

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

Von H. Herfeld und B. Schubert

Im Anschluss an eine vorausgegangene Arbeit wird die Untersuchung der Wirkungsweise von Äschersystemen gegenüber Blößenmaterial auf die Systeme Natrium- bzw. Calciumsulfhydrat bei steigenden Zusätzen von Ätznatron, Kalk und Ammoniak ausgedehnt. Für die Änderungen von Prallheit, Stärke und Gewicht der geäscherten Blöße ergeben sich grundsätzlich ähnliche Gesetzmäßigkeiten, wie sie auch für analog aufgebaute Sulfid-Äscher gelten.

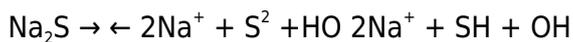
In connection with a previous research, the investigation of the mode of action of lime liquors on pelt has been extended to sodium or calcium sulphhydrate liquors containing increasing amounts of caustic soda, lime and ammonia. The effects on the alteration of plumpness, thickness and weight of the limed pelt are fundamentally the same as those found with the analogous sulphide liquors.

In der vorhergehenden Veröffentlichung¹ hatten wir über Untersuchungen berichtet, die sich mit der Entwicklung von Verfahren für die getrennte Erfassung der Änderung von Gewicht, Dicke und Prallheit tierischer Haut beim Äscherprozess befassten. Zugleich waren die ermittelten Werte dieser Änderungen für die Äschersysteme $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$, $\text{Na}_2\text{S} + \text{Ca}(\text{OH})_2$, und $\text{Na}_2\text{S} + \text{NH}_3$ mitgeteilt worden, bei denen die SH-Konzentration stets konstant gehalten, die OH-Konzentration dagegen kontinuierlich gesteigert wurde. Es konnte gezeigt werden, dass die drei angeführten Größen keineswegs parallel laufen, sondern sich mit zunehmendem Alkalizusatz ganz unterschiedlich, zum Teil sogar gegenläufig, verändern. Mit zunehmendem Zusatz von Natriumhydroxyd vermindert sich die Gewichtszunahme zunächst langsam, dann beträchtlich, die Stärke steigt bis zu einem Maximum an, um dann wieder abzusinken, während die Prallheitswerte mit zunehmendem Zusatz kontinuierlich ansteigen. Beim Zusatz steigender Kalkmengen vermindert sich das Gewicht zunächst, nimmt dann aber wieder zu, die Stärke sinkt bei niederen Temperaturen zunächst etwas ab und bleibt dann konstant, bei höheren Temperaturen ist wie bei den Ätznatronzusätzen zunächst ein Anstieg bis zu einem Maximum und dann wieder eine Abnahme festzustellen, und die Prallheitswerte schließlich, die stets unter denen der entsprechenden Zusätze von Ätznatron liegen, steigen zunächst an, fallen aber bei höheren Kalkzusätzen wieder sehr deutlich ab und zeigen damit, dass auch einem Überschuss an Kalk jenseits der Sättigungsgrenze eine wesentliche Bedeutung für die Prallheit zukommt. Bei Zusatz von Ammoniak nimmt das Gewicht zunächst

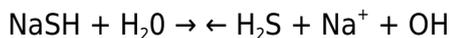
etwas ab und bleibt dann konstant, die Stärke nimmt ebenfalls bei geringen Zusätzen etwas ab, steigt dann aber wieder an, während die Prallheit mit zunehmendem Ammoniakzusatz bei niederen Temperaturen etwas ansteigt, ohne ein Maximum zu erreichen, bei höheren Temperaturen dagegen ganz erheblich niedriger liegt. Stärke und insbesondere die Prallheit sind bei höheren Temperaturen geringer als bei niedrigen und haben insbesondere bei Ammoniakzusätzen einen ausgeprägten Temperaturfaktor. Es konnte gezeigt werden, dass diese Änderungen nur in beschränktem Umfange mit Änderungen des pH-Wertes bzw. der Gesamtalkalität in den Äscherlösungen erklärlich sind,

sondern daneben auch ein stark ausgeprägter Kationeneinfluss vorliegt. Wir glauben, dass insbesondere der Prallheit für den „Äscheraufschluss“, besondere Bedeutung zukommt, und vertreten als Arbeitshypothese die Auffassung, dass dieser Aufschluss um so größer ist, je geringer die Verspannung des Fasergefüges und damit die Prallheit der Haut ist, eine Auffassung, die wir an einer Reihe von Beispielen erläuterten.

Nun war bei diesen Versuchen im Grundansatz von einer 0,25%igen Schwefelnatriumlösung ausgegangen worden, die schon ohne Alkalizusatz infolge Hydrolyse eine beträchtliche alkalische Reaktion aufwies (pH = 12,2) und damit auch bereits ohne Alkalizusätze eine nicht unbeträchtliche Gewichtszunahme, Stärkezunahme und Prallheitssteigerung gegenüber der gewickten Haut bewirkte, so dass die zugesetzten Alkalien nur einen zusätzlichen verstärkenden oder abschwächenden Einfluss haben konnten.



