126 Aufschluss von Haut in Säurelösungen aus dem Jahre 1976

Von B. Schubert

Im Anschluss an Untersuchungen über Quellung und Prallheit tierischer Haut in Säure- und Pickellösungen wird in der vorliegenden Veröffentlichung über Untersuchungen zur Pickelkonservierung und zum PickelAufschluss berichtet. Dabei wird bei einer ganzen Reihe von Pickelsystemen mit Schwefelsäure bzw. Ameisensäure als Pickelsäuren und Natriumchlorid bzw. Natriumformiat als Pickelsalze ihre konservierende Wirkung auf Blößenmaterial bei verschiedenen Temperaturen und Lagerzeiten bis 9 Monate ermittelt. Es hat sich gezeigt, dass eine Mindestmenge an Säure und Salz zum Erreichen einer guten konservierenden Wirkung notwendig ist, dass dann nur bei Schwefelsäure-Kochsalzpickeln der pH-Wert hierfür niedrig gehalten werden muss und erst in den geforderten Konzentrationsbereichen der Pickelsysteme der auftretende Hautangriff durch die Pickeleinwirkung vom pH-Wert abhängt. Die Intensität der während der Pickelkonservierung auftretenden bekannten Gelbverfärbung lässt keinen Schluss auf den Grad des eingetretenen Hautangriffs durch den Pickel zu. Es hat sich weiter gezeigt, dass ein PickelAufschluss von Haut nicht anstatt eines ÄscherAufschlusses eingesetzt werden kann.

The present publication, dealing with the investigation of preservation by pickling and the accompanying opening up, is linked with the investigation of the swelling and plumpness of animal skin in acid and pickle Solutions. In it are described the preserving actions on pelt of a whole range of pickle Systems with sulphuric acid or formic acid as the pickle acid and sodium Chloride or sodium formate as the pickle salt at different temperatures and for storage periods up to nine moths. It is shown that a minimal amount of acid and Salt is necessary to attain satisfactory preservation, that then only in the case of sulphuric acid-sodium Chloride pickles, the pH must be kept low and that then it is first within the necessary range of concentration of the pickle System that the resulting attack on the hide substance by the action of the pickle depends on the pH value. The intensity of the well-known yellow discoloration arising during preservation by pickling allows no conclusion to be drawn regarding the extent of the hide attack by the pickle. It is further shown that the opening-up of the hide by the pickle is no Substitute for that produced during liming.

Aufschluss von Haut in Säurelösungen

(Aus der Abteilung Forschung und Entwicklung der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen)

In einem kürzlich veröffentlichten Bericht über Untersuchungen, die sich mit dem Quellungsverhalten tierischer Haut in Säurelösungen beschäftigten, haben wir dargelegt, dass Quellung und Prallheit im sauren Gebiet insofern anders verlaufen als im alkalischen Gebiet, als hier mit steigender Säuremenge ein wesentlich stärkerer Quellungszustand, aber besonders Prallheitszustand der Haut erreicht wird als im alkalischen Bereich. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ist nur schwer ein Aufschluss des Hautmaterials mit Säuren allein zu erhalten. Ist die Säuremenge nur gering, so tritt zwar keine nennenswerte Prallheit auf, aber die Säuremenge reicht für eine aufschließende Wirkung nicht aus. Steigern wir sie aber, so kommen wir schnell vom quellenden in den prallmachenden Bereich, die Fasern verspannen sich gegenseitig, werden somit mechanisch stark beansprucht, was schließlich zu einer starken Verminderung der Festigkeit des Fasergefüges, wenn nicht gar zum

völligen Zerreißen desselben führt, aber ein eigentlicher auflockernder Aufschluss findet nicht statt. Die Säureprallheit ist also viel gefährlicher als die Alkaliprallheit. Erst wenn man diese gefährliche prallmachende Wirkung der Säuren durch Salzzugaben unterdrückt oder ganz ausschaltet, damit also sogenannte Pickelsysteme auf die Haut einwirken lässt, kann man eine hautaufschließende Wirkung der Säuren erwarten.

Diese Tatsache ist lange bekannt und so werden Pickelsysteme seit langem in der Gerbereipraxis für die verschiedensten Prozesse eingesetzt:

Auszugsweise vorgetragen auf der 25. Jahreshauptversammlung des VGCT in Mainz am 31.5.1973.

1.) Einmal werden Pickelsysteme bei der Pelzzurichtung in Form des sogenannten „Leipziger Pickels„ verwendet. Hier ist die aufschließende Wirkung des Säure-Salz-Systems von hoher Bedeutung, da dadurch ein besonderer, dem Pelz eigener, tuchartiger Zustand des Hautmaterials erreicht werden soll.

2.) Pickelsysteme werden als Konservierungsmittel für Blößen vor allem von Schafen und Ziegen eingesetzt. Hier soll im wesentlichen durch eine genügende Sauerstellung des Hautmaterials ein Bakterienwachstum, das hauptsächlich im schwach sauren bis leicht alkalischen Gebiet vor sich geht, und ein Schimmelwachstum, das im sauren Gebiet abläuft, unterbunden werden. Die hautaufschließende Wirkung dieses Konservierungspic-kels ist jedoch unerwünscht, da das konservierte Hautmaterial möglichst unverändert, bezogen auf seinen Zustand vor der Konservierung, der Weiterverarbeitung zu Leder zugeführt werden soll.

3.) Schließlich wird der Pickel als vorbereitender Prozess für die Chromgerbung eingesetzt, um die Blöße vor der Gerbung sauer zu stellen. Eine eigentliche hautaufsch- liessende Wirkung kommt hier schon wegen der Kürze der Einwirkungsdauer wenig oder gar nicht in Betracht. Über die Gesetzmäßigkeiten beim Pickeln vor der Chromgerbung haben wir schon an anderer Stelle berichtet.

