

42 Über die Zusammensetzung handelsüblicher anionischer Lickeröle aus tierischen und pflanzlichen Fetten und die Beständigkeit ihrer Emulsionen (Untersuchungen zur Lederfettung aus dem Jahre 1963

Von H. Herfeld und K.Schmidt

About the Composition of Commercial Anionic Licker Oils from Animal and Vegetable Greases and the Stability of their Emulsions

There has been conducted a comparative investigation on 49 commercially used licker oils with regard to their chemical composition (greasing substances, emulsifying number, proportion of SOs, percentage of mineral substances, acid number, iodine value, unsaponifiable substances), with regard to the stability of the lickeremulsions, and with regard to their property of emulsifying oils that are insoluble in water. Thus, on a large scale, there were worked out comparative figures for the valuation of liquor oils. The publication will be continued by reports on further characteristic figures, that are of importance in the tanning technology.

Für die Lickerfettung werden seitens der Hilfsmittelindustrie eine Unzahl von Produkten in den Handel gebracht, die heute fast nicht mehr zu übersehen sind. Für jedes Erzeugnis werden bestimmte Vorteile angeführt, deren Richtigkeit aber nur durch praktische Fettungsversuche überprüft werden kann, da es bisher nicht möglich war, analytische Angaben über die Anforderungen zu machen, die an Fettungsmittel für bestimmte Lederarten und zur Erreichung bestimmter Ledereigenschaften gestellt werden müssen, also den „Fettungswert“, durch Kennzahlen zu definieren. Quendt hat in einem Vortrag über neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Lederfettung diese Möglichkeit überhaupt weitgehend negiert, da der Vorgang der Lederfettung zu komplex sei, um auf Grund chemischer Konstanten der Fettungsmittel Aussagen über ihre Verwendbarkeit und ihren Wert für bestimmte Lederarten zu machen. In der Tat ist die Sachlage zumeist so, dass der Gutachter nach gründlicher Ermittlung aller analytischen Kennzahlen eines Fettungsmittels sich aus dem Unvermögen zur Abgabe eines Urteils auf dieser Basis zuletzt entschließt, seinen Entscheid von praktischen Fettungsversuchen abhängig zu machen, und auch wir glauben, dass der spezifische fettende Einfluss auf manche Eigenschaften wie Griff, Fülle, Sprung, Weichheit und Zügigkeit des Leders nur durch Praxisversuche klar bewertet werden kann. Ein anderer Grund für die jahrzehntelang bestehenden Schwierigkeiten ist aber ohne Zweifel auch darin zu suchen, dass die verwendeten Untersuchungsverfahren der allgemeinen Fettanalytik entnommen und für spezielle Fragestellung der Lederfettung nicht praxisnahe genug waren. Demgegenüber hat die Entwicklung einer spezifischen Analytik der Lederfettungsmittel in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht, und einige Prüfmethoden wie die Panzer-Niebuhr-Methode zur grundsätzlichen Trennung in Emulgatoren und emulgierte Fettsubstanzen ebenso wie die Wasserzügigkeitszahl können als durchaus praxisnahe angesprochen werden, wenn sie vielleicht auch hier und da noch einer methodischen Verbesserung bedürfen. Die Kommission für Lederfettungsmittel des VGCT hat für die chemische Fettanalyse Vorbildliches geleistet und auf Grund jahrelanger systematischer Gemeinschaftsarbeiten einen Analysenvorgang

für die Untersuchung wasserlöslicher Lederfettungsmittel entwickelt, der der Vielzahl handelsüblicher Produkte mit ihrem recht unterschiedlichen Aufbau Rechnung trägt, inzwischen auch für den Arbeitsbereich der Mitglieder des VGCT für verbindlich erklärt wurde und für die Erfassung des Gebrauchswerts von Lickerfetten wertvolle Aufschlüsse gibt.

Was aber noch vollständig fehlt, sind exakte Bewertungsmaßstäbe, die dem Analytiker sagen, wie er ein Produkt auf Grund ermittelter Kennzahlen in der Palette der Fettungsmittel einzuordnen hat. Ferner wissen wir für die meisten Kennzahlen noch nicht oder noch nicht exakt genug, mit welchen Ledereigenschaften sie in Beziehung stehen, und welcher Art diese Beziehungen sind. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, in umfangreichen Versuchsreihen zu dieser Frage weiteres experimentelles Material zu liefern und werden in dieser und den folgenden Veröffentlichungen über die dabei erhaltenen Ergebnisse berichten.

Es war verständlicherweise nicht möglich, die Vielzahl der im Handel befindlichen Fettungsmittel für diese Untersuchungen heranzuziehen. Wir haben daher eine Reihe deutscher Lieferfirmen für Lickeröl aufgefordert, aus ihrem Fabrikationsprogramm einige Produkte auszuwählen, wobei sich die Unterschiedlichkeiten einmal auf die Art der verwendeten Grundfette und andererseits auf die Intensität der Sulfatierung bzw. gegebenenfalls auch Sulfittierung erstrecken sollten und in erster Linie an Produkte für die Herstellung von Chromoberleder gedacht war. Weiter sollten lediglich anionische Produkte in den Kreis der Untersuchungen aufgenommen werden und im wesentlichen auch nur Produkte, die auf Basis tierischer und pflanzlicher Fette aufgebaut sind, wenn diese letztere Einschränkung auch nicht in allen Fällen klar einzuhalten war.

Insgesamt wurden in den Kreis der Untersuchungen 46 verschiedene handelsübliche Lickerprodukte einbezogen, zu denen sich später noch 3 neuentwickelte Produkte (Nr. 47-49) gesellten. Der Untersuchungsumfang war durch diese große Zahl erheblich ausgeweitet, doch hielten wir es für zweckmäßig, ihn nicht zu beschränken, um möglichst weite Streuungen in Zusammensetzung und Eigenschaften erfassen zu können.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die in den Kreis der Untersuchungen einbezogenen Produkte und, soweit diese Frage von der Herstellerfirma beantwortet wurde, auch über die jeweilige Fettgrundlage und die Art der Wasserlöslichmachung. Anionische Fette können ja auf verschiedene Weise wasserlöslich gemacht sein. Bei der Mehrzahl der Produkte handelt es sich um sulfatierte Öle, bei deren Herstellung bekanntlich ungesättigte öle mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt werden und die Schwefelsäure vorwiegend esterartig gebunden ist ($-C-OSO_3H$) und echte Sulfosäuren nur in geringem Umfange vorliegen. Daneben können bei extremen Arbeitsbedingungen (Anwendung von Oleum oder Chlorsulfonsäure, von höheren Temperaturen und von wasserabsorbierenden Mitteln) auch anteilig Sulfonate entstehen. Bei einer kleineren Anzahl der Fettungsprodukte liegen sulfitierte Produkte vor, bei deren Herstellung eine „oxydative Sulfittierung“, d. h. eine Behandlung mittels Natriumbisulfit bei Anwesenheit von Luftsauerstoff vorgenommen wird, und echte Sulfosäuren ($-C-SO_3H$) erhalten werden. Ihre Herstellung ist in verschiedenen Patenten beschrieben und Küntzel und Schwörzer⁵⁾ haben systematische Untersuchungen über die Herstellung solcher Lickeröle durchgeführt und eine Theorie über das Wesen dieser Reaktion entwickelt. Da die sulfitierten Produkte sich in ihrem Verhalten teilweise von den sulfatierten grundsätzlich unterscheiden, erhalten sie in den Tabellen dieser und der folgenden Veröffentlichungen hinter der Nummernbezeichnung jeweils ein „S,, um den Leser von vornherein auf diesen Unterschied aufmerksam zu machen. Bei einigen Produkten liegen auch Kombinationen sulfatierter und sulfitierter Fettungsprodukte vor und teilweise werden zur Erreichung bestimmter technologischer Effekte oder besserer Emulsionsbeständigkeiten zusätzlich noch Beimengungen anderer,, meist nichtionogener Emulgatoren gegeben.

