

146 Untersuchungen über den Einsatz von Oxidationsmitteln und Trockenstoffen zur Beschleunigung der Sämischgerbung und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften der Sämischleder aus dem Jahre 1979

Von J. Lange und W. Pauckner

In der vorliegenden Arbeit wird über Untersuchungen berichtet, die den Einfluss von reinen Oxidationsmitteln und sog. Trockenstoffen (Sikkative) auf die Beschleunigung der Sämischgerbung und die Auswirkungen auf die Schrumpfungstemperatur und Wasseraufnahme aufzeigen. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Oxidationsmittel, vor allem in höheren Konzentrationen angewandt, wohl die Oxidation des Trans beschleunigen, jedoch die Gerbwirkung verschlechtern. Sie greifen vielmehr das Blößenmaterial an. Die Trockenstoffe dagegen fördern die Gerbungswirkung und erhöhen die Schrumpfungstemperatur. Dabei sind deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Produkten festzustellen. In der Wasseraufnahme erreichen die unter Zusatz von Trockenstoffen gegerbten Leder meist nicht die Werte des reinen Sämischleders. Eine Ausnahme bilden in dieser Beziehung die Kobaltverbindungen.

Investigations concerned with the use of oxidising agents and drying materials to accelerate chamoising, and their effect on the properties of the chamois leather

The accompanying article reports on experiments to study the influence of pure oxidising agents and so-called drying materials (siccative) on the acceleration of chamois tanning, and to show their effect on the shrinkage temperature and water absorption. It was thereby established that the oxidising agents, particularly when applied at higher concentrations, whilst they increased the oxidation rate of the cod oil, they reduced the tanning action. The structure of the pelt was much more attacked by them. The drying materials on the other hand increase the tanning action and raise the shrinkage temperature. There were significant differences in the degree of tanning between the individual products. Mostly the leathers treated with drying materials do not show the same degree of water absorption as genuine chamois leathers. In this respect the cobalt treatments are an exception.

Bei der Betrachtung der Vorgänge, die bei der Sämischgerbung stattfinden, gibt es nach der Zusammenfassung von Elsinger grundsätzlich 2 Theorien für diese Vorgänge, d. h. einmal, dass die bei der Autoxidation von Tranen entstehenden Aldehyde und hier besonders Acrolein mit der Hautsubstanz eine Quervernetzung eingehen. Untersuchungen dazu liegen von Küntzel und anderen Autoren vor. Sie weisen darauf hin, dass Acrolein die gerbwirksame Komponente der Sämischgerbung sein soll.

Die zweite Theorie über den Ablauf der Sämischgerbung geht davon aus, dass sich aus den Tranen Peroxide bilden, die mit nichtionischen Kollagenruppen, d. h. also den Peptidbindungen, reagieren, während sich die dabei auch entstehenden Aldehyde mit den basischen Gruppen der Haut verbinden.

Elsinger konnte dann zeigen, dass die Quervernetzungen bei der reinen Altsämischgerbung in der Haut verhältnismäßig gering sein müssen, da nach seinen Messungen nur Zunahmen der Schrumpfungstemperatur von + 7 °C durch die Sämischgerbung gegenüber dem Blößenzustand

erfolgten.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun durch systematische Untersuchungen geklärt werden, welche Auswirkungen der Einsatz von Oxidationsmitteln und sauerstoffübertragenden Mitteln (Sikkativen) auf die Geschwindigkeit der Sämischgerbung und die Eigenschaften der Leder hat und ob es möglich ist, dadurch den Ablauf des Gerbprozesses übersichtlicher und sicherer zu gestalten.

Unsere Untersuchungen beschäftigen sich zunächst damit, durch Zugabe von direkten Oxidationsmitteln die Sämischgerbung zu beschleunigen, so dass daraus zeitliche Einsparungen der kompliziert ablaufenden Vorgänge der Sämischgerbung erhalten werden können. Als Oxidationsmittel wurden für diese Versuche Wasserstoffperoxid und Kaliumpermanganat eingesetzt. Weitere Versuche mit Persäuren sollten sich nur dann anschließen, wenn vor allen Dingen durch die Behandlung mit Wasserstoffperoxid positive Beeinflussungen möglich sein sollten.

Einfluss von Wasserstoffperoxid auf die Sämischgerbung

Die ersten Versuche haben wir mit Wasserstoffperoxid durchgeführt, da Arbeitsvorschriften vorlagen, die den Zusatz von Wasserstoffperoxid vorschlugen. Dabei sollten diese ersten Versuche zeigen, ob Wasserstoffperoxid bei der sofortigen Zugabe zu dem Tran vor der Eingabe in die eigentliche Gerbung eine Beeinflussung des Ablaufes im vorgesehenen Sinne mit sich bringt. Es wurden daher nach der normalen Vorarbeit die Pickelblößen zur Sämischgerbung vorbereitet und nach dem Abwelken die Gerbung mit 40% Tran, berechnet auf das Pickelgewicht, und unter Zugabe des Emulgators angesetzt. Als Vergleichsstandard lief einmal die Altsämischgerbung ohne weitere Zusätze mit, zum anderen wurden in ansteigenden Mengen Wasserstoffperoxid-Zusätze vorgenommen, wobei eine 30%ige Wasserstoffperoxidlösung verwendet wurde, von der ansteigend 2-8%, berechnet auf das Blößengewicht, bei den einzelnen Gerbungen zum Einsatz kamen. Die Laufzeit der Blößen mit dem Tran wurde auf 4 Stunden bei einer Temperatur von 35 °C eingestellt. Nach 2stündiger und 4stündiger Laufzeit wurden die Kennzahlen der Leder und des Tranes bestimmt. Das gleiche geschah auch in den folgenden Tagen der sich anschließenden Brut, die bei 35 °C und 85% rel. Luftfeuchtigkeit über 7 Tage vorgenommen wurde.

