03 Über den Einfluß von Salzen starker Mineralsäuren auf die Gerbung mit Mimosarindenextrakt aus dem Jahr 1960

Sonderdruck aus „DAS LEDER„ 1960, Heft 3, Seite 52

(Untersuchungen zur Gerbung mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen II)

Von H. Herfeld und K. Schmidt

(Aus der Versuchs- und Forschungsanstalt für Ledertechnik der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen)

Durch Zusatz von Salzen starker Säuren wird die Quellung der Haut in Gerbstofflösungen vermindert, die Diffusion des Gerbstoffes beschleunigt, seine Bindung dagegen herabgesetzt. Die Konstanz der pH-Einstellung während der Gerbung ist bei Verwendung organischer Säuren besser als bei Verwendung starker Säuren und steigt außerdem mit dem Salzgehalt und dem dadurch bewirkten höheren Säurebedarf für die Einstellung auf gleichen pH-Wert an. Beim Fertigleder bewirkt der Zusatz von Salzen starker Säuren während der Gerbung eine Erhöhung der Flexibilität und Weichheit, hellere Lederfarbe, gesteigerte Dehnbarkeit und Zunahme der Benetzbarkeit und des Wasseraufnahmevermögens. Im Interesse einer Gerbbeschleunigung und einer Verbesserung der Lederqualität ist daher die Anwesenheit großer Mengen von Salzen starker Säuren in den Gerbbrühen zu vermeiden. Eine Anwendung kommt höchstens zur Beeinflussung der Blößenschwellung und Flexibilität in Form eines Pickels vor der Gerbung oder als Zusatz zu den schlechtesten Gerbbrühen in Betracht.

By the addition of salts of strong acids the swelling of pelt in tannin Solutions is reduced, the diffusion of tannin acceler-ated, the fixing of tannin, however, diminished. For pH stability during tanning organic acids are preferable to strong acids. A further improvement in the stability for a given pH value is obtained by simultaneously increasing the amount of salt and acid. The addition of salts of strong acids during the tannage produces in the finished leather an increase of flexi-bility and softness, lighter colour, increased Stretch, wettabi-lity and water absorption. In the interest of a short tannage and a better quality the presence of large amounts of salts of strong acids in the tanning liquors is to be avoided, except in a pickle prior to tannage to influence plumping and flexibility or as an addition to inferior type tanning liquors.

L'addition de sels d'acides forts entraine une diminution du gonflement de la peau dans les Solutions tannantes, une acceleration de la diffusion du tanin, une diminution de la fixation. La constance du pH pendant le tannage est meilleure si on utilise des acides organiques que si on utilise des acides forts; par ailleurs eile augmente avec la teneur en sei et avec le besoin plus important en acide qui s'ensuit pour Petablisse-ment du meme pH. Dans le cuir fini l'addition de sels d'acides forts pendant le tannage provoque une elevation de la flexi-bilite et de la souplesse, un eclaircissement de la couleur du cuir, une augmentation des facultes d'allongement, de remplis-sage et de reprise d'eau. Dans l'interet de l'acceleration du tannage et d'une amelioration des qualites du cuir, on doit donc eviter la

presence des grosses quantites de sels d'acides dans les bains tannants. On envisagera de les utiliser ä la rigueur pour modifier le gonflement de la tripe et la flexibilite par un picklage avant tannage au comme addition ä des bains tannants de mauvaise qualite.

Por adiciön de sales de acidos fuertes a banos curtientes, se reduce el hinchamiento de la piel, se acelera la difusion del curtiente y su union se debilita con ello. Un ajuste constante del pH en la curticion, se obtiene mejor empleando acidos organicos que no acidos fuertes, y ademas se aumenta con la concentracion de sal y por consiguiente con la elevada necesidad de acido causada por el ajuste del pH al mismo valor. La adicion de sales de acidos fuertes durante la curticion reporta a las pieles ya terminadas un aumento de flexibilidad y blandura, un tono de color mas claro, elevada ductibilidad y aumento del humedecimiento y de la capacidad de absorver agua. En caso de interesar un aceleramiento en la curticion y un mejoramiento en la calidad de la piel, se ha de reducir en los banos de curticion la presencia de grandes cantidades de sales de acidos fuertes. Un empleo de tales sales solo se tendra en consideraciön como maximo para influir en la hin-chazon y flexibilidad del cuero, en forma de un pickel antes de la curticion o como adicion a banos curtientes malos.

Über den Einfluß von Salzen starker Mineralsäuren auf die Gerbung mit Mimosarindenextrakt

(Untersuchungen zur Gerbung mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen II)*)
Von H. Herfeld und K. Schmidt

In der vorhergehenden Mitteilung war festgestellt worden, daß Säuren und Salze den pH-Wert von Gerbstofflösungen derart beeinflussen, daß mit zunehmendem Salzgehalt auch die Säuremenge zur Einstellung eines bestimmten pH-Wertes ansteigt, wobei die Intensität dieses Anstiegs durch die Art von Säure und Salz beeinflußt wird. Je höher der Salzgehalt, um so mehr wird der pH-Wert gesteigert, und zwar ist dieser Einfluß bei den Salzen starker Mineralsäuren bei gleichem Kation bei Sulfaten größer als bei Chloriden, bei gleichem Anion bei Ammonsalzen größer als bei Natriumsalzen. Man kann also den gleichen pH-Wert mit nach Art und Menge unterschiedlichen Säure-Salz-Verhältnissen einstellen, und es war das Ziel der vorliegenden Arbeit festzustellen, wie sich bei gleichem pH-Wert, aber unterschiedlichem Säure-Salz-Verhältnis der Anioneneinfluß auf das Schwellvermögen der Gerbbrühen, den Ablauf der Gerbung in bezug auf die Diffusion und Bindung und auf Beschaffenheit und Eigenschaften des Leders auswirkt.

Für die durchgeführten Versuche wurden Rindkernstücke (Zahmvache) verwendet, die nach Durchführung der Wasserwerkstattarbeiten auf einheitliche Stärke von 5—6 mm egalisiert und mit Ammoniumsulfat sorgfältig entkalkt worden waren. Die Kernstücke wurden vier Stunden gut gespült, über Nacht abtropfen gelassen, dann in Proben von 18×18 cm aufgeteilt und auf die insgesamt durchzuführenden Versuche so verteilt, daß für jeden Versuch ein möglichst gleichartiges Hautmaterial zur Verfügung stand und das Blößengewicht einheitlich 750 g, das Flottenverhältnis einheitlich 400 % betrug.

Als Gerbmaterial wurde ausschließlich Mimosaextrakt verwendet und bei allen Gerbversuchen einheitlich mit einer Brühenstärke von 0,5 % Reingerbstoff begonnen, die Brühenstärke nach vier Tagen auf l,0 %, nach acht Tagen auf 1,5%, nach zwölf Tagen auf 2,0%, nach 19 Tagen auf 3,0%, nach 26 Tagen auf 4,0% und nach 33 Tagen auf 5,0% Reingerbstoff gesteigert und dann bei dieser Brühenstärke ohne weitere Brühenerneuerung bis zur Gesamtgerbdauer von 56 Tagen ausgegerbt.

