

# 121 Untersuchungen über die Quellung und Prallheit tierischer Haut in Säurelösungen aus dem Jahre 1975

Von H. Herfeld und B. Schubert

Die Veröffentlichung behandelt Untersuchungen, die sich mit der Quellung und Prallheit tierischer Haut in Säurelösungen befassen. Diese Untersuchungen unterscheiden sich methodisch von sonstigen Arbeiten zu dieser Frage dadurch, dass neben der Quellung auch die Prallheitswerte bestimmt wurden und die Ermittlung durch direkte Messung der Dickenzunahme und der Verminderung der Kompressibilität erfolgte. Es wurde der Einfluß von Mineralsäuren, organischen Säuren und nichtquellenden Säuren auf Quellung und Prallheit bestimmt, der Einfluss der Temperatur und des Flottenvolumens ermittelt und aus diesen Ergebnissen eine Reihe für die Praxis wichtige Folgerungen gezogen. Ferner wurde ein Pickel- und Chromgerbverfahren entwickelt, bei dem mit an sich quellenden Säuren ohne Kochsalzzusatz gearbeitet wird.

This paper deals with the swelling and plumpness of cattle hide in acidic Solutions. The investigation of this work differed from other researches that the plumpness beside the swelling could be defined. These determinations could be followed through the direct measurements of the thickness increase and compressibility's change the influence of mineral acids, organic acids and the so-called nonswelling acids were appointed through the swelling and plumpness, also the effect of temperature and float volume were determined. From these results, series of important practice conclusion were drawn up. Moreover the pickling and tanning processes would be developed by the using of acids without addition of Sodium chloride.

H. Herfeld und B. Schubert\*

## Untersuchungen über die Quellung und Prallheit tierischer Haut in Säurelösungen

Wir haben vor einigen Jahren über umfangreiche Untersuchungen auf dem Äschergebiet berichtet, die mit dem Ziel durchgeführt wurden, für die verschiedenen Äschersysteme die Quellung und Prallheit zahlenmäßig zu bestimmen und dabei festzustellen, von welchen Faktoren diese beiden Eigenschaften abhängig sind (pH-Wert, anwesende Kationen, Gegenionenwirkung und hydrotrope Wirkung). Wir konnten daraus und aus gleichzeitig durchgeführten Äscherversuchen ferner die Beziehungen aufzeigen, die zwischen diesen beiden Eigenschaften und dem Äscheraufschluß und damit auch zu den Ledereigenschaften bestanden, dahingehend, dass für den Äscheraufschluß zwar eine gewisse Quellung unerlässlich ist, um eine Auflockerung des Fasergefüges zu erhalten, dass aber, je mehr die Quellung in die Prallheit übergeht, auch der Äscheraufschluss wieder abnimmt. Gleichzeitig konnten wir für den Praktiker die Variationsmöglichkeiten herausarbeiten, die ihm für die Beeinflussung der Quellung und Prallheit zur Verfügung stehen, und dabei als eine bis dahin nicht bekannte Variante die Fassschwöde entwickeln. Es lag nun nahe, entsprechende Quellungs- und Prallheitsuntersuchungen auch im sauren Bereich durchzuführen, um zu klären, von welchen Faktoren die Quellung und die Prallheit tierischer Haut hier abhängig sind und wie sie sich auf die

Eigenschaften des Fertigproduktes auswirken. Alle Gerbprozesse, mit Ausnahme der Aldehydgerbung, werden ja in mehr oder weniger saurem Gebiet durchgeführt, durch die Fixierung eines bestimmten Grades der Quellung und Prallheit werden dabei Weichheit bzw. Stand des Leders beeinflusst, und bei Festgerbung einer zu hohen Prallheit werden zwangsläufig unerwünschte Steifheit und Narbenbrüchigkeit verursacht.

Die Zahl der Untersuchungen über die Säurequellung tierischer Haut ist groß, seit Paeßler und Appellius sich erstmalig eingehender mit dieser Frage beschäftigten<sup>4</sup>. Leider wurden diese Untersuchungen aber zum größten Teil unter Verwendung von Gelatine oder Hautpulver oder Haut in sonst wie zerkleinerter Form oder mit einzelnen Kollagenfasern durchgeführt, und die so erhaltenen Ergebnisse sind in ihrer praktischen Auswirkung nicht ohne weiteres auf das Verhalten des gewachsenen dreidimensionalen Fasergeflechts übertragbar. Soweit sie an geäschelter oder entkalkter oder nichtgeäschelter gewachsener Haut vorgenommen wurden<sup>5, 6</sup>, wurde meist nur das Quellungsgewicht, also die bei der Quellung gleichzeitig erfolgende Wasseraufnahme bestimmt und daraus auf den Grad der Quellung geschlossen, obwohl das nach unseren Erfahrungen im alkalischen Gebiet in vielen Fällen nicht zulässig ist. Insbesondere wird im Bereich starker Quellung durch die zunehmende Verspannung des Fasergefüges leicht wieder mechanisch Wasser aus der Haut verdrängt, was dann als Verminderung der Quellung gewertet werden müsste, während in Wirklichkeit eine Zunahme der Quellung und insbesondere der Prallheit vorliegt. Vor allem aber wurde, von wenigen Ausnahmen abgesehen, meist keine Differenzierung zwischen Quellung und Prallheit vorgenommen, obwohl diese beiden Eigenschaften keineswegs parallel laufen und eine klare Abgrenzung für viele praktische Folgerungen, wie die Untersuchungen auf alkalischem Gebiet gezeigt haben, von entscheidender Bedeutung ist. Wilson und Gallun<sup>7</sup> haben zwar nach dieser Richtung hin erste Untersuchungen begonnen, die sich aber nur auf den Einfluss von Phosphatpuffern und Milchsäure beschränkten. Jüngst<sup>8</sup> wies in einer Diskussionsbemerkung darauf hin, dass auch bei Einwirkung von Säuren auf tierische Haut zwischen Quellung und Prallheit unterschieden werden müsse, und vermutete, dass diese beiden Eigenschaften nicht den gleichen Gesetzmäßigkeiten unterworfen seien und von verschiedenen Säuren unterschiedlich beeinflusst würden. Pothier<sup>9</sup> und Wollenberg<sup>10</sup> haben über Prallheitserscheinungen der Haut in Lösungen pflanzlicher Gerbstoffe für sich und bei Zusatz von Säuren und Pickelgemischen berichtet. Diese wenigen Untersuchungen reichen aber nicht aus, um ein genügend zuverlässiges und umfassendes Bild darüber zu geben, von welchen Faktoren die Prallheit tierischer Haut im sauren Gebiet abhängig ist und wie sie sich auf die Eigenschaften des Fertigproduktes auswirkt.

Wir haben dagegen bei unseren Untersuchungen wieder die Quellung und Prallheit direkt zahlenmäßig bestimmt, und zwar die Quellung durch Bestimmung der Stärkezunahme, die Prallheit, das heißt die gegenseitige Verspannung der Fasern im dreidimensionalen Fasergeflecht der Haut durch Ermittlung der Verminderung der Kompressibilität. Auf die Methodik dieser Messungen soll hier nicht weiter eingegangen werden, sie kann in unseren früheren Untersuchungen nachgelesen werden<sup>1</sup>. Bezüglich des Versuchsansatzes seien die folgenden Angaben vorausgeschickt:

1. Die Untersuchungen wurden an süddeutschen Kalbfellen von 4,5-7,5 kg durchgeführt, die zuvor geäschert, gespalten und sorgfältig mit Ammoniumsulfat durchentkalkt wurden. Anschließend wurde 2 Stunden bis zur völligen Sulfatfreiheit gespült.

2. Die Flotte betrug, soweit nichts anderes angegeben, stets 200% auf Weichgewicht. Die Praxis arbeitet zwar meist mit geringeren Flotten, aber für unsere Versuche war dann bei extremen Quellbedingungen die verfügbare Wassermenge für die Erreichung einer maximalen Quellung oft zu gering und zum anderen lag zu wenig Endflotte vor, um auch chemische Untersuchungen durchführen zu können. Da wir gleichzeitig aber auch den Einfluss der Flottenmenge in gesonderter Versuchsreihe untersuchten, konnten wir es bei 200% belassen.