Die Auswertung der visuellen Beobachtungen der einzelnen Arbeitsgänge an den jeweiligen Gerbansätzen ergab, dass bei dem Versuch ohne Wasserstoffperoxid schon nach relativ kurzer Zeit eine vollständige Aufnahme des Tranes eingetreten war und die Brut normal wie bei den vorangegangenen Versuchen verlief, so dass die Farbe der Blöße sehr bald nach Braun umschlug und im Schnitt eine deutliche Gerbwirkung feststellbar war. Bei der Zugabe von 2% Wasserstoffperoxid war zwar die Blöße nach der Tranbehandlung etwas durchscheinender, der Verlauf der Brut blieb aber bis auf eine etwas hellere Farbe des Leders normal. Bei Einsatz von 5% Wasserstoffperoxid dagegen konnte festgestellt werden, dass der Tran insgesamt nicht so gut aufgenommen wurde wie bei den beiden anderen Versuchen und die Blößen insgesamt verhältnismäßig nass blieben. Dabei zeigte sich gleichzeitig, dass schon ein Angriff des Oxidationsmittels auf die Blöße erfolgt sein musste. Weiterhin war bei der Beobachtung der Brut der Eindruck vorhanden, dass die Reaktion sogar eine Verlangsamung erfuhr, so dass ein Teil dieser Leder bis zu 10 Tagen in der Brut belassen werden musste, da erst danach ein gerbender Effekt erfolgte.

Beim extremen Angebot von 8% Wasserstoffperoxid der 30%igen Lösung zeigte sich sofort, dass ein Angriff auf die Blößen gegeben war, da schon nach 1 Tag im Klimaraum Stücke von den Blößen

abfielen. Außerdem konnte festgestellt werden, dass sich der Tran von der Blöße herunterstreifen ließ, ohne dass eine wirkliche Durchdringung der Blößen mit dem Tran vorlag. Auch nach einigen weiteren Tagen war keine Reaktion gegeben, die bei den anderen Versuchen und vor allem bei dem Versuch ohne Wasserstoffperoxid-Zugabe, also der reinen Trangerbung, deutlich eingetreten war.

Von den fertigen Ledern zeigte das altsämisch gegerbte Leder die erwarteten normalen Eigenschaften, d. h. bei einem weichen vollen Griff und einer gelben Farbe war es als durchaus einwandfrei zu bezeichnen und ähnlich verhielt sich auch das Leder, das unter Zusatz von 2% Wasserstoffperoxid (30%ig) gegerbt worden war, während die Leder mit 5% bzw. 8% Wasserstoffperoxid in den Festigkeiten stark gelitten hatten und damit als unbrauchbar bezeichnet werden mussten.

In der Tabelle 1 sind die Schrumpfungstemperaturen der verschieden behandelten Leder nach unterschiedlichen Brutzeiten angeführt. Aus den Schrumpfungstemperaturen ist zu erkennen, dass das altsämisch gegerbte Leder und das mit 2% Wasserstoffperoxid-Zusatz hergestellte Leder einwandfreie Schrumpfungstemperaturen aufweisen, während dies bei den beiden anderen Ledern nicht der Fall ist. Dies bedeutet, dass hier nur eine geringe oder keine Gerbwirkung gegeben war und die Oxidation nur auf den noch nicht eingedrungenen Tran bzw. auf die Blöße erfolgte.

Da diese Versuchsreihen damit erkennen ließen, dass das Eindringen des Tranes bei der Zugabe von Wasserstoffperoxid offensichtlich erschwert wurde, gingen wir bei weiteren Versuchen so vor, dass zunächst eine Tranvorbehandlung ohne Wasserstoffperoxid vorgenommen wurde und erst dann ein Nachsatz von Wasserstoffperoxid nochmals zusammen mit Tran in den vorher angegebenen Konzentrationen erfolgte. Dabei kam in der Vorbehandlung 30% Tran mit dem jeweiligen Emulgator zum Einsatz und die Leder wurden dann der Brut ausgesetzt. Am nächsten Tag wurden die Leder wieder in die einzelnen Fässer zurückgegeben und noch einmal 20% Tran zugefügt, wobei wieder eine reine Sämischgerbung als Vergleich lief, während in den anderen Versuchen Wasserstoffperoxid in Konzentrationen von 2-8% der 30%igen Lösung zum Einsatz kam.