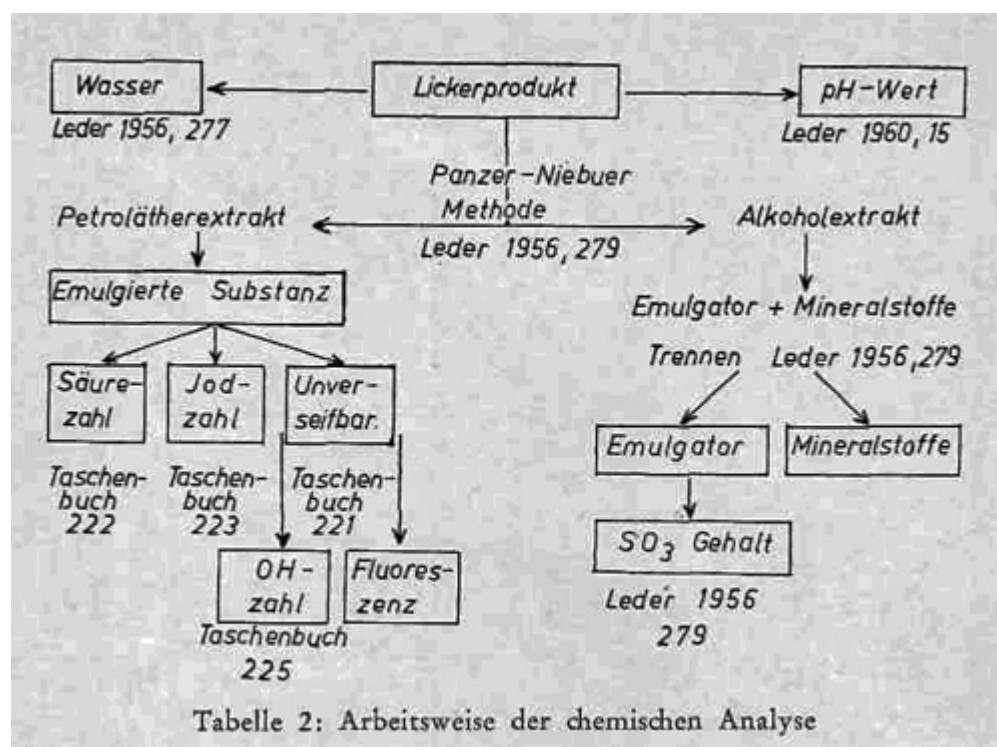
Chemische Zusammensetzung der Lickerprodukte

Tabelle 1:

Probe Nr.	Name	Hersteller	Fettgrundlage	Art der Wasserlöslichmachung
1	Stokolicker S	Chemische Fabrik Stockhausen & Cie. Krefeld	Spermöl	sulfatiert
2	Coripol K		Klaunöl	sulfatiert
3	Coripol 7679		Klaunöl	sulfatiert
4	Coripol SO 100		Olivonöl	sulfatiert
5	Eulinol POL		Olivonöl	in zwei Stufen sulfatiert
6	Eulinol AR		Spermöl, Tran, Mineralöl	sulfatiert
7 S	Coripol BZN		Lanolin	sulfitiert
8 S	Cutisan BS		Dorschtran	sulfitiert
9	Coripol DX		synthetisch	Natriumsalz einer hochmolekularen Alkylsulfosäure + Fettalkohol-Kondensationsprodukt
10	Lederavirol R 9	Böhme Fettchemie GmbH., Düsseldorf	Haitran	sulfatiert + geringer Emulgatorzusatz
11	Lederavirol H L		Tran	sulfatiert
12 S	Grassan P H		Spermöl	sulfitiert + sulfatiert + Emulgatorzusatz
13	Trianol 218		pflanzliches Öl	mit Emulgator anemulgiert und nur in Kombination mit sulfatierten Ölen verwendet
14	Lederavirol DC spez.			sulfatiert + Weißöl
15 S	Grassan S		Spermöl	sulfatiert + sulfitiert
16	Licrol SP 75	Dr. G. Eberle & Cie., Stuttgart	Spermöl	sulfatiert
17	Licrol ST 75		Dorschtran	sulfatiert
18 S	Licrol S 2		Spermöl	sulfitiert
19	Licrol SK		Klaunöl	sulfatiert
20	Licrol P		Mischprodukt oxidierter Fette	Emulgatoranteil
21	Licrol W		synthetische Hartfette und Fettalkohole	
22 S	Optimalin S	Münzing & Comp., Heilbronn	Spermöl	sulfitiert
23	Cuirol SW 90		Spermöl	sulfatiert
24 S	Optimalin UPH		Seetieröl	sulfitiert
25	Cuirol PR 95		pflanzliches Öl	sulfatiert

26	Savol-Grünau CO	Chemische Fabrik, Grünau A.G., Illertissen	Tran, Mineralöl, Fettalkoholsulfonat	sulfatiert
27	Savol-Grünau S 14		Spermöl, Fettalkoholsulfonat	sulfatiert
28	Pellastol K II	Zschimmer & Schwarz AG., Oberlahnstein (Rhein)	Spermöl	
29	Pellastol O. F. konz.		Spermöl	
30	Pellastol Record		Spermöl, Tran	
31	Geledol C 52		Spermöl, Tran, Mineralöl	
32	Fettungsmittel NG 58		Kohlenwasserstoffe + Alkylsulfosäure	
33	Pellastol SO		Spermöl	
34	Venedol Extrakt	Baur, Gaebel & Cie., Köln-Radertal	Spermöl, Klaunöl	sulfatiert
35 S	Venedol SOL		Spermöl	sulfitiert
36 S	Venedol OL		Tran, Spermöl	sulfitiert
37	Eiölan		verschiedene Öle	sulfatiert + Emulgatorzusatz
38	Trupon SP extra	Clemens Trumpler, Worms	Spermöl + Fettalkoholsulfonat	sulfatiert
39	Trupon VPO		veget. Öl	schwach kationisch
40	Trupon K I		Klaunöl	sulfatiert
41	Trupon D 90		Tran	sulfatiert
42	Trupon SCA		Spermöl, Tran	sulfatiert
43	Lipsol A	Schill & Seilacher, Stuttgart	Tran	sulfatiert
44	Lipsol TS		Tran	sulfatiert
45 S	Lipsol GT		Tran	sulfitiert
46	Ossipol KL		Gemisch tierischer und pflanzlicher Öle	kationisch anemulgiert
47	Felosal OSD	Böhme Fettchemie GmbH., Düsseldorf		
48	Felosal OBL		Esteröl + synth. Fettungsmittel	nach neuem Verfahren wasserlöslich gemacht
49	Felosal VHL			