3. Die meisten Versuche erfolgten bei 25°C und 24 Stunden Einwirkung, um wirklich reproduzierbare Endwerte zu erhalten.

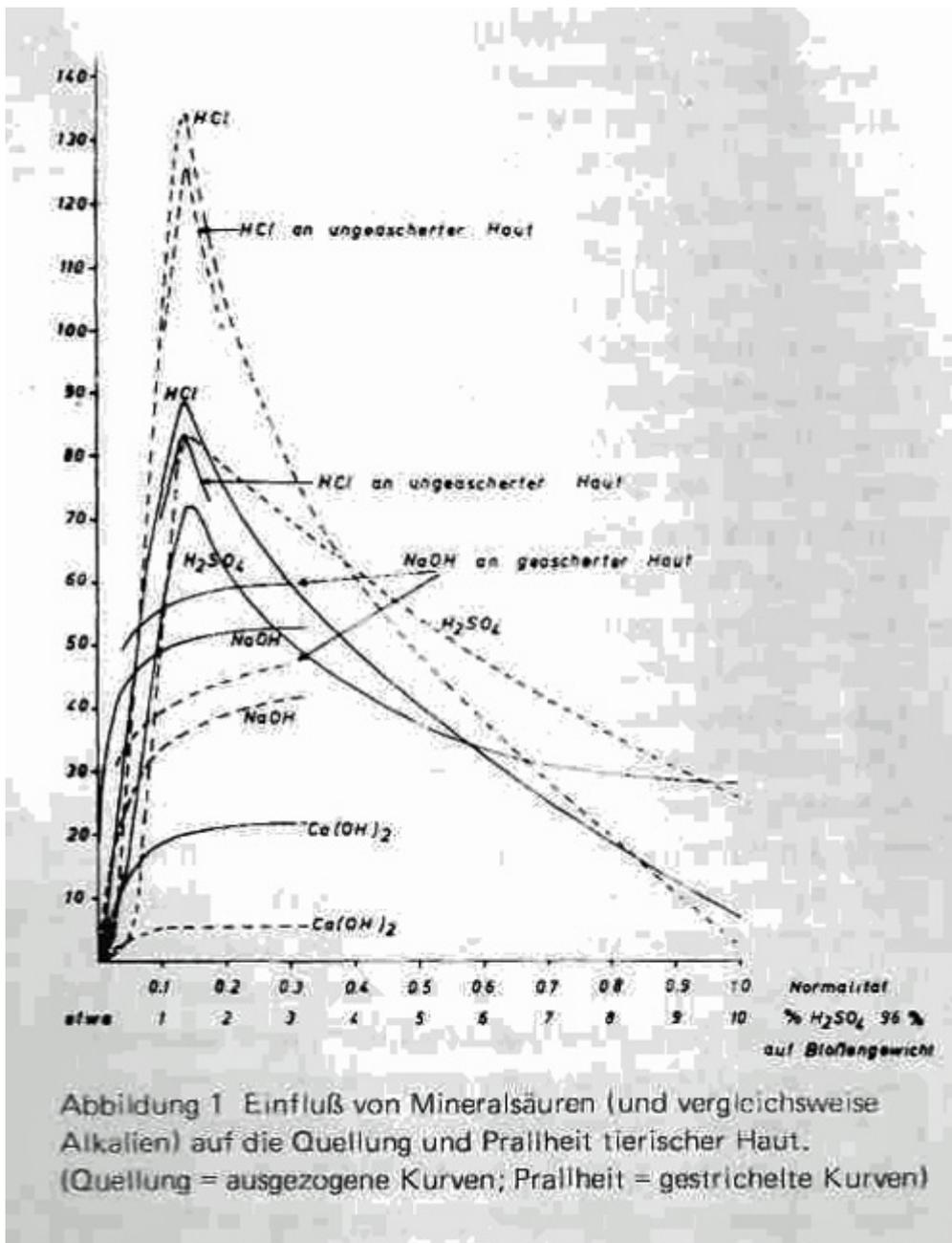
# I. Einfluss von Mineralsäuren auf Quellung und Prallheit

In einer Reihe von Versuchen haben wir uns mit der Frage befasst, wie sich Salz- und Schwefelsäure hinsichtlich ihrer quellenden und prallmachenden Wirkung auf die Haut auswirken und untereinander unterscheiden. Dabei wurde die Konzentration im Bereich von 0,03 bis 1,0 Normalität gesteigert, was bezogen auf das Blößengewicht bei Anwendung von 200% Flotte im Falle 96%iger Schwefelsäure 0,3-1 0,1%, im Falle 37%iger Salzsäure 0,6-19,5% auf Blößengewicht entspricht. Die bei diesen Versuchen ermittelten Werte enthält Bild 1, wobei die hier und in den folgenden Bildern ausgezogenen Kurven stets die Quellwerte, die gestrichelten Kurven die Werte für die Prallheit wiedergeben.

Die Abbildung zeigt die allgemein bekannten charakteristischen Quellungskurven, die Quellung steigt bis zu einem scharfen Maximum an, das im Bereich von etwa 0,13-0,14 Normalität liegt und mit dem Maximum der Säureaufnahme zusammenfällt und wobei es sich um das Optimum der gleichsinnigen Aufladung handelt. Mit weiterer Steigerung der Säuremenge tritt dann die Gegenionenwirkung ein, die Dissoziation der gebildeten Proteinsalze wird nach dem Massenwirkungsgesetz zurückgedrängt und damit die Quellung wieder vermindert.

Das alles ist ebenso bekannt wie die Tatsache, dass die Salzsäure stärker quellend wirkt als die Schwefelsäure, in gleicher Weise wie im alkalischen Gebiet Natriumionen bei gleicher Normalität der Lösung eine viel stärkere Quellung und Prallheit als Calciumionen bewirken. Kollagenchlorid ist also stärker dissoziiert als Kollagensulfat. Um die in der Praxis angewandten Konzentrationsbereiche in die richtige Relation zu den Tabellenwerten zu stellen, sei erwähnt, dass beim normalen Pickel die Säurekonzentration bei Schwefelsäure nicht über 1 bis höchstens 1,3% auf Blößengewicht beträgt, also nicht in den Bereich jenseits des Maximums der Quellung und Prallheit kommt. Bei der Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen beträgt der Säuregehalt etwa 0,3-0,5% und steigt bei der Herstellung von Sohlleder im Altgerbverfahren vielleicht auf 1 -1,5% an, doch handelt es sich hier um organische Säuren, auf deren abweichendes Quellverhalten wir später noch ausführlich eingehen, und außerdem liegen in den abgearbeiteten Brühen bereits gewisse Pickelsysteme vor, so dass die maximale Quellung bei weitem nicht erreicht wird.

## Abbildung 1



Bei den Konservierungspickeln kann die Menge an Schwefelsäure bis zu 2%, unter Umständen bis zu 2,5% ansteigen und liegt dann bereits im Bereich jenseits des Optimums, und schließlich sei für die Anwendung von Pelzpickeln erwähnt, dass dort Säuremengen verwendet werden, die die 4-8fache Menge der Konzentration in Gerbereipickeln, auf Zentrifugiergewicht bezogen, betragen, so dass hier auch schon der Bereich jenseits des Maximums eine Rolle spielen kann.

Ganz unerwartet waren dagegen unsere Feststellungen bezüglich der Prallheit, und hier

möchten wir 3 Punkte anführen:

1. Die Prallheitskurven liegen in allen Fällen wesentlich höher als die zugehörigen Quellungskurven. Zwar sind die Kurven nicht direkt miteinander vergleichbar, da für Quellung und Prallheit unterschiedliche Ausdrucksformen gewählt sind, aber der Vergleich mit den Kurven im alkalischen Gebiet (angeführt sind in Bild 1 aus unseren früheren Untersuchungen die Kurven für Kalk und Natronlauge) zeigt, dass dort stets die Prallheitskurven niedriger lagen als die Quellungskurven, während im sauren Gebiet gerade das Umgekehrte der Fall ist. Säuren führen also bei äquivalentem Mengeneinsatz viel rascher zu einer starken Verspannung des Fasergefüges als Alkalien. Dies zeigt

sich bei der Salzsäure noch viel stärker als bei der Schwefelsäure. Während im Optimum die Quellung bei Salzsäure nur um etwa 20% höher liegt als bei Schwefelsäure, beträgt der Unterschied bei den Prallheitswerten rund 60%

2. Die Werte für Quellung und Prallheit liegen aber auch absolut im sauren Bereich beim Vergleich gleicher Normalität der eingesetzten Chemikalien wesentlich höher als im alkalischen Gebiet<sup>17</sup>. Die Kurven in Bild 1 machen diese Unterschiede besonders deutlich. Für den Vergleich mit Kalk ist das verständlich, da der Kalk eine nur mäßig quellende und kaum prallmachende Wirkung besitzt. Aber auch im Vergleich zur Natronlauge (und damit auch im Vergleich zu Schwefelnatrium) ist die optimale quellende und insbesondere prallmachende Wirkung der beiden Mineralsäuren wesentlich stärker. Wir haben zunächst gemutmaßt, dass die großen Unterschiede darauf zurückzuführen sein könnten, dass die Alkalieinwirkung bei unseren früheren Versuchen auf ungeäscherter Haut, die Säureeinwirkung dagegen auf schon geäscherter Blöße erfolgte und dass durch den vorher erfolgten Äscheraufschluss eine stärkere Quellbarkeit verursacht wird. Zwar hat Toth<sup>6</sup> festgestellt, dass eine vorherige Alkalibehandlung kaum einen Einfluss auf das Säureaufnahmevermögen besitzt, aber trotzdem könnte der dabei erfolgte Äscheraufschluss des Fasergefüges doch die Intensität der nachfolgenden Quellungen beeinflussen. Wir haben daher auch die Säurequellung an ungeäscherter Haut bzw. die Natronlaugequellung an geäscherter Hautmaterial untersucht, und auch diese Kurven sind mit den Maximalwerten in Bild 1 eingetragen. Die Differenzen zeigen zwar, dass das Quellvermögen bei geäscherter Blöße grundsätzlich höher liegt als bei ungeäscherter Haut, die verhältnismäßig geringen Unterschiede vermögen aber die großen Differenzen in den Quellungen und Prallheitskurven der Mineralsäuren und der Alkalien nicht zu erklären.

Diese festgestellten Unterschiede lassen nur die Folgerung zu, dass die Proteinsalze der Salz- und Schwefelsäure (Kollagenchlorid und Kollagensulfat) stärker dissoziiert sind als Natriumproteinat und natürlich erst recht Calciumproteinat, und dass damit im ersteren Falle eine stärker gleichsinnige Aufladung und damit Abstoßung entsteht. Da schon im Falle des Natriumkollagenats im Optimalbereich die maximal mögliche Quellung (Dickenzunahme) weitgehend erreicht ist, das Fasergefüge also schon sehr stark verspannt ist, kann sich eine weitere Steigerung der Aufladung nur noch beschränkt in einer weiteren Erhöhung der Quellung im Sinne einer Dickenzunahme auswirken und muss daher vorwiegend zu einer Steigerung der gegenseitigen Verspannung der Fasern im Fasergefüge, also der Prallheit führen. Damit ist die starke Erhöhung der Prallheitskurven im sauren Bereich auch über die Quellungskurven hinaus verständlich.