Tabelle 1:

Tabelle 1 **Einfluß verschiedener Mengen an Wasserstoffperoxid auf Schrumpfungstemperatur von Sämischleder bei sofortiger Zugabe**

Dauer der Brut	40% Tran (Altsämischgerbung)	40% Tran + 2% Wasserstoff- peroxid	40% Tran + 5% Wasserstoff- peroxid	40% Tran + 8% Wasserstoff- peroxid
2 Stunden	38° C	39° C	39° C	41° C
4 Stunden	43° C	44° C	43° C	42° C
1 Tag	51° C	46° C	39° C	38° C
2 Tage	55° C	53° C	43° C	39° C
3 Tage	56° C	54° C	49° C	43° C
6 Tage	58° C	53° C	51° C	40° C
8 Tage	57° C	52° C	47° C	40° C

Gegenüber der ersten Versuchsreihe zeigte wieder das mit 2% Wasserstoffperoxid behandelte Leder neben dem reinen Sämischleder eine normale Brut, obwohl es im Gegensatz zum reinen Sämischleder einen etwas feuchteren Griff aufwies. Bei dem Angebot von 5% Wasserstoffperoxid, bei dem das Leder mit einer helleren Farbe und einem etwas schmierigeren Griff in die Brut gekommen war, konnte eine scheinbar schnellere Reaktion beobachtet werden, d. h., die Leder machten schon nach 4 Tagen Brut einen durchreagierten Eindruck. Die ständige Überprüfung der Schrumpfungstemperatur ließ jedoch erkennen, dass eine Erhöhung nur in geringem Masse eingetreten war (Tab. 2). Die Leder waren nach Beendigung der Brut im Griff insgesamt flacher als das reine Sämischleder und das mit 2% Wasserstoffperoxid behandelte Leder. Wesentlich deutlicher trat diese Erscheinung mit 8%

Wasserstoffperoxidlösung hervor, d. h., auch hier war kein bedeutender Anstieg der Schrumpfungstemperatur (Tab. 2) feststellbar und die Leder blieben insgesamt flach. Ein Einreißen der Blöße konnte hier im Gegensatz zur sofortigen Zugabe des Wasserstoffperoxides beim ersten Tranzusatz noch nicht beobachtet werden.

In der äußeren Beschaffenheit waren die fertigen Leder, wie schon bei der vorangegangenen Versuchsreihe festgestellt, im Falle des Altsämischleders und des Leders, das mit Zugabe von 2% Wasserstoffperoxid gegerbt worden war, weich und zülig und beide konnten als durchaus einwandfrei bezeichnet werden. Das Leder mit 5% Wasserstoffperoxid war dagegen hart und brüchig und das Leder mit 8% Wasserstoffperoxid fiel auch bei diesem Versuch, bei dem ja schon eine Tranvorbehandlung vorgeschaltet war, völlig auseinander.

Insgesamt entstand bei diesen Versuchen mit Wasserstoffperoxid jedoch der Eindruck, dass eine Veränderung des Tranes zwar eintrat, dass diese aber mit der Erhöhung der Zugabe des Wasserstoffperoxids an der Gerbung vorbeiging, also keine Gerbwirkung erzeugte.

Einfluss von Kaliumpermanganat auf die Sämischgerbung

Tabelle 2:

Tabelle 2 **Einfluß verschiedener Mengen an Wasserstoffperoxid auf die Schrumpfungstemperatur von Sämischleder nach Zugabe in die 2. Tranmenge**

Dauer der Brut	30% Tran	30% Tran	30% Tran	30% Tran
1 Tag	50° C	50° C	50° C	50° C
Zugabe von	20% Tran	20% Tran + 2% Wasserstoffperoxid	20% Tran + 5% Wasserstoffperoxid	20% Tran + 8% Wasserstoffperoxid
Dauer der Brut				
1 Tag	54° C	48° C	48° C	40° C
2 Tage	56° C	51° C	49° C	42° C
3 Tage	56° C	54° C	49° C	44° C
6 Tage	60° C	54° C	49° C	47° C
7 Tage	61° C	54° C	50° C	47° C
8 Tage	61° C	54° C	51° C	48° C

In weiteren Versuchen gingen wir dann dazu über, das andere schon angeführte Oxidationsmittel und zwar Kaliumpermanganat, das sehr viel zur Fettoxidation verwendet wird, einzusetzen. Auch hier haben wir ansteigende Konzentrationen verwendet und konnten, insgesamt gesehen, eine ähnliche Erscheinung finden, wie beim Einsatz von Wasserstoffperoxid. Obwohl durch die Eigenfarbe des Kaliumpermanganates die Reaktion schwerer beurteilt werden konnte, war zu erkennen, dass sich einmal die Aufnahme des Tranes wesentlich verschlechterte und dass bei höheren Konzentrationen an Kaliumpermanganat die Leder längere Zeit einen blößenartigen Eindruck machten, wobei sie auch bei verlängerter Brutzeit leer und flach blieben. Besonders deutlich zeigten sich die Veränderungen, die in diesen Blößen vor sich gegangen waren,

erst nach dem Auswaschen der Leder, wobei mit steigender Kaliumpermanganatmenge ein verhärtetes Leder resultierte, das nach dem Auftrocknen brach. Dies bedeutete, dass die Gerbwirkung auch hier mit steigendem Kaliumpermanganatangebot geringer wurde, so dass der Tran praktisch neben der Blöße, also allein, reagierte, ohne dass eine die Gerbung auslösende Reaktion eintrat, so wie es beim Vergleichsversuch (Altsämischleder) der Fall war.

Wir sind nach diesen Versuchen, die zu einem erheblichen Teil schon im Vorversuchsstadium abgebrochen werden mussten, der Auffassung, dass eine zu starke Oxidation durch Zugabe eines sauerstoffabgebenden Mittels der Sämischgerbung insgesamt nicht zuträglich ist und dies vor allen Dingen dann, wenn man zum einen den Ablauf der ursprünglichen Altsämischgerbung und zum anderen die Versuche von Airoidi⁶ und auch von Elsinger betrachtet, die Leder mit Acrolein-Zusatz oder allein mit Acrolein in der Gasphase gegerbt haben. Bei der Arbeit von Elsinger entstanden feste weiße Leder, die sich allmählich gelb färbten und auch Airoidi konnte zeigen, dass die Schrumpfungstemperaturen durch die Zugabe von Acrolein, das unter den Bedingungen der Sämischgerbung eine ausgezeichnete Gerbwirkung zeigt, wesentlich anstiegen, und zwar über das normale Maß der Sämischgerbung hinaus.