Tabelle 2:



Wir haben die Produkte einer eingehenden chemischen Untersuchung unterzogen. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die durchgeführten Untersuchungen und gleichzeitig entsprechende Hinweise, wo die angewandten Methoden abgedruckt sind, wobei wir uns in erster Linie an die Prüfmethode gehalten haben, die auf Grund der Arbeiten der Kommission für Lederfettungsmittel des VGCT für den Arbeitsbereich der Mitglieder dieses Vereins für verbindlich erklärt wurden und im übrigen die Vorschriften im Gerbereichemischen Taschenbuch herangezogen⁶⁾. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt, über die einzelnen Angaben seien folgende Ausführungen gemacht:

Fettende Substanzen

Die vorletzte Spalte der Tabelle 3 enthält Angaben über den Prozentgehalt an fettenden Substanzen, wobei diese Werte durch Addition der getrennt ermittelten Zahlen für die emulgierte Substanz (Petrolätherextrakt) und den Emulgator (Alkoholextrakt - Mineralstoffe) errechnet wurden. Der Gehalt an fettenden Substanzen schwankt zwischen 36,7 und 99,6% entsprechend den Variationen des Wassergehaltes zwischen 0 und 58,9% und des Mineralstoffgehaltes zwischen 0,4 und 21,6%. Er ist schon aus verkaufstechnischen Gründen außerordentlich wichtig, weil er aussagt, wieviel wirklich fettende Bestandteile in dem jeweiligen Produkt enthalten sind (Verkaufsgarantie) und damit auch gestattet, diese Zahl mit dem jeweiligen Preis des Produktes in Beziehung zu setzen. Das bedeutet natürlich nicht, dass gleiche Mengen „fettender Substanzen“ auch in ihrer fettenden Wirkung gleichwertig seien. Zum andern ist dieser Wert für den mengenmäßigen Einsatz des Produktes von entscheidender Bedeutung, denn man kann Fettungsmittel nur miteinander vergleichen, wenn man primär den gleichen Gehalt an fettenden Substanzen zum Einsatz bringt. Auf anderen Gebieten, etwa beim Einsatz von Gerbstoffen, ist es eine Selbstverständlichkeit, verschiedene Gerbmateriale stets nur bei gleichem Einsatz von Reingerbstoff miteinander zu vergleichen, bei der Lederfettung wird diese Tatsache oft nicht berücksichtigt und dann ein Urteil gefällt, das dem tatsächlichen Wert der verglichenen Produkte nicht gerecht wird, weil nicht gleiche Mengen fettender Substanzen zum

Einsatz gebracht wurden. Während des letzten Krieges war eine sogenannte Fettzahl für die mengenmäßige Bewertung von Lederfettungsmitteln eingeführt worden, die sich seinerzeit aus dem Gesamtgewicht des Produktes abzüglich des Gehaltes an bei 100° C flüchtigen Stoffen und des Glührückstandes errechnete. Diese Zahl war aber für die Bewertung des Gehaltes an wirksamer Substanz nicht immer genügend exakt, da der durch Veraschen ermittelte Glührückstand oft nicht mit dem tatsächlichen Gehalt an Mineralstoffen übereinstimmte, sondern entweder zu niedrig lag, wenn z. B. flüchtige Ammonsake als Mineralstoffe anwesend waren, oder zu hoch lag, wenn ein Teil der an die Fettsubstanz gebundenen und abneutralisierten Schwefelsäure mit als Mineralstoff ermittelt wurde. Der bei der Trennung der Panzer-Niebuer-Methode in der durch die Kommission des VGCT abgeänderten Form erhaltene Wert ist nach dieser Richtung hin wesentlich zuverlässiger und daher ist empfehlenswert, dass die Lieferfirmen in ihren Angaben zur Vermeidung von Irrtümern auch einheitlich diesen Wert anführen, möglichst mit der Angabe „VGCT-Methode,“ (wie man bei der Gerbstoffanalyse Schüttel- oder Filtermethode angibt), um die Nachprüfung zu erleichtern. Bei allen unseren Fettungsversuchen haben wir stets die zu vergleichenden Fettungsprodukte mit gleicher Menge fettender Substanzen zum Einsatz gebracht.

Emulgatorzahl

Tabelle 3:

Tabelle 3															
Analysendaten der untersuchten Lickerprodukte															
Probe Nr.	% Wasser (Xylo)	Petrolätherextrakt = emulgierte Substanz					OH- Zahl	Fluores- zenz	Alkoholextrakt			SO ₂ in % auf Emulga- tor	pH- Wert	% fettende Substan- zen	Emul- gator- zahl
		% Gesamt	Säure- zahl	Jod- zahl	Unverseifbares in % des				% Gesamt	% Emulga- tor	% Mineral- stoffe				
					Produk- tes	Petrol- äther- extraktes									
1	12,4	52,1	29	54	13,0	25,0	221	—	34,7	32,0	2,7	13,1	7,0	84,1	38,1
2	13,7	53,0	40	55	6,7	12,6	—	—	32,8	29,5	3,3	12,1	7,0	82,5	35,8
3	20,2	60,4	22	75	0,3	0,5	—	—	18,7	16,8	1,9	8,1	7,3	77,2	21,8
4	15,3	51,6	64	53	3,4	6,6	—	—	33,1	28,3	4,8	11,1	6,6	79,9	35,5
5	25,7	41,5	82	72	0,0	0,0	—	—	32,6	31,1	1,5	6,2	7,2	72,6	42,9
6	18,1	59,0	13	78	29,6	50,2	86	+	22,1	21,1	1,0	13,5	6,8	80,1	26,4
7 S	49,3	39,6	17	59	6,9	17,4	—	—	10,0	8,7	1,3	9,3	5,8	48,3	18,0
8 S	2,0	83,1	29	83	5,1	6,1	—	—	14,8	12,9	1,9	9,5	5,6	96,0	13,4
9	34,8	23,1	5	7	17,6	76,2	79	—	40,3	18,7	21,6	11,1	8,8	41,8	44,8
10	9,3	72,2	27	97	20,1	27,9	60	+	17,7	14,6	3,1	10,6	6,8	86,8	16,8
11	18,3	60,2	44	89	1,6	2,7	—	—	21,1	16,7	4,4	7,8	6,6	76,9	21,7
12 S	3,9	66,9	8	63	26,5	39,6	149	—	29,2	27,7	1,5	5,0	6,0	94,6	29,3
13	0,0	94,0	5	93	15,5	16,5	10	+	6,0	5,6	0,4	7,3	6,4	99,6	5,6
14	9,6	72,5	48	23	53,5	73,8	17	schwach	17,9	15,4	2,5	14,4	6,0	87,9	17,5
15 S	19,1	57,4	19	63	31,3	54,5	22	schwach	23,1	19,5	3,6	14,4	6,1	76,9	25,4
16	24,7	57,1	6	76	24,2	42,4	134	schwach	17,7	14,8	2,9	12,4	7,2	71,9	20,6
17	19,5	51,0	—	95	3,5	6,9	—	—	29,4	24,0	5,4	8,5	6,3	75,0	32,0
18 S	20,6	61,4	8	56	23,0	37,5	129	—	17,7	15,4	2,3	7,5	6,6	76,8	20,1
19	11,5	62,8	17	72	7,3	11,6	—	—	25,6	13,8	11,8	6,1	7,0	76,6	18,0
20	55,4	34,0	47	58	10,2	30,0	199	—	9,7	7,7	2,0	2,5	8,0	41,7	18,5
21	42,3	38,8	5	15	27,5	70,9	13	—	16,1	8,2	7,9	15,5	6,4	47,0	17,4
22 S	2,2	83,4	4	68	26,2	31,4	193	—	14,1	4,7	9,4	10,7	7,1	88,1	5,3
23	6,2	79,8	3	80	29,7	37,2	191	—	12,8	11,3	1,5	11,8	6,2	91,1	12,4
24 S	2,3	80,3	5	132	16,8	20,9	26	schwach	17,0	9,2	7,8	10,6	5,0	89,5	10,3
25	1,9	90,3	3	59	1,4	1,5	—	—	7,3	0,8	0,8	10,1	7,7	96,8	6,7