Bei jeder Steigerung der Brühenkonzentration wurde die alte Brühe völlig durch neue Brühe ersetzt, um in jedem Gerbstadium, unbeeinflußt von der Salz- und Säureaufnahme durch die Haut in den vorhergehenden Stadien, immer wieder das gleiche Säure-Salz-Verhältnis und den gleichen pH-Wert vorliegen zu haben. Insgesamt wurden drei Versuchsreihen mit je 24 Gerbungen durchgeführt, über deren Ansatz nähere Einzelheiten aus Tabelle 1 zu entnehmen sind.

Tabelle 1

Tabelle 1. Mengen an Reingerbstoff, Salz und Säure / l Gerbflotte (Die erste Zahl gibt jeweils den Gehalt der Anfangsbrühe, die zweite den der Endbrühe an)

Versuch Nr.	g Reingerbstoff pro Liter	Art des Salzes	g Salz/Liter: 1. und 2. Reihe 5 und 10 mÄq/g Reingerbstoff	g Salz/Liter: 3. Reihe 1% und 5% auf Flottenmenge	Säureeinstellung	ml n/1 Säure/Liter bei Einstellung auf pH 3,5: 1. Reihe HCl bzw. H_2SO_4	2. Reihe Essigsäure	3. Reihe Essigsäure
1	5/50	—	—	—	ohne			
2 3		NaCl	1,46/14,6 2,92/29,2	10/10 50/50				
4		—	—	—	pH 3,5	HCl 1,1/12,5 HCl 1,2/15,2 HCl 1,3/16,8	4,5/118,0 10,6/225,0 17,5/290,0	4,5/118,0 54,5/217,0 92,0/375,0
5 6		NaCl	1,46/14,6 2,92/29,2	10/10 50/50				
7	5/50	—	—	—	ohne			
8 9		NH_4Cl	1,34/13,4 2,67/26,7	10/10 50/50				
10		—	—	—	pH 3,5	HCl 1,1/12,5 HCl 1,3/16,8 HCl 1,5/17,8	4,5/118,0 13,0/290,0 19,8/412,0	4,5/118,0 60,0/229,0 125,0/515,0
11 12		NH_4Cl	1,34/13,4 2,67/26,7	10/10 50/50				
13	5/50	—	—	—	ohne			
14 15		Na_2SO_4	1,77/17,7 3,55/35,5	10/10 50/50				
16		—	—	—	pH 3,5	H_2SO_4 1,1/13,0 H_2SO_4 1,3/17,7 H_2SO_4 1,4/21,8	4,5/118,0 16,5/335,0 22,0/537,0	4,5/118,0 75,0/245,0 250,0/595,0
17 18		Na_2SO_4	1,77/17,7 3,55/35,5	10/10 50/50				
19	5/50	—	—	—	ohne			
20 21		$(NH_4)_2SO_4$	1,65/16,5 3,30/33,0	10/10 50/50				
22		—	—	—	pH 3,5	H_2SO_4 1,1/13,0 H_2SO_4 1,4/19,7 H_2SO_4 1,7/24,5	4,5/118,0 17,2/390,0 24,2/682,0	4,5/118,0 92,5/285,0 435,0/845,0
23 24		$(NH_4)_2SO_4$	1,65/16,5 3,30/33,0	10/10 50/50				

Bei der ersten Versuchsreihe wurde mit den Säure-Salz-Kombinationen NaCl/HCl, NH4Cl/HCl, Na2S04/H2S04 und (NH4)2S04/H2S04 gearbeitet. Mit jedem Salzsystem wurden sechs Versuche vorgenommen, und zwar jeweils die ersten drei Versuche ohne Säurezugabe mit einem Salzzusatz von 5 und lOmÄq/g Reingerbstoff, die drei nächsten Versuche wurden bei gleicher Salzmenge mit Salz-bzw. Schwefelsäure einheitlich auf pH 3,5 eingestellt. Die effektiven Salzmengen sind in Tabelle 1 angegeben. Das Verhältnis Reingerbstoff/Salz war also bei dieser Gerbreihe in allen Gerbstadien konstant, der Salzgehalt stieg wie der Gerbstoffgehalt von Brühe zu Brühe an. Bei den Versuchen bei pH 3,5 stieg die zur pH-Einstellung benötigte Säuremenge, wie die Angaben der Tabelle 1 zeigen, mit zunehmender Salzmenge und Brühenkonzentration an und nahm außerdem in Bestätigung der Befunde unserer 1. Mitteilung in der Reihenfolge Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat zu. Sie war aber bei allen Versuchen, da stark dissoziierte Säuren verwendet wurden, relativ gering, und daher war zu erwarten, daß sie in den Anfangsstadien der Gerbung begierig von der Haut aufgenommen und damit weitgehend aus dem Gerbsystem entfernt würde. Der ersten Versuchsreihe hafteten zwei grundsätzliche Mängel an, daß einmal der pH-Wert nicht genügend konstant gehalten werden konnte und zum andern die Salzmengen erst mit fortschreitender Gerbung zunahmen und daher ein Salzeinfluß bei der Angerbung auf Schwellung und Flexibilität des Leders bei den in diesem Stadium nur geringen Salzkonzentrationen kaum zu erwarten war. Der Salzgehalt erreichte zwar, wie die Angaben der Tabelle 1 zeigen, gegen Ende der Gerbung eine Konzentration maximal zwischen 26,7 und 35,5 g/1, doch war in diesem Stadium der Schwellungszustand des Fasergefüges bereits durch die Angerbung weitgehend fixiert.

In der zweiten Versuchsreihe wurden weitere 24 Gerbungen mit gleichen Salzmengen durchgeführt, an Stelle der starken Salz- bzw. Schwefelsäure wurde aber zum Ansäuern Essigsäure verwendet. Die benötigten absoluten Säuremengen waren daher, wie die Angaben der Tabelle 1 zeigen, wesentlich höher und lagen bei den Versuchen mit Salzzusatz schon in den Anfangsstadien bei einer etwa 9- bis 15fachen, in den Endstadien bei einer 15- bis 28fachen Konzentration gegenüber der Salz-und Schwefelsäure der ersten Versuchsreihe. Daher war zu erwarten, daß die Säureaufnahme durch die Haut durch Nachdissoziation weitgehend ersetzt und die pH-Einstellung konstanter sein würde und somit der Säureeinfluß auf den Ablauf der Gerbung und die Ledereigenschaften besser zur Auswirkung kam, während der Salzeinfluß in den Anfangsstadien ebenfalls sehr gering zu erwarten war.

Bei der dritten Versuchsreihe wurden wieder 24 Gerbungen durchgeführt, zum Ansäuern wieder Essigsäure verwendet, die Salzkonzentration aber nicht in Relation zur Gerbstoffmenge gesteigert, sondern während der gesamten Gerbdauer einheitlich auf 1% bzw. 5°/o auf Flottenmenge gehalten. Infolge der hohen Salzmenge waren daher namentlich in den Anfangsstadien für die gleiche pH-Einstellung, wie die Angaben der Tabelle 1 zeigen, noch wesentlich größere Essigsäuremengen als in der zweiten Versuchsreihe erforderlich, wobei auch hier die Säuremenge bei gleicher Salzart mit der Salzmenge und außerdem wieder in der angeführten Reihenfolge der Salze anstieg, also bei Natriumchlorid am geringsten, bei Ammonsulfat am höchsten lag. Entsprechend waren wegen der noch gesteigerten Reserve an un-dissoziierten Säuremolekülen noch geringere pH-Schwankungen als bei der zweiten Versuchsreihe zu erwarten. Ebenso mußte ein möglicher Salzeinfluß in den Anfangsstadien der Gerbung bei dieser Gerbreihe deutlich werden.

