

36 Über die Zusammenhänge zwischen Gewicht, Dicke und Prallheit tierischer Haut bei Einwirkung von Schwefelnatrium mit Zusätzen verschiedener Alkalien aus dem Jahre 1963

Herrn Professor Dr. W. Graßmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Von H. Herfeld und B. Schubert

Die übliche Bestimmung der Gewichtszunahme reicht nicht aus, um das Verhalten tierischer Haut in Äscherlösungen zu charakterisieren. Von erheblich größerer Bedeutung sind die Feststellungen der Stärkezunahme und besonders der Prallheitsänderung. Es wurden Verfahren zur exakten getrennten Erfassung dieser drei Größen entwickelt und auf die Äschersysteme $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$, $\text{Na}_2\text{S} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Na}_2\text{S} + \text{NH}_3$ angewandt. Alle drei Größen werden in unterschiedlicher Weise, und zwar weniger durch die Alkalität als durch die im Äscher vorliegende Art von Kationen beeinflusst.

The usual measurement of weight increase does not characterise the behaviour of animal skins in lime liquors. The determination of increase of thickness and especially of alteration of plumpness are considerably more important. Methods for the precisely differentiated establishment of these three magnitudes have been developed and utilised in connection with lime liquors based on $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaOH}$, $\text{Na}_2\text{S}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Na}_2\text{S}/\text{NH}_3$. All three characteristics are affected in different ways and, in point of fact, less by the alkalinity than by the nature of the cations present in the liquor.

Bei den Prozessen der Haarlockerung wirken bekanntlich Gemische alkalischer und reduzierender Stoffe auf die Haut und bewirken neben einer Haarlockerung und Entfernung der Epidermis auch eine mehr oder weniger weitgehende Veränderung des Coriums, die sich in einer Entfernung der nichtkollagenen Proteine, der hydrolytischen Abspaltung von Amidstickstoff und eventuell auch einem hydrolytischen Abbau der Kollagensubstanz, vor allem aber in einer mehr oder weniger ausgeprägten Veränderung der ungelöst bleibenden Hautsubstanz, auswirkt. Dieser letztere Einfluss interessiert den Praktiker besonders, weil er in den Eigenschaften des fertigen Leders etwa im Sinne von Festigkeit oder Weichheit, Fülle, Zügigkeit, Narbenbeschaffenheit und in dem Hervortreten oder Unterdrücken bestimmter Fehler wie Losnarbigkeit, Aderigkeit, Riefigkeit seinen Ausdruck findet. Ohne Zweifel ist diese Wirkung, die sich schon während des Äscherns selbst in mehr oder weniger ausgeprägter Quellung kenntlich macht, einmal eine Funktion der Alkalität, also der anwesenden OH^- -Ionen, wobei zunächst offengelassen sei, inwieweit sie vom pH-Wert der Lösung oder der Gesamtalkalität der Äscherbrühe beeinflusst wird. Daneben haben ohne Zweifel auch die Temperatur und die Art der anwesenden Kationen einen Einfluss. Wenn man sich aber in der Fachliteratur über die Quellung der Haut im Äscher unterrichten will oder an Diskussionen zu diesem Thema teilnimmt, so fällt auf, dass unter diesem Begriff oft ganz unterschiedliche Zustandsänderungen verstanden werden, ohne dass sie exakt gegeneinander abgegrenzt und ihre Bedeutung für die Veränderung des Coriums und damit ihr Einfluss auf die Eigenschaften des fertigen Leders genügend geklärt wären. Dabei sind die einzelnen Teilvorgänge durchaus bekannt.

- Wasseraufnahme, wobei zu unterscheiden ist zwischen dem rein kapillar aufgenommenen

Wasseranteil, der nicht an die Hautsubstanz gebunden und durch vorsichtigen mechanischen Druck oder Zentrifugieren wieder weitgehend entfernbar ist, und einem gebundenen Wasseranteil, der durch eine Wechselwirkung zwischen den hydrophilen Gruppen des Eiweißmoleküls und den Dipolen des Wassers festgehalten wird. Die Wasseraufnahme ist stets mit einer Gewichtserhöhung verbunden.

- Quellung im Sinne einer Dickenzunahme. Sie wird nur zum Teil durch Wasseraufnahme bewirkt, hängt vielmehr im alkalischen Gebiet in erster Linie damit zusammen, dass unter Entladung der basischen Gruppen des Kollagens und Bildung von mehr oder weniger stark dissoziierten! Natrium- bzw. Calciumkollagenat eine einseitige negative Aufladung der Haut erfolgt und die gleichsinnig geladenen, eng benachbarten Bezirke der verschiedenen Polypeptidketten sich elektrostatisch abstoßen. Das führt nicht zu einem Auseinanderschwimmen der Hauptvalenzketten, da andere Bindungen (insbesondere Wasserstoffbrücken) ihren Abstand beibehalten, sondern zu einer sinusartigen Krümmung der Ketten. Jede Einzelfaser erleidet damit eine Verkürzung und Verdickung unter gleichzeitiger Volumenvergrößerung, die seit langem bekannt ist und die z. B. Küntzel und Heidemann an einer Reihe von Aufnahmen besonders schön demonstriert haben. Die Summe der Verdickungen jeder Einzelfaser überträgt sich auf das ganze Fasergefüge und führt zu einer Gesamtquellung, die um so größer ist, je stärker die einseitige Aufladung ist. Da Natriumkollagenat stärker dissoziiert ist als Calciumkollagenat, quillt Kollagen bekanntlich in Kalklösungen weniger als in äquivalenter Lösung von Natronlauge³¹. Als Folge dieser Quellung kann eine weitere Wassermenge in die aufgerissenen Räume eindringen und dadurch eine zusätzliche Wasseraufnahme eintreten, die aber nach dem Vorhergesagten nicht unbedingt mit dem Ausmaß der Dickenzunahme parallel laufen muss.
- Prallheit. Die Haut wird hart und fest, so dass es nicht mehr gelingt, einen bleibenden Fingerdruck anzubringen. Während der Verkürzungsgrad an isolierten Kollagenfasern bis zu 33% betragen kann, wird er in der Haut durch die übergeordnete dreidimensionale Faserverflechtung begrenzt. Das Fasergefüge kann zwar zunächst der Faserverkürzung nachgeben, wenn aber ein bestimmter Quellungsgrad erreicht ist, vermag es einer weiteren Verkürzung nicht mehr zu folgen, und es kommt zu einer gegenseitigen Verspannung der Fasern und damit einer Verminderung der Kompressibilität. Diese Prallheit hat mit der Wasseraufnahme nichts mehr zu tun, ist aber von der Dichte der Faserverflechtung abhängig und um so größer, je dichter das Fasergefüge ist (z. B. Kern gegenüber Flämen).

In der Fachliteratur der letzten Jahre finden sich eine ganze Reihe von Veröffentlichungen, die sich mit der Frage der Quellung im Äscher befassen, ohne zumeist auf diese drei unterschiedlichen Faktoren einzugehen. Sie legen ihrer Betrachtung nur das Quellgewicht, also im wesentlichen die Wasseraufnahme zugrunde und folgern daraus auf die Quellung insgesamt, obwohl nur einer der maßgebenden Faktoren erfasst wurde. Dadurch werden zum Teil Ergebnisse erhalten, die mit den praktischen Erfahrungen nach mancher Richtung nicht immer übereinstimmen. So waren z. B. bei den Untersuchungen von Küntzel und Heidemann die Unterschiede der ermittelten Werte bei 10 und 25° C durchweg nur sehr gering, und bereits in der Diskussion wurde von V. Schmitt und von dem einen von uns darauf hingewiesen, dass das Hautmaterial doch beim Äschen in der Kälte viel stärker quelle und prall würde als bei höheren Temperaturen, und daraus gefolgert, dass es sich hierbei um Einflüsse handeln müsse, die durch die Bestimmung der Wasseraufnahme nicht erfasst werden. Schon dieses Beispiel lässt vermuten, dass die drei angeführten Faktoren in ihrer Auswirkung nicht parallel zu laufen brauchen und dass daher auch nicht von einem Faktor auf die anderen geschlossen werden kann.