26	7,9	72,0	34	78	27,2	37,8	44	+	19,3	14,8	4,5	12,0	5,6	86,8	17,1
27	11,3	66,8	12	66	22,7	34,0	177	—	19,1	17,1	2,0	15,4	5,8	83,9	20,4
28	49,1	41,1	49	58	12,1	29,4	217	—	8,0	7,5	0,5	5,3	7,8	48,6	15,4
29	2,0	88,2	4	72	33,6	38,1	223	—	7,4	6,5	0,9	14,2	6,8	94,7	6,9
30	2,3	85,0	6	111	12,3	14,5	234	—	10,5	9,3	1,2	12,9	7,2	94,3	9,9
31	12,8	70,6	12	76	27,5	39,0	138	+	16,0	14,7	1,3	12,7	6,4	85,3	17,2
32	7,3	53,6	8	3	48,4	90,4	0,0	—	36,1	29,2	6,9	12,1	5,0	82,8	35,3
33	3,9	83,2	6	74	27,3	32,8	144	—	12,2	9,5	2,7	14,7	6,5	92,7	10,3
34	18,7	56,4	17	80	17,8	31,5	152	—	24,6	21,5	3,1	12,6	5,3	77,9	27,6
35 S	19,0	67,5	7	71	23,0	34,1	183	—	12,6	10,5	2,1	8,0	7,8	78,0	13,5
36 S	15,3	72,4	22	85	12,5	17,3	211	—	12,4	6,6	5,8	13,5	6,0	79,0	8,4
37	58,9	24,5	35	82	1,9	7,8	0	—	14,5	12,2	2,3	6,9	7,7	36,7	33,3
38	11,6	65,4	28	54	30,8	47,1	149	schwach	22,3	19,2	3,1	12,4	6,8	84,6	22,7
39	0,0	94,3	4	87	1,1	1,2	—	—	4,4	4,0	0,4	2,3	8,3	98,3	4,1
40	12,6	63,5	48	73	1,2	1,9	—	—	23,5	20,7	2,8	12,3	6,3	84,2	24,6
41	3,7	85,1	24	111	47,5	55,9	167	—	10,0	8,7	1,3	12,1	6,0	93,8	9,3
42	13,4	63,0	35	65	26,8	42,5	202	schwach	22,3	19,4	2,9	12,4	6,9	82,4	23,6
43	14,3	62,8	78	92	29,0	46,2	116	schwach	21,6	17,4	4,2	10,7	5,8	80,2	21,7
44	13,9	52,5	82	105	2,4	6,6	—	—	32,8	28,6	4,2	10,9	6,3	81,1	35,3
45 S	0,0	66,0	19	130	19,5	29,5	41	—	32,2	16,8	15,4	15,9	6,0	82,8	20,3
46	0,0	93,0	15	91	0,9	1,0	—	—	6,9	6,5	0,4	1,9	6,2	99,5	6,5
47	16,0	63,8	—	17	59,0	92,6	—	schwach	19,7	16,3	3,4	3,6	6,9	80,1	20,4
48	6,2	76,7	—	13	72,4	94,4	—	+	15,3	11,3	4,0	3,2	6,5	88,0	12,8
49	16,7	52,8	—	27	3,4	6,4	—	—	30,0	23,5	6,5	2,2	6,5	76,3	30,8

Der zweite Wert, der uns für die Beurteilung eines Fettungsmittels wichtig erscheint, ist das Verhältnis von emulgierter Substanz zum Emulgator. Lickerprodukte sind bekanntlich heterogene Systeme, die aus einer wasserunlöslichen Komponente bestehen, die durch grenzflächenaktive Emulgatoren in Wasser emulgierbar gemacht wurde. Die Kommission für Lederfettungsmittel des VGCT hat die Methode Panzer-Niebuer nach einigen Verbesserungen als brauchbares Verfahren für die Trennung in emulgierte Substanz und Emulgator anerkannt, und Stather und Wiegand konnten ebenfalls an einer Reihe von Beispielen zeigen, dass dieses Trennungsverfahren einwandfrei arbeitet und den bis dahin üblichen Analysenverfahren überlegen ist. Die absoluten Werte sind aber für einen Vergleich noch nicht geeignet, da sie auch durch den stark schwankenden Gehalt an flüchtigen Stoffen (insbesondere Wasser) und damit durch den stark unterschiedlichen Gehalt an fettenden Substanzen beeinflusst werden. Enthält ein Produkt viel Wasser, so liegt zwangsläufig die Emulgatormenge niedriger, und daher führt ein Vergleich der effektiven Emulgatorgehalte zu unrichtiger Beurteilung. Daher haben wir für den Vergleich den Begriff der „Emulgatorzahl“, entwickelt und in der letzten Spalte der Tabelle 3 angeführt. Die Emulgatorzahl gibt an, wieviel Prozent der fettenden Substanzen aus Emulgatoren bestehen. Beträgt z. B. bei Probe 1 die Emulgatorzahl 38,1, so bedeutet das, dass die fettenden Substanzen zu 38,1% aus Emulgatoren und zu 61,9% aus emulgierten Substanzen bestehen. Diese Zahl gestattet einen klaren Vergleich der verschiedenen Produkte und zeigt, dass der Emulgatoranteil bei den von uns untersuchten Produkten innerhalb des Gesamtgehaltes an fettenden Substanzen in weiten Grenzen zwischen 4,1 und 44,8% schwankt. dass damit auch erhebliche Unterschiede im praktischen Verhalten der Produkte verbunden sein müssen, bedarf keiner Frage, zumal auch die eigentlich fettende Wirkung der Emulgatoren geringer ist als die der Neutralfette, und zwar um so geringer, je mehr der hydrophile Charakter ansteigt. Nichtionogene Emulgatoren sind überhaupt nicht als Fettungsmittel anzusprechen. Ob und wie sich diese Unterschiede bei den einzelnen Eigenschaften der gefetteten Leder auswirken, wird an späteren Stellen noch behandelt werden. dass der Emulgatoranteil - wie vielfach angeführt wird - bei sulfitierten Fetten niedriger als bei sulfatierten Fetten läge, kann auf Grund der vorliegenden Werte nicht als allgemeingültig bestätigt werden, da die Werte der sulfitierten Produkte auch in weiten Grenzen zwischen 5,3 und 29,3 schwanken.

