鉻酸鉛礦。其它為含鉻量極少的尖晶石、石榴子石、綠寶石和綠泥石。

鉻礦首先是在俄國於1765年被俄國的地質學家帕拉斯所發現。現在主要的產地是蘇聯、南非、土耳其、印度、美國、等地。我國的鉻礦蘊藏於西北和東北。

鉻鐵礦與磁鐵礦外形相似，其中常雜有蛇紋石（ $H_2Mg_3Si_2O_9$ ），因此表面上每有綠色及黃色斑點。現在制革廠所用的鉻礦，外觀上具有綠色及紫色斑點。鉻鐵礦用化學式表示

为 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ，其中部分氧化鉄常为氧化鎂所代替，氧化鉻則常为氧化鋁所代替。因此，鉻鉄矿常表示为 $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ 。鉻鉄矿的含鉻量按 Cr_2O_3 計，在 15% 到 65% 之間。現在制革厂用以自制紅矾的矿石含鉻量在 40% 左右。

鉻酸鉛矿又称赤鉛矿。用化学式表示为 $\text{CrO}_3 \cdot \text{PbO}$ 。外形为鮮紅色，具有光澤。这种矿石可直接用为顏料。与鉻酸鉛矿相伴生的还有紅鉻酸鉛矿，化学式为 $3\text{PbO} \cdot 2\text{CrO}_3$ 。

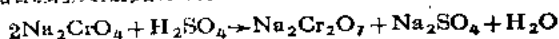
(二) 重 鉻 酸 鈉

重鉻酸鈉又名紅矾鈉，也簡称为紅矾。化学分子式是 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。工业上广用为氧化剂，制革工业則用以制备鞣液。重鉻酸鈉一般的純度相当高，工业用的規格含 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 98~99%。

重鉻酸鈉外形是橘紅色結晶体，容易潮解，热至 84.6°C 就失去其 2 分子的結晶水。它的氧化能力很强，易溶於水，每百分水在 80°C 时可溶解重鉻酸鈉 508 份。

重鉻酸鈉虽具有强氧化力，但还原为三价鉻盐就可以鞣革，所以重鉻酸鈉为制革工业極其重要的材料。过去制革工业所用重鉻酸鈉完全由国外輸入，現在則制革工厂普遍地用国产鉻矿自行熔炼。

重鉻酸鈉的生产系采用鉻鉄矿为原料。将鉻矿粉碎研磨至 150~200 孔篩，拌以石灰及純碱，在煨燒轉灶內用 1000°C 煨燒，約 4 小时可得鉻酸鈉 (Na_2CrO_4)。将煨燒后所得混合物用热水浸取，可将鉻酸鈉及其他可溶物浸出。伴随進入浸取液的主要是鋁酸鈉，加酸使浸取液中出現氫氧化鋁，分离之再加酸，則鉻酸鈉成重鉻酸鈉如下式：



