砂糖還原鉻鹽鞣液初步試驗

鄭謀平　駱承庠　李欽淵

一、緒　　言

鞣製劑大別之可分爲植物性與礦物性；植物性鞣劑其主要者首推單寧，礦物性鞣劑其主要者則爲鉻鹽，此兩種鞣劑各有其特性，例如用單寧鞣成之革，耐水性强而耐熱性弱，由鉻鹽鞣成之革適與此相反，卽耐熱性强而耐水性弱，其性質全然不同。又在鞣製時間上言，鉻鞣迅速，單寧鞣則緩慢，需時較長，頗不經濟，是以近年以來除製造底革及特殊革之外，有被鉻鹽鞣法壓倒之傾向。

考鉻鹽鞣法之發見，始自1858年 F. L. Knap 氏，其後經許多研究者之不斷努力，至1884年 Augustus Schuly 氏首創鉻鹽二浴鞣製法 (Two bath process)，1893年 Martin Dennis 氏完成鉻鹽一浴鞣製法 (One bath process)，至1897年 H. R. proctor 氏發表一浴鉻鹽鞣製可製自重鉻酸鉀 (Potassium bichromate) 葡萄糖 (Glucose) 及鹽酸，卽爲今日最普通使用之一浴鉻鹽鞣製劑。

鉻鹽鞣製法有一浴 (One-bath chrome tannage) 與二浴 (Two-bath chrome tannage) 兩種，已如前述；但二浴法因操作複雜，技術上調節困難且不經濟，故近四五十年以來，因一浴法在技術上經濟上以及製品之品質上，均能適應時代之要求，一躍而佔鞣製法之王座矣。

鉻鹽爲强酸性物，調製時必須加以還原劑使鉻酸還原，將六價之鉻(Cr^{+++})變成三價之鉻(Cr^{+++})，三價鹽基性鉻之化合物 $Cr(OH)SO_4$ 始具有鞣皮效用；其還原劑，普通多用次亞硫酸鈉 ($Na_2S_2O_3$) 或葡萄糖，唯此等原料多屬舶來品，價格昂貴，每年漏扈又大，設一旦輸入杜絕，鞣製卽有停頓之虞，作者有鑒及此，擬以本省所產之砂糖，代替舶來品之次亞硫酸鈉 (Sodium thiosulphate) 及葡萄糖而行試驗。

本試驗分三步進行：(一)砂糖還原適量試驗；(二)各種鹽基度鞣製比較試驗(砂糖還原液)；(三)理化分析。

二、試 驗 材 料

本試驗所用之砂糖爲臺灣糖業公司出品之一級白砂，其成分爲：

糖　　分	水　　分	灰　　分	還 原 糖
99.46	0.054	0.243	0.128

三、試 驗 方 法

(一)砂糖還原適量試驗：

A. 砂糖用量：用砂糖還原時，其性質亦與葡萄糖等相似，用量少則還原不能完全，過多則不僅浪費砂糖，且能影響鞣製效用，故用量必須探求適當。茲將處理情形列表如後：

表一　砂糖用量試驗表

Table 1. An Experiment on the using Quantity of Cane Sugar

試驗號數	$K_2Cr_2O_7$用量(g)	硫酸用量(95%)(cc.)	添加水量(cc.)	砂糖(%)	用量(gm.)	備註
Series No.	Amount of $K_2Cr_2O_7$(g)	Amount of H_2SO_4 (95%) (cc.)	Added water (cc.)	Amount of cane sugar (%)	(gm.)	Remark
1	15.000	7.9	100	36.0	5.40	
2	15.000	7.9	100	37.0	5.55	
3	15.000	7.9	100	38.0	5.70	
4	15.000	7.9	100	39.0	5.85	
5	15.000	7.9	100	40.0	6.00	
6	15.000	7.9	100	41.0	6.15	
7	15.000	7.9	100	42.0	6.30	
8	15.000	7.9	100	43.0	6.45	

〔註〕：1. 還原時先將砂糖用 20cc. 熱水溶解後再徐徐加入。

2. 還原完了後各稀釋成 250cc. 以供分析之用。

B. 砂糖還原液之組成：根據第一表，以不同量之砂糖還原之後，其還原液之組成自有不同。茲將其各組還原液之組成分析如下表：

表二　砂糖還原鉻鹽鞣液之組成

Table 2. The Composition of using Cane Sugar for reducing Chrome Tanning Solution