Nun erhob sich zunächst die Frage, ob diese hautaufschliessende Wirkung von Pickelsystemen auch bei der Lederherstellung anstelle eines Äscheraufschlusses einzusetzen ist. Werte von in Lösung gegangenem Stickstoff, die wir bei unseren Untersuchungen über die quellende und prallmachende Wirkung von Pickelsystemen erhielten, zeigten nur einen geringen Abbau von stickstoffhaltigem Material an. Bei einem Einsatz von 10% Kochsalz und etwa 10% Säure, beides auf Hautgewicht bezogen, beliefen sich die Werte bei Schwefelsäure auf etwa 0,5%, bei Ameisensäure sogar nur auf 0,2% Stickstoff vom Stickstoffgehalt der Haut. Wir wissen jedoch von entsprechenden Untersuchungen im alkalischen Bereich, dass ein Aufschluss von Haut nicht mit einem Inlösunggehen von Eiweißabbauprodukten Hand in Hand gehen muss, worauf auch schon Küntzel und Tsi Tchoune Li hingewiesen haben, die diese Reaktion auf die Haut als topochemische Hydrolyse bezeichneten. Wir haben entsprechende technische Versuche an Rindhautmaterial durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten jedoch, dass ein hautaufschliessender Effekt im Sinne eines Äscheraufschlusses trotz Verwendung von bis zu 10% Schwefelsäure bzw. der äquivalenten Menge an Ameisensäure bei 10% Kochsalz in 200% Wasser von 25° C, bezogen auf Haut, zu gering ist, um eine genügende Weichheit des resultierenden Leders innerhalb einer technisch tragbaren Zeit bis zu höchstens 48 Stunden zu bewirken. Dieses Ergebnis war nicht weiter überraschend, nachdem Stather, Herfeld und Beyer bei ihren Untersuchungen über den Einfluss der Säuremenge auf die Weichheit von Pelzfellen feststellen konnten, dass dickledriges Material bei sonst gleichen Bedingungen ein härteres Leder als dünniedriges Hautmaterial ergibt. Auch eine zusätzliche Behandlung mit einer sauren Beize konnte die Qualität des Leders nicht mehr verbessern. Es kommt hier noch erschwerend hinzu, dass Pickel nicht haarlockernd wirken, so dass vor der eigentlichen Aufschlussarbeit Epidermis und Haare durch eine andere Haarlockerungsmethode entfernt werden müssten. Besondere Vorteile zeitlicher oder

technologischer Art wären durch ein solches Verfahren nicht zu erreichen.

Das Problem des Aufschlusses von Haut durch Säuren in Pickelform spielt aber, wie oben bereits erwähnt, bei der Lagerung gepickelter Rohware eine wichtige Rolle. Es ist hinreichend bekannt, dass lange gelagerte Pickelware Leder von anderer Qualität ergibt als ein nur kurzzeitiges Lagern der Pickelblößen. Erst kürzlich konnte Heidemann zeigen, dass beim Lagern von Rindsblößen in Schwefelsäure-Kochsalz-Pickeln eine Säurehydrolyse auftritt und damit zusammenhängend eine Verschlechterung der Lederqualität entsteht, die sich besonders in einer Auflockerung der Struktur und Verstärkung der Losnarbigkeit äußert. Aber auch andere Autoren befassten sich mit diesem Thema, um die Zusammenhänge zwischen Pickelzusammensetzung, Lagerzeit der Blößen und Lederqualität zu klären. So schreiben zu diesem Thema Balfe und Mitarbeiter, dass bei Lagerung von Schafpickelblößen über längere Zeit (bis 15 Monate) eine Schwächung der Retikularschicht bei gleichzeitigem Eintreten eines „opening up“ von Fibrillen eintritt. Bowes und Morse haben sich bei ihren Untersuchungen an Schafpickelblößen vorwiegend mit dem Auftreten von Gelbverfärbungen derselben während der Lagerung beschäftigt, worauf wir noch zurückkommen werden, geben aber im Zusammenhang damit an, dass der erfolgende Stickstoffabbau von der Höhe der Temperatur und vom Schwefelsäuregehalt des Pickels abhängig ist, und weisen darauf hin, dass die Temperatur während der Lagerung so niedrig wie möglich zu halten ist. Bowes und Mitton stellen ebenfalls eine Veränderung des Hautmaterials in Abhängigkeit von der Säuremenge und der Temperatur fest. Dagegen vermindert eine Steigerung der Salzmenge diese Veränderung des Hautmaterials, eine Erscheinung, die 1942 schon Theis und Steinhardt und später Rüssel in ihren Arbeiten über die Wirkung von Salz auf die Haut feststellten und die vor allem der letztere Autor dahingehend erklärte, dass bei niedrigem pH (1-3) eine Stabilisierung der Bindungskräfte innerhalb der Peptidketten durch Salz gegenüber Säureangriff einträte.

Trotz aller dieser Ergebnisse haben auch wir im Rahmen unserer Untersuchungen über die Einwirkung von Säuren auf tierische Haut nochmals diesen Fragenkomplex der Lagerfähigkeit von Pickelblößen aufgegriffen, vor allem angeregt durch die häufigen Reklamationen, die über Pickelblößen bei uns eingehen. Wir haben in systematischen Untersuchungen zu klären versucht, inwieweit die Qualität von Pickelblößen vom Säure-Salz-Verhältnis zum Hautmaterial, dem pH-Wert der Pickelblößen, von der Lagerzeit und der Temperatur abhängt. Als Rohhautmaterial wählten wir Schaffelle, da dieses Material am häufigsten im gepickelten Zustand geliefert wird.