Es gibt in der Fachliteratur auch Arbeiten, die sich auch mit der zahlenmäßigen Erfassung von Dickenzunahme und Prallheit der Haut befassen. Küntzel und Pototschnig und ebenso Klanfer und

Römer verwendeten zur Bestimmung der Prallheit ein Eindruckmessgerät, um die verfallen machende Wirkung der Beize anstelle der Daumendruckprobe zahlenmäßig zu erfassen. Pothier⁸¹ hat mit einem ähnlichen Gerät die Schwellungsvorgänge bei der pflanzlichen Gerbung verfolgt, und Highberger hat die Volumenvergrößerung des Kollagens im sauren und alkalischen Gebiet durch Volumenmessungen ermittelt, ist dabei aber von gemahlenem Kollagen ausgegangen, so dass diese Ergebnisse nicht auf die strukturelle Haut übertragen werden können. Fritsch hat die Prallheit der Blöße mit der Methode von Pothier bestimmt und zu einigen Ledereigenschaften in Parallele gesetzt, doch waren die Äschervariationen relativ gering, so dass die Befunde nicht ohne weiteres zu verallgemeinern sind. Auch Keresse hat die Kompressibilität geäschelter Blöße gesondert erfasst und dabei festgestellt, dass Gewichtszunahme und Prallheit weitgehend voneinander unabhängig seien. Schließlich sei in diesem Zusammenhang auch das typische Beispiel der Einwirkung von Ammoniaklösungen auf tierische Haut angeführt, bei der zwar beträchtliche Wassermengen aufgenommen werden, die Haut aber weich bleibt (S.114).

Nach den bisher vorliegenden Unterlagen sind aber die drei Faktoren für den Äscherprozeß in keiner Weise klar genug gegeneinander abgegrenzt, und damit wissen wir auch nichts über ihren Einfluss auf die Eigenschaften des fertigen Leders. Es ist z. B. nicht klar, ob zur Erreichung eines bestimmten Äscheraufschlusses, d. h. zur Auflockerung des Fasergefüges, eine bestimmte Alkalität allein ausreicht oder inwieweit eine gleichzeitig auftretende Quellung bzw. Prallheit hierbei einen fördernden oder hemmenden Einfluss ausübt. Wir haben uns daher, bevor praktische Äscherversuche zur Klärung dieser Verhältnisse in Angriff genommen werden, zunächst die Aufgabe gestellt, für die verschiedensten Äschersysteme und Konzentrationsbereiche Gewichtsänderung, Dickenzunahme und Prallheit klar gegeneinander abzugrenzen und ihre gegenseitige Abhängigkeit und Beziehung zueinander zahlenmäßig zu erfassen, da erst nach Klärung dieser Beziehungen Untersuchungen darüber erfolgreich erscheinen, welchen Einfluss die drei verschiedenen Faktoren auf die Auflockerung des Fasergefüges und die Eigenschaften des fertigen Leders haben. In der vorliegenden Veröffentlichung berichten wir über die Ergebnisse, die bei Einwirkung von Schwefelnatrium mit Zusätzen verschiedener Alkalien erhalten wurden, wobei gleichzeitig auch der Temperaturfaktor und der Einfluss verschiedener Kationen mitberücksichtigt wurden.

Methodik der Untersuchungen

Hautmaterial

Als Hautmaterial wurden Kalbfelle der Gewichtsklasse bis 4,5 kg verwendet, da erfahrungsgemäß Kalbfellmaterial gegenüber Schwellungseinflüssen besonders empfindlich ist und daher die drei angeführten Faktoren deutlich zu erfassen gestattet. Mittelspalte von Rindhäuten, die in anderen Arbeiten oft verwendet wurden, scheinen zwar infolge ihrer größeren Einheitlichkeit noch besser reproduzierbare Ergebnisse zu liefern, doch beeinflusst der feinstrukturierte Narben insbesondere die Dickenzunahme und Prallheit in starkem Maße, so dass uns die Ergebnisse an narbenfreiem Hautmaterial nicht praxisnahe genug erschienen. Die Felle wurden jeweils im frischen Zustand bezogen, um zu vermeiden, dass eine mehr oder weniger lange Lagerung im Salzzustand die Ergebnisse beeinflussen könnte, von uns mit 50% Kochsalz auf Grüngewicht in üblicher Weise von der Fleischseite gesalzen und gleichmäßig fünf bis sechs Tage gelagert. Für die Versuche wurde nur der Kernteil der Kalbfelle verwendet, der anschließend mit 1000% Wasser bei 20° C über 48 Stunden bei mehrfachem Wasserwechsel in stets gleichen Zeitabständen geweicht wurde. Dann wurde das Kernstück entfleischt und das Haarkleid abrasiert. Für die physikalischen Messungen wurde ein Streifen von je 6 cm Breite links und rechts der Rückenlinie (Gesamtbreite also 12 cm) entnommen

(Innenbahn), während die beiden Außenteile nur zum Auffüllen des erforderlichen Ansatzgewichts dienten, um nicht mit zu kleinen Haut- und Flottenmengen arbeiten zu müssen. Die Innenbahnen wurden von der Fleischseite ganz leicht gefalzt, da auch anhaftende Spuren von Unterhautbindegewebe die Stärke- und Eindrucksmessungen fehlerhaft machen und daher unbedingt entfernt sein müssen. Das Hautmaterial wurde dann durch viermaliges Einlegen in wasserfreies Aceton entwässert (Gesamtdauer 48 Stunden). Der Endpunkt der Entwässerung ist erreicht, wenn das spezifische Gewicht des Acetons nach längerer Einwirkung auf die Haut nicht mehr über 0,8 ansteigt. Dann wurde das der Haut anhaftende Aceton zwischen Filtrierpapier verdunsten gelassen, das Hautmaterial in 2×2 cm große Stücke aufgeteilt, gut durchgemischt und bis zur weiteren Verwendung, mindestens aber 48 Stunden, im Klimaraum bei 20° C und 65% relativer Luftfeuchtigkeit aufbewahrt.

Versuchsdurchführung

Bei den Versuchen wurde jeweils mit zwei Parallelansätzen mit je 25 g acetontrockenen und klimatisierten Hautstückchen gearbeitet. Die Werte der späteren Tabellen entsprechen den Mittelwerten der beiden Parallelreihen. Je acht Innenbahnstückchen wurden numeriert und so gekennzeichnet, dass die an ihnen durchgeführten Messungen der Dickenzunahme und Prallheit stets an gleicher Stelle erfolgten. Das erforderliche Gewicht pro Ansatz wurde durch Zuwiegen von Außenteil-Stückchen aufgefüllt. Die Weiche erfolgte mit 1000°/« destilliertem Wasser (= 250 ml) im Klimaraum bei 20° C über 16 bis 18 Stunden. Das Weichgewicht der Hautstückchen lag stets zwischen 68 und 70 g, im Mittel 69 g. Anschließend wurden die geweichten Hautstückchen auf einem grobmaschigen Netz mit einem Drahtabstand von 1 cm nebeneinander ausgebreitet und während 30 Minuten abtropfen gelassen, nachdem sich feinmaschige Haar- oder Perlonnetze als ungeeignet erwiesen haben, da sich bei ihnen ein Wasserfilm bildet, der ein gutes Abtropfen verhindert. Schließlich wurden Gewicht und Stärke der Stückchen der Innenbahn gemessen und die so vorbereiteten Hautstücke in die Äscherlösung eingebracht.

Der Äscheransatz erfolgte in verschlossenen 500-ml-Weithals-Erlenmeyer-Kolben mit einer Flottenmenge von 200 ml, entsprechend 800% auf Trockengewicht bzw. 290% auf das mittlere Weichgewicht (69 g). Das Flüssigkeitsvolumen war so eingestellt, dass sich der Flüssigkeitsspiegel der Äscherlösung nur wenige Millimeter über dem Hautmaterial befindet, so dass keine nennenswerten Konzentrationsdifferenzen innerhalb der Äscherlösungen auftreten können. Die Versuche erfolgten bei 10° C und 25° C, die Äschergefäße wurden in Thermostate gestellt, um die Temperatur über die ganze Äscherdauer auf 0,5° C genau einzuhalten. Während der Äscherdauer, die bei allen Versuchen einheitlich 72 Stunden betrug, wurde das Gemisch dreimal täglich durchgeschüttelt. 10 Minuten vor Beendigung der Äscherdauer wurde nochmals durchgeschüttelt, nach Beendigung des Äschers wurden die Hautstücke wieder auf obigem Netz 30 Minuten abtropfen gelassen und dann an ihnen die physikalischen Messungen (Gewicht, Dicke, Eindruckswert) vorgenommen und andererseits die Restäscherflotte analytisch untersucht.

Mengenverhältnisse

In angeschräften Äschern, die sich aus Sulfiden und mehr oder weniger großen Alkalimengen zusammensetzten, befinden sich stets SH- und OH-Ionen in stark wechselndem Verhältnis. Um die Auswertung zu erleichtern, wurde im Gegensatz zur Handhabung der Praxis bei allen Versuchsreihen mit einheitlicher SH-Konzentration gearbeitet, die Schwefelnatriummengen also immer konstant gehalten, die titrierbare Gesamtalkalität dagegen in weiten Grenzen variiert. Für den Grundansatz

verwendeten wir eine Lösung mit 0,25% Na₂S (100%ig) auf Flottenmenge. Das entspricht auf Weichgewicht bei 290% Wasser 0,725% Na₂S 100%ig bzw. 1,208% Na₂S konz. (60%ig).