Betrachtet man dazu den Ablauf des Verfahrens der Altsämischgerbung, so tritt deutlich hervor, dass hier Sauerstoff vor allen Dingen in den Anfangsstadien eine Rolle spielt, dass dann aber die weiteren Prozesse so gehalten werden, dass sie verhältnismäßig langsam ablaufen und dass bei vielen Verfahren Sauerstoff nur schwer Zutritt zu den Ledern im Gerbungsstadium findet.

Viele Altsämischgerbverfahren basieren darauf, dass der Tran zunächst eingewalkt wird, die Leder im Anschluss daran kurze Zeit in einem geschlossenen erwärmten Raum zum Ablüften aufgehängt und danach wiederum in die Tranwalke gegeben werden. Während viele Beschreibungen darauf hindeuten, dass die Leder dann bis zu ihrer Ausgerbung in der Walke bleiben, zeigen andere Verfahren, dass die Leder auf einen Haufen gelegt, mit Tüchern bedeckt und zur Brut gegeben werden, wobei lediglich die Temperatur kontrolliert werden muss. In beiden Fällen wird also die Oberfläche der Leder, die Sauerstoff aufnehmen kann, sehr klein gehalten. Zum anderen können entstehende Aldehyde, die den charakteristischen Geruch der Sämischgerbung ausmachen, nicht in dem Masse entweichen, wie wenn die Leder längere Zeit im Warmluftfass unter dem ständigen Durchblasen von Luft gewalkt werden oder in einem größeren Raum zur Aufhängung kommen, der eine Durchlüftung erfährt.

Aus diesen Überlegungen heraus, dass eine zu schnelle Zugabe von Sauerstoff den natürlichen und komplizierten Ablauf der Sämischgerbung zu sehr verändern kann, haben wir weitere Versuche zur Beschleunigung der Sämischgerbung mit den von der Lackindustrie her bekannten Trockenstoffen vorgenommen.

Steuerung von Oxidationsvorgängen durch Zusatz von Trockenstoffen (Sikkative)

Während die reinen Oxidationsmittel nur in der Lage sind, ihren eigenen Sauerstoff zu übertragen, um danach unwirksam zu werden, übertragen die Oxidationskatalysatoren Luftsauerstoff, der über die ganze Reaktionszeit ausreichend zur Verfügung steht. Daraus ergibt sich, dass die reinen Oxidationsmittel in geringerer Menge angewandt, nur die Reaktion starten können, während die Oxidationskatalysatoren in geringen Mengen über die gesamte Reaktion hinweg wirksam bleiben und auch nicht direkt auf die Hautsubstanz einwirken, wie es bei größeren Mengen Wasserstoffperoxid der Fall ist.

Die Zugabe von Kalk, die in vielen Rezepturen bei der Sämischgerbung enthalten ist, kann als erster Ausgangspunkt für den Einsatz von Metallen zur Beschleunigung des gesamten Gerbablaufes angesehen werden. Es sind aber nur die Kalkanteile, die tatsächlich Kalkseifen bilden, die bis zu

einem gewissen Teil in die Reaktion selbst eingreifen. Besser dagegen wirken Metalle, die von sich aus leicht einen Wechsel zwischen mehreren Oxidationsstufen durchführen können und die in dem Tran in einem Verteilungsgrad vorliegen, der einer echten Lösung ähnelt. Dazu ist es nötig, dass diese Metalle an eine Carboxylgruppe gebunden sind, die die Übergangsmöglichkeit in die einzelnen Oxidationsstufen nicht einschränkt, wie es z. B. beim Bleitetraäthyl der Fall wäre, das von sich aus völlig unwirksam ist.

Die wichtigsten Metalle der Trockenstoffe für die Lackherstellung sind Kobalt, Blei und Mangan als sog. Primärtrockner mit vorzugsweise eigener Wirkung und zum anderen Calcium, Zirkon und Barium als sog. Sekundärtrockenstoffe, die in den meisten Fällen nur unterstützende Wirkung haben.

Um die Versuche in vorgegebenen Grenzen zu halten, haben wir die vorgenannten Metalle in der Form der Octoate zum Einsatz gebracht, so dass lediglich die Wirkung der Metalle als Katalysatoren geprüft werden sollte und nicht noch der Einfluss der Säurereste, der ebenfalls deutlich vorhanden sein kann.

Der Chemismus der Sikkativierung ist vielfach untersucht worden. Trotzdem könnten heute nach Kaufmann verschiedene Möglichkeiten zur Deutung des Effektes herangezogen werden. Zum einen dürfte feststehen, dass eine Aufspaltung der vorhandenen Peroxide ungesättigter Säuren beschleunigt wird und eine katalytische Übertragung des Luftsauerstoffes auf das Fettsäuremolekül durch die Metallverbindung stattfindet. Darüber hinaus inaktivieren diese Sikkative auch die vielfach in den Ölprodukten vorhandenen Antioxidantien, so dass auch dadurch eine Beschleunigung der weiteren Wirkungen eintreten kann. Durch die Addition von Metallsalzen und -seifen an Doppelbindungen und deren Abspaltungen werden die Reaktionen zusätzlich beschleunigt.