其生产流程如图 1 所示。

現在各制革工厂多采用双层反射爐進行煨燒。全部操作都靠手工，可以說是土法。但这个土法开辟了制革工业的新紀元，因为制革工业自制紅矾，是前所未有的。

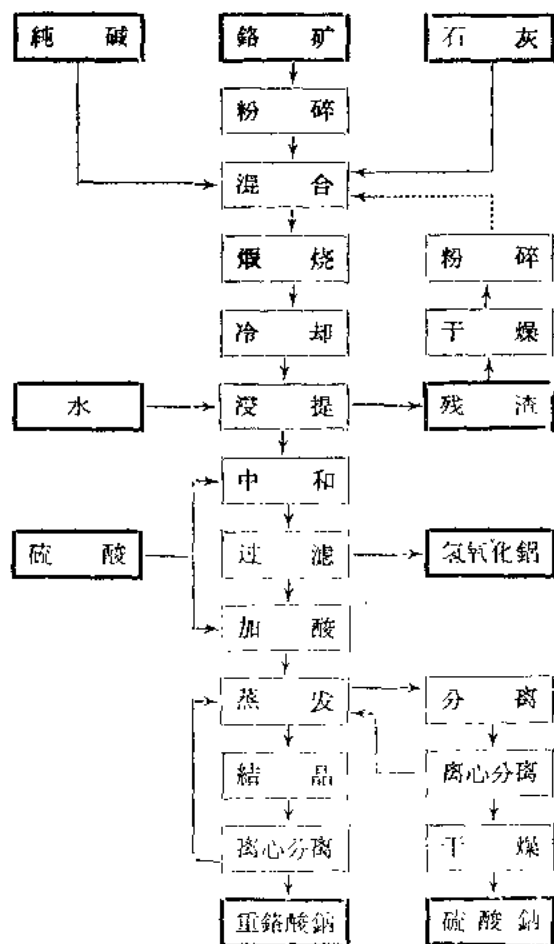
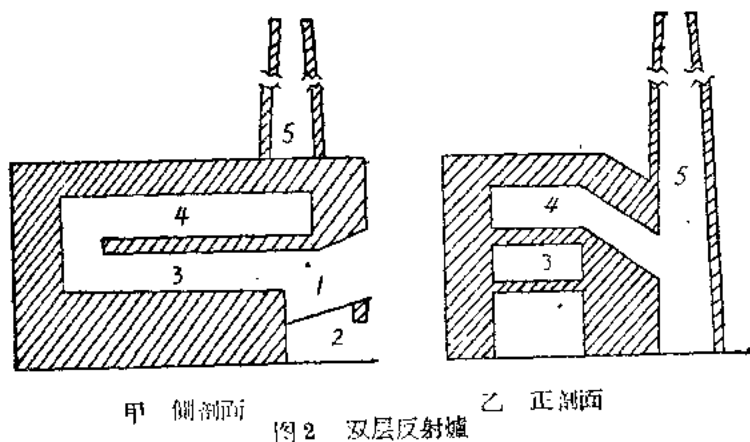


图 1 重鉻酸鉀生产流程图

上海市輕工業學校對於由鉻礦製備鉻鞣液曾進行了一段時間的試驗，現已投入生產。該校以鉻礦、白云石、純鹼進行煨燒，找出三者最適當的配料比例是100：120：80。反射爐內溫度應達到1,200°C，並須充分通風，以保證氧化反應的完成。因此，反射爐的煙囪高度關係很大，過低就達不到煨燒的要求。圖2是雙層反射爐的剖視，可供土法煨燒生產紅矾的參考。



在圖2所示的反射爐中，1為加煤燃燒室，2為出渣渣口，3及4為水道、5為煙囪。火道為上下兩層，下層即煨燒室，其側面有門以便進料、出料和攪拌。火道上層溫度低於下層，可作預熱之用。

煨燒的時間為6小時左右，在煨燒的過程中，應經常翻動。煨燒後的爐料冷卻後粉碎，再予浸取。土法生產粉碎是一個應予注意的問題。由於重鉻酸鹽能使人中毒，必須嚴加防護，以免操作人員受到粉碎灰塵的危害。

該校的經驗，在除去氫氧化鋁時，帶走了一部分紅矾，因而提出了把這個含鉻的氫氧化鋁溶解後用於鞣革的建議。其性質等於鉻鋁結合鞣。

在与硫酸鈉分离时也要損失一部分紅矾，最好是使用离心机来加以改善。

制革工业士法生产紅矾的目的是解决鞣料問題，所以不必要制成結晶的重鉻酸鈉，可以直接在液体的时候就还原为鉻鞣液，这样省去了蒸濃之煩。

(三) 重 鉻 酸 鉀

重鉻酸鉀又名紅矾鉀，并和重鉻酸鈉有相同的簡称——紅矾。它的化学分子式是 $K_2Cr_2O_7$ 。

重鉻酸鉀外形为橘紅色，稍溶於冷水，易溶於热水，不易潮解，便於貯放。其化学反应与用途和重鉻酸鈉类似。重鉻酸鉀和重鉻酸鈉两者都是制革工业所慣用的。

重鉻酸鉀也能使人中毒。

(四) 鉻 矾

鉻矾也称鉻明矾，有鉀鉻矾、鈉鉻矾、銨鉻矾之分。这三种的別名及化学分子式如下：

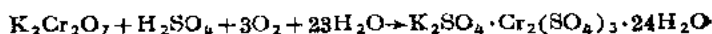
鉀鉻矾——硫酸鉻鉀， $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ，
或 $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 。

鈉鉻矾——硫酸鉻鈉， $Na_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ，
或 $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 。