Für die Praxis bedeuten die getroffenen Feststellungen, dass im sauren Gebiet eine viel stärkere mechanische Beanspruchung des Fasergefüges erfolgt. Man kann selbst reine Schwefelnatriumlösungen auf tierische Haut einwirken lassen, ohne in dem beim Äscher üblichen Konzentrationsbereich eine mechanische Zerstörung des Fasergefüges befürchten zu müssen. Man bekommt dann zwar keinen guten Äscheraufschluss des Fasergefüges, da das Hautmaterial zu prall ist, aber die mechanische Festigkeit bleibt im wesentlichen bestehen. Wenn wir aber eine gepickelte Haut nicht sachgemäß in Kochsalzlösung entpickeln, sondern direkt in Wasser geben und damit durch Auswaschen des Kochsalzes die Pickelwirkung aufheben, tritt bekanntlich eine starke Oberschwellung ein, die häufig zu einem Zerreißen der Fasern, zumindest zu einer viel stärkeren Verminderung der Festigkeitseigenschaften des Fasergefüges der Haut führt als im alkalischen Gebiet. Somit ist das Auslösen einer Säureprallheit viel gefährlicher als die Alkaliprallheit, wir merken das in der Praxis nur nicht, weil wir Säuren meist nur in Pickelsystemen anwenden. Aber z. B. bei Durchführung der pflanzlichen Gerbung im sauren Gebiet ist die Gefahr der Festgerbung eines überschwellten Zustandes und damit des Auftretens von Narbensprödigkeit schon bei verhältnismäßig niedrigen Säurekonzentrationen beträchtlich.

3. Eine dritte Folgerung bezieht sich auf die Frage des Aufschlusses der Fasergefüge im sauren Bereich. Im alkalischen Gebiet haben wir zeigen können, dass der sogenannte Äscheraufschluss nur in

höher alkalischem Gebiet erfolgt und daher stets mit einer Quellung parallel läuft, dass er aber um so mehr zurückgedrängt wird, je mehr wir aus dem Bereich der Quellung in das Gebiet der Prallheit kommen, je stärker also eine Verspannung des Fasergefüges vorliegt. Die Kurven der Quellung und Prallheit für Kalk in Bild 1 zeigen noch einmal, dass die besonders günstige Wirkung des Kalks im Äscher darauf zurückzuführen ist, dass man zwar zu hohen pH-Werten der Lösung bis 12,5 kommt, andererseits aber die Quellung gering und die Prallheit außerordentlich niedrig ist, so dass im reinen Kalkäscher die idealen Voraussetzungen für einen guten, oft sogar zu starken Äscheraufschluß gegeben sind. Für den sauren Bereich mussten wir feststellen, dass bei ausschließlicher Anwendung von Salz- und Schwefelsäure keine aufschließende Wirkung zu erreichen war. Entweder war die Säuremenge zu gering oder bei steigender Säuremenge stieg die Prallheit so rasch an, dass zwar eine unerwünschte mechanische Beanspruchung des Fasergefüges bis zum Zerreißen, nicht aber eine aufschließende Wirkung erreicht wurde. Erst wenn wir Pickel anwandten, also die prallmachende Wirkung der Säure durch Salzzusätze mehr oder weniger stark unterdrückten, trat mit zunehmender Einwirkungsdauer ein Säureaufschluss ein.

Über die Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen wird in einer späteren Veröffentlichung noch ausführlich berichtet.

## II. Einfluss organischer Säuren auf Quellung und Prallheit

Neben dem Verhalten der Salz- und Schwefelsäure hat uns auch die quellende und prallmachende Wirkung organischer Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und Propionsäure) interessiert, da auch diese Säuren in der Praxis Verwendung finden. Bild 2 gibt die entsprechenden Werte der Quellung und Prallheit für diese Säuren wieder, und zugleich sind auch die Maxima der entsprechenden Kurven für Salz- und Schwefelsäure nochmals eingetragen. Die Untersuchungen erfolgten wieder im Bereich von 0,03-1,0 Normalität, was für die Praxis umgerechnet bei 200% Flotte 0,33-1 0,72% 85%ige Ameisensäure, 0,36-11,88% 100%ige Essigsäure, 0,44-14,65% Propionsäure 100%ig und 0,68-22,28% 80%ige Milchsäure auf Blößengewicht bedeutet. Um im Falle der Milchsäure den unkontrollierbaren Einfluss des in konzentrierter Lösung immer vorhandenen Anhydrids zu vermeiden, wurden die Lösungen nach Verdünnung zunächst 7 Stunden am Rückflussfühler gekocht und damit anhydridfrei verwendet.

Es ist bekannt, dass die organischen Säuren einen anderen Verlauf der Quellungskurven ergeben, da hier die eigentliche Ladungsquellung bei höheren Konzentrationen gleichzeitig durch eine hydrotrope Wirkung der undissoziierten Carboxylgruppen überlagert ist<sup>11</sup>. Dadurch wird die Quellwirkung gesteigert, und außerdem werden die Maxima der Kurven nach rechts verschoben. Diese Steigerung der Quellung hängt also nicht mit einer stärkeren Dissoziation der sich bildenden Proteinsalze zusammen, sonst müsste sie sich schon im Gebiet geringer Konzentrationen bemerkbar machen, sondern sie erfolgt dadurch, dass infolge der erwähnten hydrotropen Wirkung der undissoziierten Carboxylgruppen die Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Polypeptidketten gelöst werden und damit eine stärkere Auswirkung der elektrostatischen Abstoßung gleichgeladener Bezirke ermöglicht wird. Interessant ist dabei, dass auch bei den organischen Säuren die prallmachende Wirkung außerordentlich groß ist und daher auch hier die Prallheitskurven stets erheblich höher liegen als die Quellungskurven. Die Auffassung, dass organische Säuren in der Quellwirkung und insbesondere in der prallmachenden Wirkung milder seien als starke Mineralsäuren, ist also nicht für den ganzen Konzentrationsbereich zutreffend, sondern nur für niedrige Konzentrationen, und mit Recht haben

Küntzel und Biedermann schon vor 35 Jahren auch die organischen Säuren mit in die Gruppe der starken Entkalkungssäuren eingegliedert. Insbesondere die Ameisensäure gibt im Maximum eine stärkere Quellung als die Schwefelsäure und erreicht in der prallmachenden Wirkung fast die Salzsäure, allerdings erst bei höheren Konzentrationen. In der homologen Reihe der Kollagensalze mit Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure nimmt die quellende und prallmachende Wirkung trotz steigender Hydrotropie (als Folge geringerer Dissoziation der freien Säure) wieder ab, was auf eine in dieser Reihenfolge abnehmende Dissoziation der gebildeten Kollagensalze zurückzuführen sein dürfte.

## Abbildung 2

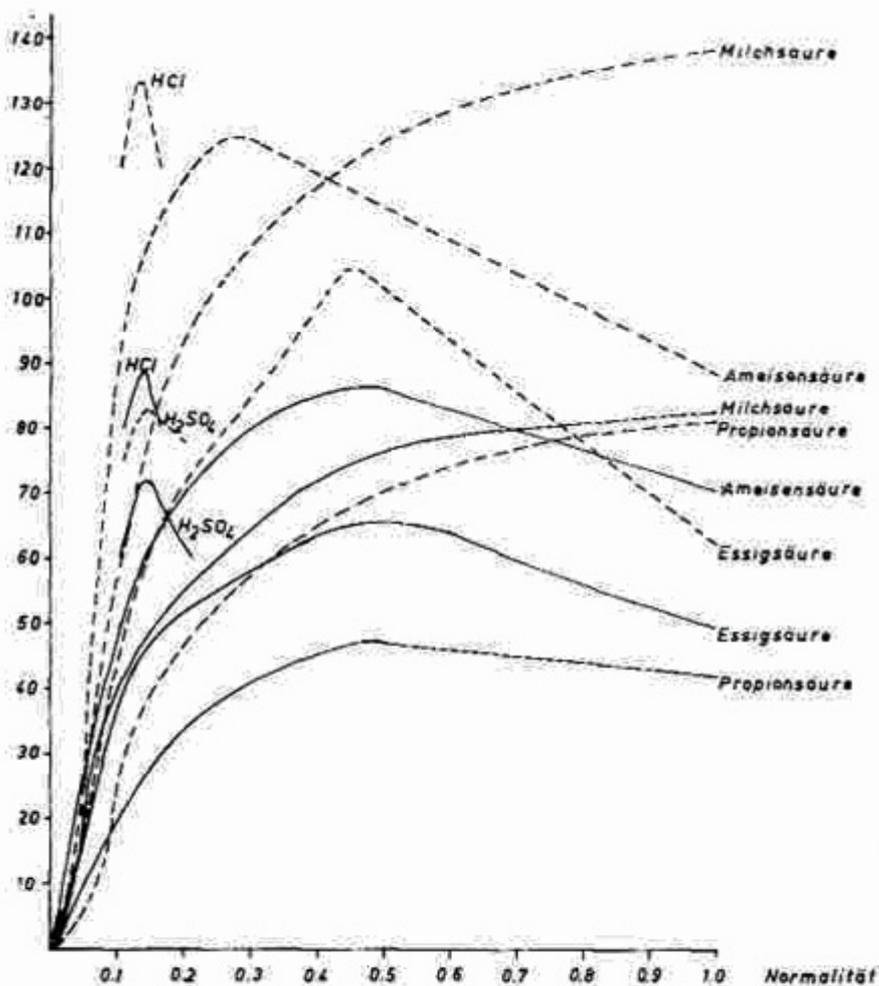


Abbildung 2 Einfluß organischer Säuren auf die Quellung und Prallheit tierischer Haut. (Quellung = ausgezogene Kurven; Prallheit = gestrichelte Kurven)

Im Falle der Milchsäure (Hydroxypropionsäure) liegen die Quellungs- und Prallheitskurven wesentlich höher, so dass im Rahmen des untersuchten Konzentrationsbereichs die optimalen Quellungs- und Prallheitswerte noch nicht erreicht sind. Essigsäure und Milchsäure wirken also tatsächlich bei der Entkalkung nur milder, weil sie dabei in Portionen zugegeben werden, während die Optima der Quellung und Prallheit mehr nach rechts, also ins Gebiet höherer Säurekonzentrationen verschoben sind, so dass in dem angewandten Bereich tatsächlich eine mildere Wirkung vorliegt. Bei der Milchsäure kommt hinzu, dass ein Teil der Säure stets als Anhydrid vorliegt und daher erst nach und

nach wirksam wird.