Berücksichtigt man, dass in der Praxis bei haarerhaltenden Äschern eine Schwefelnatriumkonzentration nicht über 0,12% auf Flüssigkeitsmenge, also 0,36% auf Hautgewicht bei 300% Flotte verwendet wird, bei haarzerstörenden Äschern und 300% Flotte die übliche Menge dagegen normalerweise zwischen 1 bis 3% Na₂S konz. auf Weichgewicht schwankt, so liegt die von uns verwendete Schwefelnatriumkonzentration in einem der Praxis entsprechenden Mittelbereich.

Tabelle 1:

Tab. 1. Zusatzmengen der verschiedenen Alkalien 100 %ig

Val auf 1 Mol Na ₂ S	NaOH		Ca(OH) ₂		NH ₃	
	% auf Flotten- menge	% auf Weich- gewicht	% auf Flotten- menge	% auf Weich- gewicht	% auf Flotten- menge	% auf Weich- gewicht
0,5	0,064	0,186	0,059	0,172	0,027	0,079
1	0,128	0,371	0,119 ^{*)}	0,344 ^{*)}	0,054	0,158
2	0,256	0,742	0,237 ^{*)}	0,688 ^{*)}	0,109	0,315
5	0,640	1,855	0,593	1,719	0,272	0,788
10	1,280	3,710	1,186	3,438	0,544	1,577

*) Die Löslichkeitsgrenze des Kalkes liegt zwischen diesen beiden Ansätzen.

Bei allen Versuchsreihen wurde im Grundansatz mit einer reinen Sulfidlösung dieser Konzentration gearbeitet und in den zugehörigen Vergleichsversuchen Natriumhydroxyd, Calciumhydroxyd und Ammoniak in steigenden Mengen zugesetzt, um damit neben der Steigerung der Alkalität auch den Einfluss verschiedener Kationen zu erfassen. Die angewandte Menge betrug ursprünglich 0,5, 1 und 2 Val pro Mol Schwefelnatrium. Beobachtungen beim Kalkzusatz führten uns dazu, die Kalkmengen auch auf 5 und 10 Val zu steigern, und wir haben des Vergleichs wegen auch bei den beiden anderen Alkalien die gleiche Steigerung vorgenommen, obwohl zumindest bei Natronlauge eine so hohe Menge bei Einsatz als Anschärfungsmittel in der Praxis nicht in Betracht kommt. Die angewandten effektiven Mengen sind, auf Flottengewicht und Weichgewicht bezogen, für die drei Alkalien aus Tabelle 1 ersichtlich. Für den Kalkzusatz entsprechen die beiden höchsten Einsätze von 5 und 10 Val etwa dem in der Praxis üblichen Einsatz von 5 bis 10 kg Kalkhydrat/cbm. Für das Anschärfen mit Natronlauge kommen in der Praxis nur die zwei niedrigsten Zusätze entsprechend 0,2 bis 0,4% auf Weichgewicht in Betracht.

Physikalische Messungen

Für die Bestimmung der Gewichtszunahme, der Stärkezunahme als Maß für die Quellung und der Eindrückbarkeit als Maß für die Prallheit wurden bei jedem Ansatz die acht Hautstückchen der Innenbahn verwendet. Die Messung wurde sowohl nach dem Weichen wie nach dem Äschern nach jeweils 30minütigem Abtropfen der Hautstückchen durchgeführt und stets in bestimmter Reihenfolge und bestimmten festgelegten Zeitabständen vorgenommen, um einen eventuell auftretenden Fehler

durch Verdunsten von Wasser immer gleichartig zu halten. Weiter wurden die Innenstücke, um diesen Fehler möglichst klein zu halten, bei den Versuchen bei 25° C während der Dauer der Messung in einem kleinen Exsikkator, bei den Untersuchungsreihen bei 10° C in einem Kühlgefäß aufbewahrt, das sich im Thermostat befand, um zu vermeiden, dass durch eine Temperaturänderung der Proben während der Lagerung sich auch der Quellungszustand ändern könne. Die Proben wurden jeweils nur für die Dauer der Messungen entnommen und dann sofort wieder im Exsikkator bzw. Kühlgefäß bis zur nächsten Messung gelagert.

Die Entwicklung geeigneter Messmethoden bereitete insbesondere für die Erfassung der Stärkezunahme und der Kompressibilität zunächst gewisse Schwierigkeiten, so dass sich am Anfang wiederholte Änderungen ergaben, Nachstehend sind die Methoden in der Form angeführt, in der sie schließlich angewandt wurden und sich für eine genügend exakte und eindeutige Ermittlung dieser Eigenschaften bewährt haben.

Für die Gewichtsbestimmung als Maß für die zusätzliche Wasseraufnahme im Äscher wurden die Innenbahnstückchen auf der Analysenwaage unmittelbar nach dem Abtropfen gewogen. Wir haben für die Errechnung der Gewichtszunahme im Gegensatz zu der Arbeit von Küntzel und Heidemann nicht das Trockengewicht, sondern das jeweilige Weichgewicht als Bezugsmaß verwendet:

$$\% \text{ Gewichtszunahme} = \frac{\text{Äschergewicht} - \text{Weichgewicht}}{\text{Weichgewicht}} \times 100$$

Es muss natürlich berücksichtigt werden, dass die Gewichtszunahme nicht nur durch eine Wasseraufnahme bestimmt, sondern auch durch die Aufnahme von Äscherchemikalien und gleichzeitige Hautsubstanzverluste mitbeeinflusst wird.

Die Stärkebestimmung als Maß für die Dickenzunahme im Äscher wurde anschließend an die Gewichtsbestimmung an den Innenbahnstückchen längs einer Geraden an den Stellen Rand - Mitte - Rand durchgeführt, wobei vor und nach dem Äschern immer an der gleichen Stelle gemessen wurde. Der verwendete Dickenmesser hatte eine kreisrunde, ebene Stempelfläche mit 1 cm Durchmesser = 0,785 cm² Fläche und eine Ablesegenauigkeit von 0,01 mm. Das Stempelauflegegewicht betrug 173 g effektiv, also 220 g/cm². Die Dicke wurde im Moment des Berührens der Hautoberfläche durch den Stempel abgelesen. Für die Berechnung der Stärkezunahme wurden die Mittelwerte aus insgesamt 24 Einzelmessungen pro Ansatz = insgesamt 48 Messungen verwendet:

$$\% \text{ Stärkezunahme } S = \frac{\text{Äscherstärke} - \text{Weichstärke}}{\text{Weichstärke}} \times 100$$

Um Missverständnisse zu vermeiden, sei besonders betont, dass mit dem Wert S die Stärkezunahme erfasst wird, nicht die Volumenänderung. Es ist durchaus anzunehmen, dass mit der Dickensteigerung eine Flächenverminderung parallel läuft, die uns aber nicht interessierte, da auch der Praktiker bei seiner gefühlsmäßigen Bestimmung nur die Dickenänderung, nicht die Flächenänderung erfasst.

Die Messung der Eindrückbarkeit als Maß für die Prallheit erfolgte mit dem gleichen Dickenmesser unmittelbar nach der Stärkemessung, jeweils in der Mitte der Stückchen. Das Auflagegewicht betrug hierbei 400 g effektiv = 510 g/cm². Zunächst wurde der Anfangswert (Eindruck-0) durch Auflegen des Normalstempels (173 g) auf das Hautstückchen gemessen, dann vorsichtig unter Festhaltung des Stempels das restliche Gewicht aufgelegt, nun die Stempelinrichtung freigegeben und die Reststärke nach genau 1, 2 und 4 Minuten abgelesen (Eindruck-1, Eindruck-2, Eindruck-4'). Für die Berechnung wurde das Mittel der acht Einzelwerte pro Ansatz = 16 Wertungen insgesamt zugrunde gelegt, und daraus wurden zunächst die folgenden Werte ermittelt:

$$\% \text{ Gesamteindruckwert } E = \frac{\text{Äscherstärke} - \text{Eindruck-4}}{\text{Äscherstärke}} \times 100$$

Ferner wurde der Eindrückwert zwischen der 1. und 4. Minute ermittelt nach dem Ansatz

$$\% \text{ Eindrückwert D} = \text{Eindruck-1} - \text{Eindruck-4} / \text{Äscherstärke} \times 100$$

Die Werte E und D geben also jeweils die prozentuale Abnahme der Dicke während der Belastung, bezogen auf die Anfangsdicke, an, wobei die Äscherstärke als Bezugsgröße herangezogen wurde. Je kleiner diese Werte sind, um so größer ist die Prallheit.