Es sei in diesem Zusammenhang auf Feststellungen von Stather und Wiegand hingewiesen, dass das Verhältnis von Emulgatoren und emulgierten Substanzen von der pH-Einstellung des Lickers abhängig ist und der Emulgatorgehalt mit sinkendem pH-Wert abnimmt. Sie schlagen vor, die Panzer-Niebuer-Trennung bei optimalem pH-Wert vorzunehmen. Das mag bei wissenschaftlichen Untersuchungen zweckmäßig sein, bei der Charakterisierung handelsüblicher Licker halten wir die Untersuchung bei dem pH-Wert für zweckmäßig, auf den das Produkt vom Hersteller eingestellt wurde, zumal der Begriff „optimal“ je nach den technologischen Erfordernissen verschiedener Lederarten oft

unterschiedlich bewertet werden müsste.

Gehalt an organisch gebundenem SO_3

Die dritte Zahl, die uns für die Bewertung wichtig erscheint, wenn ihr Aussagewert auch etwas eingeschränkt werden muss, ist der im Emulgatoranteil ermittelte SC_3 -Gehalt, der zur Charakterisierung des emulgierenden Anteils dient. Gerade für diesen Wert sind die Angaben der Lieferfirmen sehr unterschiedlich und daher nicht miteinander vergleichbar, da man zumeist die Bezugsbasis nicht kennt. Wir halten die auch von der Kommission für Lederfettungsmittel vorgeschlagene Ausdrucksform für zweckmäßig, den analytisch ermittelten SO_3 -Gehalt in Prozent des Emulgatoranteils anzugeben, da nur so wirklich ein Maß dafür erhalten wird, ob es sich um hoch- oder niedrigsulfierte Emulgatoren handelt. Die Werte der Tabelle 3 sind auf dieser Basis errechnet und schwanken für die untersuchten Produkte zwischen 1,9 und 15,9%. Auch hier zeichnen sich die sulfitierten Produkte nicht grundsätzlich durch besonders niedrige Werte aus. Es bedarf keiner Frage, dass auch diese Schwankungen und die Tatsache, ob es sich bei etwa gleicher Emulgatorzahl um einen hochsulfierten und damit hochaktiven oder um einen niedersulfitierten Emulgator handelt, für das Verhalten in der Praxis von Bedeutung sein muss. Es wird zu klären sein, ob sich größere Mengen eines schwach sulfierten Emulgators günstiger oder ungünstiger auf die einzelnen Eigenschaften auswirken als geringere Mengen mit höherem Sulfiierungsgrad.

Bei Bewertung dieser Kennzahl muss allerdings, wie bereits oben angedeutet, insofern eine Einschränkung gemacht werden, als zum Teil auch Emulgatoren zugesetzt sein können, die keine Sulfogruppen enthalten. Wir denken insbesondere an nichtionogene Emulgatoren. In diesem Falle ist die Aktivität des sulfierten Emulgators höher, als dem SO_3 -Gehalt entspricht. Wir glauben daher, dass man nur höhere SCO_3 -Werte zuverlässig für die Bewertung verwenden kann, da in diesen Fällen mit Sicherheit ein hochsulfiertes und damit hochaktiver Emulgatoranteil vorliegt, während bei niedrigerem SO_3 -Gehalt nie die Möglichkeit ausgeschlossen werden kann, dass der sulfierte Emulgator höher aktiv ist und daneben noch andere, keine SC_3 -Gruppen enthaltenden und doch hochaktiven Emulgatoren anwesend sein können.

pH-Wert und Mineralstoffgehalt

Unter die unerlässlichen Angaben über ein Lickerprodukt gehören auch pH-Wert und Mineralstoffgehalt. Dass der pH-Wert für die Beurteilung eines Fettungsproduktes von Wichtigkeit ist, bedarf keiner Frage. Die diesbezüglichen Werte sind für alle untersuchten Fettungsprodukte ebenfalls in Tabelle 3 enthalten und zeigen, dass die meisten Lickerprodukte eine etwa neutrale oder schwach saure Reaktion aufweisen. Weiter enthält Tabelle 3 auch Angaben über die im Alkoholextrakt ermittelten Mineralstoffgehalte. Die Werte liegen für 31 Produkte unter etwa 3%, bei 8 Produkten zwischen 3 und 5%, bei 7 Produkten zwischen 5 und 10% und bei 3 Produkten zwischen 11 und 22%. Da höhere Mineralstoffanteile unter Umständen in Mischungen mit anderen Lickerölen von Einfluss sein können, ist ihre Angabe stets wertvoll.

Sonstige Kennzahlen

Neben den angeführten Werten, die für die analytische vergleichende Bewertung von Lickerprodukten

in erster Linie Bedeutung haben, können unter Umständen noch weitere Kennzahlen herangezogen werden, die den emulgierten, also nicht-wasserlöslichen Anteil näher charakterisieren und daher auch direkt im Petrolätherextrakt bestimmt werden. Wir haben drei Werte ermittelt, die Säurezahl, die Jodzahl und das Unverseifbare. Bei der Auswertung dieser Kennzahlen ist aber immer Vorsicht geboten, da in den Produkten häufig Mischungen verschiedener tierischer und pflanzlicher Fette unter gleichzeitigem Zusatz von Mineralfetten und synthetischen Fettungsmitteln vorliegen, deren Werte sich so überlagern, dass Mischkennzahlen entstehen, die nur noch bedingt aussagekräftig sind. Daher wird in Zweifelsfällen der chromatographischen Trennung der vorhandenen Fettsäuren, insbesondere der Gaschromatographie Bedeutung zukommen.