Wir haben daher weitere Untersuchungen durchgeführt, bei denen wir in entsprechender Weise von Natrium- und Calciumsulfhydratlösungen als Grundansatz ausgingen und steigende Mengen von Ätznatron, Kalk und Ammoniak zugaben. Zwar weisen auch die hier verwendeten Grundlösungen infolge hydrolytischer Spaltung der Sulfhydrate bereits eine gewisse alkalische Reaktion auf, z. B.



doch ist die Hydrolyse und damit die alkalische Reaktion wesentlich geringer als bei Schwefelnatriumlösungen S-äquivalenter Konzentration und wird zudem durch Zusatz von Alkalien nach dem Massenwirkungsgesetz noch weiter verringert. Es war daher zu erwarten, dass sich bei diesen Systemen die Unterschiede in der Auswirkung der verschiedenen Alkalizusätze auf Gewicht, Stärke und Prallheit der Haut noch stärker oder unter Umständen sogar andersartig auswirken würden. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen soll in der vorliegenden Arbeit berichtet werden.

Methodik der Untersuchungen

Die Vorbereitung des Hautmaterials, die Versuchsdurchführung, die Mengenverhältnisse und die Verfahren der Untersuchung des Hautmaterials und der Äscherlösungen waren die gleichen wie bei unseren früheren Untersuchungen, so dass im wesentlichen auf die dortigen Angaben verwiesen werden kann. Da bei diesen Versuchen ein anderes Kalbfellmaterial zugrundelag, sind die Zahlen dieser Veröffentlichung nicht unbedingt ganz exakt mit den Werten der ersten Veröffentlichung vergleichbar, doch kam es uns im Wesentlichen auf den grundsätzlichen Einfluss und die Unterschiede zwischen den verschiedenen Systemen an, die durch die ermittelten Werte eindeutig zum Ausdruck kommen.

Der Einsatz der Sulfhydrate erfolgt in S-Äquivalenz zu den früheren Versuchen mit Schwefelnatrium, also bei gleicher S-Konzentration. Wir hatten bei den früheren Untersuchungen mit konstantem Einsatz von 0,25% Na₂S (100%ig) auf Flottenmenge gearbeitet. Die entsprechenden Äquivalenzwerte der Sulfhydrate betragen demgemäß:

- Natriumsulfhydrat: 0,18% (100%ig) auf Flottenmenge. Das entspricht auf Weichgewicht bei 290% Wasser 0,52% NaSH 100%ig = 1,733% NaSH 30%ig bzw. 0,553% NaSH 94%ig.
- Calciumsulfhydrat: 0,17% (100%ig) auf Flottenmenge. Das entspricht auf Weichgewicht bei 290% Wasser 0,493% Ca(SH)₂ 100%ig = 4,93% Ca(SH)₂ 10%ig.

Die zugesetzten Mengen an Ätznatron, Calciumhydroxyd und Ammoniak waren die gleichen wie bei der vorhergehenden Arbeit, sie stiegen also von 0,5 auf 10 Val/1 S an, so dass auf die Mengenangaben der Tabelle 1 der ersten Veröffentlichung verwiesen werden kann.

Gewichtszunahme, Dickenzunahme und Prallheit

Die Ergebnisse, die bei Bestimmung der Gewichtszunahme, Dickenzunahme und Prallheit erhalten wurden, sind in den Tabellen 1-3 zusammengestellt.

Tabelle 1 und Tabelle 2:

Tabelle 1: Gewichtszunahme (G) in Sulfhydratlösungen mit steigenden Alkalizusätzen

Val Alkali / I S	10°			25°		
	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃
Natriumsulfhydrat						
—	22,0	21,7	22,7	17,5	17,9	16,6
0,5	51,5	29,2	30,0	42,6	17,3	19,5
1	53,1	34,5	27,4	50,4	17,3	25,6
2	50,4	39,0	35,0	47,1	19,8	32,5
5	46,0	42,0	40,4	41,7	29,4	37,0
10	45,0	40,6	48,0	42,0	28,9	36,3
Calciumsulfhydrat						
—	12,0	12,0	11,9	12,5	12,2	11,5
0,5	20,5	20,1	12,4	12,0	16,6	10,3
1	30,5	23,3	13,3	24,5	17,9	11,0
2	48,8	26,5	14,5	45,9	18,7	12,6
5	50,8	33,0	15,7	46,9	27,0	14,3
10	48,0	33,2	22,3	44,8	28,2	20,9

Tabelle 2: Stärkezunahme (S) in Sulfhydratlösungen mit steigenden Alkalizusätzen

Val Alkali / I S	10°			25°		
	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃
Natriumsulfhydrat						
—	11,2	12,6	12,1	8,6	8,3	8,3
0,5	42,9	18,2	15,0	28,8	7,3	12,8
1	53,3	22,8	18,9	44,9	9,4	17,6
2	52,6	27,6	22,6	52,1	19,3	20,2
5	50,9	34,1	25,8	50,6	26,6	23,1
10	48,7	35,1	26,3	47,7	26,9	24,2
Calciumsulfhydrat						
—	4,9	4,1	3,6	3,6	3,6	3,3
0,5	9,0	10,4	4,0	8,5	3,4	4,2
1	21,6	15,0	5,4	18,4	6,9	5,8
2	44,6	19,4	7,6	41,8	9,9	8,6
5	50,3	27,9	8,8	48,4	16,0	9,6
10	45,0	30,2	11,9	46,5	17,3	10,4

Tabelle 3:

Tabelle 3: Prallheit (F) in Sulphydratlösungen mit steigenden Alkalizusätzen

Val Alkali / i S	10°			25°		
	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃
Natriumsulphydrat						
—	2,3	2,4	2,2	2,1	2,0	1,8
0,5	8,4	3,0	3,0	5,2	1,4	2,3
1	19,4	3,6	3,2	8,1	1,7	3,0
2	40,4	5,9	4,0	29,2	4,4	3,4
5	50,2	7,9	4,6	32,4	6,5	3,6
10	55,9	8,4	5,9	45,7	6,6	3,7
Calciumsulphydrat						
—	1,0	1,0	0,9	1,5	1,4	1,6
0,5	1,4	1,6	0,9	1,7	1,2	0,7
1	3,7	2,4	1,1	3,4	1,2	1,0
2	29,6	4,1	1,5	17,3	2,5	1,4
5	48,3	5,8	1,5	29,4	3,2	1,6
10	50,6	6,1	2,0	34,2	4,1	1,8

Abbildung 1:

	G	S	F
10°			
Na ₂ S	48,5 / 49,9	41,6 / 42,8	15,2 / 15,8
NaSH	21,7 / 22,7	11,2 / 12,6	2,2 / 2,4
Ca(SH) ₂	11,9 / 12,0	3,6 / 4,9	0,9 / 1,0
25°			
Na ₂ S	52,6 / 53,9	41,4 / 42,4	10,2 / 10,4
NaSH	16,6 / 17,9	8,3 / 8,6	1,8 / 2,1
Ca(SH) ₂	11,5 / 12,5	3,3 / 3,6	1,4 / 1,6

Dabei war zunächst erwartungsgemäß festzustellen, dass alle drei Daten bei den reinen Sulphydratlösungen wesentlich niedriger lagen als bei Schwefelnatrium, wie die nachfolgende Gegenüberstellung, die die festgestellten Schwankungsgrenzen wiedergibt, deutlich macht:

Die Wasseraufnahme war bei Schwefelnatrium für sich weitaus am höchsten und sank über Natriumsulphydrat zu Calciumsulphydrat erheblich ab, so dass die Calciumsulphydratwerte nur etwa ein Viertel der Werte der Schwefelnatriumwerte ausmachten. Noch stärker war die Abnahme der Stärke zunähme, wo bereits bei Natriumsulphydrat sehr niedrige Werte erhalten wurden, die sich bei Calciumsulphydrat noch weiter verminderten, und schließlich zeigten die Prallheitswerte, dass in den reinen Lösungen der Sulphydrate kaum noch von einer Prallheit gesprochen werden kann.

Damit sind die Ausgangspunkte für den Einfluss der zugesetzten Alkalien namentlich auf Stärke und Prallheit grundsätzlich andersartig als bei den Schwefelnatriumlösungen der früheren Untersuchungen, bei denen schon die Grundlösung für sich eine beträchtliche Stärkezunahme und Prallheit bewirkte und die zugesetzten Alkalien nur zusätzliche Veränderungen bewirken konnten.

NaSH + NaOH. Mit zunehmendem Zusatz von Ätznatron steigt das Gewicht erwartungsgemäß zunächst außerordentlich stark an, erreicht bei Zusatz von 1 Val ein Maximum, um dann wieder abzufallen. Diese Änderungen weichen gegenüber dem früher untersuchten System Na₂S + NaOH insofern ab, als hier von einer geringeren Gewichtszunahme des Grundansatzes ausgegangen wird und daher die Alkalizusätze zunächst eine Steigerung des Gewichts bewirken bis etwa zu der Größenordnung, die bei Schwefelnatrium bereits im Grundansatz von vornherein erhalten wurde, und erst im Anschluss daran tritt wieder eine Verminderung ein. Die Werte liegen bei allen Konzentrationen bei 25 ° grundsätzlich niedriger als bei 10°. Aus dem gleichen Grunde steigt die Stärke schon bei verhältnismäßig geringen Zusätzen von Ätznatron außerordentlich stark an, erreicht ein Maximum, um schließlich wieder leicht abzufallen, während die Prallheit andererseits kontinuierlich ansteigt, bei geringen Zusätzen von Ätznatron aber eine nur verhältnismäßig geringe und erst bei hohen Zusätzen eine beträchtliche Zunahme erfährt. Quellung und insbesondere Prallheit sind bei 25 ° ebenfalls niedriger als bei 10°. Insgesamt zeigen die Zahlen also, dass das System NaSH + NaOH sich erwartungsgemäß mit zunehmendem Ätznatronzusatz immer mehr dem Verhalten des Systems Na₂S + NaOH nähert und dass bei hohen Zusätzen praktisch die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten, die wir in unserer früheren Arbeit für das letztere System feststellten (Abnahme des Gewichts, mäßige Abnahme der Stärkezunahme, Zunahme der Prallheit).