Während der Durchführung der Gerbungen wurden die pH-Werte am Anfang und Ende der Benutzung jeder Brühe festgestellt.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Anfangs-pH-Werte der ohne Säurezusatz verwendeten Gerbbrühen, wobei für die Versuchsreihen 1 und 2 die Mittelwerte der gleichartigen Versuche angeführt sind.

Tabelle 2

Tabelle 2. Anfangs–pH–Wert der Brühen ohne Säurezusatz (Versuche 1–3, 7–9, 13–15, 19–21)

Art des Salzes	Salzmenge	nach Tagen						
		0	4	8	12	19	26	33
ohne Salz	—	4,53	4,55	4,58	4,61	4,63	4,65	4,70
NaCl	5 mÄq / g Reingerbstoff	4,65	4,69	4,73	4,78	4,85	4,94	5,00
	10 mÄq / g Reingerbstoff	4,75	4,76	4,82	4,86	4,95	5,01	5,08
	1% auf Flottenmenge . .	5,12	5,02	4,92	4,94	4,89	4,89	4,83
	5% auf Flottenmenge . .	5,31	5,29	5,26	5,22	5,20	5,18	5,16
NH_4Cl	5 mÄq / g Reingerbstoff	4,72	4,82	4,86	4,92	5,02	5,09	5,15
	10 mÄq / g Reingerbstoff	4,79	4,89	4,92	4,97	5,10	5,19	5,21
	1% auf Flottenmenge . .	5,26	5,20	5,10	5,06	4,98	4,96	4,91
	5% auf Flottenmenge . .	5,40	5,35	5,32	5,32	5,33	5,34	5,33
Na_2SO_4	5 mÄq / g Reingerbstoff	4,75	4,78	4,82	4,89	4,94	5,01	5,09
	10 mÄq / g Reingerbstoff	4,84	4,87	4,90	4,95	5,08	5,19	5,27
	1% auf Flottenmenge . .	5,20	5,20	5,08	5,02	4,94	4,90	4,87
	5% auf Flottenmenge . .	5,45	5,44	5,44	5,40	5,40	5,40	5,37
$(NH_4)_2SO_4$	5 mÄq / g Reingerbstoff	4,79	4,84	4,91	4,96	5,04	5,15	5,37
	10 mÄq / g Reingerbstoff	4,86	4,93	4,96	5,02	5,14	5,24	5,31
	1% auf Flottenmenge . .	5,30	5,25	5,18	5,12	5,06	5,02	4,98
	5% auf Flottenmenge . .	5,60	5,54	5,54	5,52	5,50	5,41	5,44

Der pH-Anstieg war um so größer, je mehr Salz verwendet wurde, wobei sich in der Höhe des ermittelten Wertes auch der wiederholt erwähnte spezifische Anion- und Kationeinfluß eindeutig auswirkt. Die Gerbung erfolgte also bei um so höherem pH-Wert, je mehr Salz vorhanden war. Bei den Versuchsreihen 1 und 2, bei denen die Salzmenge auf Reingerbstoff bezogen war, stieg der pH-Wert von Gerbstadium zu Gerbstadium an, da mit zunehmender Gerbstoffkonzentration in gleicher Weise auch die Salzkonzentration zunahm, während bei der dritten Versuchsreihe, bei der die Salzmenge auf die Flotte berechnet war, der pH-Wert mit zunehmendem Gerbstadium etwas abnahm, da das Verhältnis Gerbstoff/Salz sich immer mehr zu Ungunsten des Salzes verschob.

Die Werte der Tabelle 3 zeigen für die gleichen Brühen ohne Säurezusatz die pH-Veränderungen während der Gerbung, also die Differenz der pH-Werte vor und nach der Verwendung der gleichen Brühen. In den Anfangsbrühen trat stets eine starke Erhöhung des pH-Wertes durch Auf nähme der Säure durch die Haut ein, die allerdings in der Intensität nicht einheitlich ausgeprägt war. Sie lag bei den Versuchsreihen I und 2, also bei geringer Salzkonzentration in den Anfangsstadien in der ersten Brühe etwa in gleicher Größenordnung wie bei dem Versuch ohne Salzzusatz, in den späteren Stadien war sie dagegen geringer, durch den steigenden Salzzusatz wurde also eine bessere pH-Stabilität erreicht, wenn der Einfluß auch relativ gering war. Bei der dritten Versuchsreihe, bei der die Salzmenge von Anfang an wesentlich höher lag, wurde dagegen nicht nur in den ersten Brühen, sondern auch in den späteren Stadien eine wesentlich stärkere pH-Steigerung als ohne Salzzusatz

festgestellt. Mit fortschreitender Gerbung wurde die pH-Steigerung dann immer geringer, und in den letzten Wochen sanken die pH-Werte sogar ab, was nur so zu erklären ist, daß mit fortschreitender Gerbung die von der Haut aufgenommene Säure vom Gerbstoff teilweise wieder verdrängt wird. Das bestätigt indirekt die in anderen Arbeiten getroffene Feststellung, daß unter Umständen während der Gerbung Säure wieder von der Haut abgegeben wird1' und daß an der Bindung pflanzlicher Gerbstoffe an Hautsubstanz nicht nur deren Peptidgruppen, sondern auch die basischen Aminogruppen beteiligt sind, so daß das Bindungsvermögen für Säuren und saure Farbstoffe vermindert wird.

Tabelle 3

Tabelle 3. pH-Änderung während der Gerbung mit den ohne Säurezusatz verwendeten Gerbbrühen (Versuche 1–3, 7–9, 13–15, 19–21)

Art des Salzes	Salzmenge	nach Tagen								
		4	8	12	19	26	33	40	47	56
ohne Salz	—	+1,87	+1,22	+0,39	+0,19	+0,01	−0,12	−0,14	−0,12	−0,04
NaCl	5 mÄq/g Reingerbstoff	+1,89	+0,79	+0,15	+0,07	+0,05	−0,12	−0,25	−0,31	−0,36
	10 mÄq/g Reingerbstoff	+1,85	+0,77	+0,16	+0,07	+0,07	−0,10	−0,27	−0,28	−0,32
	1% auf Flotte	+2,04	+1,88	+1,09	+0,76	+0,33	+0,08	−0,05	−0,06	−0,12
	5% auf Flotte	+2,17	+2,18	+1,49	+0,82	+0,37	+0,16	−0,12	−0,15	−0,24
NH_4Cl	5 mÄq/g Reingerbstoff	+1,92	+0,77	+0,13	+0,07	+0,08	−0,24	−0,25	−0,33	−0,35
	10 mÄq/g Reingerbstoff	+1,91	+0,75	+0,13	+0,10	+0,04	−0,25	−0,24	−0,37	−0,40
	1% auf Flotte	+2,02	+1,80	+1,01	+0,71	+0,22	+0,04	−0,09	−0,10	−0,10
	5% auf Flotte	+2,13	+1,85	+1,49	+0,90	+0,40	+0,10	−0,07	−0,12	−0,19
Na_2SO_4	5 mÄq/g Reingerbstoff	+1,83	+0,65	+0,16	+0,07	+0,04	−0,26	−0,24	−0,36	−0,34
	10 mÄq/g Reingerbstoff	+1,83	+0,62	+0,17	+0,07	+0,06	−0,06	−0,28	−0,32	−0,36
	1% auf Flotte	+2,12	+1,80	+0,87	+0,64	+0,24	+0,06	−0,02	−0,12	−0,14
	5% auf Flotte	+2,30	+1,96	+1,56	+0,78	+0,28	+0,08	−0,04	−0,17	−0,20
$(NH_4)_2SO_4$	5 mÄq/g Reingerbstoff	+1,80	+0,53	+0,14	+0,06	+0,02	−0,15	−0,24	−0,37	−0,36
	10 mÄq/g Reingerbstoff	+1,87	+0,45	+0,14	+0,07	+0,02	−0,27	−0,22	−0,33	−0,35
	1% auf Flotte	+2,18	+1,84	+0,83	+0,88	+0,22	−0,12	−0,10	−0,13	−0,21
	5% auf Flotte	+2,30	+2,01	+1,66	+0,98	+0,27	−0,14	−0,06	−0,16	−0,25