## III. Quellung und Prallheit der Narbenschicht

Gesonderte Untersuchungen sollten sich mit der Quellung und Prallheit der Narbenschicht befassen. Es ist bekannt, dass sich die Narbenschicht bei Quellungsversuchen grundsätzlich anders verhält als das übrige Fasergefüge. Da im Narben eine viel dichtere Verflechtung des Fasergefüges vorliegt und die Fasern mehr zweidimensional und in strafferer Verspannung verflochten sind, muss hierbei der Zustand des Prallwerdens schon bei wesentlich niedrigeren Säurekonzentrationen erreicht werden. Diese Tatsache ist dem Praktiker dadurch bekannt, dass sich jede Versprödung des Fasergefüges durch Festgerbung eines zu starken Quellungszustandes in erster Linie in Narbenbrüchigkeit und Narbenplatzen auswirkt. Es schien daher interessant, auch diese Tatsache zahlenmäßig nach unserer Untersuchungsmethode zu erfassen, um dadurch Erkenntnisse zur Vermeidung von Narbenbrüchigkeit und Narbenplatzen zu erhalten. Wir haben daher an acetontrockneten Häuten die Narbenschicht so abgespalten, dass sie nur die Papillarschicht umfasste, und an diesen Spalten entsprechende Versuche gemacht.

Leider ließ sich das von uns angestrebte Untersuchungsziel nicht erreichen. Es zeigte sich, dass die Quellung der Narbenschicht, die nicht mehr mit dem übrigen Fasergeflecht verbunden ist, ganz anders erfolgt als bei intakter Haut. Die Quellungskurven lagen, von graduellen Unterschiedlichkeiten abgesehen, ähnlich, wie wir sie für das Gesamtfasergefüge festgestellt hatten, teilweise war die Quellung sogar etwas stärker. Die Prallheitskurven lagen dagegen entgegen unserer Erwartung wesentlich niedriger als bei den Untersuchungen des gesamten Hautfasergefüges und betrug teilweise nur etwa 20-30%, während wir verständlicherweise eine viel stärkere prallmachende Wirkung in dieser Zone erwartet hatten. Das ist sicher darauf zurückzuführen, dass das isolierte zweidimensionale Fasergeflecht des Narbens dem Quellungsdruck viel mehr nachgeben kann als die Narbenschicht, die mit der Retikularschicht fest verbunden ist, und dass daher mit zunehmender Quellung mehr ein „Auseinanderziehen“ des Gefüges erfolgt und damit eine gegenseitige Verspannung der Fasern als Grundlage für eine Prallheit nicht auftreten kann. Das kommt auch schon in den wesentlich niedrigeren Festigkeitseigenschaften der Spalte gegenüber dem ungespaltenen Fasergeflecht zum Ausdruck. Die an den Narbenspalten erhaltenen Werte ließen demgemäß keine Rückschlüsse auf das Verhalten der Narbenschicht zu, wenn sie mit dem übrigen Fasergeflecht verbunden ist.

## IV. Einfluss „nichtquellender“ Säuren auf Quellung und Prallheit

Wenn man sich mit Fragen der Quellung und Prallheit im sauren Gebiet befasst, kann man nicht an den sogenannten „nichtquellenden Säuren“ vorübergehen, zumal diese Säuren vielfältig bei der Lederherstellung eingesetzt werden, nach den Untersuchungen von Küntzel und Löchel<sup>12</sup> aber der Begriff der „Nichtquellung“, zumindest in dieser allgemeinen Form nicht zutreffend ist. Bergmann, Münz und Seligsberger haben schon 1930 bei Untersuchungen mit  $\alpha$  und  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure festgestellt, dass diese Säuren nur in gewissen niedrigen Konzentrationen eine quellende Wirkung auf die Haut ausüben, dagegen bei einer Konzentration von 4% und mehr eine entquellende Wirkung besitzen. Otto<sup>14</sup> hat später für eine ganze Reihe von aromatischen Sulfonsäuren den Begriff der

nichtquellenden Säuren erstmalig geprägt, die eine „Mittelstellung zwischen quellenden und gerbenden Säuren“ einnahmen. Er hat dabei unterschieden zwischen ein-, zwei- und mehrkernigen Sulfonsäuren. Diejenigen Säuren, die sich vom Benzol ableiten, liefern eine deutliche, wenn auch im Vergleich zu Mineralsäuren verminderte Quellung, bei den Sulfonsäuren des Naphthalins und der Naphthalinsubstitutionsprodukte liegt die Quellwirkung auf Hautsubstanz nur wenige Prozent über derjenigen von Wasser, und bei den drei- und mehrkernigen Säuren wurde eine Entquellung festgestellt und gleichzeitig durch eine Gerbwirkung eine Verfestigung der Struktur des Hautfasergefüges bewirkt. Küntzel und Löchel<sup>12</sup> haben dagegen zeigen können, dass mit Ausnahme der Schäffersäure und ihrer Derivate alle Arylsulfonsäuren in einem bestimmten Konzentrationsbereich Säurequellung bewirken. Hier sei zwar der Konzentrationsbereich, in welchem die untersuchten Sulfonsäuren eine Quellung bewirken, gegenüber dem Konzentrationsbereich bei Schwefelsäure verengt, ohne dass sich indessen ein sinnvoller Zusammenhang zwischen der Konzentration verschiedener Säurereste und ihrer jeweiligen spezifischen Quellungs Wirkung auffinden ließe.

Trotz dieser bereits vorliegenden Befunde haben wir die „nichtquellenden Säuren“, nochmals in den Bereich unserer Untersuchungen einbezogen, da die Untersuchungen von Küntzel und Löchel nur an Hautpulvern durchgeführt wurden, nicht an strukturierter Haut, als Maß für die Quellung nur die Wasseraufnahme bestimmt wurde und vor allem auch hier nicht zwischen Quellung und Prallheit unterschieden wurde, obwohl eine solche Differenzierung für die Einsetzbarkeit ebenfalls bedeutsam sein kann. Schließlich wurde mit sehr hoher Flottenmenge von 4000% auf Hautpulver gearbeitet, die weitab von den Konzentrationsverhältnissen der Praxis liegt, während wir unsere Untersuchungen mit 200% auf Blößengewicht durchführten, was 520% Wasser auf lufttrockene Blößen entsprechen würde. Für unsere Untersuchungen wählten wir nur solche Sulfonsäuren der aromatischen Reihe aus, die nach den Arbeiten von Küntzel und Löchel und anderen Autoren keine gerbende Wirkung auf das Hautmaterial haben, um hier ausschließlich die quellenden Eigenschaften dieser Säuren erfassen zu können, und zwar die Mono- und Disulfonsäure des Benzols und des Naphthalins sowie die 2-Naphthol-7-Sulfonsäure, die Brenzkatechin-3,5-disulfonsäure und die 5-Sulfonsalicylsäure. Nur ein Teil dieser Säuren lag in freier Form vor, die anderen als Natriumsalze und mussten daher mittels Kationenaustauscher als freie Säure gewonnen werden. Ein Teil der uns vorliegenden Produkte war mit freier Schwefelsäure verunreinigt, die erst durch Fällung mit Bariumhydroxid als Bariumsulfat abgetrennt wurde. Nach Herstellung der chemisch reinen Produkte wurden dann die Äquivalenzwerte potentiometrisch ermittelt. Die Säuren wurden mit gleicher  $S_03H$ -Äquivalenz eingesetzt, wobei das Vorhandensein der phenolischen und der Carboxylgruppen unberücksichtigt blieb, und zwar in steigenden Mengen von 0,03-0,36 Normalität.

## Tabelle 1

**Tabelle 1 Umrechnung der verschiedenen „nichts chwel lenden Säuren“ von Normalität in effektive Menge (100%ige Ware in % auf Blößengewicht)**

Normalität	0,01	0,06	0,12	0,18	0,24	0,36
Benzolsulfonsäure	0,32	1,89	3,79	5,69	7,58	11,38
Benzol-1,3-disulfonsäure	0,24	1,43	2,86	4,28	5,71	8,57
5-Sulfosalicylsäure	0,46	2,62	5,23	7,85	10,46	15,70
Brenzkatechin-3,5-disulfonsäure	0,26	1,62	3,24	4,86	6,48	9,72
β-Naphthalinsulfonsäure	0,42	2,50	4,99	7,49	9,98	14,98
Naphthalin-2,6-disulfonsäure	0,29	1,73	3,46	5,18	6,91	10,37
2-Naphtol-7-sulfonsäure	0,45	2,69	5,38	8,06	10,75	16,13

Da mit 200% Flotte gearbeitet wurde, entsprach der Prozenteinsatz auf Flotte der Hälfte der angeführten Werte

Alle verwendeten Sulfonsäuren mit Ausnahme der β-Naphthalinsulfonsäure wirkten unter den gewählten Versuchsbedingungen, wie Bild 3 zeigt, auf Hautpulver quellend, und zwar steigt auch hier wie bei den Mineralsäuren die Quellung mit steigender Säurekonzentration bis zu einem Maximum an und fällt dann wieder ab. Die Maximalwerte liegen mit 0,15 Normalität etwa im gleichen Säureangebotsbereich wie für die Maximalquellung der Mineralsäuren. Dieser Bereich entspricht einer Menge an Sulfonsäuren von 4-6% auf Blößengewicht (Tabelle 1), der Anwendungsbereich in der Praxis liegt also stets links von den Maxima. Aber nur 3 der untersuchten Produkte, die Benzolsulfonsäure, die Naphthalin-2,6-disulfonsäure und 2-Naphtol-7-Sulfonsäure zeigen im Maximum ein beträchtliches Quellvermögen, das nur wenig unter dem der Schwefelsäure liegt. Bei den restlichen Säuren ist die Quellung auch im Maximum sehr gering und sinkt mit steigender Konzentration sogar unter den Nullwert (Entquellung) ab. Die β-Naphthalinsulfonsäure wirkt in allen Konzentrationen entquellend.