Die Werte D und E schienen uns zunächst für die Beurteilung der Prallheit brauchbar zu sein, solange ein gut gequollenes und mehr oder weniger prall gewordenes Material vorlag, sie versagten aber bei den späteren Versuchen, bei denen die Hautproben relativ verfallen waren (z. B. Lagern in Wasser und in Sulfhydratlösungen), da sie in diesen Fällen nicht nennenswert zusammengedrückt werden konnten, nicht weil die Haut prall war, sondern weil aus räumlichen Gründen kein Platz mehr für ein nennenswertes Zusammendrücken vorhanden war. Wir haben Proben in destilliertes Wasser statt in Äscherlösung eingelegt und dabei eine scheinbare Prallheit erhalten, obwohl die Proben weich geblieben waren, aber auch keine nennenswerte Stärkezunahme erfahren hatten. Diese Proben waren dann nur noch so weit zusammendrückbar, bis die Hautsubstanz als solche dem ausgeübten Druck einen Widerstand entgegengesetzt, also kein Raum mehr für ein stärkeres Zusammendrücken vorhanden war. Als Kennzeichen der Prallheit genügt in diesen Fällen nicht die Eindrückbarkeit als solche, wie sie in den Werten E und D zum Ausdruck kommt, sondern man muß gleichzeitig auch die Stärkezunahme durch Quellung mitberücksichtigen, die Eindrückbarkeit also in Relation zu der gleichzeitig vorhandenen Stärkezunahme ausdrücken. Daher haben wir zu einer weiteren Beurteilung der Prallheit den Prallheitswert F herangezogen, der nach der folgenden Formel berechnet wird:

$$\text{Prallheitswert F} = \text{Stärkezunahme S in \%} / \text{Wert D in \%}$$

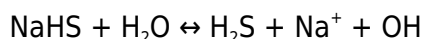
Dieser Wert zeigt beispielsweise bei reiner Wasserquellung keine Prallheit (0,8-0,9) und steigt mit zunehmender Prallheit an, so dass auf diese Weise ein zuverlässiger Maßstab für die Beurteilung der Prallheit erhalten wurde.

Chemische Analyse

Sämtliche Äscherflüssigkeiten wurden vor und nach Verwendung hinsichtlich ihres Sulfidgehaltes, der titrierbaren Gesamtalkalität und des pH-Wertes untersucht. Außerdem wurde in den gebrauchten Äschern die Gesamtmenge an gelösten Stickstoffverbindungen, unterteilt in koagulierbaren und nicht-koagulierbaren Stickstoffanteil, und die Menge an freiem Ammoniak bestimmt. Dabei wurden die erstgenannten drei Bestimmungen unmittelbar vor Beginn bzw. unmittelbar nach Beendigung des Äschers vorgenommen. Da die Stickstoffbestimmungen nicht sofort angesetzt werden konnten, wurden die für die Ermittlung des Gesamtstickstoffs und des NH_3 -Stickstoffs bestimmten Äscherproben je nach der Höhe der zu erwartenden Gesamtalkalität mit 0,5 bis 1 cm³ konz. Salzsäure angesäuert, um ein Entweichen von Ammoniak zu verhindern.

Zur Bestimmung der titrierbaren Gesamtalkalität wurde mit n/10 HCl gegen Methylorange auf den Punkt der ersten deutlichen Farbänderung unter Einhaltung gleicher Gesamtvolumina der titrierten Flüssigkeit und unter Berücksichtigung eines Blindwertes titriert. Wir sind uns darüber im klaren, dass hierbei pro Mol Na_2S 2 Mol HCl verbraucht werden, während bei der Hydrolyse $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SH}^- + \text{OH}^-$ maximal nur 1 Mol Hydroxylionen entsteht. Man kann diesen Fehler zwar rechnerisch aus den Sulfidwerten ausgleichen, aber auch die so erhaltenen Werte sind unreal, da das Gleichgewicht der obigen Hydrolyse nicht feststeht und durch die zugesetzten Alkalien beeinflusst wird. Bei reinen

Sulfhydratlösungen würde nach Korrektur der Wert 0 erhalten, obwohl die Lösungen durch hydrolytische Spaltung alkalisch reagieren, das Gleichgewicht aber ebenfalls nicht feststehend ist und durch die zusätzlichen Alkalien beeinflusst wird. Daher haben wir von rechnerischen Korrekturen Abstand genommen und die Titrationswerte als solche angegeben, zumal bei konstanter S-Konzentration der Fehler stets gleich ist und daher miteinander vergleichbare Zahlen erhalten werden. Die Ergebnisse wurden in mg OH/200 ml angegeben.



Die Bestimmung der Sulfidverbindungen erfolgte mittels jodometrischer Halbmikromethode mit n/20 Lösungen von Thiosulfat bzw. Jod unter Einhaltung immer gleicher Gesamtvolumina der Analysenlösung und Berücksichtigung des Stärke- und CO₂-Fehlers. Zur Erhöhung der Genauigkeit der Bestimmung der nichtsulfidischen Schwefelverbindungen, die bekanntlich in Abzug gebracht werden müssen, wurde die Fällung der Sulfide mit Cadmiumacetat in NaOH-alkalischem Medium vorgenommen. Die Ergebnisse wurden in mg Na₂S/ 200 ml angegeben.

Die Bestimmung des pH-Wertes wurde mit dem Beckman-pH-Meter unter Verwendung einer Hochalkalielektrode aus Blauglas durchgeführt, die bis pH 13 keinen nennenswerten Alkalifehler hat.

Die Bestimmung der löslichen Gesamtstickstoffverbindungen erfolgte in üblicher Weise nach Kjeldahl. Für die Bestimmung des nichtkoagulierbaren Stickstoffanteils wurden die koagulierbaren Anteile mit 60%iger Trichloressigsäure unmittelbar nach der Probeentnahme gefällt, nach 2 ½ bis 3stündigem Stehen durch Zentrifugieren abgetrennt und der Reststickstoff im Zentrifugat nach Kjeldahl ermittelt. Die Differenz der beiden Bestimmungen ergibt die Menge koagulierbarer Stickstoffverbindungen.

Da bei der direkten Bestimmung des abgebauten Ammoniakstickstoffs in sulfidhaltigen Äscherbrühen der Sulfidgehalt und außerdem ein zu hoher pH-Wert während der Wasserdampfdestillation eine zusätzliche Ammoniakabspaltung aus den Eiweißspaltprodukten bewirken kann, haben wir in den angesäuerten Lösungen (s. o.) die aussalzbaren Eiweißbestandteile zunächst durch 20%ige Kochsalzlösung unter Sieden ausgefällt, wobei auch der Schwefelwasserstoff entfernt wurde, dann die Lösung abgekühlt und filtriert. Dann wurde zum Abdestillieren des Ammoniaks in der Kjeldahlapparatur nur so viel Lauge zugesetzt, dass sich bei Gegenwart von Thymolphthalein als Indikator eine hellblaue Färbung ergibt (pH 10,2 bis 10,5), wobei neben dem Ammoniak unter Umständen auch vorhandene geringe Mengen flüchtiger Amine mit erfasst werden.

Alle Stickstoffwerte werden in % des Gesamtstickstoffs der eingesetzten Hautmenge ausgedrückt.

Gewichtszunahme, Dickenzunahme und Prallheit

In den Tabellen 2-4 sind die Ergebnisse zusammengestellt, die in den untersuchten Äschersystemen hinsichtlich Gewichtszunahme, Dickenzunahme und Prallheit ermittelt wurden. Die Zahlen zeigen, dass die zu der Schwefelnatriumlösung von stets gleicher Konzentration zugesetzten steigenden Alkalimengen die drei Daten in unterschiedlicher Weise beeinflussen.