In Tabelle 4 sind die entsprechenden pH-Änderungen der auf anfänglich einheitlich pH 3,5 eingestellten Gerbbrühen wiedergegeben. Hier zeigen sich in allen Gerbstadien bis zu 56 Tagen pH-Erhöhungen, wenn auch erwartungsgemäß in den ersten Brühen am stärksten und dann langsam abklingend. Soweit die Brühen ohne Salzzugaben lediglich Säure zugesetzt erhielten, war diese Steigerung in der Reihenfolge Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure abnehmend, da mit abnehmender Dissoziation in steigendem Maße ein Ausgleich der Säureaufnahme durch Nachdissoziation undissoziierter Säuremoleküle entstand. In den Brühen, die neben Salz- bzw. Schwefelsäurezusatz steigende Mengen Neutralsalze enthielten, war in der ersten Brühe (nach vier Tagen) die Steigerung des pH-Wertes etwas geringer als ohne Salzzusatz, in den späteren Stadien dagegen größer, ohne daß die Differenzen allzu sehr ins Gewicht fielen. Immerhin blieben sie aber auch noch nach 33 Tagen eindeutig bei allen Brühen bemerkbar. Umgekehrt wai Dei den Brühen, bei denen zum Ansäuern Essigsäure verwendet wurde, eine Verminderung des pH-Anstiegs durch Salzzusatz festzustellen, die um so deutlicher war, je mehr die Sa'z-menge anstieg und sich daher insbesondere bei den Brühen sehr stark auswirkte, bei denen auch in den Anfangsstadien bereits größere Mengen an Salz zur Anwendung kamen. Betrachtet man beispielsweise die Werte bei Verwendung von 5% Salz auf Flotte, so betrug die pH-Steigerung nach vier Tagen ohne Salzzusatz 2,92, bei Zusatz von Natriumchlorid 1,50, bei Zusatz von Ammoniumchlorid 1,40, bei Zusatz von Natriumsulfat 1,01 und bei Zusatz von Ammoniumsulfat nur 0,87, und nach acht Tagen lauteten die entsprechenden Werte 1,26, 0,90, 0,78, 0,46 und 0,40. Da in der gleichen Reihenfolge auch die zur Einstellung auf pH 3,5 benötigte Essigsäuremenge anstieg (Tabelle 1), bestätigt sich damit die Mutmaßung, daß bei Verwendung organischer Säuren, insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzen, mit zunehmender Salz- und Säuremenge eine größere pH-Stabilität in den Brühen

gewährleistet ist, da in den Brühen eine steigende Reserve an undissoziierten Säuremolekülen vorhanden ist, während starke Säuren zur Sauerstellung von Gerbgängen einfach ungeeignet sind, da sie in bezug auf pH-Stabilität und damit auch im Hinblick auf die angestrebte Schwellung bzw. Flexibilität unstabilere Systeme ergeben.

Tabelle 4

Tabelle 4. pH-Änderung während der Gerbung mit den auf pH 3,5 eingestellten Gerbbrühen (Versuche 4–6, 10–12, 16–18, 22–24)

Art des Salzes	Salzmenge	Art der Säure	nach Tagen								
			4	8	12	19	26	33	40	47	56
ohne Salz	–	Salzsäure	+3,24	+1,60	+0,81	+0,59	+0,43	+0,21	+0,07	+0,09	+0,12
		Schwefelsäure	+3,12	+1,36	+0,61	+0,50	+0,42	+0,15	+0,08	+0,08	+0,13
		Essigsäure	+2,92	+1,26	+0,49	+0,44	+0,39	+0,14	+0,10	+0,15	+0,15
NaCl	5 mÄq/g Reingerbstoff	Salzsäure	+2,89	+1,71	+1,28	+0,62	+0,50	+0,28	+0,06	+0,10	+0,12
	10 mÄq/g Reingerbstoff		+2,91	+2,02	+1,14	+0,81	+0,70	+0,39	+0,10	+0,12	+0,18
	5 mÄq/g Reingerbstoff	Essigsäure	+2,82	+1,20	+0,54	+0,42	+0,31	+0,20	+0,11	+0,12	+0,21
	10 mÄq/g Reingerbstoff		+2,50	+1,18	+0,50	+0,38	+0,31	+0,18	+0,10	+0,16	+0,20
	1% auf Flotte		+1,58	+1,14	+0,44	+0,30	+0,28	+0,16	+0,05	+0,10	+0,14
	5% auf Flotte		+1,50	+0,90	+0,42	+0,21	+0,17	+0,14	+0,03	+0,04	+0,06
NH_4Cl	5 mÄq/g Reingerbstoff	Salzsäure	+2,96	+1,91	+1,19	+0,80	+0,47	+0,31	+0,07	+0,08	+0,11
	10 mÄq/g Reingerbstoff		+3,21	+2,12	+1,22	+0,81	+0,51	+0,33	+0,12	+0,11	+0,11
	5 mÄq/g Reingerbstoff	Essigsäure	+2,75	+1,08	+0,56	+0,42	+0,26	+0,20	+0,16	+0,19	+0,20
	10 mÄq/g Reingerbstoff		+2,44	+0,97	+0,53	+0,39	+0,23	+0,19	+0,14	+0,18	+0,20
	1% auf Flotte		+1,47	+0,90	+0,46	+0,28	+0,17	+0,16	+0,15	+0,19	+0,23
	5% auf Flotte		+1,40	+0,78	+0,43	+0,21	+0,10	+0,15	+0,15	+0,11	+0,09
Na_2SO_4	5 mÄq/g Reingerbstoff	Schwefelsäure	+3,02	+1,71	+1,05	+0,70	+0,58	+0,51	+0,10	+0,11	+0,16
	10 mÄq/g Reingerbstoff		+3,09	+1,86	+1,15	+0,78	+0,67	+0,56	+0,12	+0,11	+0,11
	5 mÄq/g Reingerbstoff	Essigsäure	+2,71	+1,04	+0,57	+0,44	+0,30	+0,16	+0,09	+0,10	+0,19
	10 mÄq/g Reingerbstoff		+2,33	+0,92	+0,54	+0,40	+0,26	+0,15	+0,11	+0,09	+0,22
	1% auf Flotte		+1,35	+0,82	+0,48	+0,35	+0,23	+0,12	+0,10	+0,08	+0,20
	5% auf Flotte		+1,01	+0,46	+0,29	+0,22	+0,21	+0,09	+0,11	+0,15	+0,16
$(NH_4)_2SO_4$	5 mÄq/g Reingerbstoff	Schwefelsäure	+3,11	+1,80	+1,20	+0,80	+0,60	+0,41	+0,11	+0,11	+0,11
	10 mÄq/g Reingerbstoff		+3,20	+1,85	+1,30	+0,86	+0,61	+0,45	+0,13	+0,12	+0,14
	5 mÄq/g Reingerbstoff	Essigsäure	+2,65	+1,00	+0,52	+0,48	+0,33	+0,19	+0,16	+0,14	+0,18
	10 mÄq/g Reingerbstoff		+2,24	+0,87	+0,45	+0,43	+0,34	+0,10	+0,14	+0,16	+0,19
	1% auf Flotte		+1,30	+0,62	+0,41	+0,28	+0,28	+0,06	+0,16	+0,14	+0,19
	5% auf Flotte		+0,87	+0,40	+0,17	+0,14	+0,19	+0,06	+0,02	+0,08	+0,12