## Abbildung 3

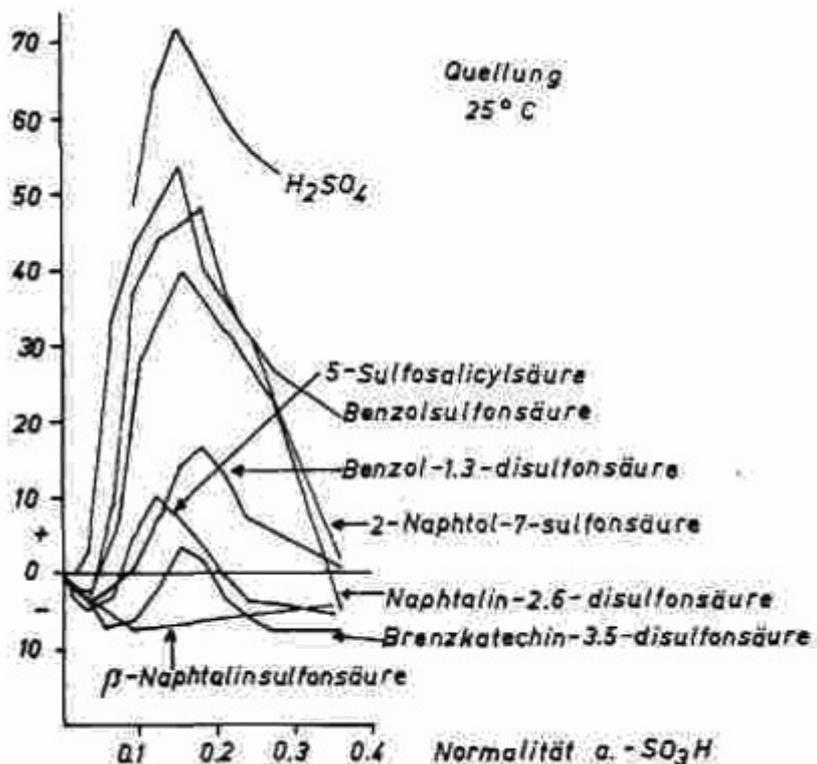


Abbildung 3 Quellungskurven mit „nichtquellenden“ Säuren

Die Prallheitskurven liegen, wie Bild 4 zeigt, für die oben angeführten 3 Säuren mit hohem Quellungsmaximum wieder höher als die Quellungskurven, für die Benzolsulfonsäure sogar höher als die der Schwefelsäure. Hier liegt also eine starke Dissoziation der gebildeten Kollagensalze vor, die zwangsläufig im Quellungsbereich auch zu einer starken Verspannung des Fasergefüges und damit zu derart hohen Prallheitswerten führen muss. Bei den anderen Produkten ist dagegen auch die Prallheit nur sehr gering und nur in gewissen Konzentrationsbereichen festzustellen. Wenn die Quellungs- und Prallheitswerte selbst im maximalen Bereich unter 10% liegen, so können solche Säuren unseres Erachtens, wenn auch nicht streng wissenschaftlich, so doch im Hinblick auf die praktische Auswirkung im gesamten Konzentrationsbereich tatsächlich als „nichtquellend“ angesprochen werden. Unter dieser Definition möchten wir die β-Naphthalinsulfonsäure, die Brenzkatechin-3,5-disulfonsäure, die 5-Sulfosalicylsäure und unter Umständen mit gewissen Einschränkungen noch die Benzol-1,3-disulfonsäure als nichtquellende Säuren ansprechen, da ihre quellende und prallmachende Wirkung nur sehr gering ist und auch das nur in kurzen Konzentrationsbereichen.

## Abbildung 4

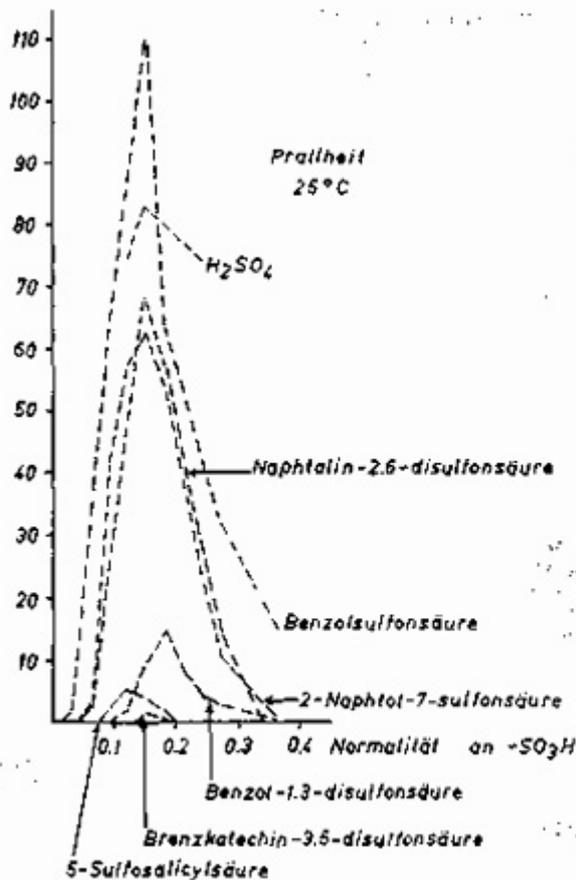


Abbildung 4 Prallheitskurven mit „nichtquellenden“ Säuren

## V. Einfluss der Temperatur auf Quellung und Prallheit

dass bei Temperatursteigerungen die Quellung abnimmt, ist eine bekannte Tatsache. Wir haben das für den alkalischen Bereich zahlenmäßig erfasst und konnten diese dem Praktiker bekannte Tatsache auch für den sauren Bereich wieder bestätigen. Dabei ergab sich für die Quellung mit Mineralsäuren, dass der Quellungsverlauf mit zunehmender Säuremenge bei 35° ähnlich ist wie bei 25°, nur liegen die absoluten Werte für die Quellung bei höherer Temperatur niedriger. Auch die Maxima lagen bei höherer Temperatur praktisch bei gleicher Normalität. Für die Ameisensäure und Essigsäure zeigen die Kurvenbilder in Bild 5, dass auch hier bei niedriger Konzentration die Quellung bei 35° erheblich unter der bei 25° liegt. Während aber bei 25° die Kurven der beiden Säuren ein Maximum erreichen und dann wieder leicht abfallen, steigen die Kurven bei 35° im untersuchten Konzentrationsbereich ständig an, und wenn hier überhaupt ein Maximum erreicht wird, so liegt es bei Normalitäten über 1,0. Hier wird also die quellende Wirkung der Säure wieder durch die hydrotrope Wirkung der undissoziierten Carboxylgruppen unterstützt, die bekanntlich einen ausgeprägten Temperaturfaktor besitzt und sich daher bei 35° wesentlich stärker auswirkt als bei 25°, was sich zwangsläufig infolge der Aufhebung der Wasserstoffbrücken in einer Verstärkung der Quellwirkung mit zunehmender Konzentration und einer Verschiebung der Maxima in das Gebiet höherer Konzentrationen auswirken muss.

## Abbildung 5

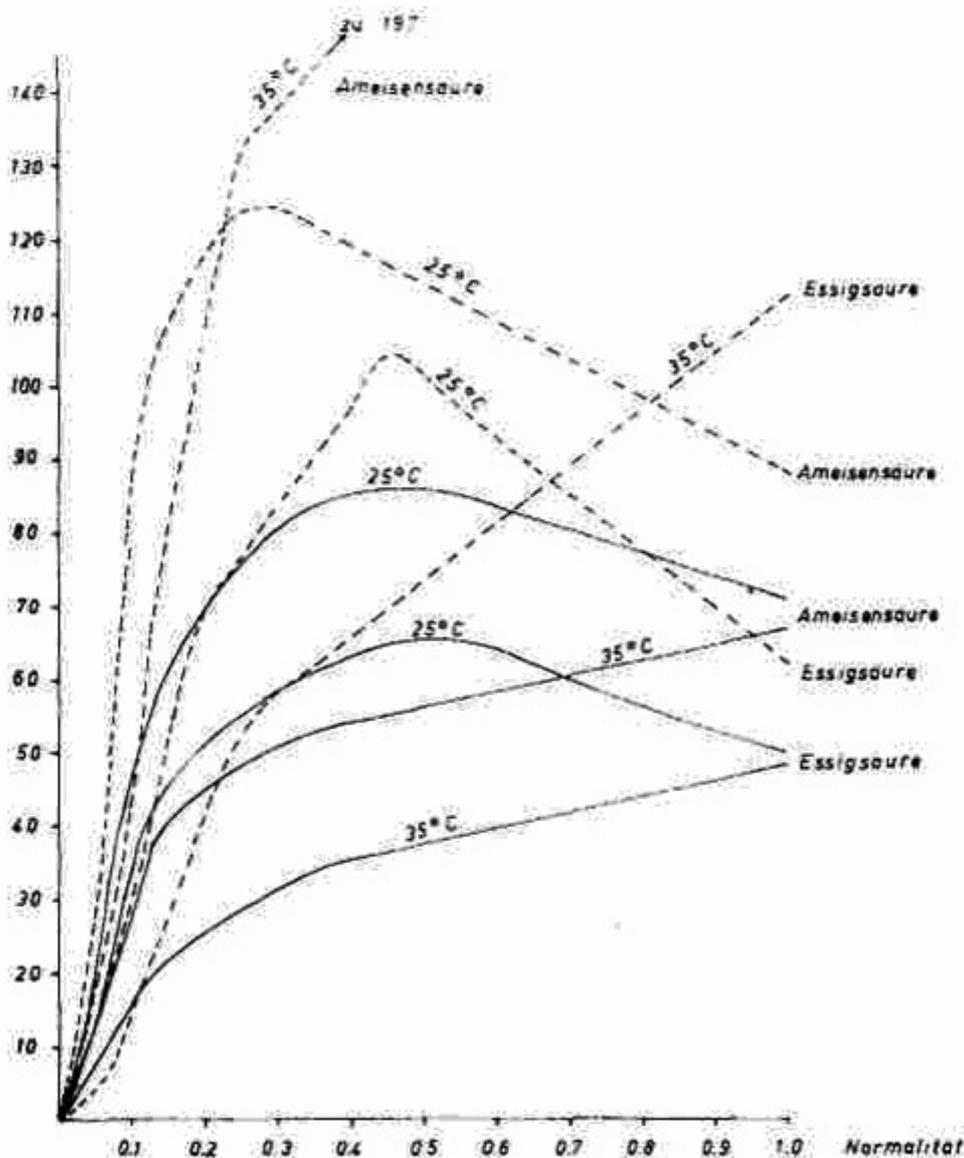


Abbildung 5 Einfluß der Temperatur auf die Quellungs- und Prallheitswerte mit Ameisen- und Essigsäure. (Quellung = ausgezogene Kurven; Prallheit = gestrichelte Kurven)

Immerhin liegen im geprüften Konzentrationsbereich die Quellwerte bei 35° bei beiden Säuren noch niedriger als bei 25°.