Von besonderem Interesse ist die Feststellung, dass mit zunehmendem Ätznatronzusatz die Stärkewerte zunächst sehr stark ansteigen und sich dann nur noch geringfügig ändern bzw. wieder vermindern, während umgekehrt die Prallheitswerte zunächst relativ langsam ansteigen und erst bei höheren Zusätzen beträchtliche Werte erlangen. Diese beiden Feststellungen stehen insofern miteinander in Beziehung, als mit zunehmendem Zusatz stärker quellend wirkender Agenzien zunächst jede Faser sich verdickt und verkürzt, das Fasergefüge aber aufgrund seiner netzartigen Verflechtung dem dadurch bewirkten Quellungszug und -druck weitgehend nachgeben kann, so dass es insgesamt zu einer Verdickung, aber noch nicht zu einer ausgesprochenen Verspannung kommt und daher die Prallheitswerte nur verhältnismäßig langsam ansteigen. Sobald aber die Faserverkürzung so stark angestiegen und damit das dreidimensionale Fasergefüge so verquollen ist, dass es einer weiteren Verkürzung nicht mehr nachgeben kann, steigt die Prallheit als Maß für den Grad dieser Verspannung außerordentlich stark an, während die Stärke sich praktisch nicht mehr weiter erhöht, durch die Verspannung sogar wieder eine gewisse Verminderung erfährt. dass damit gleichzeitig auch die Wasseraufnahme bei höheren Ätznatronzusätzen wieder abnimmt, hatten wir schon in unserer ersten Arbeit damit erklärt, dass mit zunehmender Verspannung des Fasergefüges sich der verfügbare Raum für das nur kapillar aufgenommene Wasser verringert und damit ein Teil dieses Wassers wieder aus dem Fasergefüge verdrängt wird. Wir glauben, dass durch die Werte des Systems NaSH + NaOH die gegenseitige Abhängigkeit und Beeinflussung von Stärkezunahme und Prallheit besonders deutlich in Erscheinung tritt.

Ca(SH)₂ + NaOH. Dieses System unterscheidet sich von dem System NaSH + NaOH dadurch, dass hier gleichzeitig auch Calcium-Ionen vorhanden sind, die zumindest bei niederen Ätznatronzusätzen dämpfend auf die verschiedenen Änderungen einwirken, so dass die Intensität der Gewichts-, Stärke- und Prallheitsänderung geringer ist als im System NaSH + NaOH und auch auftretende Maxima jeweils in das Gebiet höherer Ätznatronzusätze verschoben sind. Im übrigen gelten aber die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für das System NaSH + NaOH, auch soweit sie die gegenseitige Beeinflussung zwischen Stärkezunahme und Prallheit betreffen. Schließlich liegen auch hier für alle drei Größen die Werte bei 25° niedriger als die Werte bei 10°. Das gilt namentlich für die Prallheit, deren starke Temperaturabhängigkeit auch für dieses System besonders deutlich in Erscheinung tritt.

NaSH + Ca(OH)₂. In diesem System ist das Verhältnis zwischen Na- und Ca-Ionen gegenüber dem vorherigen System insofern andersartig, als hier vom Sulphydrat her Na-Ionen in das System gebracht werden, mit zunehmendem Kalkzusatz aber die Ca-Ionen immer mehr überwiegen und den

Vorgängen ihren Stempel aufprägen. Entsprechend liegt die Gewichtszunahme durchweg niedriger als bei dem System $\text{NaSH} + \text{NaOH(l)}$, aber bei hohen Kalkzusätzen auch erheblich niedriger als bei dem System $\text{Ca(SH)}_2 + \text{NaOH}$ (2). Sie steigt kontinuierlich an, ohne nach einem Maximum wieder nennenswert abzunehmen. Ebenso nimmt die Stärke regelmäßig zu, liegt aber ebenfalls erheblich niedriger als bei den Systemen 1 und 2, und da die Stärkezunahme so wesentlich niedriger ist als bei den entsprechenden Versuchen mit Ätznatronzusätzen und namentlich nicht die Bereiche maximaler Verspannung erreicht, liegt die Prallheit wesentlich niedriger als bei den Systemen 1 und 2 und bleibt in verhältnismäßig mäßigen Bereichen stecken. Damit dürfte auch zusammenhängen, dass bei diesem System ein Überschuss an ungelöstem Kalk, im Gegensatz zu dem früher untersuchten System $\text{Na}_2\text{S} + \text{Ca(OH)}_2$, sich nicht vermindern auf die Prallheit auswirkt, sondern eine geringfügige weitere Steigerung bewirkt. Der prallheitsmildernde Einfluss eines ungelösten Kalküberschusses, den wir bei den Versuchen mit Schwefelnatrium festgestellt hatten, tritt demgemäß nur in Erscheinung, wenn an und für sich der Gesamtgrad der Verspannung ein beträchtliches Ausmaß erreicht hat, was aber im vorliegenden Falle nicht zutrifft. Es bleibt zunächst offen, ob bei noch höheren Zusätzen, wie sie in der Praxis höchstens bei Äschern für Handschuhleder zur Anwendung gelangen, wieder eine gewisse Verminderung der Prallheit eintritt, doch dürfte sich ein solcher Rückgang nicht stark auswirken, da der erreichte Grad der Prallheit an sich relativ gering ist. Bei 25° liegen alle drei Werte niedriger als bei 10° .

$\text{Ca(SH)}_2 + \text{Ca(OH)}_2$. In diesem System sind Na-Ionen überhaupt nicht mehr vorhanden, sondern ausschließlich Ca-Ionen. Entsprechend kommt die dämpfende Wirkung der Ca-Ionen hier noch stärker zum Vorschein, so dass zwar die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für das System $\text{NaSH} + \text{Ca(OH)}_2$ Gültigkeit haben, alle Werte aber noch niedriger liegen und insbesondere die Prallheit noch geringer ist. Auch hier wirkt sich eine Temperaturerhöhung bei allen drei Größen deutlich in einer Verminderung der Werte aus.