Während der Gerbung wurde nach verschiedenen Zeiten unter dem Mikroskop die Eindringtiefe des Gerbstoffes von Fleisch- und Narbenseite ausgemessen. Tabelle 5 enthält die diesbezüglichen Angaben, wobei jeweils die Summe der Eindringtiefe von Fleisch- und Narbenseite in Prozent der Gesamtdicke der Haut im Mittel der verschiedenen Hautstücke angegeben ist. Dabei sind nur die Zahlen der gleichen Versuchsreihe, nicht diejenigen verschiedener Reihen miteinander vergleichbar. Die Werte zeigen, daß bei gleichem pH-Wert mit zunehmender Salzmenge die Diffusion ansteigt. Dieser Einfluß ist in der 1. und 2. Reihe verhältnismäßig gering, wenn auch in allen Fällen eindeutig, wobei zu berücksichtigen ist, daß sich bei diesen Reihen höhere Salzzusätze erst in späteren Gerbstadien auswirken, so daß ein Einfluß auf die Schwellung der Haut nicht mehr erfolgen konnte, da das Fasergefüge durch die Gerbung schon weitgehend fixiert war. Hier können sich also nur die durch die Salzzusätze bewirkten pH-Erhöhungen etwas fördernd auf die Diffusion auswirken. In der 3. Reihe macht sich dagegen dieser Einfluß insbesondere bei den Gerbungen, die bei pH 3,5 durchgeführt wurden, sehr stark bemerkbar, da hier schon in den Anfangsstadien die Diffusion durch die Unterdrückung der Schwellung infolge des Salzzusatzes wesentlich erleichtert wird. Das macht deutlich, daß nicht so sehr die erniedrigte pH-Einstellung als solche, sondern in erster Linie eine dadurch bewirkte Schwellung des Fasergefüges der Haut verzögernd auf die Diffusion wirkt.

Dieser Steigerung der Diffusion steht andererseits eine eindeutige Verminderung der Bindung des Gerbstoffes an die Hautsubstanz entgegen. Wir haben die Leder sowohl nach 26 Tagen wie auch nach Beendigung der Gerbung untersucht und die erhaltenen Durchgerbungszahlen in Tabelle 5 zusammengestellt, wobei auch hier immer nur die Werte der gleichen Versuchsreihe miteinander vergleichbar sind.

Tabelle 5

Tabelle 5. Diffusion und Bindung

Versuch Nr.	Diffusion: Summe Fleisch- und Narbenseite in % der Gesamtdicke nach Tagen												Durchgerbungszahl nach 26 Tagen			Durchgerbungszahl der fertigen Leder		
	1. Reihe				2. Reihe				3. Reihe				1. Reihe	2. Reihe	3. Reihe	1. Reihe	2. Reihe	3. Reihe
	8	12	19	26	8	12	19	26	8	12	19	26						
1	50	70	95	100	25	54	78	95	38	54	83	94	48,2	50,6	50,0	62,6	60,8	59,2
2	53	72	95	100	26	60	82	98	40	57	83	95	46,6	48,3	46,3	61,3	58,4	56,4
3	55	78	97	100	29	63	86	100	40	59	85	97	46,7	48,5	40,8	60,4	57,6	54,9
4	55	68	93	100	25	65	83	96	38	58	77	83	51,8	54,3	46,4	60,2	64,5	61,2
5	53	75	95	100	26	70	83	98	38	62	85	90	50,1	54,0	40,3	58,6	62,1	59,0
6	55	78	96	100	29	72	85	100	40	71	98	100	48,8	51,8	39,1	58,2	59,1	49,2
7	55	74	91	100	25	56	80	98	32	49	77	89	48,6	49,7	49,2	62,0	59,9	60,4
8	58	74	93	100	27	63	81	96	32	51	79	98	48,9	46,3	40,7	60,2	56,6	58,2
9	60	82	95	100	28	68	87	100	33	54	84	97	77,7	45,4	32,8	59,6	55,6	54,0
10	55	78	94	100	28	66	87	94	38	52	75	84	50,8	52,0	44,6	62,5	63,6	64,6
11	58	80	97	100	29	67	89	95	32	59	81	89	49,1	53,0	38,8	59,5	61,3	60,6
12	57	81	98	100	30	70	89	96	33	69	97	100	47,4	50,0	34,6	56,6	58,3	51,8
13	55	70	93	100	25	59	85	96	28	50	80	95	49,0	51,3	51,4	62,9	59,5	59,5
14	55	71	95	100	27	67	86	97	30	56	87	99	50,2	50,2	46,5	59,4	57,0	54,5
15	60	75	97	100	28	70	91	100	31	58	89	98	48,8	50,8	40,2	55,4	55,6	52,3
16	55	73	95	100	28	68	88	98	30	64	78	85	50,4	54,8	51,7	61,2	62,4	60,7
17	56	74	95	100	28	69	92	100	31	66	86	94	47,0	54,6	50,8	58,0	60,7	56,4
18	57	76	97	100	30	73	94	100	33	69	92	98	48,7	53,0	42,7	56,0	58,1	50,6
19	50	72	94	100	25	59	80	98	27	60	88	97	48,7	50,3	52,8	63,0	59,2	58,9
20	55	73	96	100	28	64	84	99	28	63	91	98	52,7	45,3	50,8	59,7	56,0	56,2
21	58	74	96	100	30	66	87	100	31	66	93	99	50,6	44,0	42,1	57,0	54,3	52,3
22	58	68	92	100	30	67	82	98	32	64	80	87	50,4	52,1	50,7	62,1	61,6	60,6
23	56	72	94	100	30	69	87	98	34	71	85	94	49,6	51,5	44,8	59,1	59,1	54,9
24	60	74	94	100	32	73	89	100	35	79	92	98	48,5	49,2	35,2	56,9	57,1	49,8