1. Durchführung der Versuche

a) Herstellung des Ausgangsmaterials: Die Rohware, deutsche gesalzene Schaffelle, wurde nach gründlicher Weiche von insgesamt 5 Stunden mittels Fassschwöde und Nachäscher insgesamt 18 Stunden behandelt, dann gründlich gewaschen, entfleischt und anschließend mit Ammoniumsulfat durchentkälkt. Von einer Beize wurde Abstand genommen, um zu verhindern, dass eventuell anhaftende Enzyme die Ergebnisse, besonders im Eiweißabbau, verfälschen. Gebeizt wurde erst nach der Pickellagerung bei der Herstellung der Fertigleder. Abschließend wurde das Blößenmaterial gründlich bis zur Sulfatfreiheit der Waschflotte gewaschen und 2 Stunden abtropfen gelassen.

b) Pickelbehandlung: Die Blößen wurden halbiert und die beiden Hälften jeweils so auf die einzelnen Pickelsysteme innerhalb der durchgeführten Versuchsreihen verteilt, dass alle Pickelsysteme innerhalb der jeweiligen Reihe in Lagerzeit und Temperaturverhältnissen an Gegenhälften gegeneinander verglichen werden konnten. Die Blößenhälften wurden über 24 Stunden bei dauernder Bewegung mit 200% der jeweiligen Pickelflotte behandelt, 3 Stunden abtropfen gelassen, in Folien verpackt, um ein Verdunsten der Flüssigkeit während der Lagerung auszuschalten, und dann über einen Zeitraum von 1, 5 und 9 Monaten, bei einer Temperatur von 20° C und 35° C

gelagert. Die höhere Temperatur wurde in die Untersuchung mit einbezogen, da in der Praxis entweder im Ursprungsland oder auf dem Transport mit dem Auftreten von höheren Temperaturen zu rechnen ist.

Während der Lagerung wurden die Blößen wöchentlich auf die Einwirkung von Mikroorganismentätigkeit hin geprüft. Nach Beendigung der Lagerung wurden die Blößen wieder auf Mikroorganismentätigkeit, Gelbverfärbung, Fettzersetzung und Auftreten von Pickelfalten beurteilt. Daneben wurde der pH der Blößen gemessen und die Menge der durch Bicarbonat-Extraktion erfassbaren stickstoffhaltigen Substanzen ermittelt. Diese Methode haben wir in Anlehnung an die Arbeitsweise von Bowes und Mitton durchgeführt. Nach Beendigung der Lagerung wurden die Blößen entpickelt, entfettet und einheitlich zu Bekleidungsleder bis nach dem Stollen und Spannen weitergearbeitet und dann bewertet. Um am Leder exakte Dickenmessungen durchführen zu können, wurde nur soweit leicht geschliffen, dass die anhaftenden Fleischreste entfernt wurden, nicht aber die Ledersubstanz erfasst wurde.

2. Diskussion der Ergebnisse

In einer ersten Versuchsreihe haben wir mit Pickelsystemen gearbeitet, die 1,04% und 2,08% Schwefelsäure (96%-ig), bezogen auf das Gewicht der entkalkten Blößen, enthielten bzw. die äquivalenten Mengen an Ameisensäure, entsprechend 1,11% und 2,21% Ameisensäure (85%-ig). Zu diesen Säurelösungen wurden, ebenfalls bezogen auf entkalktes Blößenmaterial, 0, 1,25%, 2,5%, 5%, 10% und 20% an Kochsalz oder die äquivalenten Mengen an Natriumformiat hinzugefügt.

Alle Blößen dieser Reihe wiesen früher oder später einen mehr oder weniger starken Mikroorganismenbefall auf, wobei dieser bei 35° C verständlicherweise wesentlich rascher eintrat und stärker war als bei 20° C. An den Blößen ohne Salzzusatz im Pickel trat als Folge einer starken Quellung ein ausgesprochen mürbes Zerreißen auf. Bei manchen Pickelsystemen in diesen Konzentrationsbereichen war nach 2 Wochen das Hautmaterial von Mikroorganismen schon so angegriffen, dass es vollständig aufgelöst war. Nur mit Kombinationen, die sich im Konzentrationsbereich von 2% Säure und 20% Salz, bezogen auf Haut, bewegten, konnten immerhin die längsten Lagerzeiten bis etwa 18 Wochen erreicht werden. Bei dieser Versuchsreihe zeigte sich kein Zusammenhang des nach der Pickelbehandlung erreichten pH-Wertes der Blößen mit dem Grad der Schädigung der Blößen, wie auch kein Zusammenhang zur Art der Kombination von Salz und Säure zu erkennen war. Alle Versuche mussten in diesen angeführten Konzentrationsbereichen vorzeitig abgebrochen werden, um die Zerstörung des Hautmaterials nicht soweit fortschreiten zu lassen, dass daraus kein Leder mehr hergestellt werden konnte. Auch die dann aus diesen Blößen erhaltenen Leder waren von sehr schlechter Qualität, sie waren zum Teil hart und in der Fläche geschrumpft, zum Teil rissen sie sehr leicht, um nur die deutlichsten Fehler zu nennen.

Es zeigte sich damit deutlich, dass für eine sachgemäße Konservierung, die in dieser Versuchsreihe angewandten geringen Mengen an Säure und Salz nicht ausreichten. Wir fanden damit wieder die Bestätigung der Richtigkeit der allgemeinen Forderung für die Pickelkonservierung nach einer Konzentration von mehr als 2% Schwefelsäure und 15% Kochsalz, bezogen auf Flotte, bei Einsatz von etwa 100% Pickellösung, wie wir sie in der Literatur für die Praxis finden.