$\text{NaSH} + \text{NH}_3$. Bei diesen Versuchen ist sehr deutlich zu erkennen, dass mit zunehmendem Ammoniakzusatz die Wasseraufnahme beträchtlich ansteigt, was sich insbesondere bei niederen Temperaturen und hohen Ammoniakzusätzen in sehr starkem Maße auswirkt. In gleicher Weise steigt die Stärke regelmäßig an, erreicht aber nicht die Werte, die bei den anderen Alkalizusätzen zum NaSH -Grundansatz erhalten wurden, und insbesondere die Prallheit ist ausgesprochen niedrig. Von einer Verspannung des Fasergefüges kann in diesem System kaum noch gesprochen werden. Ein Temperatureinfluss wirkt sich auch hier bei hohen Zusätzen noch dämpfend aus, was natürlich bei den an und für sich nur niedrigen Werten für Stärke und Prallheit nur geringfügig zum Ausdruck kommen kann.

$\text{Ca(SH)}_2 + \text{NH}_3$. Für diese Reihe gilt das gleiche wie für das System $\text{NaSH} + \text{NH}_3$ (5). Es erfolgt eine starke Erhöhung der Wasseraufnahme, wenn auch nicht im gleichen Umfange wie bei den entsprechenden Ätznatron- und Kalkzusätzen, die Stärkewerte liegen dagegen erheblich niedriger als beim System $\text{NaSH} + \text{NH}_3$ (5), aber auch bei den Systemen $\text{Ca(SH)}_2 + \text{NaOH}$ (2) und $\text{Ca(SH)}_2 + \text{Ca(OH)}_2$ (4), und die Prallheitswerte sind so niedrig, dass man von einem ausgesprochen verfallenen Hautmaterial sprechen muss. In allen Fällen tritt zwar mit Steigerung der Ammoniakzusätze eine Erhöhung der Werte ein, die sich aber bei der Wasseraufnahme wieder erheblich stärker als bei der Stärke oder insbesondere bei der Prallheit auswirkt, so dass auch hier eine Parallele zwischen diesen Daten nicht festzustellen ist.

pH-Werte, OH und SH Konzentrationen

Tabelle 4 und Tabelle 5:

Tabelle 4: p_{H} -Wert am Anfang und Ende des Äschers

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

Tabelle 5: Gesamtalkalität (mg OH/ 200 ml)

Val Alkali / 1 S	10°			25°		
	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃
Natriumsulfhydrat						
—	110/ 71	107/ 77	108/ 76	110/ 81	109/ 80	109/ 75
0,5	163/109	148/101	165/112	167/103	152/ 88	165/110
1	218/148	192/124	224/154	219/140	201/108	218/150
2	327/197	252/162	331/225	322/207	256/155	326/230
5	642/476	260/ —	651/477	647/472	262/ —	653/475
10	1190/905	267/ —	1197/914	1182/893	263/ —	1182/892
Calciumsulfhydrat						
—	116/ 60	117/ 65	119/ 62	117/ 62	119/ 62	119/ 63
0,5	172/ 86	167/ 85	172/ 96	174/ 86	161/ 95	176/ 90
1	222/113	214/112	225/135	228/108	196/130	228/127
2	332/168	232/149	336/201	338/171	228/165	336/198
5	651/441	249/ —	664/464	651/440	258/ —	651/466
10	1206/862	251/ —	1201/876	1196/857	260/ —	1206/879

Tabelle 6:

Tabelle 6: Sulphydratmengen (mg NaSH bzw. Ca(SH)₂ / 200 ml)

Val Alkali / l S	10°			25°		
	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃
Natriumsulphydrat						
—	360/211	363/197	364/218	361/194	357/174	362/196
0,5	364/248	363/206	363/204	366/232	358/202	358/210
1	360/255	364/217	364/221	359/245	356/219	359/235
2	358/269	361/229	364/238	358/273	359/232	359/234
5	363/271	357/230	366/241	358/267	351/230	358/234
10	357/278	365/225	358/235	357/281	351/231	357/237
Calciumsulphydrat						
—	338/173	340/173	340/170	341/174	344/167	347/164
0,5	340/221	335/210	339/207	340/231	338/193	337/196
1	344/239	339/212	340/218	337/234	340/216	342/206
2	341/243	340/218	338/223	339/239	341/224	344/201
5	340/254	342/221	347/225	341/238	341/223	343/199
10	342/262	339/232	344/231	340/240	341/220	343/204

Um festzustellen, inwieweit Gewichtszunahme, Stärkeänderung und Prallheit in den verschiedenen Äschersystemen durch pH-Wert, Gesamtalkalität und SH-Konzentration beeinflusst werden, wurden auch diese Werte bestimmt und in Tabelle 4 bis 6 zusammengestellt.