Unerwartet war dagegen die Feststellung, dass bei der Prallheit die Maximalwerte bei höherer Temperatur sich soweit in das Gebiet der höheren Säurekonzentration verschieben, dass die Prallheitswerte dann in diesem Bereich wesentlich höher liegen als bei niederen Temperaturen. Hier dürfte die durch die Temperaturerhöhung auftretende Verstärkung der Dissoziation der Kollagensalze eine so starke Verspannung des Fasergefüges bewirken, dass dadurch der zwischen den Fasern für die Aufnahme kapillaren Wassers verfügbare Raum stark vermindert wird. In der Tat tritt dann eine Verminderung des Wassergehaltes der Haut ein, ein Zeichen dafür, dass in so extremen Fällen Wasseraufnahme und Quellung bzw. Prallheit eben nicht mehr parallel laufen, sondern sich entgegengesetzt verhalten. Das sind übrigens Beobachtungen, die wir auch im alkalischen Gebiet bei

Einwirkung von Schwefelnatrium auf die Haut machten.

Diese ermittelten Gesetzmäßigkeiten zeigen sehr deutlich, in welchem starkem Maße die hydrotrope Wirkung des undissoziierten Säureanteils der organischen Säuren bei höheren Konzentrationen und höheren Temperaturen die eigentlichen Gesetzmäßigkeiten einer Säurequellung überdecken kann. Diese ermittelten Gesetzmäßigkeiten machen viele Beobachtungen der Praxis etwa bei Einführung der Hotpitgerbung unter Zusatz organischer Säuren verständlich und führen uns die besondere Gefährlichkeit der organischen Säuren bei höheren Temperaturen und höheren Konzentrationen vor Augen.

## VI. Einfluss des Flottenvolumens auf Quellung und Prallheit

Das Ausmaß der Quellung in Säurelösungen wird entscheidend vom Flottenvolumen beeinflusst. Jede Quellung ist mit einer Wasseraufnahme verbunden und wenn auch der Grad der Wasseraufnahme nicht in allen Fällen mit der Intensität der Quellung und insbesondere der Prallheit parallel läuft, so werden doch stets beträchtliche Mengen an Wasser aufgenommen, die dem Hautmaterial auch angeboten werden müssen, um überhaupt eine Quellung zu erhalten. Wir hatten bereits im alkalischen Gebiet gezeigt, dass die Quellung bei geringer Flotte stärker zurückgeht und schließlich völlig unterbunden wird und aufgrund dieser Erkenntnisse die Fassettschwöde entwickelt.

Bild 6 und 7 zeigen, dass dasselbe auch im sauren Gebiet der Fall ist. Sie enthalten die Quellungs- und Prallheitskurven für 1 und 2% Schwefelsäure und die äquivalente Menge Ameisensäure (auf Blößengewicht bezogen) bei Abnahme der Flottenmenge von 200 auf 10% vom Blößengewicht. Auch hier tritt mit abnehmendem Flottenvolumen zunächst langsam, dann immer stärker werdend, eine Verminderung der Quellung und der Prallheit ein. Bei geringer oder fehlender Flotte sind die Werte nur noch sehr gering. Die Werte in Bild 7, in der auch die Kurven für Schwefelnatrium eingezeichnet sind, zeigen aber, dass zwischen dem Verlauf der Kurven im sauren und alkalischen Gebiet ein grundsätzlicher Unterschied besteht. Im alkalischen Gebiet ergab die Reduzierung der Flotte bis zu der Menge, die der maximalen Wasseraufnahme unter den verwendeten Konzentrationsbedingungen an Alkali entsprach, keinerlei Änderung der Quellung und Prallheit. Erst ein Absinken der Flüssigkeitsmenge unter diesen Grenzwert ergab dann ein sehr starkes Absinken der Quellungs- und Prallheitswerte. Im sauren Gebiet bringt dagegen eine Reduzierung der Flottenmenge ein Absinken der Quellung und Prallheit schon bei einem viel höheren Wasserangebot, als der Maximalwasseraufnahme für dieses Säureangebot entspricht.

### Abbildung 6

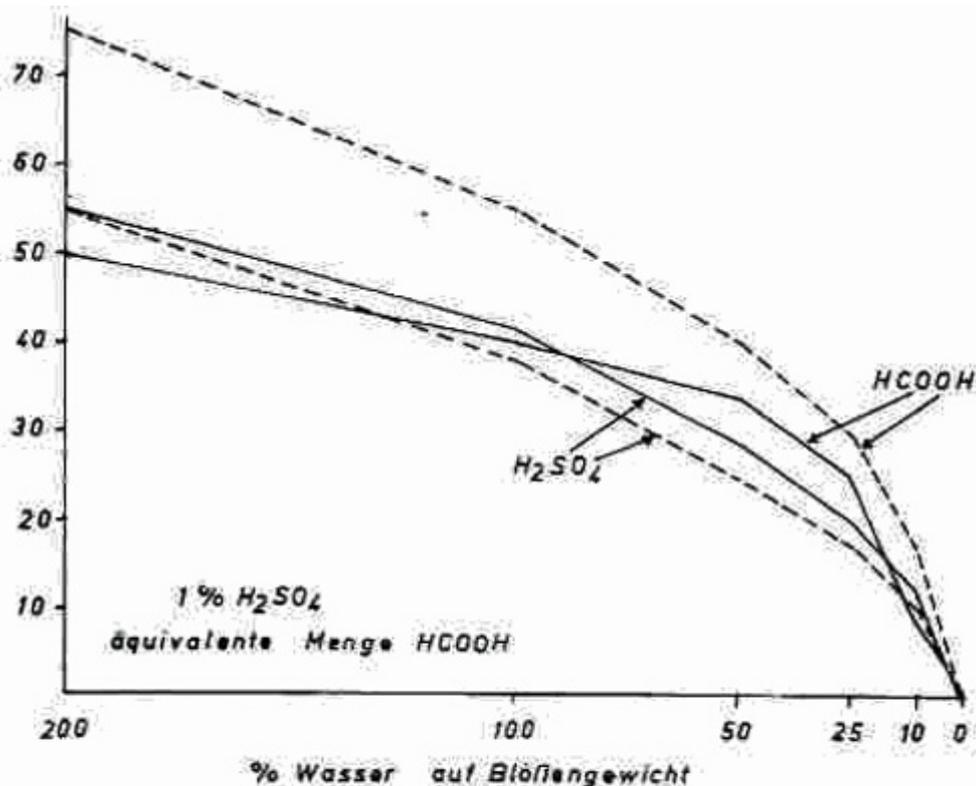


Abbildung 6 Einfluß der Konzentration auf die Quellungs- und Prallheitswerte mit 1% Schwefelsäure und äquivalenter Menge Ameisensäure. (Quellung = ausgezogene Kurven; Prallheit = gestrichelte Kurven)

Die Wasseraufnahme beträgt 50-55%, bezogen auf das Blößengewicht, aber schon bei Verminderung der Flotte von 200% auf 100% bzw. 50% zeigt sich ein klares Absinken der Quellung und Prallheit. Vermindert man das Wasserangebot weiter unter 50%, der maximalen Wasseraufnahme bei diesem Säureangebot, so nehmen die Werte nun sehr steil ab, für die Prallheit naturgemäß steiler als für die Quellung. Das gilt für beide Säuren, und wenn auch die absoluten Werte der Kurven sich unterscheiden, so ist doch der Verlauf der Kurven in Abhängigkeit von der Flottenmenge praktisch gleichartig. Für 1% Schwefelsäure und die äquivalente Menge Ameisensäure waren die Ergebnisse ähnlich (Bild 6).