Da die Reaktionsweise der einzelnen Metalle unterschiedlich ist, haben wir Versuche einmal mit Kobaltoctoat durchgeführt, einem Produkt, das als sehr aktiver Sauerstoffüberträger bekannt ist und das von der Oberfläche her die Reaktion beeinflusst. Weiterhin wurde Bleioctoat eingesetzt, das insgesamt die Polymerisation und Vernetzung der einzelnen Fettstoffe beschleunigt und eine Wirkung von innen heraus zeigt. Als drittes Produkt wurde außerdem noch das Manganoctoat, das in seinem Verhalten zwischen Kobalt und Blei steht und eine geringere Oxidationswirkung hat als Kobalt, aber eine gewisse Beeinflussung der Polymerisation mit sich bringt, verwendet. Während Kobalt und Blei durch ihre mögliche Giftigkeit hier nur als Vergleichsprodukte eingesetzt wurden und das Hauptaugenmerk auf das Mangan gelegt werden sollte, wurden auch Mischoctoate untersucht, die Kobalt, Mangan und Blei enthielten. Die Bedingungen der Gerbung und der Brut wurden, wie vorher angegeben, beibehalten, obwohl eine Erhöhung der Temperatur auch eine Beschleunigung der Wirkung der Metalloctoate mit sich bringen würde, während die Luftfeuchtigkeit, zumindest im Falle des Mangans, eine gewisse Verzögerung der Wirkung hervorrufen kann.

Bleioctoat dagegen wird in seiner Wirkung durch Luftfeuchtigkeit nur gering beeinflusst. Für Kobalt ist bekannt, dass es besser reagiert, wenn die Luft verhältnismäßig feucht ist.

Das Calciumoctoat als Hilfstrockner wird lediglich verwendet, um eventuelle Antioxidantien zu blockieren und damit eine Unschädlichmachung der anderen Octoate zu verhindern.

Im einzelnen wurden folgende Produkte der Firma Abshagen & Co. KG, Hamburg, verwendet:

- Kobaltoctoat mit einem Gehalt von 6% metallischem Kobalt,
- Bleioctoat mit einem Gehalt von 24% metallischem Blei,
- Manganoctoat mit 6% metallischem Mangan,

- Mischoctoat mit 0,75% Kobalt, 11% Blei und 0,75% Mangan.

Einfluss verschiedener Trockenstoffe auf die Sämischgerbung

Die ersten Versuchsreihen wurden mit dem Bleioctoat, dem Kobaltoctoat und dem Mischoctoat (Kobalt - Blei - Mangan) durchgeführt, um zu sehen, wie durch die Förderung der Polymerisation auf der einen Seite, sowie der Oxidation durch Kobalt auf der anderen Seite und zuletzt durch das Mischoctoat die Sämischgerbung beeinflusst werden kann. Dabei wurden alle Versuche über die gesamte Dauer auf den Ablauf der Gerbung, die äußere Beschaffenheit der Leder sowie durch die Feststellung der Schrumpfungstemperaturen überprüft. Daneben liefen immer Vergleichsversuche nur mit Tran ohne jegliche andere Zusätze. Bei den ersten Versuchsreihen wurde dabei mit 40% Tran, auf das Pickelgewicht berechnet, gearbeitet und die Octoate sofort in das Tran-Emulgatoren-Gemisch eingesetzt und in die Blößen eingewalkt. Eine Vorgerbung mit Formaldehyd oder Glutaraldehyd erfolgte in keinem Fall.

Die durchgeführten Versuche zeigten einmal, dass mit steigender Menge an Octoaten eine Beschleunigung der Gerbung gegeben war, wobei schon nach 2 Tagen der Brut die höchste Schrumpfungstemperatur (Tab. 3) erreicht wurde. Wie zu erwarten, war die Reaktion des Tranes allein am langsamsten. Durch die Zugabe des Bleioctoates trat eine Beschleunigung auf, die bei der Zugabe von 2% Bleioctoat noch verhältnismäßig gering war, sich aber bei 5% Bleioctoat (Tab. 3) wesentlich steigerte. Nach 2 Tagen sahen die Leder, die weitestgehend abgetrocknet waren, schon ausgereagert aus und zeigten beim Aufziehen die normale gelbe Sämischlederfarbe. Die Leder waren nach dem Auswaschen auch als voller und weicher zu bezeichnen als die insgesamt etwas flach erscheinenden, ohne Octoatzusatz gegerbten Leder. Beim Kobaltoctoat war ebenfalls eine Beschleunigung feststellbar. Auch hier war bei 5% Zugabe nach dem 2. Tag schon die höchste Schrumpfungstemperatur (Tab. 3) erreicht. Die Leder waren jedoch bei der Zugabe von 5% Kobaltoctoat in der Farbe etwas dunkler und im Griff leicht klebrig. Nach dem Auswaschen, das erst nach der Ausreaktion des normal gegerbten Leders nach mehreren Tagen erfolgte, waren die mit Zusatz von Kobaltoctoat gegerbten Leder sehr viel voller und insgesamt weicher. Sie erwiesen sich daher als die besten Leder.