- pH-Wert. Es war zu erwarten, dass sich bei den pH-Werten erhebliche Unterschiede ergaben, wobei sich die pH-Werte mit zunehmendem Alkalizusatz den Werten nähern, wie sie für die gleiche Konzentration der entsprechenden Alkalien für sich erhalten werden. So steigen die Anfangswerte bei Natronlaugezusatz bis zu einem Maximalwert von 13,3 bis 13,4, bei Kalkzusatz bis zu einem Maximalwert von 12,5 bis 12,6 und bei Ammoniakzusatz bis zu einem Maximalwert bei etwa 11 an. Die End-pH-Werte sinken im Vergleich zu den Anfangswerten insbesondere bei höheren Ätznatronzusätzen nur wenig ab, bei den Kalkzusätzen bleiben sie bei höherer Konzentration durch Nachsättigung etwa konstant, während bei den Ammoniakzusätzen eine recht beträchtliche Abnahme des pH-Wertes festzustellen ist. Ohne Zweifel hängen demgemäß die ermittelten Unterschiede in der Hautbeschaffenheit teilweise mit den verschiedenen pH-Werten zusammen, wobei insbesondere die niederen Werte, die bei allen physikalischen Werten bei den verschiedenen Ammoniakzusätzen erhalten wurden, zumindest teilweise mit den erheblich niedrigeren pH-Werten in Zusammenhang stehen dürften. Trotzdem ist aber auch hier wieder eindeutig ein Kationen-Einfluss festzustellen, denn bei höheren Alkalizusätzen erfahren sowohl die Anfangs- wie die End-pH-Werte kaum noch eine Änderung, gleichgültig ob von Calciumsulphydrat- oder Natriumsulphydratlösungen ausgegangen wird. Trotzdem zeigen die physikalischen Werte auch in diesem Bereich erhebliche Änderungen. Insbesondere die Tatsache, dass ganz allgemein die gleichen Alkalizusätze zur Calciumsulphydratlösung geringere Änderungen aller drei physikalischen Daten bewirken als die entsprechenden Zusätze zur Natriumsulphydratlösung, kann nicht mit dem pH-Wert erklärt werden, sondern hängt ohne Zweifel damit zusammen, dass im letzteren Falle die Natrium-Ionen noch einen gewissen Einfluss auf die Hautbeschaffenheit nehmen, der in den Systemen mit Calciumsulphydrat nicht mehr vorhanden ist.
- Gesamtalkalität. Für die Werte der Gesamtalkalität gilt im Prinzip das gleiche wie das für die pH-Werte Ausgeführte. Die Werte zeigen sowohl in den Vergleichsreihen mit gleichem Sulphydrat (soweit nicht durch Kalklöslichkeit Grenzen gesetzt sind) wie auch beim Vergleich der

entsprechenden Werte der Natriumsulfhydratreihen und Calciumsulfhydratreihen nur so geringe Unterschiede, dass ein Einfluss der Gesamtalkalität für die aufgetretenen Unterschiede zwischen den verschiedenen Systemen nicht verantwortlich gemacht werden kann und damit aus diesen Zahlen die gleichen Folgerungen wie aus den pH-Werten gezogen werden müssen.

- Sulfidmenge. Die vorliegenden Werte bestätigen lediglich, dass die Anfangskonzentration der SH-Ionen in allen Fällen gleich war, und sie lassen grundsätzlich in allen Fällen erkennen, dass die Aufnahme der SH-Ionen während des Äschers durch die Art der gleichzeitig zugesetzten Hydroxyde nur verhältnismäßig wenig beeinflusst wird. Man kann vielleicht aus den Werten folgern, dass insbesondere bei höheren Alkalizusätzen die Sulfhydrataufnahme in der Reihenfolge Ätznatron, Ammoniak, Kalk etwas ansteigt, was wir auch schon in unserer ersten Veröffentlichung feststellten, aber diese Unterschiede sind auch hier relativ gering und nicht so groß, dass daraus irgendwelche Folgerungen für die festgestellten Gesetzmäßigkeiten der Änderung der physikalischen Eigenschaften der Haut gezogen werden können.

Lösliche Stickstoffverbindungen

Tabelle 7 und Tabelle 8:

Tabelle 7: Lösliche Gesamtstickstoffverbindungen in ‰ des Gesamtstickstoffes der Haut

Val Alkali / 1 S	10°			25°		
	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃	NaOH	Ca(OH) ₂	NH ₃
Natriumsulphydrat						
—	2,9	3,1	3,0	2,8	2,9	2,8
0,5	5,3	5,7	—	5,3	5,1	—
1	6,2	6,6	—	7,4	5,9	—
2	7,5	7,4	—	11,4	6,4	—
5	10,5	8,4	—	14,2	9,7	—
10	12,8	8,8	—	16,4	10,7	—
Calciumsulphydrat						
—	2,0	2,1	2,0	2,1	2,0	1,9
0,5	3,2	3,3	—	2,8	4,1	—
1	4,9	3,8	—	4,3	4,9	—
2	7,4	5,1	—	7,7	6,5	—
5	11,0	7,7	—	14,6	9,1	—
10	13,0	7,9	—	17,8	9,6	—

Tabelle 8: Koagulierbare Stickstoffverbindungen in ‰ des Gesamtstickstoffes der Haut

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

Tabelle 9:

Tabelle 9: Ammoniakstickstoff in % des Gesamtstickstoffs der Haut

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

Obwohl wir bereits in unserer ersten Veröffentlichung zum Ausdruck brachten, dass die analytisch ermittelten Mengen an in Lösung gehenden Stickstoffverbindungen vermutlich in keiner Beziehung zu den Hautsubstanzveränderungen stehen, die der Praktiker unter dem Begriff des Äscheraufschlusses zusammenfällt, haben wir auch bei den vorliegenden Untersuchungen wieder die Werte für die löslichen Stickstoffverbindungen, unterteilt in koagulierbare und nichtkoagulierbare Stickstoffverbindungen, sowie den Ammoniakstickstoff bestimmt (Tabelle 7-9). Dabei bestätigt sich die Feststellung unserer ersten Veröffentlichung, dass Gesamtstickstoff und koagulierbare Stickstoffverbindungen mit zunehmendem Alkaligehalt der Lösung ansteigen und andererseits bei Ätznatronzusatz am höchsten, bei Ammoniakzusatz am niedrigsten liegen, was unter Umständen mit den unterschiedlichen pH-Werten der Lösung in Zusammenhang stehen kann. Bei den Lösungen, bei denen von Calciumsulfhydrat ausgegangen wurde, liegen die Werte bei Kalk- und Ammoniakzusatz niedriger als bei den Lösungen der NaSH-Systeme, wobei sich dieser Unterschied bei den koagulierbaren Stickstoffverbindungen wie bei den Gesamtstickstoffverbindungen bemerkbar macht. Für den Ammoniakstickstoff ist wieder festzustellen, dass bis zu einem Alkalizusatz von 1 bis 2 Val die in Lösung gehenden Mengen etwa konstant bleiben und erst bei höheren Zusätzen eine Steigerung eintritt. In allen Fällen liegen die Werte bei 25 °C höher als die Werte bei 10 °C.

Diskussion der Ergebnisse

Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Ergebnisse lassen insbesondere unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Befunde unserer ersten Veröffentlichung eine Reihe von Feststellungen zu, die für die Beeinflussung der Hautbeschaffenheit in Äschersystemen von Interesse sind. Sie zeigen einmal erneut, dass die Bestimmung der Gewichtsänderung der Haut allein für die Beurteilung des Äscherverhaltens nicht ausreicht, da sie nicht unbedingt mit der Beeinflussung der Stärke und der Prallheit parallel läuft. In geeigneten Äschersystemen (z. B. NaSH + NH₃) weist die Haut trotz beträchtlicher Gewichtszunahme praktisch keine Prallheit auf. Zum andern konnte die gegenseitige Abhängigkeit zwischen Stärkezunahme und Prallheit deutlich gemacht und gezeigt werden, dass mit zunehmenden Zusätzen quellender Agenzien zunächst eine Steigerung der Stärke bei nur mäßiger

Erhöhung der Prallheit erfolgt, solange das dreidimensionale Fasergefüge in der Lage ist, dem dadurch bewirkten Quellungsdruck nachzugeben. Sobald das Fasergefüge dagegen einer weiteren Faserverkürzung nicht mehr nachgeben kann, steigt die Prallheit als Maß für den Grad der Verspannung außerordentlich stark an, während die Stärke sich praktisch nicht mehr erhöht bzw. durch die Verspannung sogar wieder eine gewisse Verminderung erfahren kann.

Bei den durchgeführten Untersuchungen hat sich weiter der Kationeneinfluss erneut bestätigt, Quellung und insbesondere Prallheit werden in erster Linie durch die Anwesenheit von Natriumionen bewirkt. Das gilt einmal beim Vergleich der verschiedenen Sulphydrate, wobei die entsprechenden Äschersysteme mit Natriumsulphydrat als Grundansatz höhere Stärke- und Prallheitswerte ergeben als die entsprechenden Werte mit Calciumsulphydrat als Grundansatz. Das zeigt sich weiter bei den verschiedenen Alkalizusätzen, wobei Ätznatron die stärkste Steigerung der Prallheit bewirkt, während Kalk und insbesondere Ammoniak eine ausgeprägte Dämpfung dieser Eigenschaften bewirken.

Wir hatten in der vorhergehenden Veröffentlichung der Quellung und insbesondere der Prallheit eine besondere Bedeutung für den Äscherprozess zugesprochen und zunächst als Arbeitshypothese die Auffassung vertreten, dass Prallheit und Äscheraufschluss miteinander in direkter Beziehung stehen, wobei mit Steigerung der Prallheit der Äscheraufschluss abnimmt. Unter diesem Gesichtspunkt kommen die neuerdings untersuchten Äschersysteme (abgesehen von denen mit höheren Ätznatronzusätzen) in erster Linie für Lederarten in Betracht, bei denen ein starker Äscheraufschluss und damit weiche, geschmeidige und zügige Leder erwünscht sind. Walther²¹ hat in Übereinstimmung damit mitgeteilt, dass man früher Chevreauleder, insbesondere bei hartnaturigen Ziegenfellen mit Kalkäschern mit größerem Kalküberschuss und unter Zusatz von Arsenik (wobei sich Calciumsulfid bildet) oder Sulphydraten äscherte, die sämtlich die Schwellung eher vermindern als steigern würden und dass dabei Leder von besonderer Weichheit und Zügigkeit erhalten wurden, während heute, wo weniger zügige Leder gewünscht würden, reine Schwefelnatriumlösungen mit oder ohne Zusatz von Kalk in Betracht kämen, die einen geringeren Zug ergäben. Diese Feststellungen bestätigen unsere Befunde, wobei ohne Zweifel im letzteren Falle durch Variation der Höhe des Kalkzusatzes der Grad der Prallheit nach Wunsch mehr oder weniger gedämpft werden kann.