## Abbildung 7

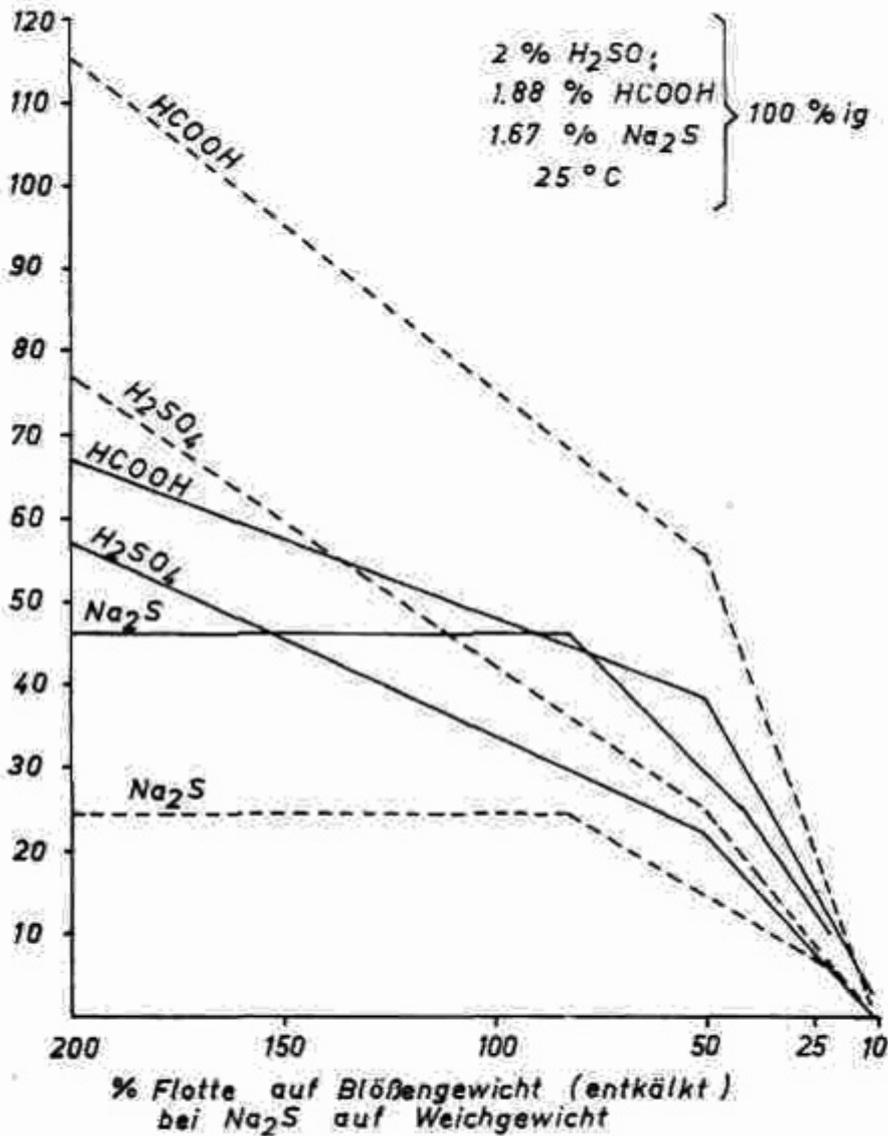


Abbildung 7 Einfluß der Konzentration auf die Quellungs- und Prallheitswerte mit 2% Schwefelsäure und äquivalenter Menge Ameisensäure. (Quellung = ausgezogene Kurven; Prallheit = gestrichelte Kurven)

Diese Tatsache lässt folgern, dass im sauren Gebiet zumindest für die 1. Stufe der Herabsetzung der Quellung und Prallheit im Bereich von 200 zu 50% Flotte eine fehlende Wassermenge kaum für die Erniedrigung des Quellungszustandes verantwortlich gemacht werden kann, da ein genügender Wasserüberschuss vorhanden ist. Vielmehr dürfte in diesem Bereich in erster Linie eine Verminderung der Dissoziation der gebildeten Kollagen-salze und damit der gleichsinnigen Aufladung mit abnehmender Flottenmenge die Verminderung des Quellungszustandes bewirken. Da die Kollagensalze im sauren Gebiet, wie wir oben zeigen konnten, viel stärker dissoziiert sind als die Kollagenate im alkalischen Bereich, ist auch verständlich, dass sich deren Zurückdrängung mit zunehmender Konzentration hier viel stärker als im alkalischen Gebiet bemerkbar machen muss. Erst wenn man die Flotte im sauren Bereich unter 50-55% senkt, kommt auch der Einfluss der Flottenmenge direkt zum Ausdruck, und die Kurven erfahren dann einen steileren Abfall.

Aus diesen Erkenntnissen ergab sich die Frage, ob es möglich ist, ähnlich wie bei der Fassettschwöde im alkalischen Bereich auch im sauren Gebiet die Verminderung der Quellung durch Herabsetzung der Flotte für die Praxis nutzbar zu machen. Hier steht in erster Linie der Pickelprozess zur Diskussion.

Zwar wird seit langem in vielen Betrieben mit Kurzpickeln gearbeitet, aber auch in ihnen muss Kochsalz zur Herabsetzung der Quellung verwendet werden. Kochsalz hat im Pickel aber immer den Nachteil, dass es mit steigender Konzentration auch eine Entwässerung der Blößen bewirkt und beim Festgerben dieses Zustandes die Leder flacher werden. Daher das Streben nach möglichst salzfreien oder salzarmen Pickelsystemen, zumal damit auch eine geringere Salzbelastung des Abwassers erreicht wird. Andererseits muß natürlich die quellende Wirkung der Säure unterdrückt werden, weil sonst die Weichheit und Geschmeidigkeit des Leders ungünstig beeinflusst würden und die Gefahr einer Narbenbrüchigkeit gegeben wäre. Das kann mit nichtquellenden Säuren erreicht werden, doch es fragt sich, ob man das gleiche nicht auch mit den billigeren, an sich quellend wirkenden Pickelsäuren erreichen kann, wenn man die Flottenmenge entsprechend herabsetzt.

Wir haben nach dieser Richtung umfangreiche Pickel- und Chromgerbversuche durchgeführt, bei denen die Blößen nach Entkalken und Beizen zunächst gründlich gespült wurden, um alle löslichen Mineralstoffe aus Äscher, Entkalkung und Beize weitgehend zu entfernen, die sonst das weitere Arbeiten in kurzer Flotte erschweren und außerdem beim Verbleiben im Leder zu Narbenverhärtungen oder gar Narbenplatzen führen können. Dann wurde die Flotte bis zu oder noch besser unter 10% abgelassen und nun die Pickelsäure, in unserem Falle 2,3% Ameisensäure 85%ig (auf Blößengewicht gerechnet) etwas verdünnt zugegeben. Eine Laufzeit des Pickels von 90 Minuten reichte aus, um eine genügende Durchdringung der Säure zu gewährleisten, wobei zu berücksichtigen ist, dass bei unseren Versuchen das Hautmaterial (25-29,5 kg) nicht gespalten war.

Nach Beendigung des Prozesses war der Blössenschnitt mit Bromkresolgrün zu 2/3 gelb. Anschließend wurde das Chromgerbsalz in einer Menge von 2,5% Chromoxyd in Pulverform zugegeben. Nach 90 Minuten wurde mit calcinierter Soda (1:10) auf pH 3,8 abgestumpft und dieser pH-Wert während der weiteren Gerbung mit automatisch arbeitender Steuerung konstant gehalten. Gleichzeitig wurden mit dem Beginn des Abstumpfens weitere 12-15% Wasser von 45-50°C hinzugefügt, um die Entmaskierung der anionischen Chromsalzkomplexe zu beschleunigen, und gleichzeitig wurde auf 40°C aufgeheizt. Eine weitere Gerbdauer von mindestens 3 bis 3 1/2 Stunden vom Beginn des Abstumpfens an sollte eingehalten werden, um eine genügend satte Ausgerbung zu erhalten. Man kann also mit diesem ungespaltenen Hautmaterial die Gesamtdauer der Gerbung nicht wesentlich unter 5 Stunden drücken. Neben der Einsparung an Salz und Gerbzeit brachte die angeführte Arbeitsmethode noch eine Verminderung der Flottenmenge auf etwa 37-40%. Die Auszehrung lag bei etwa 78-87% der eingesetzten Chromsalzmenge.

Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Leder wiesen nach normaler Weiterverarbeitung und Zurichtung eine gute Narbenfestigkeit bis in die Flamen hinein auf, die ja überhaupt das Kennzeichen aller Verfahren ist, die mit kurzer Flotte arbeiten. Sie waren nach der Gerbung voller als bei dem Normalverfahren, was bei der Abwesenheit von Kochsalz verständlich ist. Der Narben war von guter Qualität, die Färbung von guter Egalität. Alle Leder wiesen jedoch eine gewisse Härte im Griff auf, und dieser letztere Punkt hat uns viel Sorge bereitet. Wir haben umfangreiche Versuche zur Verbesserung des Griiffs durchgeführt, ohne jedoch zunächst zu günstigeren Ergebnissen zu kommen. Hier musste also ein grundsätzlicher Fehler vorliegen. Erst weitere systematische Quellungsversuche und Prallheitsuntersuchungen zeigten, dass bei dem angewandten Flottenangebot von 10-15% Wasser und etwa 2% Säure, also bei einer Säurekonzentration von 13-20% nicht nur der Mangel an Flotte eine Unterdrückung der Quellung bewirkte, sondern dass noch eine dehydratisierende Wirkung der Säurelösung hinzu kam. Darüber hinaus war zu berücksichtigen, dass bei der nachfolgenden Gerbung das eingesetzte Chromosal B noch etwa 30% Sulfat mitbringt, was bei einem Einsatz von 10% Chromosal und 10-15% Flotte eine 20-30%ige Sulfatlösung bedeutet, die ebenfalls stark entwässernd auf das Hautmaterial wirkt.

Eine derartige Entwässerung muss aber zu einem flachen, zur Härte neigenden Ledercharakter führen. Außerdem bewirkt jede Entwässerung beim Gerbvorgang auch eine Porenverengung, die

sogar zu einem Stillstand der Gerbung führen kann, wie Heidemann<sup>15</sup> und später Komarek, Luck und Mauthe<sup>16</sup> in ihren Arbeiten über die Gesetzmäßigkeiten der pflanzlichen Gerbung mit hochkonzentrierten Gerbbrühen zeigen konnten („osmotische Entwässerung„ und „Reversible Totgerbung. Das gleiche dürfte auch für unsere Versuchsansätze gegolten haben, und daher war zu erwarten, dass sich die Nachteile beheben ließen, wenn mit weniger konzentrierten Brühen gearbeitet wurde, die Flotte also wieder etwas erhöht wurde. Weiter erwies sich im Hinblick auf eine Zeitverkürzung als vorteilhaft, Pickel- und Gerbprozess zusammenzulegen und damit gleichzeitig das im Chromgerbsalz enthaltene Alkalisulfat auszunutzen, um eine mit steigender Flottenlänge zu befürchtende unerwünschte Quellung des Hautmaterials zu unterdrücken. So konnte trotz der Verlängerung der Flotte auf eine Kochsalzzugabe verzichtet werden.