銨鉻矾——硫酸鉻銨， $(NH_4)_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ，
或 $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 。

以上三种鉻矾，以鉀鉻矾为普遍。鉀鉻矾为深紫紅色結晶，溶於水后加入微量純碱使成碱式鉻盐，即可鞣革。有些制革厂不习惯於用紅矾配制鞣液，即采用鉻矾。

鉀鉻矾是由重鉻酸鉀制成。其制法可用下式表示：



鉻矾往往为某些化学工业的副产品。当使用六价的鉻为氧化剂时，反应完成就形成了三价的鉻盐副产物。

鉻矾的规格以 Cr_2O_3 的含量计，一般的 Cr_2O_3 含量为15%。

(五) 香料廢鉻液

香料廢鉻液原为香料工业排除的廢液，1954年上海制革工业把它大量地用於鞣革，目前各厂已多采用。

制造萘类香料时（如茴香醛、洋茉莉醛、檸檬醛等），以紅矾为氧化剂。氧化作用完成后，鉻盐溶液就被排除。由此可知，香料所需要的是鉻的氧化能力，而制革工业所需要的是鉻的本身，因此两相结合达成了紅矾的双重使用。采用这个方法以后，几年来节约了很多紅矾。

(六) 鉻的其他化合物

鉻的化合物極多。鉻可以形成氧化物、氢氧化物、鉻酸盐、重鉻酸盐、鉻的无机酸盐和有机酸盐等等。以上所述紅矾鈉和紅矾鉀，在制革工业中应用最广。另有一些鉻的化合物不是用於鞣制，而是用於制革工艺的其他工序。例如，有些含鉻的顏料系用於皮革的塗飾。又如硬脂酸氯化鉻（即防水剂CR）可以用於皮革的防水。

鉻 鹽 化 学

(一) 初 步 概 念

鉻有六价、三价和二价之分。六价鉻具有强氧化性，不但不能鞣革，反而能損害原皮。二价鉻對於鞣革也不起作用。只

有三价铬在一定条件下，方具有优良的鞣革性能。

例如，氯化铬 (CrCl_3)、硫酸铬 ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$)、并无鞣制能力。氢氧化铬 ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) 不能溶解於水，自亦不能鞣革。但具有羟基的氯化铬或硫酸铬，就具备了鞣革性能。这种碱式铬盐，通常也称之为盐基性铬盐。兹将氯化铬例举如下：

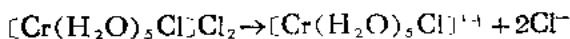
氯化铬	CrCl_3
碱式氯化铬	$\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2, \text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$
氢氧化铬	$\text{Cr}(\text{OH})_3$

铬盐鞣革的性能与羟基有关，羟基多鞣性就强，但多至形成氢氧化铬，成不溶性，就完全失去了鞣性。

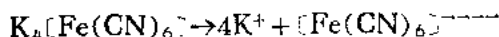
(二) 络 合 物

在化学的领域中，盐是一类非常重要的化合物。盐可以说中和反应的产物，也可以看作是酸中的氢被金属取代而生成的衍生物。盐有五种类型，它们是中性盐、酸式盐、碱式盐、复盐和络盐。上面所谈到的具有鞣革性能的碱式铬盐是以络盐——铬的络合物——的形式出现的，所以研究铬盐鞣革，必须对于铬的络合物加以了解。

络合物是一类复杂的化合物，但与复盐不同，它在水溶液中并不显示其组成中所有单离子的反应。例如，加硝酸银於氯化铬的溶液中，并不是在任何情况下都可以把所有的氯离子沉淀出来的。下式所表示的就是情况之一：



这种情况和亚铁氰化钾在水溶液中离解相似。



上述的水溶液，并不显示 Fe^{+3} 及 CN^{-} 的反应，因为它们形成了复杂离子。这种复杂离子称之为络离子。因此说，凡在

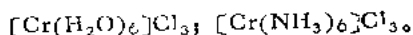
水溶液中离解时能生成絡离子的化合物，都叫做絡合物。

絡合物是很普遍的化合物，它为数远較简单的化合物为多。三价鉻的鉻盐，在絡合物中可以算是一个重要的典型。

絡合物的結構及其性質是以維尔納 (A. Werner) 的配位学說來闡明的。由於原子价的概念不足以說明絡合物的复杂情况，在 1893 年維尔納提出了配位学說。維尔納認為，在化合物中的原子，除借原子价化合以外，还具有另外的化合能力。原子价称之为主价，另外的化合能力称之为副价。如此对絡合物的結構就具有了新的概念。