Tabelle 3:

Tabelle 3 Einfluss verschiedener Metalloctoate (Sikkative) auf die Schrumpfungstemperatur von Sämischleder

Dauer der Brut	40% Tran	40% Tran + 5% Bleioctoat	40% Tran + 5% Kobaltoctoat	40% Tran + 5% Mischoctoat
sofort nach Gerbung	52° C	49° C	53° C	55° C
1 Tag	53° C	61° C	62° C	62° C
2 Tage	56° C	60° C	64° C	65° C
3 Tage	58° C	60° C	64° C	65° C
6 Tage	55° C	57° C	61° C	63° C
7 Tage	54° C	57° C	60° C	64° C
8 Tage	54° C	57° C	62° C	65° C

Die Versuche mit dem Kobalt-Blei-Manganctoat-Gemisch zeigten im wesentlichen die Eigenschaften des Bleioctoates, waren jedoch etwas voller und in der Farbe etwas dunkler. Auffallend war der Geruch der Leder während der Gerbung. Die Leder, die mit Bleioctoat behandelt worden waren, ließen einen firnisartigen Geruch erkennen, während die mit Kobaltoctoat behandelten einen Geruch, wie ihn

auch Ölfarbe besitzt, aufwiesen.

Die weiteren Versuchsreihen wurden mit einem höheren Tranangebot durchgeführt, um zu sehen, ob sich die Fülle der Leder weiter verbessern lässt. Es wurden zu den 40% Tran des Erstangebotes, nach jeweils 24 Stunden, noch zweimal 20% Tran bei 35 °C in die Leder eingewalkt, wobei allgemein zu beobachten war, dass der erste Tranzusatz gut aufgenommen wurde, dass jedoch die zweite Tranmenge nicht mehr vollständig in das Leder diffundierte, so dass sie zu einem Teil auf der Oberfläche des Leders zurückblieb. Bei diesen Versuchen haben sich die vorher erhaltenen Ergebnisse bestätigt, d. h. auch hier war schon nach der ersten Tranzugabe und der Brut über Nacht eine wesentliche Steigerung der Schrumpfungstemperatur festzustellen, die sich nur noch bis zum 2. Tag steigern ließ, um dann praktisch konstant zu bleiben.

Wir haben am 3. Tag bei diesen Versuchen zusätzlich noch die Jodzahlen und die Säurezahlen der Trane bestimmt, wobei sich zeigte, dass bei der Gerbung ohne Zusatz von Octoaten eine Jodzahl von 93 vorlag, während sie bei dem Bleioctoat 85, beim Kobaltoctoat noch 67 und beim Mischoctoat 83 betrug. In den Säurezahlen waren keine wesentlichen Unterschiede vorhanden, d. h. sie schwankten zwischen 26,3 bei dem Versuch ohne Zusatz und 27 bis 28 bei den anderen Proben.

Die Leder wiesen im Fertizustand einen vollen, weichen Griff bei einer guten Zügigkeit auf, wobei auffiel, dass das mit Kobalt behandelte Leder wieder die dunkelste Farbe zeigte.

Einfluss der Zugabe von Calciumoctoat und Kalkhydrat auf die Sämischgerbung

Unsere weiteren Versuche dienten dazu, festzustellen, inwieweit eine Zugabe von Calciumoctoat bzw. von Kalkhydrat mit dem ersten Tranangebot die Vorgänge bei der späteren Octoatzugabe mit weiteren Tranmengen beeinflussen kann. Erwartungsgemäß blieben die Schrumpfungstemperaturen nach der Zugabe des Calciumoctoates allein in dem Bereich eines tranegerbten Leders (Altsämischgerbung ohne Octoate) und erst nach Zugabe von Blei-, Kobalt- bzw. Mischoctoat stieg dann die Schrumpfungstemperatur an, so dass die Werte der normalen Tranergerbung schnell überschritten wurden. Aber auch hier wurde erst nach 3 Tagen die höchste Schrumpfungstemperatur bei den Octoaten erreicht. Die nach der Extraktion des Leders bestimmten Säurezahlen blieben dagegen über alle Versuche insgesamt gleich. Sie lagen beim reinen Tran bei 28, während sie bei den Octoaten 30 bis 31 erreichten. Die Jodzahlen jedoch zeigten deutlich die Oxidationswirkung durch den Zusatz der Sikkative. So konnten beim reinen Tran Jodzahlen von 88 bestimmt werden, während sie nach Zugabe von Bleioctoaten zum gleichen Zeitpunkt bereits auf 80 und beim Kobaltoctoat auf 60 herabgesunken war. Das Mischoctoat lag mit 72 bis 73 dazwischen.

Die nächsten Versuchsreihen, die sich mit der Beeinflussung der Gerbdauer durch Zugabe von Kalkhydrat mit Octoat befassten, ließen erkennen, dass durch die Zugabe des Kalkes mit dem Bleioctoat starke Ausfällungen eintraten und dass auch bei Kobaltoctoat eine deutliche Verfärbung gegenüber den früheren Versuchen feststellbar war. Die Schrumpfungstemperaturen stiegen wesentlich langsamer als bei den vorangegangenen Versuchen an. Beim Kobaltoctoat lagen sie aber dennoch immer wesentlich über denen des reinen Sämischleders.

Einfluss von Manganooctoat auf die Sämischgerbung im Vergleich zu den anderen Metalloctoaten

Wir haben dann in weiteren Versuchen Manganooctoat im Vergleich zu den anderen reinen Octoaten und dem Mischoctoat eingesetzt, um ebenfalls seine Wirkung auf die Beschleunigung der Gerbung zu untersuchen. Dabei zeigte sich, dass die Ergebnisse am ehesten mit dem des Mischoctoates zu vergleichen waren, d. h. die Anstiege der Schrumpfungstemperatur waren identisch, und es wurde auch am 3. Tag die höchste Schrumpfungstemperatur erreicht. Danach trat eine Konstanz oder wieder ein leichtes Absinken der Schrumpfungstemperatur ein.