Tabelle 1

Ansatz Nr.	in % auf entkälkte Blöße H_2SO_4	HCOOH	NaCl	NaOOCH	in % auf Flotte H_2SO_4	HCOOH	NaCl	NaOOCH
1	4,2		20		2,1		10	
2	4,2			23,3	2,1			11,7
3		4,4	20			2,2	10	
4		4,4		23,3		2,2		11,7
5	4,2		30		2,1		15	
6	4,2			34,9	2,1			17,5
7		4,4	30			2,2	15	
8		4,4		34,9		2,2		17,5

Tabelle 1 Zusammensetzung der Pickelsysteme
Pickelflotte = 200% bezogen auf entkälkte Blöße
H_2SO_4 = 96%-ig, HCOOH = 85%-ig, NaCl und NaOOCH = 100%-ig

Wir haben daher in einer 2. Versuchsreihe die Konzentration an Säure und Salz erhöht. Die Zusammensetzungen der einzelnen Ansätze sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Erst mit diesen Säure-und Salzangeboten konnten das Mikroorganismenwachstum weitgehend hemmende Pickelsysteme erhalten werden, in denen die Blößen bis 9 Monate ohne nennenswerten äußerlich erkennbaren Schaden gelagert werden konnten, wie die Tabelle 2 zeigt. Nur bei der Kombination 2 mit 4,2% Schwefelsäure + 23,3% Natriumformiat trat bei einer Lagerung in der Wärme von 5 Monaten und darüber ein merkbarer Schimmelbefall auf.

Eine schwache Gelbverfärbung der Blößen trat bei warmer Lagerung in allen Fällen schon bei 1-monatiger Dauer auf. Eine leichte Verfärbung zeigte sich auch bei 5-monatiger Lagerung bei 20° C, wenn in den Pickelsystemen mit geringerer Salzkonzentration Kochsalz verwendet worden war (Ansatz 1 und 3). Wenn höhere Salzkonzentrationen vorlagen, war mit Ausnahme der Kombination 7 (4,4% HCOOH + 30% NaCl) bei allen Pickelsystemen in diesem Temperaturbereich eine leichte Gelbverfärbung der Blößen zu erkennen. Eine etwas deutlichere Gelbfärbung war bei 5-monatiger Lagerdauer im höheren Temperaturbereich vor allem bei den Kombinationen Ameisensäure + Natriumformiat (Ansatz 4 und 8) sowie der Kombination 5 (4,2% Schwefelsäure + 30% Kochsalz) eingetreten. Eine intensive Verfärbung trat in allen Konzentrationen, allerdings erst bei einer Lagerzeit von 9 Monaten, in Erscheinung, erwartungsgemäß bei warmer Lagerung deutlich stärker als bei Zimmertemperatur, wobei bei letzterem Temperaturbereich eine Erhöhung der Salzkonzentration eine geringe Milderung der Verfärbung brachte. Hier gibt, wie Tabelle 2 deutlich macht, ein Schwefelsäure-Kochsalzpickel (Ansatz 1 und 5) die intensivste Verfärbung nach gelb. Diese Kombination brachte aber auch den höchsten durch Bicarbonat extrahierbaren Stickstoff in der Blöße, wie die 4. Spalte in dieser Tabelle angibt, wobei überhaupt das Kochsalz als Pickelsalz eine stärkere abbauende Wirkung als Natriumformiat hat, denn auch bei der Kombination Ameisensäure-Kochsalz sind die Stickstoffwerte gegenüber den entsprechenden Kombinationen mit Natriumformiat erhöht. Ein Vergleich der Stickstoffwerte mit den Intensitätsangaben der Gelbverfärbung lässt aber erkennen, dass ein Rückschluss auf die Stärke eines Säureangriffs der Haut auf Grund der Tiefe der Verfärbungen nicht möglich ist, denn wie Tabelle 2 erkennen lässt, sind bei gleichen Stickstoffwerten unterschiedliche Gelbtöne aufgetreten und andererseits sind bikarbonatlösliche, stickstoffhaltige Verbindungen in der Blöße vorhanden, ohne dass eine Gelbverfärbung an der Blöße vorliegt. Also ist das Auftreten einer Gelbverfärbung, wie schon Bowes und Morse angeben, lediglich ein Zeichen dafür,

dass die Blößen längere Zeit im Pickelzustand gelagert haben und dass daher Veränderungen im Blößenmaterial vor sich gegangen sind, nicht aber dafür, in welchem Ausmaß diese Veränderungen vorliegen.

Auch ein Zusammenhang zwischen dem pH der Blößen und der Mikroorganismentätigkeit sowie der Gelbverfärbung der Blößen war nicht zu erkennen. Dagegen ergab sich ein Zusammenhang zwischen dem pH der Blößen und dem Hautangriff derselben. Es zeigte sich hier folgendes, wie ein Blick auf Tabelle 2, Spalte 5 und 6 zeigt:

Tabelle 2

Tabelle 2 Beurteilung der Blößen nach der Lagerung

Ansatz Nr.	Pickelart (in % v.Blöße) / Lagerdauer in Monaten	Temp.	Schimmel 1	Schimmel 5	Schimmel 9	Gelbverfärbung 1	Gelbverfärbung 5	Gelbverfärbung 9	Fettzersetzung 1	Fettzersetzung 5	Fettzersetzung 9	N in % v.H der Trockensubstanz 1	N in % v.H der Trockensubstanz 5	N in % v.H der Trockensubstanz 9	pH der Blößen nach Einarbeitung	pH der Blößen 1	pH der Blößen 5	pH der Blößen 9	H_2O der Blößen nach Einarbeitung	H_2O der Blößen 1	H_2O der Blößen 5	H_2O der Blößen 9
1	4,2% H_2SO_4	20°		7			1	3			1	2,2	4,3	5,9	1,0	2,1	2,2	2,5	71,2	69,2	68,1	67,8
	+ 20% NaCl	35°		1	1	1		5			3	5,3	13,1	19,0	1,0	2,3	3,2	3,0	71,2	64,1	62,7	61,8
2	4,2% H_2SO_4	20°						2			1	0,7	0,8	1,1	4,2	4,0	4,0	4,0	70,4	69,6	70,5	69,1
	+ 23,3% NaOOCH	35°		3		1		4			1	1,1	1,5	2,0	4,2	4,0	4,1	4,0	70,4	66,5	65,7	62,0
3	4,4% HCOOH	20°					1	3			1	1,3	1,6	1,6	3,0	3,0	3,1	3,0	70,9	67,7	70,2	69,2
	+ 20% NaCl	35°				1		4			2	1,7	4,2	4,4	3,0	3,0	3,1	3,1	70,9	67,0	65,6	63,2
4	4,4% HCOOH	20°						3			1	1,1	0,8	1,3	4,2	4,1	4,2	4,1	70,9	69,3	71,2	69,6
	+ 23,3% NaOOCH	35°				1	3	4			1	0,9	1,7	1,8	4,2	4,1	4,1	4,0	70,9	66,5	65,2	65,3
5	4,2% H_2SO_4	20°					1	2			1	2,2	5,2	7,3	0,7	2,0	2,2	2,3	70,1	68,5	69,5	67,8
	+ 30% NaCl	35°				1	3	5			2	6,0	16,4	21,4	0,7	2,2	2,7	2,6	70,1	65,7	64,8	61,2
6	4,2% H_2SO_4	20°					1	2			1	1,1	0,8	0,8	4,3	4,2	4,3	4,2	69,8	69,0	70,4	68,7
	+ 34,9% NaOOCH	35°				1	1	4			2	1,0	1,8	1,8	4,3	4,2	4,3	4,3	69,8	66,7	65,5	64,2
7	4,4% HCOOH	20°						2			1	1,4	1,0	1,2	2,8	2,9	3,0	3,0	70,6	67,9	70,5	68,2
	+ 30% NaCl	35°				1	1	4			3	1,4	3,0	4,0	2,8	2,9	3,1	3,2	70,6	65,3	65,9	64,4
8	4,4% HCOOH	20°					1	2			1	1,2	1,0	0,8	4,4	4,2	4,3	4,3	71,9	69,2	70,4	66,5
	+ 34,9% NaOOCH	35°				1	3	4			2	0,9	1,8	1,6	4,4	4,2	4,4	4,3	71,9	66,5	65,4	64,9

Es bedeuten: 1 = leicht; 2 = etwas; 3 = vorhanden; 4 = stark; 5 = sehr stark; ? = nicht sicher erkennbar

Lag der Anfangs-pH der Pickelblößen bei etwa 1 (Ansatz 1 und 5; H_2SO_4/NaCl), so erfolgte mit fortschreitender Lagerdauer eine deutliche Erhöhung der Mengen an stickstoffhaltigen Abbauprodukten, gleichzeitig aber auch eine deutliche Erhöhung der pH-Werte der Blößen, wobei der Anstieg der Stickstoffwerte mit der Lagerdauer bei höherer Temperatur deutlich steiler ist als bei niedriger Lagertemperatur, aber auch die pH-Werte der Blößen bei 35° höher liegen als bei 20° C. Lag der Anfangs-pH-Wert der Blößen bei etwa 3 (Ansatz 3 und 7; HCOOH/NaCl) war auch der Hautabbau deutlich geringer, wie an den niedrigen Stickstoffwerten in der Tabelle zu erkennen ist, und stieg nur bei warmer Lagerung mit fortschreitender Lagerung merkbar an. Der pH-Wert der Pickelblößen wurde hier nur noch bei warmer Lagerung geringfügig erhöht. Und lag schließlich der Anfangs-pH-Wert der Blößen bei etwa 4,2-4,4 (Ansätze 2 und 6; H2S04/Na00CH, sowie 4 und 8; HCOOH/NaOOCH) war der Hautabbau noch geringer und stieg bei beiden Temperaturbereichen, wenn auch bei höherer Temperatur etwas mehr, geringfügig an. Der pH-Wert der Pickelblößen blieb bei diesen Pickelsystemen unabhängig von Lagerdauer und Lagertemperatur nahezu konstant.

Diese Ergebnisse zeigen, dass ein Angriff der Hautsubstanz durch Säure-Salzgemische weniger im Zusammenhang steht mit der effektiv angebotenen Menge an Säure, denn in allen 8 Pickelsystemen wurde die gleiche Säuremenge eingesetzt, sondern vielmehr von der vorliegenden Ionenkonzentration der Systeme, und damit auch der Blößen, abhängig ist und damit mit der Art der im Pickelsystem kombinierten Säure und Salz zusammenhängt, wie wir aus Tabelle 2 erkennen können. So ist, um dies nur an einem Beispiel zu erläutern, die Pickelkombination Schwefelsäure-Kochsalz (Ansatz 1 und 5) die aggressivste Mischung. War aber anstatt Kochsalz Natriumformiat

neben Schwefelsäure eingesetzt worden (Ansatz 2 und 6), lag ein Pickelsystem vor, das nur wenig hautabbauend wirkte. Beide Pickelsysteme ergaben aber erst bei einem Einsatz einer hohen Menge an Salz (30-34,9%) eine einwandfreie Konservierung der Blößen (Tabelle 2, Spalte 2).

So ergibt sich schließlich: Die konservierende Wirkung eines Pickelsystems ist unabhängig vom pH-Wert desselben, wenn genügend Säure und vor allem Salz im System vorhanden ist. Vor allem Letzteres weist darauf hin, dass nicht nur die Säure bei der Konservierung eine konservierende Rolle spielt, sondern dass auch die konservierende Wirkung, die mit hohen Salzmengen zu erreichen ist, mithilft. So können wir ja mit hohen Mengen an Kochsalz einwandfrei Hautmaterial konservieren (Salzlakenbehandlung). Dagegen ist die hautsubstanzabbauende Wirkung eines Pickelsystems stark vom pH-Wert abhängig, und zwar gilt hier, dass, je niedriger der pH des Pickelsystems und damit auch der Blößen ist, um so stärker erfolgt ein Hautangriff während der Blößenlagerung.