Tabelle 2:*Tab. 2. Gewichtszunahme (G) in Schwefelnatriumlösungen (0,25%) mit steigenden Alkalizusätzen*

Vol Alkali / 1 Na ₂ S	10°			25°		
	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃
—	49,9	49,1	48,5	52,6	53,2	53,9
0,5	48,6	42,3	46,4	51,6	53,0	48,0
1	48,9	40,2	45,2	50,6	49,2	47,5
2	48,2	41,7	44,8	46,0	42,1	46,9
5	45,2	42,2	45,8	42,0	42,5	45,0
10	43,5	43,0	46,4	41,9	45,9	48,8

Tabelle 3:*Tab. 3. Stärkezunahme (S) in Schwefelnatriumlösungen (0,25%) mit steigenden Alkalizusätzen*

Vol Alkali / 1 Na ₂ S	10°			25°		
	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃
—	41,6	42,4	42,8	42,4	41,8	41,4
0,5	47,8	36,9	40,1	48,9	46,2	36,1
1	50,1	36,1	43,2	40,1	44,8	38,5
2	44,6	36,2	43,6	39,4	41,3	39,0
5	42,5	36,0	45,7	38,9	38,1	40,8
10	41,4	34,2	45,9	40,2	34,6	41,0

Tabelle 4:

Tab. 4. Prallheitswert (F) in Schwefelnatriumlösungen (0,25%) mit steigenden Alkalizusätzen

Val Alkali / 1 Na ₂ S	10°			25°		
	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃
—	15,8	15,2	15,4	10,2	10,4	10,3
0,5	30,0	22,9	16,8	24,6	16,0	7,1
1	33,1	27,0	18,9	27,9	23,2	7,6
2	34,7	19,8	20,0	31,1	20,7	8,6
5	36,9	16,0	21,6	31,9	16,5	9,1
10	37,7	12,5	21,4	33,0	14,3	9,1

Die vorgenommenen Zusätze von Ätznatron liegen in den höheren Stufen verhältnismäßig hoch, höher als sie in der Praxis angewandt werden, und sind lediglich gewählt worden, um eine Parallele zu den entsprechenden Kalkzusätzen zu finden. Das Gewicht der Haut erfährt durch die steigenden Ätznatronzusätze im Vergleich zur reinen Schwefelnatriumlösung keine Steigerung, nimmt vielmehr zunächst bis zu 2 Val (10°) bzw. 1 Val (25°) langsam, bei weiteren Zusätzen recht beträchtlich ab. Das Gewicht liegt bei geringen Zusätzen bei 25° höher, bei hohen Zusätzen bei 10° höher, doch sind die Unterschiede relativ gering. Im Gegensatz dazu nimmt die Stärke der Haut mit zunehmendem Ätznatronzusatz zunächst beträchtlich zu und erreicht bei 1 Val (10°) bzw. 1 Val (25°) ein Maximum, um dann wieder abzusinken. Die Werte bei 25° liegen bei höheren Zusätzen durchweg niedriger als bei 10°. Die Prallheit schließlich nimmt mit zunehmendem Ätzkalizusatz beträchtlich zu bis zu Werten, die etwa das 2 ½fache bis 3fache des Wertes der reinen Schwefelnatriumlösung ausmachen, ein Wiederabsinken bei höheren Zusätzen erfolgt nicht. Sie ist bei 25° immer niedriger als bei 10°.

Es bestehen also zwischen den drei ermittelten Daten keinerlei Parallelen, im Gegenteil, sie sind teilweise gegenläufig, und wir glauben, dass diese Gegenläufigkeit in einem ursächlichen Zusammenhang steht. In dem Maße, wie mit zusätzlichem Alkalizusatz die Prallheit, d. h. die Verspannung des Fasergefüges, ansteigt, vermindert sich der zwischen den Fasern für die Aufnahme kapillaren Wassers verfügbare Raum und damit zwangsläufig auch der Wassergehalt. Diese Erscheinung macht sich insbesondere bei höheren Zusätzen bei der auftretenden starken Verspannung sehr ausgesprochen bemerkbar. Ebenso dürfte auch der Rückgang der Stärke nach Erreichung eines Maximums damit zusammenhängen, dass durch den Spannungszug und die dadurch bewirkte Verminderung der Wasseraufnahme zwangsläufig auch ein gewisses Zusammenziehen des Fasergefüges eintritt.

Na₂S + Ca(OH)₂

In diesem System sind die Feststellungen völlig andersartig. Das Gewicht vermindert sich bei 10° C schon bei geringen Zusätzen von ½ Val, erreicht dann ein Minimum bei 1 Val und erfährt bei höheren Zusätzen wieder eine gewisse Zunahme. Bei 25° erfolgt ebenfalls mit zunehmendem Kalkzusatz eine Verminderung des Wassergehalts, ein Minimum wird bei 2 Val erreicht und bei noch höheren Zusätzen tritt auch hier wieder eine gewisse Steigerung ein. Die Stärke erfährt bei 10° C ebenfalls bei einem geringen Zusatz von ½ Val eine nicht unbeträchtliche Verminderung und bleibt dann etwa konstant, während sie bei 25° ähnlich wie bei den Ätznatronzusätzen zunächst ansteigt und nach Erreichung eines Maximums wieder absinkt, wesentlich stärker sogar, als das bei Ätznatronzusätzen der Fall war. Besonders interessant sind die Feststellungen bezüglich der Prallheit. Sie liegt

grundsätzlich in Übereinstimmung mit den Feststellungen der Praxis erheblich niedriger als bei den vergleichbaren Ätznatronzusätzen, ist bei 25° bei geringen Zusätzen erheblich geringer als bei 10° und steigt bei beiden Temperaturen mit zunehmendem Kalkzusatz zunächst an, erreicht bei 1 Val, also etwa im Gebiet der Sättigungsgrenze des Kalkes ein Maximum und fällt dann wieder sehr stark zurück. Aus diesen Feststellungen geht hervor, dass in Kalk-Schwefelnatrium-Systemen der überschüssige ungelöste Kalk eine Bedeutung besitzt und einen starken Einfluss auf die Prallheit der Haut auszuüben vermag, obwohl, wie unten noch zu behandeln sein wird, pH-Wert und Gesamtalkalität sich durch diesen Überschuss praktisch nicht verändern. Die Frage nach der Bedeutung eines Kalküberschusses ist bei früheren Diskussionen¹³¹ praktisch unbeantwortet geblieben. Die Notwendigkeit eines Überschusses kann unseres Erachtens nicht nur mit einer vorherigen oder während des Äscherns erfolgenden Karbonatisierung des Kalkes bzw. mit einer teilweisen Immunisierung der Calciumhydroxydteilchen durch Eiweißabbauprodukte, die eine Gleichgewichtseinstellung verzögert, begründet werden. Wir wollen eine theoretische Begründung der festgestellten Gesetzmäßigkeit hier nicht diskutieren, ohne Zweifel spielen aber die Fragen einer Nachsättigung der Kalklösung und eine dadurch bewirkte stärkere Umwandlung des Natriumkollagenats in Calciumkollagenat eine Rolle. In diesem Zusammenhang seien Untersuchungen von Mellon, Gruber und Viola³ angeführt, nach denen Calciumionen stärker als Natriumionen von der Haut gebunden werden und letztere daher auch teilweise durch steigende Mengen an Calciumionen aus ihrer Bindung verdrängt werden. Jedenfalls zeigt sich bezüglich der Prallheit eine Gesetzmäßigkeit, die viele Beobachtungen der Praxis in neuem Licht erscheinen lässt und interessante Folgerungen zulässt, auf die unten noch eingegangen werden soll. Die Abnahme der Prallheit bei Kalküberschuss macht auch verständlich, dass aus den beim Ätznatronzusatz besprochenen Gründen das Gewicht der Blößen bei hohen Kalkmengen wieder zunimmt, da hier umgekehrt mit Verminderung der Prallheit erneut Raum für die Aufnahme kapillaren Wassers geschaffen wird.

Na₂S + NH₃

Die Feststellungen in diesem System sind wieder andersartig. Das Gewicht der Haut stellt sich schon bei geringen Zusätzen (½ Val) auf einen gegenüber der reinen Schwefelnatriumlösung geringeren Wert ein und bleibt dann bei weiterem Ammoniakzusatz mit geringen Schwankungen etwa konstant, wobei bei 25° durchweg etwas höhere Werte als bei 10° festgestellt werden. Bei den höchsten Zusätzen liegt die Gewichtszunahme am höchsten von allen drei Alkalien. Die Stärke nimmt in Parallele dazu zunächst ab, erreicht bei ½ Val ein Minimum und steigt dann wieder an, wobei der bei maximalem Zusatz erreichte Wert bei 10° sogar über dem Wert der reinen Schwefelnatriumlösung liegt, bei 25° dagegen diesen nur annähernd erreicht. Es zeigt sich ein deutlicher Temperatureinfluss, wobei die Werte bei 25° stets niedriger liegen. Die Prallheit steigt bei 10° mit zunehmendem Ammoniakzusatz mäßig an, ohne dass ein Maximum erreicht wird, so dass die Werte bei niederen Ammoniakzusätzen niedriger, bei hohen Ammoniakzusätzen dagegen höher als bei entsprechenden Zusätzen des Kalks liegen. Bei 25° dagegen liegen alle Prallheitswerte ganz erheblich niedriger als bei 10°, der Ammoniakeinfluss auf die Prallheit ist also mit einem sehr starken Temperaturfaktor behaftet, und alle Werte liegen bei 25° unter den Werten der reinen Schwefelnatriumlösung.

pH-Werte, OH und SH-Konzentrationen

Es erhebt sich natürlich die Frage, inwieweit Gewichtszunahme, Stärkeänderung und Prallheit der verschiedenen Äschersysteme durch den pH-Wert, die Gesamtalkalität und die SH-Konzentration

bestimmt werden. Die diesbezüglichen Feststellungen sind in den Tabellen 5-7 zusammengestellt.