試驗號數	Cr_2O_3含量(%)	SO_3含量(%)	未還原之Cr_2O_3(%)	$Ba=\frac{Cr_2O_3}{SO_3}\times 100$	備註
Series No.	The percentage of Cr_2O_3	The percentage of SO_3	The percentage of unreduced Cr_2O_3	$Ba=\frac{Cr_2O_3}{SO_3}\times 100$	Remark
1	3.9125	3.4781	0.2428	112.49	
2	3.9974	3.8965	0.08096	102.59	
3	3.9968	3.9056	0.08072	102.33	
4	3.9974	3.9831	0.03050	100.36	
5	4.0990	4.0208	—	101.94	
6	4.0480	4.0994	—	98.74	
7	4.0480	4.0967	—	99.46	
8	4.0480	3.9654	—	102.08	

由上表觀之，用砂糖還原鉻鹽鞣液時，以第五號最爲適宜(即砂糖用量爲鉻鹽用量之40%)。根據分析結果，不僅未還原 Cr_2O_3 已全無存在，且 Cr_2O_3 之含量亦冠於其他各組，由此可知砂糖之添加過多時毫無裨益，過少則未能全部還原，故最適合者當爲第五組。

(二)各種鹽基度(砂糖還原之鉻鹽液)鞣製比較試驗：

根據第三表所述，砂糖還原鉻鹽鞣液時，砂糖之用量以鉻鹽量之40%最爲適宜，唯其鹽基度是否適合於實地鞣製，仍難以決定；故再將是項鞣液，或加氫氧化鈉，或加硫酸，分成七種不同之鹽基度以與實地鞣製，而觀察其結果。

A. 砂糖還原鉻鹽原液之調製：　　表三

$K_2Cr_2O_7$	200gm.
H_2SO_4(95%)	108.69c.c.
Cane Sugar(40%)	80gm.
Water	800c.c.

還原完了後，稀釋成 1000c.c. 以供試驗，根據分析結果其組成爲：

Cr_2O_3 (g.)	SO_3 (g.)	未還原 Cr_2O_3	$Ba=\frac{Cr_2O_3}{SO_3}\times 100$	備　註
10.2212	11.1309	—	91.8272	

B. 鞣製用鉻鹽鞣液之調整：

將上列原液分成七組(每組 70 c.c.)用酸或鹼調整後，以供實地鞣製。茲將鞣液之調整情形列表如後：

表四　鞣製用鉻鹽液調整表

Table 4. The Preparation of Chrome Solution for Tanning

試驗號數 Series No.	原液添加量 The amount of tanning solution reduced by cane sugar (cc.)	N/2 硫酸添加量 Amount of added $N/2\ H_2SO_4$ (cc.)	N/2 NaOH 添加量 Amount of added $N/2 NaOH$ (cc.)	水添加量 Amount of water (cc.)	總稀釋容量 Total volume (cc.)
I	70.0	65.00	0	365.0	500
II	70.0	32.50	0	397.5	500
III	70.0	0	0	430.0	500
IV	70.0	0	48.0	382.0	500
V	70.0	0	96.0	334.0	500
VI	70.0	0	144.0	286.0	500
VII	70.0	10	192.0	228.0	500

上述調整後之鉻鹽鞣液在未開始鞣製之前，其組成分析如下：

表五　鞣製開始前鉻鹽鞣液之組成

Table 5. The Composition of Chrome Solution before Tanning

試驗號數 Series No.	Cr_2O_3 %	SO_3 %	$Ba=\frac{Cr_2O_3}{SO_3}\times 100$
I	1.4269	2.0870	68.37
II	1.4269	1.8922	75.41
III	1.4269	1.6696	85.46
IIII	1.4269	1.4748	96.75
V	1.4269	1.3079	109.09
VI	1.4269	1.1409	125.07
VII	1.3966	1.0574	132.08