Es kann also die in der Literatur für das Pickelsystem Schwefelsäure/Kochsalz aufgestellte Forderung nach der Einhaltung eines pH-Wertes von unter 2,5 zur Verhinderung eines Bakterien- und Schimmelwachstums nicht verallgemeinert werden. Es scheint nach unseren Ergebnissen vielmehr günstiger zu sein, mit Pickelsystemen zu arbeiten, die einen pH um 4 haben, wobei aber darauf zu achten ist, dass eine genügend hohe Menge an Säure vor allem aber eine genügend große Menge an Pickelsalz eingesetzt wird.

Eine Fettzersetzung zeigte sich erst, wie ebenfalls aus Tabelle 2 zu erkennen ist, nach einer Lagerung von mehr als 5 Monaten, und dann in verhältnismäßig geringem Ausmaß.

Relativ früh traten Pickellagerfalten, wenn auch nach 1-monatiger Lagerung noch schwach, auf. Die Intensität derselben steigerte sich mit der Lagerdauer und war bei den warmgelagerten Blößen ausgeprägter als bei den kühl gelagerten. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass eine Lagerung bei höherer Temperatur ein stärkeres Austrocknen der Blößen ergibt, wie wir durch Bestimmung des Wassergehaltes der Blößen feststellten (Tabelle 2), und somit die Falten sich besser einprägen.

Die Beurteilung der Leder nach dem Stollen und Spannen ergab, wie Tabelle 3 zeigt, folgendes Bild:

Tabelle 3

Pickelart (in % v.Blöße) Lagerdauer in Monaten	Temp.	Griff 1	Griff 5	Griff 9	Pickelfalten 1	Pickelfalten 5	Pickelfalten 9	Gelbverfärbung 1	Gelbverfärbung 5	Gelbverfärbung 9
4,2% H_2SO_4	20°	1	1	2-3			2			
+ 20% NaCl	35°	1	1	4	1	1	2			
4,2% H_2SO_4	20°	1	2	2-3		1	4			
+ 23,3% NaOOCH	35°	1	1	3	2	2	4			
4,4% HCOOH	20°	1	1-2	1-2	1	3				
+ 20% NaCl	35°	1	1	2-3	2	1				
4,4% HCOOH	20°	1	2	3-4	1	1	1		ja	ja
+ 23,3% NaOOCH	35°	1	1	3	2	5	5		ja	ja
4,2% H_2SO_4	20°	1	1	1	1		1			
+ 30% NaCl	35°	1	1	3	2	1	2			
4,2% H_2SO_4	20°	1	2	3	1	1	1		ja	ja
+ 34,9% NaOOCH	35°	1	2	1-2	1	2	1		ja	ja
4,4% HCOOH	20°	1	1	2	1	1	2		ja	ja
+ 30% NaCl	35°	1	1	2	1	1	1		ja	ja
4,4% HCOOH	20°	1	1	4	1	1	1		ja	ja
+ 34,9% NaOOCH	35°	1	1	4	1	1	2		ja	ja

Tabelle 3 Beurteilung der Leder (nach Stollen und Spannen)
Es bedeuten
bei Griff: 1 = voll + weich; 2 = etwas voll + weich; 3 = gering voll; 4 = etwas leer; 5 = leer
bei Pickelfalten: 1 = wenig; 2 = etwas; 3 = vorhanden; 4 = stark; 5 = sehr stark.

Pickelfalten waren in nahezu allen Fällen auch an den Ledern wieder zu erkennen. Bei Pickelkombinationen mit geringer Salzkonzentration traten sie durchschnittlich stärker auf, waren hier bei der längsten Lagerdauer am deutlichsten vorhanden und bei warmer Lagerung, wie schon an den Blößen, meist intensiver als bei kalter Lagerung. Die Leder aus den Blößen, die 9 Monate in dem Pickelsystem Schwefelsäure + 30% NaCl (Ansatz 5) gelagert haben, wiesen unabhängig von der Lagertemperatur stellenweise Narbenschäden in Form eines rauhen Narbens auf. Diese Schäden können jedoch lediglich auf einen Angriff durch Säure und Salz zurückzuführen sein, nicht, wie uns ein Blick auf Tabelle 2 zeigt, auf einen Angriff durch Mikroorganismentätigkeit, denn gerade bei dieser Pickelkombination war keinerlei Mikroorganismentätigkeit aufgetreten. Dagegen wiesen diejenigen Blößen, die ein gewisses Schimmelwachstum nach der Lagerung zeigten, solche Narbenschäden nicht auf. Auffallend war, dass alle Leder, in denen im Konservierungspickel eine hohe Menge an Formiationen enthalten war, eine leichte, aber auch deutlich erkennbare Gelbfärbung aufwiesen, wenn die Blößen 5 und 9 Monate gelagert worden waren. Der Grund hierfür ist uns allerdings nicht erklärlich.