PH-Wert

Die Anfangs-pH-Werte steigen mit zunehmenden Zusätzen von Ätznatron regelmäßig an und liegen bei den höchsten Zusätzen über pH 13. Bei den Kalkzusätzen steigt der pH-Wert zunächst auch etwas an, bleibt aber dann erwartungsgemäß nach Erreichung der Sättigungsgrenze etwa konstant, während die Ammoniakzusätze den Anfangs-pH-Wert praktisch überhaupt nicht beeinflussen. Die End-pH-Werte liegen verständlicherweise niedriger, wobei dieser Einfluss bei Ammoniak am stärksten auch bei höherer Konzentration ausgeprägt ist, während bei den höheren Konzentrationen des Kalks infolge der ständigen Nachsättigung dieser Einfluss nur sehr gering ist. Im Falle der Natronlaugezusätze kann der pH-Wert einen gewissen Einfluss auf die steigende Prallheit haben, nicht dagegen die gegenläufigen Gesetzmäßigkeiten der drei Größen allein erklären. Im Falle der Kalkzusätze können die geringeren Werte für Gewichtszunahme, Stärkezunahme und Prallheit mit den jeweiligen pH-Werten in Zusammenhang stehen, dagegen ist die bei höheren Kalkzusätzen erfolgende Rückläufigkeit der Prallheit und auch der Quellung nicht durch die pH-Werte zu erklären, die ja konstant bleiben. Im Falle der Ammoniakzusätze ist eine Parallele zu den pH-Werten überhaupt nicht feststellbar, da die Veränderungen in den pH-Werten nur verhältnismäßig gering sind.

Tabelle 5:

Tab. 5. pH-Werte am Anfang und Ende des Äschers

Vol Alkali / 1 Na ₂ S	10°			25°		
	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃
—	12,2/10,5	12,2/10,6	12,2/10,5	12,2/10,6	12,3/10,6	12,3/10,6
0,5	12,5/11,6	12,3/11,5	12,3/10,9	12,4/11,5	12,3/11,0	12,3/10,7
1	12,5/12,0	12,4/11,8	12,3/10,9	12,5/11,8	12,4/11,6	12,3/10,8
2	13,0/12,3	12,5/12,3	12,2/10,9	12,9/12,1	12,5/11,8	12,3/10,8
5	13,2/12,7	12,6/12,5	12,2/10,8	13,2/12,5	12,5/12,1	12,2/10,8
10	13,3/13,2	12,6/12,5	12,3/10,6	13,3/12,9	12,5/12,2	12,2/10,7

Tabelle 6:

Tab. 6. Gesamtalkalität (mg OH/200 ml)

Val Alkali / 1 Na ₂ S	10 °			25 °		
	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃
—	220/130	223/133	222/129	222/127	225/125	221/136
0,5	273/149	260/150	277/171	274/163	280/139	273/187
1	327/178	302/178	331/212	327/192	306/172	327/218
2	435/273	303/240	439/296	436/282	306/238	440/298
5	763/534	305/ —	767/539	766/542	302/ —	760/538
10	1291/960	306/ —	1300/985	1305/982	300/ —	1297/947

Tabelle 7:

Tab. 7. Sulfidmengen (mg Na₂S/200 ml)

Val Alkali / 1 Na ₂ S	10 °			25 °		
	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃
—	502/374	503/371	503/370	504/365	502/362	501/364
0,5	501/391	505/373	506/403	507/393	495/325	502/354
1	500/386	504/373	509/394	502/395	497/336	496/353
2	500/371	504/366	502/376	500/385	496/340	498/361
5	496/381	504/361	504/374	498/370	494/348	505/364
10	496/381	503/357	506/367	497/378	497/347	507/368

Gesamtalkalität

Die Gesamtalkalität liegt bei den Ätznatron- und Ammoniakzusätzen erwartungsgemäß stets in gleicher Höhe, und auch die Endwerte unterscheiden sich nicht so stark voneinander, dass damit das völlig unterschiedliche Verhalten hinsichtlich Gewichts-, Stärke- und Prallheitsänderung erklärt werden könnte. Man kann höchstens die geringere Wasseraufnahme beim Kalk mit der namentlich bei höheren Zusätzen wesentlich geringeren Gesamtalkalität in Verbindung bringen, nicht dagegen die Erscheinungen der rückläufigen Quellung und insbesondere der rückläufigen Prallheit bei höheren Kalkzusätzen.

Sulfidmenge

Die Sulfidmengen schwanken in den Anfangslösungen nur außerordentlich wenig, was bei stets konstantem Sulfidzusatz verständlich ist. Aber auch die Endwerte zeigen nur verhältnismäßig geringe Differenzen, so dass die Sulfidaufnahme durch die Haut weitgehend unabhängig von der Konzentration der anwesenden OH-Ionen ist. Man kann vielleicht eine etwas gesteigerte

Sulfidaufnahme in der Reihenfolge Ätznatron, Ammoniak, Kalk ablesen, doch ist auch dieser Unterschied relativ gering, so dass damit die starken Unterschiede hinsichtlich der physikalischen Änderungen der Haut nicht in Zusammenhang gebracht werden können.

Aus diesen Feststellungen kann demgemäß grundsätzlich gefolgert werden, dass ohne Zweifel der pH-Wert und die Gesamtalkalität bei Äscherlösungen einen gewissen Einfluss haben, dass aber damit allein der verschiedenartige Einfluss der drei Äschersysteme auf die Beschaffenheit der Haut nicht erklärt werden kann, sondern dass daneben auch ein erheblicher Kationeneinfluss angenommen werden muss. Das gilt insbesondere auch für die für die Praxis besonders wichtige Erscheinung der Prallheit. Im Falle der Natronlaugezusätze haben Schwefelnatrium und Natronlauge das gleiche Kation, und damit scheiden in diesem System Einflüsse unterschiedlicher Kationen aus. Im Falle der Zusätze von Kalk und Ammoniak werden dagegen andere Kationen in das Äschersystem gebracht, und es ist anzunehmen, dass damit gleichzeitig auch eine gewisse Umwandlung des Natriumkollagenats in Calcium bzw. Ammonium-Kollagenat mit ihren anderen Dissoziationsverhältnissen stattfindet. Diese Umwandlung dürfte in entscheidendem Maße die Stärkezunahme und insbesondere auch die Prallheit der Haut beeinflussen.

Lösliche Stickstoffverbindungen

In den Tabellen 8-10 sind die Werte zusammengestellt, die bezüglich des löslichen Gesamtstickstoffs, der koagulierbaren Stickstoffverbindungen und des Ammoniakstickstoffs in den Äscherlösungen ermittelt wurden, wobei im Falle der Ammoniakzusätze die Werte für Gesamtstickstoff und Ammoniakstickstoff nicht angegeben sind, da sie durch die Ammoniakzusätze überdeckt werden. Mit zunehmenden Alkalizusätzen tritt in allen Fällen eine Steigerung der in Lösung gehenden Stickstoffverbindungen ein, und zwar sowohl des Gesamtstickstoffs wie der koagulierbaren Stickstoffverbindungen. Dieser Einfluss ist bei den Ätznatronzusätzen grundsätzlich am stärksten, geringer bei den Kalkzusätzen und am geringsten (soweit der koagulierbare Stickstoff das beurteilen lässt) bei Ammoniakzusatz, so dass hier eine Parallele zur Höhe der pH-Werte festzustellen ist. Die Werte liegen bei 25° stets höher als bei 10°. Die in Lösung gehenden Ammoniakstickstoffmengen zeigen bei niederen Konzentrationen keine stärkere Änderung und steigen erst bei höheren Zusätzen etwas an.