Die Werte zeigen stets eine Verminderung der Durchgerbungszahl mit zunehmendem Salzzusatz. Diese Gesetzmäßigkeit tritt bei allen Versuchen eindeutig in Erscheinung, wenn auch hier wieder am stärksten bei der Serie 3. Sie zeigt sich bereits nach 26 Tagen, obwohl die Diffusion des Gerbstoffes in die Haut eine bessere war, so daß die geringere Bindung bei höherem Salzzusatz nicht etwa durch ein langsameres Eindringen des Gerbstoffs in die Haut bewirkt sein kann. Sie ist in gleichem Umfange auch bei den Durchgerbungszahlen der fertigen Leder vorhanden, und zwar graduell teilweise noch stärker als nach 26 Tagen, obwohl man hätte annehmen können, daß sich die Unterschiede mit zunehmender Gerbdauer etwas ausgeglichen hätten, nachdem nach 26 Tagen in den meisten Fällen bereits eine völlige Durchdringung der Haut mit Gerbstoff vorhanden war. Sie zeigt sich in verstärktem Maße wieder bei der Versuchsreihe 3 bei den Versuchen, die bei pH 3,5 durchgeführt worden waren. Man könnte für die Versuche ohne Säurezusatz annehmen, daß die Verminderung der Bindung durch die durch die Salze bewirkte pH-Steigerung bewirkt wäre. Dann hätte sie aber bei den Versuchen bei pH 3,5 nicht auftreten dürfen, zumal bei der 3. Reihe die pH-Konstanz, namentlich bei höheren Salzzusätzen, besonders günstig war. Da die geringere Bindung sich aber im letzeren Fall besonders deutlich zeigte, muß auf einen spezifischen Salzeinfluß geschlossen werden. Flöhere Salzzusätze vermögen also zwar das Eindringen des Gerbstoffes in die Haut zu fördern, behindern aber eindeutig die Bindung und führen damit zu schwächer ausgegerbten Ledern, wobei sich diese Unterschiede unter den gewählten Bedingungen auch bei einer Gerbdauer von zwei Monaten nicht ausgleichen ließen. Damit wird eine Reihe von Angaben der Fachliteratur eindeutig bestätigt3' i\ Es ist durchaus möglich, daß bei weiterer Verlängerung der Gerbdauer über zwei Monate hinaus diese Unterschiede sich allmählich ausgleichen, aber im Hinblick auf die allgemeine Tendenz zur Gerbbeschleunigung und Abkürzung der Gerbdauer wäre eine solche Feststellung völlig uninteressant, und es muß nach den vorliegenden Zahlen eindeutig gefolgert werden, daß für beschleunigte Gerbungen jede stärkere Anwesenheit von Mineralstoffen sich nachteilig für die Erreichung einer satten Gerbung und damit auch für die Erreichung eines genügenden Rendements auswirkt.

Die Leder wurden nach Beendigung der Gerbung gründlich ausgewaschen, um bei der Prüfung namentlich des Verhaltens gegen Wasser einen hygroskopischen Einfluß vorhandener Salze von vornherein auszuschalten. In allen Fällen lag daher der Mineralstoffgehalt der fertigen Leder nach dem Auftrocknen unter 1%>, so daß ein Salzeinfluß auf die physikalischen Eigenschaften direkt nicht zu erwarten war. Die Leder wurden in diesem Zustand ohne weitere Zurichtung untersucht, um die durch den Säure-Salz-Einfluß bewirkten Unterschiede nicht durch den Einfluß weiterer Zurichtoperationen, insbesondere durch den Einfluß des Walzens, zu überdecken.

Beim Vergleich der Leder war zunächst ein Einfluß auf deren Farbe festzustellen. Bei den Versuchen ohne Säurezusatz war bei allen drei Reihen eine nur mäßige Aufhellung der Farbe mit zunehmender Salzmenge vorhanden, bei den Sulfaten etwas stärker als bei den Chloriden, während ein Einfluß der Ammonsalze gegenüber den Natriumsalzen bei gleichem Anion nicht beobachtet wurde. Bei den Gerbungen mit Säurezusatz bei pH 3,5 war erwartungsgemäß eine Aufhellung der Lederfarbe zugleich mit einer deutlichen Farbtonänderung nach Rötlichbraun festzustellen, die einmal mit dem Säureeinfluß in Zusammenhang steht und gleichzeitig auch durch die anwesenden Salze eindeutig im Sinn einer Aufhellung beeinflußt wurde. Auch hier bewirkten, eindeutiger als bei den Versuchen ohne Säurezusatz, die Sulfate eine stärkere Aufhellung als die Chloride, ein unterschiedlicher Einfluß der Ammonsalze gegen die Natriumsalze war bei gleichem Anion nicht zu beobachten. Weiter war bei den Versuchen ein Einfluß auf die Weichheit des Leders zu beobachten. Dieser Einfluß war bei der 1. und 2. Versuchsreihe, soweit ohne Säurezusatz gearbeitet wurde, verhältnismäßig gering. Bei den Versuchen, die bei pH 3,5 durchgeführt wurden, waren die Leder infolge der eingetretenen Säureschwellung fester als die Leder, die bei natürlichem pH-Wert gegerbt worden waren. Es schien bei den saureren Gerbungen schon der ersten beiden Reihen ein gewisser Salzeinfluß auf die „Weichheit vorhanden zu sein, die Leder mit Salzzugabe waren etwas weicher als ohne Salzzusatz, wenn auch nicht so weich wie bei den Versuchen ohne Säurezusatz, so daß die Salzzugabe die Säurewirkung hier nicht kompensieren konnte, da der Salzeinfluß erst zu einem Zeitpunkt stärker einsetzte, als die Schwellung schon weitgehend fixiert war. Bei der 3. Versuchsreihe dagegen, bei der von vornherein größere Salzmengen anwesend waren, war dieser Salzeinfluß wesentlich stärker ausgeprägt und bewirkte bei allen Ledern, insbesondere aber bei den bei pH 3,5 durchgeführten Versuchen, infolge der vorliegenden Pickelwirkung den Erhalt deutlich weicherer und geschmeidigerer Leder. Für die Beeinflussung der Weichheit der Leder mittels Salzzusatz ist also Voraussetzung, daß diese bereits in den ersten Stadien der Gerbung in genügender Menge anwesend sein müssen. Diese Feststellungen bestätigen frühere Hinweise von Anderson und Daniel 4), Anderson 4) und Cooper und Newton 5), die ebenfalls betonten, daß eine Wirkung von Salzen auf die Schwellung der Haut und damit auf die Flexibilität des Leders nur erfolgen könne, wenn die Salzbehandlung entweder vor der Gerbung in Form eines vorgeschalteten Pickels oder in den Anfangsstadien der Gerbung zur Auswirkung käme.

Die Leder wurden einer vergleichenden Untersuchung hinsichtlich Zugfestigkeit und Dehnbarkeit unterzogen. Die Zugfestigkeitswerte sind in der vorliegenden Arbeit nicht besonders angeführt, da sich keinerlei Gesetzmäßigkeiten mit dem Zusatz des Salzes ergaben. Naturgemäß sind bei den Festigkeitswerten, durch die strukturelle Unterschiedlichkeit der Haut bedingt, gewisse Schwankungen unvermeidlich, doch lagen diese Schwankungen in verhältnismäßig geringen Grenzen und zeigten keinerlei Gesetzmäßigkeiten, die auf einen günstigen oder ungünstigen Einfluß des zugesetzten Salzes auf diesen Wert hingedeutet hätten. Das gilt auch für die 2. und 3. Versuchsreihe, bei denen größere Mengen Essigsäure im Gerbsystem vorhanden waren. Die Beobachtung von Humphreys 1), daß bei Anwesenheit größerer Mengen undissoziierter Essigsäure die Hautbeschaffenheit durch deren stark hydrotrope Wirkung beeinträchtigt würde, mag für die Hot-pit-Gerbung gelten, für das Gerben bei Zimmertemperatur konnte sie nicht bestätigt werden. Dagegen war ein eindeutiger Einfluß auf die Dehnbarkeit vorhanden. Die Werte in Tabelle 6, die auch hier wieder nur für jede Gerbreihe für sich exakt vergleichbar sind, geben die prozentuale Dehnung bei 20,

40 und 80 kg Belastung und im Augenblick des Reißens wieder und zeigen mit zunehmendem Salzzusatz eine Erhöhung der Dehnbarkeit, die sich bei allen Reihen bemerkbar macht, auch hier wieder bei der 3. Versuchsreihe stärker als bei den beiden anderen Reihen und innerhalb dieser Reihe bei den bei pH-Wert 3,5 durchgeführten Versuchen etwas stärker als bei den Versuchen ohne Säurezusatz.