Die Säurezahl ist ein Maß für den Gehalt der emulgierten Substanz an freien Fettsäuren und schwankt in den untersuchten Produkten in weiten Grenzen zwischen 3 und 82. Die vorhandenen Fettsäuren können aus den verarbeiteten Rohstoffen stammen, aber auch bei der Herstellung entstanden sein, da bei der Sulfierung unter anderem auch eine gewisse Hydrolyse, d. h. Spaltung der Triglyceride unter Bildung freier Fettsäuren erfolgt, die um so stärker ist, je intensiver die Sulfierungsbedingungen waren. Der Gehalt an Fettsäuren kann für die Beurteilung des Fettungswertes von Bedeutung sein, da Fettsäuren gegenüber den entsprechenden Glyceriden leichter leerere Leder mit trockenerem Griff geben. Die Säurezahl kann unter Umständen auch von Bedeutung sein für die Beantwortung der Frage, ob die Gefahr von Fettausschlägen gegeben ist, da freie Fettsäuren erfahrungsgemäß infolge ihres meist höheren Schmelzpunktes stärker zur Ausschlagsbildung neigen als die entsprechenden Neutralfette. Man muss allerdings mit solchen Folgerungen vorsichtig sein, denn das Gesagte gilt nur für feste, kristallisierende Fettsäuren, nicht für ungesättigte flüssige Fettsäuren, die unter Umständen sogar das Auftreten von Fettausschlägen verhindern können. Jedenfalls kann man bei Fetten mit niedriger Säurezahl bis etwa 25 - 30 die Möglichkeit des Auftretens von Fettausschlägen auf alle Fälle ausschließen, während bei höheren Werten ein diesbezügliches Urteil nur nach Ermittlung des Verhältnisses von festen und flüssigen Fettsäuren möglich ist.

Die Jodzahl des emulgierten Anteils gibt einen Anhaltspunkt darüber, inwieweit ungesättigte Fettsäuren vorliegen und schwankt bei den untersuchten Produkten zwischen 3 und 132. Der Vergleich der Angaben der Tabellen 1 und 3 zeigt, dass diejenigen Lickerfette, die eine höhere Jodzahl ihres emulgierten Anteils aufweisen, zumeist mehr oder weniger große Mengen Tran enthalten, der bekanntlich durch einen hohen Gehalt an hoch ungesättigten Fettsäuren gekennzeichnet ist. Bei höheren Jodzahlen ist auch immer die Möglichkeit der Vergilbung auf weißem Leder gegeben, wenn auch nur eine unter vielen Ursachen für diese Schadenserscheinung. Es ist eine viel vertretene Auffassung, dass die Vergilbungsgefahr mit zunehmendem ungesättigten Charakter der Fettsäuren ansteigt, wobei unter dem Einfluss von Licht, Luftsauerstoff und evtl. Katalysatoren dunkelgefärbte Oxydationsprodukte entstehen. Inwieweit Jodzahl und Vergilbungsgefahr parallel laufen, werden wir in einer späteren Veröffentlichung noch zu behandeln haben.

Der Gehalt an Unverseifbarem ist für den Beurteiler von Lickerprodukten ebenfalls interessant, wenngleich auch hier bei der Auswertung gewisse Vorsicht geboten ist. Die Schwankungen des Gehalts an Unverseifbarem sind bei den untersuchten Produkten beträchtlich und liegen zwischen 0 und 72,4%, bezogen auf das Fettungsprodukt bzw. zwischen 0 und 94,4%, bezogen auf die emulgierte Substanz. Liegt diese Zahl niedrig, so handelt es sich mit Sicherheit beim emulgierten Anteil vorwiegend um verseifbare Fette tierischen und pflanzlichen Ursprungs. Liegt das Unverseifbare höher, so ist einmal die Möglichkeit gegeben, dass größere Mengen an Mineralölen, chemisch also an höhermolekularen Kohlenwasserstoffen in dem Produkt vorhanden sind. Es besteht vielfach eine grundsätzliche Abneigung der Praxis gegenüber Mineralölzusätzen in Lickerprodukten, wobei die Auffassung vertreten wird, dass durch solche Zusätze lediglich eine Verbilligung der Herstellungskosten erreicht, andererseits aber eine Verschlechterung des Fettungswertes bewirkt würde. Ohne Zweifel haben Mineralöle gewisse Nachteile gegenüber verseifbaren Fetten, da sie nicht

von der Ledersubstanz gebunden werden und daher in stärkerem Maße die Neigung haben, im Leder zu wandern, insbesondere unter dem Einfluss des Bügelns bei hohem Druck und hoher Temperatur und der Deckfarbenzurichtung an die Oberfläche zu wandern und unter Umständen Fettfleckenbildung und Ablösungen von Deckschichten zu bewirken. Diese Nachteile treten aber nur auf, wenn unrichtige, d. h. zu dünnflüssige Mineralöle mitverwendet wurden, oder wenn sie in größeren Mengen vorhanden sind. Gewisse Anteile an Mineralölen bis zu 15 - 20% der Gesamtfettsubstanz sind dagegen von Vorteil, da sie Fettausschläge, Fettausharzungen etc. verhindern oder diese Gefahr zumeist sehr stark vermindern. Bei weißem Leder sollten allerdings mineralölhaltige Lickerprodukte möglichst vermieden werden, da Mineralöle besonders stark zu Vergilbungen neigen¹⁾.

Höhere Werte für das Unverseifbare deuten aber nicht unbedingt auf höhere Gehalte an Mineralölen hin. Hohe Gehalte an Unverseifbarem sind vielfach auch durch die Verwendung synthetischer Fettungssubstanzen als emulgiertem Anteil verursacht, so z. B. bei den Produkten 9 (76,2%), 21 (70,9%), 32 (90,4%), 47 (92,6%) und 48 (94,4%). Schließlich weisen auch eine Reihe für die Lederfettung verwendeter verseifbarer Fette mehr oder weniger große Gehalte an Unverseifbarem auf, die Küntzel⁶⁾ für Spermol mit 34 - 41%, für Döglingsstran mit 32 - 43%, für Wollfett mit 43 - 52% und für Haitran mit 2 - 56% angibt. Dabei handelt es sich vorwiegend um höhere Alkohole (Wachsalkohole), im Falle der Haifischleberöle auch um stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Daher sind höhere Zahlen an Unverseifbarem unter Umständen auch auf die Mitverwendung solcher Fettungsmittel zurückzuführen, und es wird vielfach notwendig sein, diesen Anteil noch weiter zu charakterisieren, indem man einmal die Fluoreszenz im Violettlicht der Quarzquecksilberlampe untersucht (Mineralöle geben violette Fluoreszenz, die allerdings auch durch andere Stoffe hervorgerufen sein kann) oder die Hydroxylzahl (OH-Zahl) des Unverseifbaren bestimmt, die bei Mineralölen sehr niedrig, bei dem Unverseifbaren . der oben angeführten Fettungsmittel dagegen sehr hoch liegt und insbesondere im Unverseifbaren des Spermöls beträchtliche Werte erreicht. Auch die diesbezüglichen Feststellungen sind in Tabelle 3 wiedergegeben, wobei wir die OH-Zahl allerdings nur bestimmten, wenn höhere Gehalte an Unverseifbarem (über 10% des Gesamtproduktes) vorlagen. Der Vergleich der Tabellen 1 und 3 zeigt, dass hohe Hydroxylzahlen meist nur bei Produkten vorliegen, die größere Spermol-mengen enthalten, da die Spermol-Alkohole eine besonders hohe OH-Zahl von 180 - 220 besitzen. Ein höherer Gehalt an Unverseifbarem, verbunden mit einer hohen Hydroxylzahl deutet daher stets auf die Anwesenheit von Spermol in dem Lickerprodukt hin. Wenn aber in Lickerprodukten Mischungen aus Tran, Spermol und Mineralöl vorliegen (z. B. im Produkt 6 und 31), die alle drei den Gehalt an Unverseifbarem erhöhen können, sagt die Hydroxylzahl verhältnismäßig wenig aus, und man muss bei der Beurteilung der Anwesenheit von Mineralöl auch die Beobachtung bezüglich der Fluoreszenz mit heranziehen.