In der Praxis werden beim Nachäschern z. B. von Oberleder zumeist keine reinen Kalkäsker verwendet, sondern Kalk-Schwefelnatrium-Äscher, obwohl die Haarlockerung beendet ist und, wenn die Grundhaare zuverlässig entfernt sind, SH-Ionen nicht mehr erforderlich wären. Die allgemeine Beobachtung geht aber dahin, dass bei reinen Kalknachäschern leichter losnarbige Flamen als bei Kalkschwefelnatrium-Nachäschern erhalten werden, und Gnam hat in anderem Zusammenhang festgestellt, dass Schwöden und reine Kalknachäsker keinerlei Verbesserungen der Narbenfestigkeit gebracht hätten. Auch diese Unterschiede sind nach unseren Feststellungen verständlich, da durch den Schwefelnatriumzusatz zu Kalkäschern eine stärkere Verspannung bewirkt und damit die Auflockerung des Fasergefüges herabgesetzt wird. Die gleiche Wirkung müsste aber auch erreichbar sein, wenn statt des Schwefelnatriumzusatzes äquivalente Mengen von Ätznatron zugegeben würden, was im Hinblick auf das Abwasserproblem von Bedeutung sein dürfte. Schließlich sei in dem Zusammenhang mit den Äschersystemen dieser Arbeit auch noch einmal darauf hingewiesen, dass die stärker auflockernde Wirkung alter Äscherbrühen im Gegensatz zu frischen Äschern, die ohne Zweifel auf die Anwesenheit von Ammoniak neben Aminen zurückzuführen ist, nach den geringen Prallheitszahlen, die wir für die Systeme mit Ammoniakzusatz festgestellt haben, durchaus verständlich ist. Auf die Aminwirkung kommen wir in anderem Zusammenhang in späteren Veröffentlichungen nochmals zurück, und ebenso werden wir noch über praktische Äscherversuche mit den Systemen dieser Arbeit berichten.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen an Äschersystemen, die aus konstanten Mengen an Natrium- bzw. Calciumsulfhydrat und steigenden Zusätzen von Ätznatron, Kalk und Ammoniak aufgebaut waren, ergeben die folgenden Feststellungen:

1. Es wird erneut bestätigt, dass die Änderungen von Gewicht, Stärke und Prallheit nicht gleichartig verlaufen, so dass lediglich die Bestimmungen der Gewichtszunahme keine Rückschlüsse auf die Änderungen der Stärke und der Prallheit zulassen.
2. Mit zunehmendem Alkalizusatz werden Gewichtszunahme, Stärkezunahme und Prallheit je nach der Art des Alkalis in unterschiedlicher Weise beeinflusst, wobei Calcium- und insbesondere Ammonium Ionen im Vergleich zu Natrium-Ionen die Quellung und insbesondere die Prallheit dämpfen. Entsprechend zeigen alle Systeme mit Calciumsulfhydrat als Grundansatz geringere Quellung und Prallheit als die Systeme mit Natriumsulfhydrat als Grundansatz. Bei Zusatz von Ätznatron steigen alle drei Werte stark an und zeigen bei höchsten Zusätzen die Werte und Gesetzmäßigkeiten des Systems $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$. Bei steigendem Kalkzusatz steigen ebenfalls alle drei Größen an, liegen aber grundsätzlich niedriger als bei äquivalenten Ätznatronzusätzen, was sich insbesondere bei der Prallheit stark auswirkt. Bei Ammoniakzusatz ist zwar noch eine beträchtliche Zunahme des Gewichts festzustellen, während die Stärkezunahme wesentlich niedriger als bei Ätznatron- und Kalkzusatz liegt und insbesondere die Prallheit in diesen Systemen als aus gesprochen niedrig zu bezeichnen ist.
3. Alle Werte der untersuchten Äschersysteme liegen bei 25° niedriger als bei 10°, wobei sich dieser Einfluss insbesondere bei der Prallheit sehr stark bemerkbar macht.
4. Es konnte erneut festgestellt werden, dass neben pH-Wert und Gesamtalkalität für die Veränderung der Hautsubstanz in den verschiedenen Äschersystemen insbesondere dem Kationeneinfluss eine besondere Bedeutung zukommt.
5. Die bereits in unserer früheren Veröffentlichung besprochenen Beziehungen zwischen Prallheit und Äscheraufschluss konnten an einer Reihe weiterer Beispiele, die sich auf die vorliegenden Äschersysteme beziehen, diskutiert werden.

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

Literaturverzeichnis

1. 1. Mitteilung: H. Herfeld und B. Schubert, Über die Zusammenhänge zwischen Gewicht, Dicke und Prallheit tierischer Haut bei Einwirkung von Schwefelnatrium mit Zusätzen verschiedener Alkalien, Das Leder 14, 77 (1963).
2. G. Walther, Das Leder 7, 1 (1956).
3. H. Gnam, Das Leder 6, 265 (1955).

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/38_ueber_die_zusammenhaenge_zwischen_gewicht_dicke_und_prallheit_tierischer_haut_bei_einwirkung_von_sulfhydraten_mit_zusatzten_verschiedener_alkalien_aus_dem_jahre_1963

Last update: 2019/04/28 15:03