Tabelle 6

Tabelle 6. % Dehnung bei 20, 40 und 80 kg Belastung und im Augenblick des Reißens

Versuch Nr.	1. Reihe	2. Reihe	3. Reihe
1	14/20/28/38	14/19/28/37	11/16/24/32
2	16/22/32/40	14/20/31/39	11/17/26/35
3	18/24/32/42	14/20/30/39	13/19/28/37
4	14/20/28/37	8/14/22/32	7/12/22/29
5	15/21/29/37	10/17/24/33	8/13/22/31
6	15/21/30/39	16/19/28/34	10/17/26/37
7	15/21/29/40	13/19/27/37	9/15/23/30
8	16/22/31/41	13/19/28/36	10/17/25/33
9	15/23/32/42	14/20/30/36	12/19/27/36
10	15/22/31/37	10/17/26/33	7/12/20/30
11	15/22/31/38	11/17/26/35	9/16/26/36
12	19/26/34/42	14/20/29/38	10/17/27/38
13	14/21/30/36	14/20/27/37	9/16/26/32
14	15/21/31/37	14/21/30/39	13/19/29/34
15	16/22/32/38	14/20/30/40	13/20/31/38
16	14/21/30/36	10/17/24/32	8/16/29/33
17	15/22/33/37	12/19/27/35	13/21/33/40
18	14/22/32/38	13/20/29/37	14/24/35/44
19	12/19/29/33	9/14/20/28	11/19/31/38
20	13/21/30/36	10/16/24/32	14/23/35/42
21	13/20/31/34	12/16/25/33	15/25/37/45
22	14/20/30/37	10/16/24/32	10/19/32/39
23	14/21/31/37	11/16/25/34	11/20/35/42
24	13/20/31/38	12/17/26/35	11/22/38/47

Auch dieser Einfluß hängt ohne Zweifel mit der steigenden Weichheit mit zunehmendem Salzzusatz zusammen und bestätigt die schon in der äußeren Beschaffenheit festgestellte höhere Flexibilität dieser Leder.

Tabelle 7

Tabelle 7. Benetzbarkeit und Wasseraufnahme

Versuch Nr.	Benetzbarkeit Eindringtiefe in Sekunden			% Wasseraufnahme nach ½, 2 und 24 Stunden		
	1. Reihe	2. Reihe	3. Reihe	1. Reihe	2. Reihe	3. Reihe
1	68	69	77	62/66/67	65/67/70	69/72/76
2	49	60	47	64/68/72	69/71/75	71/74/79
3	40	51	34	72/76/82	73/75/79	72/76/81
4	40	16	16	62/65/70	63/65/69	65/68/71
5	27	14	11	66/68/75	68/71/74	69/73/73
6	22	11	9	69/72/78	68/72/76	81/83/87
7	68	69	78	64/67/72	62/63/67	68/71/76
8	47	62	39	63/67/73	63/65/68	71/74/78
9	41	50	29	68/71/77	68/69/73	72/76/80
10	41	19	14	64/67/72	63/66/69	65/68/71
11	31	15	13	67/70/75	64/68/70	69/71/74
12	25	10	10	69/72/76	68/70/74	80/83/87
13	63	76	70	63/69/71	68/70/73	69/73/78
14	48	59	45	68/71/75	71/73/76	72/76/82
15	41	44	34	70/73/78	75/77/80	77/78/83
16	37	19	14	64/67/72	69/71/75	68/70/75
17	31	14	9	68/69/76	71/76/79	76/77/84
18	21	12	8	70/72/78	82/84/83	80/82/88
19	72	86	69	60/63/68	61/63/68	69/72/79
20	50	73	39	65/70/74	63/65/70	75/77/83
21	41	70	26	69/72/76	69/71/75	79/81/88
22	34	19	12	64/67/70	69/71/74	69/70/74
23	29	15	8	68/70/74	71/73/77	74/76/82
24	19	13	6	70/73/78	73/76/80	79/82/87

Schließlich enthält Tabelle 7 Angaben über das Verhalten des Leders gegenüber Wasser, und zwar für die Benetzbarkeit durch Angabe der Zeit in Sekunden, die benötigt wird, um einen unter gleichen Bedingungen auf die Oberfläche aufgesetzten Wassertropfen eben in das Leder einziehen zu lassen, wie für die Wasseraufnahme nach Kubelka in Prozentwerten nach 72, 2 und 24 Stunden, wobei wieder nur die Werte der einzelnen Versuchsreihen unter sich in der Größenordnung vergleichbar sind. In allen Reihen ist die Benetzbarkeit bei den bei pH 3,5 hergestellten Ledern größer als bei den Ledern, die bei natürlichem pH-Wert ausgegerbt wurden, und ebenso ist bei gleichem pH-Wert in allen Fällen mit zunehmendem Salzzusatz ein rascheres Einziehen des ersten Tropfens in das Leder festzustellen. Nicht ganz so stark, aber ebenfalls sehr eindeutig, macht sich diese Steigerung bei der Wasseraufnahme bemerkbar, und zwar erwartungsgemäß auch hier wieder am stärksten bei der Versuchsreihe 3 bei den Ledern, die bei pH 3,5 ausgegerbt wurden. Diese höhere Wasseraufnahme kann nicht mit einer Hygroskopizität im Leder eingelagerter Salze in Zusammenhang stehen, da diese nach der Gerbung praktisch restlos ausgewaschen wurden, sondern es handelt sich vielmehr

tatsächlich um ein Verhalten der eigentlichen Ledersubstanz, das ohne Zweifel zum mindesten teilweise mit der geringeren Gerbintensität und dem geringeren Quellungsstand bei höherem Salzzusatz in Zusammenhang steht.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen,