Nach den vorstehenden Ausführungen sind für die technische Bewertung handelsüblicher Lickerprodukte neben dem Gehalt an fettenden Substanzen vor allem die Emulgatorzahl und der SO_3 -Gehalt (letzterer mit den oben angeführten Einschränkungen) heranzuziehen. In Tabelle 4 sind daher die verschiedenen Produkte so eingeordnet, dass von unten nach oben die Emulgatorzahl, von links nach rechts der SO_3 -Gehalt ansteigt. Links oben sind die Lickerprodukte mit hohem Emulgatorgehalt, aber geringer SO_3 -Zahl, rechts oben die Lickerprodukte mit größerer Menge eines stark sulfierten Emulgators eingeordnet, während die Produkte links unten nur wenig Emulgator mit geringem SO_3 -Gehalt, die Produkte rechts unten wenig Emulgator, aber mit hohem Sulfierungsgrad aufweisen. Damit erhält jedes Fettungsmittel nach diesen beiden Daten einen bestimmten Platz und wir werden bei allen weiteren Untersuchungen die Ergebnisse jeweils im gleichen Schema einordnen, um leicht übersehbar zu machen, inwieweit diese beiden Größen mit bestimmten technologischen Feststellungen in Beziehung stehen.

Destilliertes Wasser

Wir sind uns darüber klar, dass eine Auswertung der Emulsionsstabilität besonders schwierig ist, da weder zu stabile noch zu instabile Emulsionen den Bedürfnissen der Praxis entsprechen, und dass außerdem je nach der Lederart, gewünschten Tiefenwirkung usw. unterschiedliche Stabilitäten nötig sind.

Trotzdem erschienen uns vergleichende Anhaltspunkte erwünscht. Die Zahlen der 1. Reihe in Tabelle 5 zeigen, dass die meisten Lickerprodukte in destilliertem Wasser einwandfrei beständige Emulsionen ergeben. Das gilt unabhängig von dem sonstigen Aufbau für alle Lickerprodukte mit einer Emulgatorzahl über 10, für die ausschließlich Wertzahlen von 1 oder $\frac{1}{2}$ erhalten wurden. Eine Ausnahme macht lediglich das Produkt 21 mit seinem etwas anderen Aufbau, doch ist auch die Wertzahl 2 noch durchaus befriedigend. Ungünstigere Werte, die auf schnelleres Abrahmen hindeuten, sind lediglich bei den Produkten 39, 13, 30 und 29 festzustellen, d. h. bei Produkten mit Emulgatorzahlen unter 10. Es ist verständlich, dass bei so geringer Emulgatormenge leicht ein etwas unstabileres System erhalten wird, wobei diese Unstabilität nicht unbedingt als Nachteil zu werten ist, wenn man mit den Produkten mehr Oberflächenfettungen erreichen will (bei Produkt 13 ausdrücklich angegeben; siehe Tabelle 1). Es ist zwar richtig, dass die Stabilität der Emulsionen wesentlich von der Emulgatormenge abhängt, doch zeigt gerade die untere Reihe, dass auch geringe Emulgatorzahlen unter 10 nicht unbedingt ein leichteres Abrahmen bedingen müssen, da in der gleichen Gruppe auch eine Reihe von Produkten Wertzahlen von 1 und $\frac{1}{2}$ besitzen, wobei teilweise sogar der SO_3 -Wert niedrig liegt. Man kann also im allgemeinen bei hohen Emulgatorzahlen eine gute Emulsionsbeständigkeit von vornherein annehmen und muss bei niedrigen Emulgatorzahlen von Fall zu Fall prüfen, wie die Emulsionsbeständigkeit zu bewerten ist.

Einfluss der Wasserhärte

In Tabelle 5 geben die 2. und 3. Reihe die Beständigkeit beim Emulgieren in hartem Wasser wieder. Auch diese Zahlen stellen einen Teil der Beurteilung der Elektrolytbeständigkeit der Lickeremulsionen dar, obwohl eine festgestellte Unbeständigkeit nichts grundsätzlich Ungünstiges über das Lickerprodukt aussagt, da normalerweise in der Praxis des Färbens und Fettens Kondenswasser verwendet wird.

Tabelle 5:

20/ 25	47		18 S	11	3	43	40	42	16	38	27	45 S
	1 1 1		1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1
	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$		1 1 1	1 1 1	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1	1 1 1
15/ 20	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$		1 1 1	1 1 1	4 4 4	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	1 1 1	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	1 1 1	1 1 1
	20	28	19	7 S		10	26	31			14	21
	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	1 1 1	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 1		1 1 1	1 1 1	1 1 1			1 1 1	2 2 $\frac{1}{2}$
10/ 15	4 4 2	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	1 1 1	1 1 1		1 1 1	1 1 1	1 1 1			1 1 1	4 4 3
	4 4 4	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$ 3	1 1 1		2 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	1 1 1			$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 2	4 4 3
	48		35 S	8 S		24 S	23				33	
under 10	1 1 1		1 1 1	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$		1 1 1	$\frac{1}{2}$ 1 1				1 1 1	
	1 1 1		1 1 1	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$		1 1 1	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 1				1 1 1	
	4 4 4		1 1 1	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$		1 1 1	3 3 3				2 2 2	
under 10	46	39	13			25	22 S	41	30		36 S	29
	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	3 3 3	3 3 3			$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	1 1 1	2 2 2		1 1 1	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 3
	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	4 4 4	3 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			4 4 3	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	1 1 1	$\frac{1}{2}$ 2 $\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 1	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
under 10	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	4 4 4	4 4 4			4 4 4	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 2	$\frac{1}{2}$ 2 $\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 2	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 2