Auch die Bestimmung der Jodzahlen ließ erkennen, dass ein Vergleich zwischen Manganooctoat und Mischoctoat durchaus gegeben war, denn es wurden Jodzahlen bei den beiden Produkten zwischen 75 und 76 gemessen, während sie beim Bleioctoat bei 81 und beim Kobalooctoat bei 50 lagen.

Hinsichtlich der Säurezahlen am Tage nach der Gerbung mit Manganooctoat lagen diese ebenso hoch wie die des Mischoctoates mit 35 bis 36, und in dieser Höhe bewegte sich auch die Säurezahl des Tranes unter Zusatz von Bleioctoat mit 34 bis 35, während sie bei der Gerbung unter Zusatz von Kobalooctoat mit 41 bis 43 am höchsten lag. Die Bestimmung des gebundenen Fettes ergab bei der Trangerbung unter Manganooctoatzusatz 0,6% ebenso wie beim Mischoctoat, während bei Bleioctoat 0,7% und beim Kobalooctoat 0,8% festgestellt werden konnten.

Die Farbe des Leders änderte sich gegenüber der normalen Farbe des reinen Sämischleders nur wenig und die Klebrigkeiten, wie nach dem Zusatz von Kobalooctoat, traten bei dem Einsatz von Manganooctoat nicht auf. Insgesamt gesehen, lief der Prozess jedoch etwas langsamer als beim reinen Kobalooctoat ab. Die Reaktion des Manganooctoates kann also als zwischen Kobalt und Blei stehend angesehen werden, so wie es auch aus der Lackindustrie bekannt ist.

Anschließende Versuche hinsichtlich der Beeinflussung der Sämischgerbung durch steigende Mengen an Manganooctoat zeigten, dass schon bei geringen Mengen, d. h. nach der Zugabe von 3% Manganooctoat, eine wesentliche Steigerung der Schrumpfungstemperatur gegenüber der reinen Trangerbung eintrat. Bei weiterer Steigerung der Zugabemengen an Manganooctoat war jedoch eine Verlangsamung des Ansteigens der Schrumpfungstemperatur festzustellen. Die Schrumpfungstemperaturen lagen bei diesen Versuchen aber alle über der der reinen Trangerbung und auch hier war nach 3 Tagen bereits vom Griff und dem Aussehen des Leders her der Eindruck vorhanden, dass diese Gerbung in sich abgeschlossen war.

Einfluss des pH-Wertes auf die Wirkung der Trockenstoffe bei der Sämischgerbung

In weiteren Versuchen haben wir dann bei Einsatz des Kobalt-, Mangan-, Blei-Mischoctoates den Einfluss des pH-Wertes des Blößenmaterials untersucht. Es konnte dabei beobachtet werden, dass lediglich der Gerbversuch im sauren Bereich bei einem pH von 4 geringe Anstiege der Schrumpfungstemperatur erkennen ließ. Auffallenderweise war bei diesem Versuch die Jodzahl, die

Tabelle 4 und Tabelle 5:

Tabelle 4 Einfluß der verschiedenen Metalloctoate bei Einsatz unterschiedlicher Mengen auf die Wasseraufnahme von Sämischleder

Zeit	40% Tran	Wasseraufnahme in %					
		40% Tran + Bleioctoat		40% Tran + Kobaltoctoat		40% Tran + Mischoctoat	
		2%	5%	2%	5%	2%	5%
2 Minuten	350	156	87	356	475	156	106
60 Minuten	565	342	178	525	633	403	249

Tabelle 5 Einfluß der verschiedenen Metalloctoate auf die Wasseraufnahme von Sämischleder bei Mitverwendung von Calciumoctoat

Zeit	80% Tran	80% Tran + 5% Calciumoctoat + 5% Bleioctoat	80% Tran + 5% Calciumoctoat + 5% Kobaltoctoat	80% Tran + 5% Calciumoctoat + 3% Mischoctoat
	Wasseraufnahme in %	Wasseraufnahme in %	Wasseraufnahme in %	Wasseraufnahme in %
2 Minuten	297	283	424	491
60 Minuten	486	488	462	645

Tabelle 6:

Tabelle 6 Einfluß der verschiedenen Metalloctoate auf die Wasseraufnahme von Sämischleder bei Mitverwendung von Kalkhydrat

Zeit	80% Tran + 3% Kalkhydrat	80% Tran + 3% Kalkhydrat + 10% Bleioctoat	80% Tran + 3% Kalkhydrat + 10% Kobaltoctoat	80% Tran + 3% Kalkhydrat + 10% Mischoctoat
	Wasseraufnahme in %	Wasseraufnahme in %	Wasseraufnahme in %	Wasseraufnahme in %
2 Minuten	323	94	465	403
60 Minuten	561	331	499	502

Bei den Versuchen, bei denen auch Mangan eingesetzt wurde, zeigte sich, wie aus Tabelle 7 zu ersehen ist, dass mit Kobaltoctoat wiederum weitaus die besten Wasseraufnahmen erzielt werden konnten, während das Manganoctoat offensichtlich ähnliche Auswirkungen besitzt wie das Bleioctoat, obwohl es in seiner Beeinflussung der einzelnen Vorgänge zwischen Kobalt und Blei stehen sollte. Die niedrigsten Werte erbrachte auch hier wieder das Bleioctoat, wie auch aus den vorher aufgeführten Tabellen zu erkennen war.