絡合物的构成可以扼要地說明为：絡合物的中央地位由一个中心的金属原子所占据。这个金属原子（正离子）叫做中央离子，也叫做絡离子形成体。它的四圍按照一定的方式环繞着一定数目的酸根或中性分子。这种环繞相联的关系称为配位。根或分子的数就称为配位数。这些根或分子叫做加成体。配位数决定於中央离子，通常是 4 或 6。鉻的配位数是 6。

絡合物的中央离子和加成体形成了絡合物的第一圈，或称为內界，也称之为內配位球。其他排於外面的为第二圈，或称为外界，也称之为外配位球。內界在性質上表现为一个整体，所以称之为絡离子。在写分子式的时候，用方括弧来表示絡离子，如：



在絡合物中，絡离子的电荷等於其各組成部份电荷的代数和。例如 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 中絡离子 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ 的电荷是 +3； $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 中絡离子 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{++}$ 的电荷是 +2。这就說明了在絡合物的內界中，中央离子首先以其主价（原子价）与負离子加成体相联。對於中性加成体则是副价結合。但若內界里負离子数目超过了中央离子的主价，則超过的部分是副价結合。

在絡合物的內界里，中央离子可以是一个，也可以是一个以上。前者是单核絡合物，后者是多核絡合物。

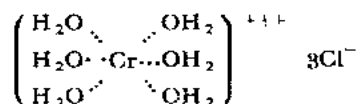
在絡合物的內界里，加成体可以是一种，也可以是一种以上。前者是均一系絡合物，后者是非均一系絡合物。

(三) 鉻的絡合物的結構

按照配位理論，三价鉻的鉻盐如 CrCl_3 ，在水溶液中可以有七种单核絡合物。它們的結構如下：

1. 三氯化六水鉻 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

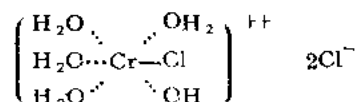
結構式為：



上式中內界里沒有負离子加成体，所以絡离子的电荷等於鉻的原子价，即 3。式中虛綫表示副价，若为主价結合，則以实綫表示。

2. 二氯化五水一氯鉻 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

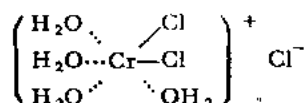
結構式為：



上式中絡离子的电荷是 + 2。鉻的主价（原子价）的三分之一在內界中被一个氯离子加成体所抵消。

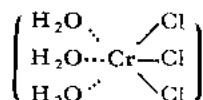
3. 氯化四水二氯鉻 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

結構式為：



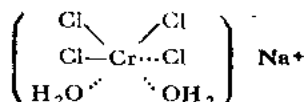
4. 三水三氯化铬 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$

结构式为:



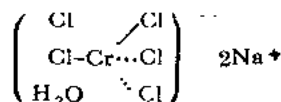
5. 铬二水四氯化钠 $\text{Na}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]$

结构式为:



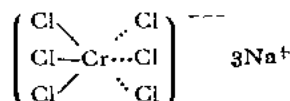
6. 铬一水五氯化钠 $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$

结构式为:



7. 铬六氯化钠 $\text{Na}_3[\text{CrCl}_6]$

结构式为:



由以上各式,可以得知铬络合物的络离子有正电性的,有负电性的,也还有中性的。其内界中的加成体,有负离子(如 Cl^-),也有中性分子(如 H_2O)。除氯离子和水分子以外,可以和铬配位的还有许多。负离子加成体可以是氟 F^- 、溴 Br^- 、碘 I^- 、硝酸根 NO_3^- 、碳酸根 CO_3^{--} 、硫酸根 SO_4^{--} 、羧酸根 HCOO^- 、醋酸根 CH_3COO^- 、草酸根 $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ 、羟基 OH^- 等。中性分子加成体可以是氨、脲、吡啶、乙二醇、甘油等。

在制革工业中,铬的硫酸盐最有实际意义。硫酸铬的络合