daß ein Zusatz von Salzen starker Säuren bei der Gerbung sich nach verschiedener Richtung hin auswirken kann. Einmal können bei Gegenwart von Salzen zur Einstellung auf gleichen pH-Wert mehr Säuren in das Gerbsystem eingebaut werden. Zum andern wird durch solche Salze namentlich bei saureren Brühen die Schwellung der Haut herabgesetzt, so daß die erhaltenen Leder weicher und flexibler werden. Gleichzeitig wird die Farbe des Leders aufgehellt. Weiter wird zwar die Diffusion des Gerbstoffes in die Haut vermutlich als Folge der geringeren Schwellung beschleunigt, andererseits aber die Bindung wesentlich beeinträchtigt. Im Zusammenhang mit der Verschlechterung der Bindung wird die Wasseraufnahme des Leders, insbesondere in den den Verbraucher interessierenden ersten Einwirkungsstadien, mehr oder weniger gesteigert. Daraus läßt sich folgern, daß die Anwesenheit von Salzen starker Säuren im ganzen Gerbsystem unerwünscht ist, da dadurch die Gerbung verzögert wird und im Zusammenhang damit auch die Ledereigenschaften verschlechtert werden. Wenn Salze stark wirkender Säuren mitverwendet werden, um eine Schwellung des Faserge-füges zurückzudrängen und damit Weichheit und Geschmeidigkeit des Leders zu fördern, dann dürfen solche Salze ohne Zweifel nur in den Anfangsstadien der Gerbung vorhanden sein, indem man sie entweder in Form eines Pickels vor der Gerbung oder zu den schlechtesten Farbbrühen zusetzt. Wie sich Salzzusätze nur in diesen Stadien auf die Qualität des Leders auswirken, wird noch zu untersuchen sein. In den späteren Gerbstadien dagegen ist die Anwesenheit von Salzen unerwünscht. Damit wird auch die früher empirisch aufgestellte Forderung bestätigt 6), daß Austauschgerbstoffe keine zu hohen Gehalte an glühbeständigen Mineralbestandteilen enthalten dürfen, und nach den vorliegenden Erfahrungen muß diese Forderung auch auf die meist von einer Neutralisation bei ihrer Herstellung herrührenden Ammoniumsalze ausgedehnt werden. Ebenso können große Mengen solcher Salze in umgestellten (gesüßten) Auszügen pflanzlicher Gerbstoffe entsprechende Nachteile bewirken. Damit in Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß bei der stärkeren Mitverwendung von Ligninextrakten deren höherer Mineralstoffgehalt die Wasserzügigkeit des Leders ungünstig beeinflussen kann. Die bisherigen Untersuchungen haben sich lediglich auf die Salze starker Säuren und auf die Verwendung von Mimosaextrakt als Gerbstoff bezogen. Wir werden in späteren Veröffentlichungen über Versuche beim Einsatz von Salzen schwacher Säuren und über die Auswirkungen bei anderen Gerbmaterialien berichten.

Zusammenfassung

1. Die durchgeführten Untersuchungen bestätigen die in der vorhergehenden Mitteilung dargelegten Beziehungen zwischen pH-Wert und Art und Menge der im Gerbsystem vorhandenen Säuren und Salzen starker Säuren. Die Konstanz der pH-Einstellung während der Gerbung ist bei Verwendung organischer Säuren infolge der größeren Reserven an undissoziierten Säuremolekülen besser als bei Verwendung starker Säuren und steigt außerdem mit dem Salzgehalt und dem dadurch bewirkten höheren Säurebedarf für die Einstellung auf gleichen pH-Wert an.

2. Durch den Zusatz von Salzen starker Säuren wird die Quellung der Haut vermindert und damit werden weichere und flexiblere Leder erhalten. Das macht sich insbesondere bei saureren Gerblösungen bemerkbar und insbesondere dann, wenn bereits bei der Angerbung größere Salzmengen anwesend sind, während der Einfluß höherer Salzmengen in den späteren Gerbstadien,

nachdem der Schwellungszustand des Fasergefüges durch die Gerbung bereits weitgehend fixiert ist, kaum zur Auswirkung kommt.

3. Die Farbe des Leders ist um so heller, je niedriger der pH-Wert ist, bei dem gegerbt wird, und je mehr Salze starker Säuren anwesend sind. Dabei wirken Sulfate stärker aufhellend als Chloride.

4. Mit zunehmendem Gehalt der Gerbbrühen an Salzen starker Säuren wird die Diffusion des Gerbstoffes in die Haut beschleunigt, insbesondere, wenn die Salze schon in den Anfangsstadien vorhanden sind und damit die Quellung des Fasergefüges vermindern. Dagegen wird die Bindung des Gerbstoffes mit zunehmendem Gehalt der Brühen an Salzen starker Säuren vermindert. Diese Verminderung ließ sich unter den gewählten Gerbbedingungen selbst bei einer Gerbdauer von zwei Monaten nicht ausgleichen.

5. Ein Einfluß der untersuchten Säure-Salz-Systeme auf die Zugfestigkeit des Leders war nicht festzustellen. Ebenso war auch bei größeren Essigsäuremengen kein nachteiliger Einfluß durch die hydro-trope Wirkung des undissoziierten Säureanteils zu beobachten. Dagegen steigt die Dehnbarkeit des Leders bei zunehmendem Gehalt der Brühen an Salzen starker Säuren an, insbesondere wenn die Gerbung in saurerem Medium erfolgte und wenn die Salze bereits in den Anfangsstadien vorhanden waren. Damit bestätigen sich die obigen Feststellungen über den Einfluß auf Quellung und Flexibilät des Leders.

6. Mit zunehmendem Salzgehalt der Gerbbrühe werden die Benetzbarkeit und das Wasseraufnahmevermögen des Leders gesteigert. Im Interesse einer Gerbbeschleunigung und einer Verbesserung der Qualität ist daher die Anwesenheit größerer Mengen von Salzen starker Säuren in den Gerbbrühen möglichst zu vermeiden. Sie können höchstens zur Beeinflussung der Blößenschwellung und Flexibilität entweder in Form eines Pickels vor der Gerbung oder als Zusatz zu den schlechtesten Gerbbrühen verwendet werden. Aus dem gleichen Grunde sollten umgestellte pflanzliche Gerbstoffe, synthetische Gerbstoffe und Ligninextrakte keine zu hohen Gehalte an Salzen starker Säuren, auch an Ammonsalzen, enthalten. Wir danken dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Weiter danken wir Fräulein Ingrid Hertzsch für ihre verständnisvolle Mitarbeit.

Literaturverzeichnis

1) G. H. W. Humphreys, Das Leder 4, 97 (1953).

2) K. H. Gustavson, JSLTC 1954, 162; H. Herfeld u. G. Zimmermann, siehe Diplomarbeit G. Zimmermann, Leipzig 1956.

3) D. Burton u. J. M. Harrison, JSLTC 1950, 21; D. Burton, J. Harrison u. T. Turner, JSLTC 1951, 170.

4) H. Anderson u. J. Daniel, JSLTC 1952, 259; H. Anderson, JSLTC 1957, 2.

5) G. Cooper u. R. B. Newton, JSLTC 1956, 279.

6) F. Stather und H. Herfeld, Ges. Abhandl. d. Deutsch. Lederinst. Freiberg, Heft 8, 21 (1952).

Kategorien:

Alle-Seiten, Gesamt, Lederherstellung, ledertechnik, Sonderdrucke, Gerbung, Pickel

---

Quellenangabe:

Quellenangabe zum Inhalt

Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

Bei der Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de besteht eine Zitierpflicht gemäß Lizenz CC Attribution-Share Alike 4.0 International. Informationen dazu finden Sie hier Zitierpflicht bei Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de. Für die kommerzielle Nutzung von Inhalten aus Lederpedia.de muss zuvor eine schriftliche Zustimmung (Anfrage via Kontaktformular) zwingend erfolgen.

---

www.Lederpedia.de - *Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon*
Eine freie Enzyklopädie und Informationsseite über Leder, Ledertechnik, Lederbegriffe, Lederpflege, Lederreinigung, Lederverarbeitung, Lederherstellung und Ledertechnologie

---

From:
https://www.lederpedia.de/ - **Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon**

Permanent link:
https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/03_ueber_den_einfluss_von_salzen_starker_mineralsaeuren_auf_die_gerbung_mit_mimosarindenextrakt_aus_dem_jahr_1960

Last update: **2019/04/28 13:56**