Tabelle 8:

Tab. 8. Lösliche Gesamtstickstoffverbindungen in ‰ des Gesamtstickstoffs der Haut

Val Alkali / 1 Na ₂ S	10°			25°		
	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃
—	4,7	4,9	4,7	6,5	6,7	6,6
0,5	5,4	5,6	—	6,9	6,5	—
1	6,4	6,3	—	8,1	7,8	—
2	8,9	7,0	—	11,5	10,2	—
5	12,7	7,4	—	16,4	11,8	—
10	14,0	8,5	—	18,3	12,4	—

Tabelle 9:

Tab. 9. Koagulierbare Stickstoffverbindungen in ‰ des Gesamtstickstoffs der Haut

Val Alkali / 1 Na ₂ S	10°			25°		
	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃
—	2,6	2,7	2,4	4,1	4,3	4,1
0,5	4,0	3,7	2,4	5,0	4,9	4,8
1	4,9	4,6	2,7	6,4	5,7	5,0
2	7,3	5,3	2,8	9,2	7,3	5,3
5	10,5	5,6	3,0	12,2	8,0	5,6
10	11,4	5,9	2,8	12,9	8,4	5,5

Tabelle 10:

Tab. 10. Ammoniakstickstoff in ‰ des Gesamtstickstoffs der Haut

Val Alkali / 1 Na ₂ S	10°			25°		
	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃
—	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4
0,5	0,3	0,2	—	0,4	0,2	—
1	0,3	0,2	—	0,4	0,3	—
2	0,5	0,3	—	0,8	0,7	—
5	0,9	0,4	—	1,4	0,9	—
10	1,2	0,5	—	1,8	1,2	—

Wir haben die Bestimmungen durchgeführt, um einen auftretenden Hautsubstanzverlust beurteilen zu können. Nun ist es aber fraglich, inwieweit diese Werte überhaupt gleichbedeutend mit einem feststellbaren Äscheraufschluss sind. Was in Lösung geht, sind ja einmal die in der Haut vorhandenen löslichen Begleitproteine (Albumine und Globuline) und die alkalilöslichen Vorstufen des Kollagens, so dass der eigentliche Kollagenabbau verhältnismäßig gering sein dürfte. Nach Lasserre tritt ein wahrnehmbarer Kollagenabbau erst bei 30° C auf, und nach Bowes erfolgt er erst über pH 13, wäre also bei unseren Äschersystemen nur bei den höchsten Ätznatronzusätzen möglich. Hörmann und Schubert¹⁶¹ zeigten, dass im gesättigten Kalkwasser innerhalb der ersten vier Tage bei 20-22° Peptidgruppen des Kollagens kaum angegriffen werden, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass bei Kalküberschuss der Angriff unter Umständen ein stärkerer sein kann. Auch Steiger und Gran stellten fest, dass die gelösten Stickstoffmengen beim Äscher vorwiegend nichtkollagene Stickstoffverbindungen umfassen, während der Angriff auf Kollagen nur gering sei, und bestätigten damit die Angaben von Hörmann und Schubert.

Ohne Zweifel läuft aber die die Praxis in erster Linie interessierende Strukturauflockerung mit den in Lösung gehenden Mengen an Stickstoffverbindungen nicht parallel, und Freudenberg^{18'} hat in einer Diskussionsbemerkung mit Recht darauf hingewiesen, dass die Hautsubstanzveränderungen im Äscher nicht mit einem analytisch ermittelten Hautsubstanzverlust erfasst werden können, sondern dass der Gerber darunter eine Lockerung des Fasergefüges verstünde, die im wesentlichen nicht zu löslichen Abbauprodukten führen muss. Das Wesen dieser Strukturauflockerung ist noch nicht genügend geklärt, wir glauben aber aufgrund von Untersuchungen, über die wir in Kürze berichten werden, zu der Annahme berechtigt zu sein, dass hierbei in erster Linie eine Lockerung intramolekularer Bindungen, insbesondere der Wasserstoffbrückenbindungen, eine entscheidende Rolle spielt.

Diskussion der Ergebnisse

Aus den vorliegenden Ergebnissen können bereits eine Reihe von Folgerungen gezogen werden. Dabei ist einmal festzustellen, dass Gewichtszunahme, Stärkezunahme und Prallheit in den verschiedenen Äschersystemen nicht parallel laufen, in vielen Fällen sogar gegenläufig sind, so dass auch nicht aus der Bestimmung nur einer Größe auf die anderen Größen geschlossen werden kann. Dicken- und Prallheitsänderungen sind keine Funktionen der Wasseraufnahme bzw. der Wasseraufnahme allein. Der Praktiker erfasst bei der manuellen Prüfung der Blöße die Gewichtszunahme überhaupt nicht, die Dickenzunahme nur in gewissem Umfange, seine Feststellung wird in erster Linie durch die Prallheit bestimmt. Daher ist verständlich, dass die Ergebnisse von

Untersuchungen, die die „Quellung“, nur aufgrund der Bestimmung der Gewichtszunahme zu bewerten versuchen, nicht immer mit den Feststellungen übereinstimmen, die der Praktiker gefühlsmäßig trifft.

Wir glauben, dass die Gewichtszunahme, die ja zum größten Teil durch eine Wasseraufnahme bewirkt ist, für die Beurteilung des Äscheraufschlusses ohne größere Bedeutung ist, und wir sprechen die Änderungen der Stärke und insbesondere der Prallheit als wesentlich bedeutsamere Faktoren an, denn es ist verständlich, dass sich eine stärkere Deformierung des kollagenen Fasergefüges durch gegenseitige Verspannung der Fasern entscheidend auf den Angriff der Äscherchemikalien, auf die Beschaffenheit der Proteinfaser und damit auf viele Ledereigenschaften auswirken muss. Wir vertreten zunächst als Arbeitshypothese die Auffassung, dass Prallheit und Äscheraufschluss miteinander in direkter Beziehung stehen; je geringer die Prallheit im Äscher, desto größer ist der Äscheraufschluss (nicht die in Lösung gehende Stickstoffmenge), desto weicher und geschmeidiger und im Extrem zügiger wird das Leder. Das kann zum Teil damit zusammenhängen, dass bei geringerer Quellung und Verspannung die Diffusionsmöglichkeiten der Äscherchemikalien in die Haut größer sind als bei einem stärker verspannten Fasergefüge. Vor allem aber wird die Kollagenfaser unter Spannung weniger stark angegriffen als in lockerer Verflechtung, womit auch der meist stärkere Angriff auf die lockerer strukturierten Flamen im Vergleich zum Kern in Zusammenhang stehen dürfte.

Die angeführte Parallele zwischen Prallheit und Äscheraufschluss sei zunächst nur als Arbeitshypothese gewertet, und wir werden zu gegebener Zeit über Äscherversuche berichten, die zur Klärung dieser Zusammenhänge durchgeführt werden. Es gibt aber eine ganze Reihe von Feststellungen und Erfahrungen der Praxis, die diese Auffassung stützen. So hat der eine von uns seit langem die Auffassung vertreten, dass eine Kalkmenge von 5 (4-6) kg Kalkhydrat/cbm, die einem dreifachen Überschuss der Löslichkeit entspricht, für normale Äscher völlig ausreichend sei und dass jeder größere Kalküberschuss eine unvermeidbare Verschwendung darstelle (S. 97). Seitens vieler Praktiker wird demgegenüber angeführt, dass z. B. bei Oberleder ein größerer Überschuss an ungelöstem Kalk, insbesondere bei der heutigen Forderung nach weichen Oberledern, einen Einfluss habe und griffige Leder erhalten würden. Zissel hat darauf hingewiesen, dass die Größe des Kalküberschusses für die Lederqualität nicht unwesentlich sei und dass bei höheren Kalküberschüssen mehr Narbenzug und eventuell auch ein loser Narben erhalten würde. Wenn im Schwefelnatrium-Kalk-System, wie unsere Feststellungen zeigen, mit zunehmendem Kalküberschuss die Prallheit vermindert wird, so sind diese Feststellungen durchaus verständlich.

Bei Untersuchungen des einen von uns gemeinsam mit Moser über die Herstellung von Schweinsoberleder wurde ein einwandfreies 'Nachäschern erreicht, wenn 5 kg Kalkhydrat/cbm verwendet wurden. Bei entsprechenden Versuchen über die Herstellung von Schweinshandschuhleder wurden dagegen bei gleicher Nachäscher-Konzentration ungenügend zügige Leder mit ausgesprochen gummiartigem Zug erhalten, obwohl die Nachäscherdauer verlängert wurde, und erst eine wesentliche Erhöhung des Kalküberschusses lieferte weiche und geschmeidige Leder, die vor allem auch keine gummiartige Zügigkeit mehr besaßen, während bei Steigerung der Schwefelnatriummenge die Blößen prall und glasig und die Leder im Griff und Zug wesentlich schlechter wurden. Die Feststellungen bezüglich des Kalküberschusses erschienen uns damals nicht recht erklärlich, da in allen Fällen ein größerer Überschuss an ungelöstem Kalk vorlag. Die Ermittlungen dieser Arbeit, dass die Prallheit mit zunehmendem Kalküberschuss vermindert, mit zunehmendem Ätznatronzusatz (und damit auch mit zunehmendem Schwefelnatriumzusatz) erhöht wird, lassen aber auch die seinerzeitigen Feststellungen, die den Handschuhledergerbern seit je empirisch bekannt sind, durchaus verständlich erscheinen.