Die Versuche mit Manganoctoat allein bei steigender Octoatzugabe und bei doppelter Tranmenge (Tab. 8) ergaben dann vor allem nach 1 Stunde doch wesentlich bessere Werte. Die Werte nach 2 Minuten lagen noch verhältnismäßig niedrig, d. h. also unter der geforderten Mindestgrenze von 300% Wasseraufnahme. Bei dieser Versuchsreihe fiel allerdings auch der 2 Minutenwert der Altsämischgerbung (Tab. 8) etwas heraus.

Zusammenfassung

Tabelle 7 und Tabelle 8:

Tabelle 7 Einfluß von Manganooctoat im Vergleich zu den übrigen Octoaten auf die Wasseraufnahme von Sämischleder

Zeit	40% Tran + 8% Manganooctoat	40% Tran + 8% Bleioctoat	40% Tran + 8% Kobaltoctoat	40% Tran + 8% Mischoctoat
	Wasseraufnahme in %	Wasseraufnahme in %	Wasseraufnahme in %	Wasseraufnahme in %
2 Minuten	132	102	503	235
60 Minuten	269	248	580	525

Tabelle 8 Einfluß unterschiedlicher Mengen Manganooctoat auf die Wasseraufnahme von Sämischleder

Zeit	80% Tran	80% Tran + 5% Manganooctoat	80% Tran + 7% Manganooctoat	80% Tran + 10% Manganooctoat
	Wasseraufnahme in %	Wasseraufnahme in %	Wasseraufnahme in %	Wasseraufnahme in %
2 Minuten	120	183	223	204
60 Minuten	415	379	510	348

Nach den durchgeführten systematischen Untersuchungen kann zusammenfassend gesagt werden, dass die Frage nach der Beschleunigung der Sämischgerbung dahingehend beantwortet werden kann, dass direkte Oxidationsmittel, die ihren Sauerstoff sofort in die Reaktion eingeben können, den Ablauf der gesamten Sämischgerbung derart beeinflussen, dass nur eine Oxidation des Trans stattfindet, ohne dass eine eigentliche Gerbung feststellbar war. Darüber hinaus besteht dabei immer die Gefahr, dass diese Oxidationsmittel die Hautsubstanz der Blößen selbst angreifen. Die genannten Trockenstoffe, die katalytische Wirkung haben, brachten dagegen die gewünschten Ergebnisse. Es ist möglich, die Sämischgerbung damit wesentlich schneller ablaufen zu lassen und darüber hinaus auch den Mechanismus der Tranumwandlung zwischen der Oxidation des Trans auf der einen Seite und der Förderung der Polymerisation und Vernetzung der Fettstoffe auf der anderen Seite zu beeinflussen. Das Wichtigste bei dieser Beschleunigung der Sämischgerbung ist aber, dass von diesen Trockenstoffen nur katalytische Mengen zugegeben werden müssen, die über die ganze Zeit hinweg wirksam bleiben und die den Luftsauerstoff unter Beeinflussung der ablaufenden Oxidationsvorgänge übertragen. Dazu kommt die aus diesen Versuchen hervorgehende wichtige Erkenntnis, dass die Sämischgerbung, insbesondere auch die Neusämischgerbung, nicht - wie heute noch allgemein üblich - im Warmluftfass durchgeführt werden muss, wobei nach unserer Auffassung wichtige Aldehyde, die sich bei der Tranoxidation bilden, mit dem Luftstrom vom Leder entfernt werden, sondern sie sollte mit Hilfe der Trockenstoffe zu Beginn gefördert und beschleunigt werden und dann im wesentlichen im ruhenden Zustand der Leder in verkürzter Zeit ablaufen. Hierbei sollten nur kurzzeitige Bewegungen der gesamten Leder, z. B. im Gerbfass, stattfinden, um eine Umschichtung zu erhalten, die eine Überhitzung der Leder vermeidet. Damit wäre auch ein weiterer Weg gegeben, Sämischleder zu erzeugen, die weitestgehend den Charakter von altsämischgerbten Ledern bei einer heutigen Produktionsweise angepassten Verkürzung der gesamten Gerbzeit besitzen.

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft herzlichst für die uns über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) zur Verfügung gestellte finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Weiter danken wir Herrn J. Muser und Frau Geisel für ihre verständnisvolle Mitarbeit bei der Durchführung der Gerbungen und den analytischen und physikalischen Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

1. F. Elsinger, Das Leder, 15, 289, (1964)
2. A. Küntzel, H. Erdmann u. Th. Nungesser, Das Leder, 2, 196 (1951)
3. A. Küntzel u. Th. Nungesser, Das Leder, 2, 233 (1951)
4. A. Küntzel u. Th. Nungesser, Das Leder, 7, 73 (1956)

5. A. Küntzel u. Th. Nungesser, Das Leder, 7, 298 (1956)
 6. R. Airoldi, Chimica Industria, 39, 283 (1957)
 7. H. P. Kaufmann, Analyse der Fette und Fettprodukte, Springer-Verlag Berlin, (1958), 225, 231
-

Kategorien:

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

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/146_untersuchungen_ueber_den_einsatz_von_oxidationsmitteln_und_trockenstoffen_zur_beschleunigung_der_saemischgerbung_und_deren_auswirkungen_auf_die_eigenschaften_der_saemischleder_aus_dem_jahre_1979

Last update: 2019/05/02 11:10