Die Fülle der Leder wird, wie die Tabelle 3 zeigt, erst durch eine mehr als 5-monatige Lagerung der Blößen im Pickel verschlechtert, und zwar wurden die Leder dadurch leerer, wobei dies bei niedriger Salzkonzentration mehr zum Ausdruck kommt als bei hoher Salzkonzentration. Hierbei hat eine Temperaturerhöhung kaum einen Einfluss. Dieses Leererwerden der Leder bringt gleichzeitig ein Dünnerwerden derselben mit sich, wie wir aus den Dickenwerten der Tabelle 4 ersehen können. Hier sind alle Werte nur für die längste und kürzeste Lagerzeit eingetragen, die Werte für die 5-monatige

Lagerdauer liegen dazwischen. Ebenso eine abfallende Tendenz zeigt die Bruchlast, ausgedrückt in kp, ein deutliches Zeichen dafür, dass mit zunehmender Lagerdauer ein Angriff der Säure auf das Hautfasergefüge erfolgt, auch wenn durch den Salzzusatz eine schwellende Wirkung vollständig unterdrückt wird. Wie wir weiter aus Tabelle 4 ersehen, steigt die Narbendehnung, ausgedrückt in mm Wölbhöhe beim Platzen des Narbens mit steigender Lagerdauer an. Dies lässt erkennen, dass durch die Einwirkung des Pickels das Fasergefüge des Narbens aufgelockerter und damit dehnbarer wird, was gewissermaßen als erste Stufe des Aufschlusses zu werten ist, bevor eine sichtbare Zerstörung des Fasergefüges stattfindet, wie sie schon durch das Auftreten von Narbenschäden bei Schwefelsäure-Kochsalzpickel (Ansatz 5) im extremen Fall eingetreten ist. Schließlich erkennen wir ein Ansteigen der Chromoxidmenge im Leder mit Steigerung der Lagerdauer der Blößen im Pickel, was auf eine Vermehrung der gerbaktiven Gruppen hindeutet. Da die gerbaktiven Gruppen für die Chromgerbung die Carboxylgruppen sind, eine Vermehrung dieser Carboxylgruppen aber durch eine Desamidierung der Säureamid-gruppen des Glutamins und Asparagins schon im alkalischen Gebiet beim Äschern weitgehend erfolgt ist, kann diese Erhöhung der Menge der Carboxylgruppen nur auf eine hydrolytische Spaltung der Hauptvalenzketten zurückzuführen sein, wie auch Heidemann schon angibt.

Tabelle 4

Pickelart in % v. Blöße / Lagerdauer in Monaten	Temp.	Dicke in mm 1	Dicke in mm 9	Bruchlast in kp 1	Bruchlast in kp 9	mm Wölbhöhe beim Narbenplatzen 1	mm Wölbhöhe beim Narbenplatzen 9	Cr_2O_3 in % auf Trockensubstanz 1	Cr_2O_3 in % auf Trockensubstanz 9
4,2% H_2SO_4	20°	1,63	1,35	33,4	23,9	14,0	19,3	4,8	5,7
+ 20% NaCl	35°	1,13	0,93	17,3	15,2	11,9	14,4	4,9	5,6
4,2% H_2SO_4	20°	1,16	1,08	25,3	18,1	11,8	16,2	4,6	5,0
+ 23,3% NaOOCH	35°	1,24	1,10	21,3	20,5	13,3	18,7	4,6	4,8
4,4% HCOOH	20°	1,36	1,03	21,3	18,6	12,3	19,3	4,5	4,8
+ 20% NaCl	35°	1,33	1,23	20,6	19,2	12,7	19,3	4,6	4,8
4,4% HCOOH	20°	1,15	0,95	26,0	22,4	12,8	18,9	4,7	5,0
+ 23,3% NaOOCH	35°	1,05	1,03	20,6	15,5	12,3	19,3	4,5	4,8
4,2% H_2SO_4	20°	1,30	1,18	25,8	19,2	11,2	18,1	4,9	5,7
+ 30% NaCl	35°	1,13	0,84	16,3	10,2	11,7	13,3	5,1	6,3
4,2% H_2SO_4	20°	1,43	1,25	28,3	17,3	12,5	18,8	4,6	5,1
+ 34,9% NaOOCH	35°	1,50	1,34	26,0	16,2	13,4	18,8	4,5	4,7
4,4% HCOOH	20°	1,49	1,29	28,6	17,8	12,9	16,4	4,6	4,7
+ 30% NaCl	35°	1,35	1,24	16,1	14,0	12,6	17,5	4,6	5,1
4,4% HCOOH	20°	1,39	1,06	23,2	13,3	12,4	19,7	4,6	4,9
+ 34,9% NaOOCH	35°	1,05	0,95	21,1	20,5	11,9	16,9	4,6	4,9

Tabelle 4 Lederanalysen

Diese hydrolytische Spaltung wird im allgemeinen lediglich eine topochemische Hydrolyse sein, die nur wenig zu löslichen stickstoffhaltigen Abbauprodukten führt, wie wir aus den bei den meisten Pickelsystemen erhaltenen geringen Stickstoffwerten (Tabelle 2) ersehen können, kann aber auch zu einer Bildung beträchtlicher Mengen an löslichen Abbauprodukten führen, wie wir vor allem aus den Stickstoffwerten für die Pickelsysteme

H_2SO_4 + NaCl (Ansatz 1 und 5) ersehen können, ohne jedoch unbedingt zu einer ernsthaften Schädigung der Hautstruktur führen zu müssen. So erkennt man, wenn man Tabelle 2 und 4 miteinander vergleicht, sogar oft bei den Pickelsystemen, bei denen ein geringer Stickstoffwert

erhalten wurde, eine deutliche Abnahme der Bruchlast (z. B. Ansatz 8 bei 20° C) und umgekehrt bei hohen Stickstoffwerten eine geringe Abnahme der Bruchlastwerte (z. B. Ansatz 1 bei 35° C).

Diese Tatsachen insgeamt lassen die Folgerung zu, dass durch die Pickeleinwirkung ein Aufschluss erfolgt ist, der mit der Länge der Lagerung auf das Hautmaterial in seiner Intensität ansteigt, ohne innerhalb der untersuchten Zeitspanne von bis zu 9 Monaten jedoch zu einer eigentlichen Schädigung zu führen, Voraussetzung ist allerdings, dass die eingesetzte Säuremenge mindestens 4% und die eingesetzte Salzmenge mindestens 20% bei 200% Pickelflotte auf Haut bezogen beträgt.