Es sei weiter angeführt, dass in der Praxis der Unterlederherstellung zumeist ausgesprochene Schwellnachäscher verwendet werden, wobei häufig Ätznatronzusätze gegeben werden, um eine

Schonung der Hautsubstanz und einen besseren Stand des Leders zu erreichen. Bei der Herstellung von weichen Ledern wird dagegen ein mehr oder weniger großer Überschuss an Kalk verwendet, um die Weichheit und Geschmeidigkeit zu erhöhen, und insbesondere in den extremen Fällen des Handschuhleders wird mit einem starken Überschuss an Kalk gearbeitet. Gnam und Zissel stellten schließlich fest, dass alte Äscher (also Äscher, die neben Aminen auch einen hohen Ammoniakgehalt aufweisen) die Narbenfestigkeit vermindern und die Entstehung einer Losnarbigkeit begünstigen. Alle diese zunächst empirischen Feststellungen werden durch die festgestellte unterschiedliche Beeinflussung des Quellungs- und Prallheitszustandes der Blöße durch den Zusatz verschiedenartiger Alkalien verständlich und lassen die oben angeführte Arbeitshypothese über die Zusammenhänge zwischen Prallheit und Äscheraufschluss wahrscheinlich erscheinen. In diesem Zusammenhang sei schließlich noch darauf hingewiesen, dass bei der Herstellung von Oberleder in den USA im Gegensatz zu Europa zwar zumeist mit nichtschwellenden Äschern gearbeitet wird. Wenn dabei trotzdem verhältnismäßig feste Leder erhalten werden, so hängt das mit der sehr starken Übersetzung mit pflanzlichen Gerbstoffen zusammen. Soweit indessen in den USA Versuche durchgeführt wurden, mit dem gleichen Äschersystem nicht oder nur schwach nachgegerbte Leder herzustellen, wurde im allgemeinen über stärkere Losnarbigkeit und lose Flamen geklagt. Auch diese Feststellung erklärt sich aufgrund der getroffenen Ermittlungen und zeigt vor allem, dass es bedenklich ist, Äschersysteme, die unter bestimmten Gerbbedingungen durchaus anwendbar sein mögen, ohne weiteres auf andere Herstellungsverhältnisse zu übertragen.

Wir werden zu gegebener Zeit über systematische vergleichende Äscherversuche berichten, die die bestehenden Beziehungen zwischen Quellung bzw. Prallheit und Äscheraufschluss bzw. Lederqualität weiter klären sollen. Inzwischen haben wir auch Untersuchungen durchgeführt, bei denen anstelle von Schwefelnatriumlösungen von Sulfhydratlösungen konstanter Konzentration ausgegangen und steigende Mengen der verschiedenen Alkalien zugesetzt wurden. Über die dabei erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Beeinflussung von Gewicht, Stärke und Prallheit der Haut werden wir in Kürze berichten.

Zusammenfassung

Bei Untersuchung der Äschersysteme $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$, $\text{Na}_2\text{S} + \text{Ca(OH)}$, und $\text{Na}_2\text{S} + \text{NH}_3$ mit konstanter SH-Konzentration und steigender OH-Konzentration wurden die folgenden Feststellungen getroffen:

1. Bei Einwirkung der verschiedenen Äschersysteme auf tierische Haut ändern sich deren Gewicht, Stärke und Prallheit nicht gleichartig, sondern in unterschiedlicher Weise, teils sogar gegenläufig. Die Erfassung nur einer dieser Größen gestattet daher keine Rückschlüsse auf die beiden anderen Faktoren, alle drei Größen sind aber für die Charakterisierung eines Äschersystems wichtig.
2. Bei steigendem Zusatz von Ätznatron zu 0,25 prozentiger Schwefelnatriumlösung nimmt das Gewicht der Haut zunächst langsam, dann beträchtlich ab, die Stärke nimmt zunächst zu, nach Erreichung eines Maximums wieder ab, und die Prallheit steigt bis zu den höchsten Zusätzen kontinuierlich an. Bei entsprechendem Kalkzusatz fällt das Gewicht zunächst ab, steigt bei höheren Kalkzusätzen aber wieder an, die Stärke sinkt bei 10° bei geringem Zusatz ab und bleibt dann konstant, bei 25° steigt sie zunächst an und fällt bei höheren Zusätzen wieder ab. Die Prallheit, die stets niedriger liegt als bei den entsprechenden Ätznatronzusätzen, steigt mit zunehmender Kalkzunahme zunächst an, erreicht im Gebiet der Sättigungsgrenze des Kalkes ein Maximum und fällt bei höheren Zusätzen wieder stark ab, so dass dem ungelösten Kalküberschuss ein eindeutiger Einfluss auf die Prallheit zukommt. Mit steigendem Ammoniakzusatz nimmt das Gewicht zunächst etwas ab, bleibt dann aber konstant und ist bei

hohen Zusätzen am höchsten von allen drei Alkalizusätzen. Die Stärke nimmt zunächst etwas ab und nach Erreichung eines Minimums wieder zu, und die Prallheit steigt bei 10° etwas an, bei 25° fällt sie ab und bleibt dann konstant.

3. Der Einfluss der Temperatur auf die Gewichtszunahme ist nicht immer einheitlich ausgeprägt. Stärke und insbesondere Prallheit liegen dagegen bei 25° niedriger als bei 10°, wobei insbesondere die Prallheitserscheinungen bei Ammoniakzusatz einen starken Temperatureinfluss zeigen.
4. Für die Veränderungen der Hautbeschaffenheit in den verschiedenen Äschersystemen spielt neben pH-Wert und Gesamtalkalität auch der Kationeneinfluss eine große Rolle.
5. Die in Lösung gehenden Stickstoffmengen nehmen in den verschiedenen Äschersystemen in der Reihenfolge Ätznatron, Kalk, Ammoniak ab. Sie sind aber kein Maß für den Aufschluss des Fasergefüges im Äscher, also die sich in den Ledereigenschaften auswirkende Strukturauflockerung, die in erster Linie durch eine Lockerung der intramolekularen Bindungen, insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen, bewirkt wird.
6. Die größte Bedeutung für den Äscheraufschluss dürfte der Stärkezunahme und insbesondere der Prallheit zukommen. Es wird zunächst als Arbeitshypothese die Auffassung vertreten, dass Prallheit und Äscheraufschluss in direkter Beziehung stehen, je geringer die Prallheit im Äscher, desto größer die Auflockerung des Fasergefüges und damit der Äscheraufschluss. Diese Beziehungen werden an einer Reihe von Beispielen diskutiert.

Wir danken dem Bundeswirtschaftsministerium für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir Frau Helga Grunwald für ihre verständnisvolle Mitarbeit bei der sehr schwierigen Durchführung der Versuche.

Literaturverzeichnis

1. A. Küntzel, Kolloid Z. 1940, 152.
2. A. Küntzel und E. Heidemann, Das Leder 7, 217 (1956).
3. Vgl. z. B. A. Küntzel, Cham. Ztg. 1936, 525; J. H. Bowes und R. H. Kenten, Biochem. J. 46, 524 (1950).
4. Vgl. z. B. H. Bowes, JSLTC, 1949, 676; R. Stubbings und E. R. Theis, JALCA 1952, 536; S. Horig, Das Leder 11, 270 (1960).
5. E. F. Mellon, H. A. Gruber und S.J.Viola, JALCA 1960, 79.
6. A. Küntzel und B. Pototschnig, Coli. 1931, 647, 1932, 480, 559, 571.
7. K. Käufer und E. Römer, Coli. 1931, 738.
8. F. Pothier, JSLTC 1935, 534.
9. J. H. Highberger, JALCA 1936, 345.
10. A. Fritsch, JALCA 1938, 655.
11. J. Kerese, Ref. Das Leder 10, 254 (1959).
12. H. Herfeld, Grundlagen der Lederherstellung, Verlag Steinkopff, Dresden und Leipzig, 195C.
13. Das Leder 6, 273 (1955).
14. R. Lasserre, BAFCIC 1956, 111, 147, 243.
15. J.H. Bowes, JSLTC 1949, 176.
16. H. Hörmann und B. Schubert, Das Leder 9, 265 (1958).
17. R. Staiger und G. Gran, Das Leder 11, 273 (1960).
18. Diskussionsbemerkung H. Freudenberg, Das Leder 6, 293 (1955).
19. A. Zissel, Das Leder 6, 289 (1955).
20. F. Stather, H. Herfeld und H. Moser, Ges. Abhandl. d. Deutsch. Lederinst. 11, 3 (1955).

21. F. Stather, H. Herfeld, H. Moser und K. Härtewig, Ges.Abhandl. d. Deutsch. Lederinst. 14, S7 (1959).
22. Siehe auch K. Löchner, Das Leder 6, 275 (1955).
23. H. Gnam, Das Leder 6, 265 (1955).
24. H. Herfeld, Das Leder 13, 209 (1962).

Kategorien:

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

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/36_ueber_die_zusammenhaenge_zwischen_gewicht_dicke_und_prallheit_tierischer_haut_bei_einwirkung_von_schwefelnatrium_mit_zusatz_verschiedener_alkalien_aus_dem_jahre_1963

Last update: 2019/04/28 15:01