C. 鞣製試驗：

本試驗所用之生皮，係經脫灰後之大黃牛皮，沿其背線裁取濶 15cm 之兩條，在下列浸酸液中處理40分鐘。

浸酸液：HCl　1%

NaCl　7%

H_2O　200%

浸酸後用吸水紙吸去水分，然後切成長13cm. 寬10cm. 厚約2cm. 之皮片，其重量均爲 20gm.（水分含量約65%），用第四表配成之溶液，各取 200cc.，另加 NaCl 10gm.，裝入廣口瓶中，置動盪機內，連續振盪鞣製48小時，然後取出水洗，除留小部分作煮沸試驗外，餘均掛乾以供分析之用。茲將鞣製完成後鞣液中 Cr_2O_3 及 SO_3 之變化情形分析如後：

表六　鞣製殘液中之變化

Table 6. The Composition of Chrome Solution after Tanning

試驗號數 Series No.	Cr_2O_3 含量 % The percentage of Cr_2O_3	SO_3 含量 % The percentage of SO_3	$Ba=\frac{Cr_2O_3}{SO_3}\times 100$ $Ba=\frac{Cr_2O_3}{SO_3}\times 100$
I	1.3561	1.8088	74.94
II	1.3561	1.6694	81.23
III	1.2751	1.5583	81.83
IIII	1.2549	1.4053	89.30
V	1.2144	1.2244	99.18
VI	1.1537	1.0296	112.05
VII	1.0221	0.9183	111.30

D. 煮沸試驗：爲明瞭鞣製程度如何，最簡便之方法爲煮沸試驗，茲將上列試驗之耐熱度列表如後：

表七　鞣製48小時後之耐熱度

Table 7. The Boiling Test after Tanning for 48 hrs.

試驗號數	Series No.	I	II	III	IIII	V	VI	VII
耐熱度	Boiling test	71°C	71.5°C	80°C	86.5°C	96.5°C	94.5°C	93°C

E. 化學分析：茲將分析結果列表如後：

表八　成革化學組成

Table 8. The Chemical Composition of Manufactured Leather

試驗號數	Series No.	I	II	III	IIII	V	VI	VII
水分 %	Water	26.0137	26.3049	24.8163	25.9864	27.6388	26.8460	29.7964
灰分 %	Ash	4.0465	4.1271	4.5378	4.9567	5.9537	7.1861	7.9395
蛋白質 %	Protein	41.3967	40.8250	41.7181	40.6618	39.2835	38.1811	36.4813
Cr_2O_3 %	Cr_2O_3	0.7031	0.7043	1.5183	1.7201	2.4259	2.5326	3.1608

F. 物理試驗：因缺乏儀器設備，無法着手，尙待繼續試驗。

四、結　論

1. 用砂糖還原鉻鹽鞣液時，砂糖之用量以鉻鹽用量之40%爲最適宜。
2. 利用砂糖還原之鉻鹽鞣皮時，其鹽基度以109度最爲適宜。

五、參考文獻

E. W. Merry: The chrome tanning process.

The association of official agricultural chemists: Methods of analysis —A. O. C. A.—

John arthus wilson: The chemistry of leather manufacture

H. R. Procter: The principles of leather manufacture.

W. R. Atkin, and F. C. Thompson : Procter's leather chemists' pocket-book.

村田喜一：皮革實驗學

村田喜一：皮革製造學

澤山智：皮革鞣製學

李仙舟：最新實用製革學

陶延壽：製革學

A PRIMARY STUDY ON USING CANE SUGAR FOR REDUCING CHROME SALTS TANNING SOLUTION

by

M. P. Chen; C. S. Loh; K. Y. Lee.

Summary

Chrome salts, when it is used for tanning leather, must first reduced to basic chrome salts by glucose or sodium thiosulphate, otherwise there would be no true tanning value at all. But these reducing agents, glucose and sodium thiosulphate, are all being imported from abroad, not only the price of which is too high, but also it can hardly be bought in Taiwan. The object of this experiment is to study whether there is any possibility to use cane sugar which is now one of the main agricultural products in Taiwan, as a substitute for glucose and sodium thiosulphate. The result is summarized as follows:

1. When using cane sugar for reducing chrome salts tanning solution, the proper quantity of cane sugar is 40% of chrome salts.

2. When using cane sugar for reducing chrome salts tanning solution the best results are obtained when the basicity of the solution is 109.