3. Zusammenfassung

1.) Ein Pickelaufschluss von Haut kann nicht anstatt eines Äscheraufschlusses eingesetzt werden. Die Leder werden hart, auch wenn man die Einwirkungszeit bis 48 Stunden ausdehnt und eine saure Beize zusätzlich einwirken lässt.

2.) Bei der Lagerung von Pickelblößen muss eine Mindestkonzentration von 4% Schwefelsäure und 20% Kochsalz oder die äquivalenten Mengen an Ameisensäure und Natriumformiat bei 200% Flotte eingesetzt werden, um eine gute Verhinderung von Mikroorganismentätigkeit zu bringen, wenn in der Kälte gelagert wird. Nur ein Schwefelsäure-Natriumformiatpickel ergibt bei warmer Lagerung von mehr als 5 Monaten eine merkliche Mikroorganismentätigkeit.

3.) Eine schwache Gelbverfärbung der Blößen tritt bei warmer Lagerung schon nach 1 Monat auf. Eine leichte Gelbverfärbung erscheint bei 5-monatiger Lagerung, bei 30% Konzentration an Salz in den Pickelsystemen. Eine intensive Gelbverfärbung der Blößen tritt bei einer 9-monatigen Lagerung ein, in der Wärme stärker als bei Zimmertemperatur.

4.) Die Menge des durch Bicarbonat aus den Blößen extrahierbaren Stickstoffs steigt mit der Dauer der Lagerung an und ist in der Wärme höher als bei Zimmertemperatur, gleichartig nimmt auch der pH-Wert der Blößen zu.

Die Stickstoffwerte sind am höchsten, wenn die Anfangs-pH-Werte der Blößen niedrig sind. Hier ist auch der steilste Anstieg sowohl der Stickstoffwerte als auch der pH-Werte mit fortschreitender Lagerdauer zu erkennen. Mit steigendem Anfangs-pH-Wert der Blößen nimmt der Hautangriff ab, beim höchsten pH-Wert von etwa 4,2- 4,4 ist dann mit Fortschreiten der Lagerdauer die Steigerung der Stickstoffwerte nur noch gering, die pH-Werte bleiben konstant.

Unter allen Pickelsystemen gibt ein Schwefelsäure-Kochsalzpickel die intensivste Gelbverfärbung und den höchsten Wert an extrahierbarem Stickstoff, wobei Pickelsysteme mit Kochsalz überhaupt eine stärker abbauende Wirkung haben, denn auch die Stickstoffwerte bei den Ameisensäure-Kochsalz-Systemen liegen höher als bei den anderen Systemen. Die Intensität der Gelbverfärbung der Blöße lässt keinen Schluss auf den Grad des eingetretenen Hautangriffs zu.

Die konservierende Wirkung eines Pickelsystems ist allein abhängig von der Höhe der eingesetzten Menge an Säure und Salz. In diesem Konzentrationsbereich ist der Hautangriff durch Pickelsysteme abhängig vom pH-Wert.

5.) Eine Fettzersetzung zeigt sich erst nach 5-und 9-monatiger Lagerung der Blößen und dann in geringem Ausmass.

6.) Pickelfalten treten schon nach 1-monatiger Lagerung schwach auf. Die Intensität steigert sich mit der Lagerdauer und ist in der Wärme stärker als in der Kälte, wahrscheinlich eine Folge des geringeren Wassergehaltes der warmgelagerten Blößen. Auch an den Ledern traten wieder Pickelfalten auf, in ähnlicher Weise wie bei den Blößen.

7.) Die Leder aus Blößen, die 9 Monate mit einem Schwefelsäure-Kochsalzpickel mit hoher Salzmenge behandelt worden waren, wiesen Narbenschäden in Form eines rauhen Narbens auf.

8.) Die Fülle der Leder wird erst nach 5-monatiger Lagerung der Blößen geringer, unabhängig von Temperatur und Pickelkonzentration, gleichzeitig werden die Leder dünner. Eine abfallende Tendenz zeigt die Bruchlast, als Zeichen eines steigenden Angriffs auf das Hautfasergefüge. Als Folge einer Auflockerung der Narbenschicht, steigt die Dehnbarkeit derselben mit der Dauer der Pickelbehandlung der Blößen. Eine Vermehrung der gerbaktiven Gruppen äußert sich in einer Erhöhung der Chromoxidmenge im Leder mit der Dauer der Lagerung, wobei hier eine Freilegung von Carboxylgruppen als Folge des Eintritts einer Hydrolyse anzunehmen ist.

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.

Literaturverzeichnis

1. H. Herfeld u. B.Schubert, Das Leder 1975, 117
2. E. R.Theis u. A. W. Goetz,JALCA 1932,570
3. A. Küntzel u. Tsi Tchoune Li, Coli. 1938, 385
4. A. Küntzel u. E. Heidemann, Das Leder 1959, 49
5. H. Herfeld u. B. Schubert, Das Leder 1975, 209
6. H. Herfeld u. B. Schubert, Das Leder 1963,77
7. F. Stather, H. Herfeld und S. Beyer, Ges. Abh. DLI 1954, Heft 10,52
8. E. Heidemann, Das Leder 1969, 173
9. M. P. Baife, J. H. Bowes, R. Faraday Innes und W. B. Pleass, JSLTC 1940,329
10. J. H. Bowes u. G. O. Morse, JSLTC 1951, 133
11. J. H. Bowes u. R. G. Mitton, JSLTC 1955,36
12. E. R.Theis u. R. G. Steinhardt, JALCA 1942,433
13. A. E. Rüssel, JSLTC 1975,6 F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie,Akademie-Verl., Berlin 1967, 4. Aufl.,Seite 122
14. L.S.Stuart u. R.W. Frey, JALCA 1934, 113

Kategorien:

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

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/126_aufschluss_von_haut_in_saeureloesungen_aus_dem_jahre_1976

Last update: **2019/05/02 19:18**