Nach Entkalkung, Beizen und Spülen wurde die Flotte wieder bis zu oder noch besser unter 10% abgelassen, die Säure, in unserem Falle 2,3% Ameisensäure, etwas verdünnt zugegeben, nach einigen Fassumdrehungen zur Verteilung der Säure 10% Chromgerbsalz zugesetzt und nach einigen weiteren Umdrehungen 15-20% Wasser von 25°C zulaufen gelassen, so dass eine Gesamtflotte von 35-40% vorhanden war. Nach 90 Minuten war der Chromgerbstoff weitgehend in die in unserem Falle ungespaltenen Blößen eingedrungen, der Schnitt ließ mit Bromkresolgrün eine vollständige Durchsäuerung erkennen, der pH-Wert der Flotte lag bei 2,6-2,8. Dann wurde mit calcinierter Soda (1 : 10) abgestumpft. Dieses Abstumpfen sollte jedoch nicht zu rasch erfolgen, der gewünschte pH-Wert von 3,8 sollte erst innerhalb von 60 bis 75 Minuten erreicht sein, um ein Verkrampfen und Rauwerden des Narbens, das bei zu raschem Abstumpfen leicht erhalten wurde, zu verhindern. 40 Minuten nach Beginn des Abstumpfens wurden nochmals 10% Wasser von 45°C zugegeben und die Temperatur auf 40°C gebracht, um auch hier wieder die Entmaskierung der Chromsulfatkomplexe zu beschleunigen. Temperatur wie pH-Wert sollten dann während der weiteren Gerbung konstant gehalten werden, was sich mit einer automatisch arbeitenden Steuerung wieder leicht erreichen lässt. Eine Gerbdauer von mindestens 4 - 4 1/2 Stunden nach Beginn des Abstumpfens sollte eingehalten werden, um eine genügende Ausgerbung und Kochgare zu erhalten. Die Gesamtdauer für den Pickel-Gerbprozess betrug also für ungespaltene Ware 5 1/2 bis 6 Stunden.

Die Lederqualität war nach der Zurichtung befriedigend, die Narbenfestigkeit wieder bis in die Flamen hinein gut, der Narben von einwandfreier Qualität und die Färbung von guter Egalität, und außerdem war der Griff jetzt weicher und angenehmer. Allerdings stieg mit Erhöhung der Flottenmenge am Anfang des Gerbprozesses auch die Endflotte auf etwa 50% vom Hautgewicht und die Chromauszehrung lag bei 76-80% der eingesetzten

Chromoxydmenge. Bei allen unseren Versuchen stellte sich unabhängig von der angewandten Methode eine Konzentration von etwa 10-12 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l Restflotte ein, so dass eine Schwankung der Auszehrung hauptsächlich mit der anfallenden Menge an Restflotte zusammenhängt. Der Begriff „Pickeln ohne Salz“ ist bei diesem Verfahren nur noch insofern richtig, als wir kein Kochsalz als quellungshemmenden Zusatz verwendeten, vielmehr wird der Alkalisulfatanteil des Chromgerbsalzes zur Unterdrückung der Säurequellung ausgenutzt.

## VII. Zusammenfassung

Bei systematischen Untersuchungen über die Quellung und Prallheit tierischer Haut in Säurelösungen, die durch direkte Messungen der Dickenzunahme und der Verminderung der Kompressibilität ermittelt wurden, konnten die folgenden Feststellungen getroffen werden.

1. Mit Mineralsäuren liegen die maximal erreichbaren Quellungs- und insbesondere Prallheitswerte

wesentlich höher als im alkalischen Gebiet. Die mit Mineralsäuren entstehenden Kollagensalze sind also viel stärker dissoziiert als die Kollagensalze im alkalischen Bereich. Da die maximale Quellbarkeit des Fasergefüges der Haut schon im alkalischen Bereich weitgehend erreicht ist, wirkt sich die zusätzliche Aufladung im sauren Gebiet in erster Linie in einer starken Erhöhung der gegenseitigen Ver-spannung der Fasern im Fasergefüge, also der Prallheit, aus. Daher erfolgt bei der sauren Quellung der Haut eine viel stärkere mechanische Beanspruchung des Fasergefüges, die zum Zerreißen der Fasern und starker Verminderung der Festigkeitswerte der Haut führen kann. Die Säureprallheit ist also viel gefährlicher als die Alkali-prallheit. Ein „Aufschluß„ des Fasergefüges ist im sauren Gebiet nur erreichbar, wenn die prallmachende Wirkung der Säuren durch Salzzusatz mehr oder weniger stark unterdrückt wird (Pickelwirkung).

2. Auch organische Säuren können im Gebiet höherer Konzentrationen beträchtliche Quellungs- und Prallheitswerte der Haut bewirken, obwohl die sich bildenden Proteinsalze nicht stärker dissoziiert sind, da durch die hydrotrope Wirkung der undissoziierten Carboxylgruppen die Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Polypeptidketten gelöst werden und daher eine stärkere, Auswirkung der elektrostatischen Abstoßung gleichgeladener Bezirke ermöglicht wird. Der Praktiker empfindet organische Säuren nur als milder, weil sie meist in geringeren Mengen angewendet und portionsweise zugegeben werden.

3. Die an isolierten Narbenspalten erhaltenen Quellungs- und Prallheitswerte ließen keine Rückschlüsse auf das Verhalten der Narbenschicht zu, die mit dem übrigen Fasergeflecht verbunden ist.

4. Untersuchungen mit sogenannten „nichtquellenden Säuren“ ergaben ein stark unterschiedliches Verhalten. Einige von ihnen, insbesondere Benzolsulfonsäure, aber auch Naphthalin 2,6-disulfonsäure und 2-naphthol-7-sulfonsäure zeigten im Maximum ein Quellvermögen, das nur wenig unter dem der Schwefelsäure lag, und ebenso Prallheitswerte im Bereich der Schwefelsäure. Andere dagegen, wie die  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure, die Brenzkatechin-3,5-disulfonsäure und die 5-Sulfosalicyl-säure sind unter dem Gesichtspunkt der gerberischen Praxis im gesamten Konzentrationsbereich als „nicht-quellend„ anzusprechen.

5. Durch Temperatursteigerung wird bei Mineralsäuren zwar der absolute Quellungsgrad vermindert, nicht aber die Lage des Maximums und die Beziehung zwischen Quellung und Säurekonzentration beeinflusst. Bei organischen Säuren werden dagegen durch den ausgeprägten Temperaturfaktor der hydrotropen Wirkung der undissoziierten Carboxylgruppen die eigentlichen Gesetzmäßigkeiten der Quellung stark überlagert, und dadurch wird bei höheren Säurekonzentrationen eine starke Steigerung insbesondere der Prallheitswerte bewirkt, die die Gefährlichkeit organischer Säure bei höheren Temperaturen und höheren Konzentrationen eindeutig demonstriert.

6. Durch Verminderung der Flottenmenge wird der Grad der Quellung und Prallheit herabgesetzt, was auf eine Zurückdrängung der im sauren Gebiet viel stärkeren Dissoziation der gebildeten Kollagensalze, bei einer Senkung der Flottenmenge unter 50-55% auch auf die Menge Wassermenge zurückzuführen ist. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend wurde ein Pickelverfahren mit an sich quellend wirkenden Pickelsäuren „ohne Salz“ entwickelt, bei dem zwar die Pickelwirkung des Alkalisulfatgehaltes der Chromsalze ausgenutzt wurde, auf einen besonderen Kochsalzzusatz aber völlig verzichtet werden kann. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Leder waren von einwandfreier Qualität.

Wir danken dem Bundeswirtschaftsministerium für die uns über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen gewährte wertvolle finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir Frau A. Krämer und Herrn J. Muser für ihre verständnisvolle Mitarbeit bei der Durchführung der Untersuchungen und praktischen Gerbversuche.

## Literaturverzeichnis:

1. H. Herfeld und B. Schubert, Das Leder 1963, 77, 1 17, 1965, 25; 1966, 105, Gerbereiwissenschaft und Praxis, November und Dezember 1967
2. H. Herfeld, B. Schubert und E. Häussermann, Das Leder 1966,243
3. J. Paessler und W. Appelius, Coli. 1905, 295
4. Literaturangaben über ältere Untersuchungen siehe W. Grassmann, Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation
5. I Bd., 1. Teil, S. 584 ff; H. Herfeld, Grundlagen der Lederherstellung, Dresden und Leipzig 1950, S. 83 ff; F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie Berlin 1967.S. 82ff
6. z. B. A. Küntzel, Coli. 1930, 218; A. Küntzel und W. Preisentanz, Coli. 1930,577; E. R. Theis und T. E. Jacoby, JALCA 1941, 545; E. Heidemann, O. Harenberg und H. Bresler, Das Leder 1964,283; D. Post, Das Leder 1964,69
7. G.Toth, Das Leder 1968,49; 1969,9
8. J. A. Wilson und A. F. Gallun, Ind. Eng. Chem. 1923, 376
9. Jüngst, Coli. 1926,409
10. F.Pothier.JSLTC 1935,534
11. H.G. Wollenberg, JSLTC 1951,42
12. A. Küntzel u. M. Schwank, Coli. 1940, 441
13. A. Küntzel u. H. P. Löchel, Das Leder 1966, 237
14. M. Bergmann, W. Münz und L. Seligsberger, Coli. 1930, 520
15. G. Otto, Das Leder 1957, 100
16. E. Heidemann, Das Leder 1960,99
17. E. Komarek und G. Mauthe, Das Leder 1961, 285; E. Komarek, W. Luck und G. Mauthe, Das Leder 1962, 117 Vergleiche hierzu auch die Ausführungen von E. Heidemann, Das Leder 1974,99

---

## Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [Lederherstellung](#), [ledertechnik](#), [Sonderdrucke](#)

---

## 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](https://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/121\\_untersuchungen\\_ueber\\_die\\_quellung\\_und\\_prallheit\\_tierischer\\_haut\\_in\\_saeureloesungen\\_aus\\_dem\\_jahre\\_1975](https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/121_untersuchungen_ueber_die_quellung_und_prallheit_tierischer_haut_in_saeureloesungen_aus_dem_jahre_1975)

Last update: 2019/04/26 20:30