Emul- gator- zahl	SO ₂ in % des Emulgators			
	bis 7	7—10	10—13	über 13
über 40	5		9	
	4 4 4 1 1 1/2 1 1 1/2 4 4 4		1/2 1/2 1/2 1 1 1 1 1 1 4 4 4	
35/ 40			44 4 2 32	1
			4 4 4 3 4 4 4 4 4 3/2 4 4 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1/2 1/2 1 1/2 1/2 1/2 1 1 1 1 1 1 1 1/2 1/2 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	4 4 4 1 1 1 1 1 2 4 4 4
30/ 35	49 37	17		
	4 4 4 4 4 4 3/2 3/2 3 1 1/2 1/2 1 1 1 3 3 3 4 4 4 4 4 4	3 4 4 1 1 1 1 1 1/2 4 4 4		
25/ 30	12 S		34	6 15 S
	1 1 2 1/2 1/2 1/2 1 1 1 1/2 1/2 1		4 4 4 1 1 1 1 1 1/2 4 4 4	3 3 4 3/2 3/2 3/2 2 2 2 1 1 1 1 1 1 1 1 1 4 4 4 4 4

Tabelle 6 (Fortsetzung)

20/ 25	47			18 S			11			3			43			40			42			16			38			27			45 S				
	4 4 4			3 3 3			$\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			1 1 1				
	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 1			2 $\frac{1}{2}$ 2			1 1 1			1 1 1			1 1 1			1 1 1			2 $\frac{1}{2}$ 1			1 1 1			1 1 1			1 1 1			1 1 1				
	1 1 1			$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$			1 1 1			1 1 1			1 1 1			1 1 1			$\frac{1}{2}$ 1			1 1 1			$\frac{1}{4}$ 1			1 1 1			1 1 1				
4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			1 1 1		
15/ 20	20			28			19			7 S			10			26			31			14			21										
	4 4 4			4 3 3			3 4 4			4 4 4			$\frac{3}{4}$ 4 4			$\frac{3}{4}$ 4 4			4 4 4			$\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$			4 4 4										
	1 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			2 2 2			2 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			1 1 1			1 1 1			1 1 1			1 1 1			$\frac{1}{2}$ 1 1			2 2 2										
	4 4 4			$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			1 1 1			$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			2 1 1			1 1 1			1 1 1			$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			1 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$										
4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			3 4 4			$\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$			4 4 4								
10/ 15	48			35 S			8 S			24 S			23			33																			
	4 4 4			4 4 4			4 4 4			1 1 1			4 4 4			4 4 4																			
	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 2			1 1 1			1 1 1			1 1 1			2 2 1			1 1 $\frac{1}{2}$																			
	1 1 1			$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			1 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			1 1 1			1 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			1 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$																			
4 4 4			4 4 4			4 4 4			$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			4 4 4			4 4 4			4 4 4																	
unter 10	46			39			13			25			22 S			41			30			36 S			29										
	4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			$\frac{1}{2}$ 4 4			1 1 1			4 4 4													
	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			4 4 4			$\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$			$\frac{3}{2}$ 2 1			1 1 $\frac{1}{2}$			1 1 $\frac{1}{2}$			1 1 1			$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$													
	3 3 3			$\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$			$\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$			$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			1 1 1			$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			1 1 1													
4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			4 4 4			$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$			4 4 4											

Zunächst sind sulfitierte Produkte gegen Härtebildner einwandfrei beständig, in allen Fällen wurden auch bei Verwendung von Wasser mit 40° DFT Wertzahlen von 1 oder V2 erhalten. Aber auch eine ganze Reihe der sulfatierten Lickerprodukte zeigen eine gute Beständigkeit gegenüber Härtebildnern und diejenigen Produkte, die ein diesbezüglich ungünstiges Verhalten ergaben (Nr. 1 und 2 in Gruppe 35/40, Nr. 37 in Gruppe 30/35, Nr. 6 und 34 in Gruppe 25/30, Nr. 3 in Gruppe 20/25, Nr. 20, 19, 10, 26, 14 und 21 in Gruppe 15/20, Nr. 48 und 23 in Gruppe 10/15 und Nr. 39, 13, 25 und 29 in der Gruppe unter 10) sind so über die ganze Skala verteilt, dass man keine Parallele zu Emulgatorzahl und SO₃-Gehalt des Emulgators feststellen kann, wenn natürlich auch in den unteren Gruppen eine gewisse stärkere Häufung der Unbeständigkeit gegenüber Härtebildnern festzustellen ist. Die unbeständigeren Produkte zeichnen sich auch nicht etwa grundsätzlich durch eine besonders hohe Säurezahl aus, so dass nicht etwa eine verstärkte Bildung von Kalkseifen als Ursache in Betracht zu ziehen wäre. Jedenfalls ist aber die noch bisweilen vorzufindende Auffassung, nur Seifenlicker seien gegen Härtebildner empfindlich, Emulsionen auf Basis sulfierter Lickerprodukte hätten dagegen einen hohen Grad der Beständigkeit, in dieser Verallgemeinerung nicht zutreffend.

Beständigkeit gegen Kochsalz-, Soda- und Ameisensäurelösung

Die Werte für die Beständigkeit der Emulsionen gegenüber den angeführten Elektrolyten sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Gegenüber Kochsalz in der angewandten Konzentration sind alle sulfatierten Produkte unbeständig. Eine Ausnahme bildet das Produkt 9, das aber auf anderer Rohstoffbasis aufgebaut ist. Man muss also bei sulfatierten Produkten unabhängig von Emulgatorzahl und SO₃-Gehalt des Emulgators mit einem raschen Emulsionszerfall bei Anwesenheit größerer Kochsalzmengen rechnen. Das ist bekanntlich der Grund dafür, warum vor und nach dem Neutralisieren von Chromleder gründlich gespült wird, und auf dieses Spülen kann nach den vorliegenden Feststellungen auch bei den meisten Lickerprodukten nicht verzichtet werden, wenn auch im Hinblick auf künftige Abwasserkosten noch zu prüfen sein wird, ob die heute übliche Art und Intensität des Spülens aus der Furcht vorzeitiger Fettabscheidung heraus nicht doch übertrieben ist. Andererseits weisen viele sulfitierten Produkte eine einwandfreie Kochsalzbeständigkeit ihrer Emulsionen auf, wie sie ja überhaupt wesentlich elektrolytbeständiger als sulfatierte Lickerprodukte sind. Das zeigt sich in den vorliegenden Zahlen sehr deutlich, wenn andererseits auch die sulfitierten Produkte 15, 18, 7, 35 und 8 bei Anwesenheit von Kochsalz ebenfalls einen raschen Emulsionszerfall zeigen, so dass man nicht unbedingt aus der Tatsache, dass es sich um ein sulfitiertes Produkt handelt, auch auf eine Kochsalzbeständigkeit schließen darf.

Tabelle 7 (Fortsetzung)

	47	18 S	11	3	43	40	42	16	38	27	45 S
20/ 25	3 2 2 3	4 2 4 3	3 3 3 3	3 3 3 3	4 2 2 4	4 4 4 4	4 2 2 2	4 4 4 3	3 3 3 3	2 2 2 2	2 2 2 2
15/ 20	20 2 2 2 2	28 2 2 2 2	19 2 2 2 2	7 S 4 3 3 4	10 4 3 3 4	26 2 2 2 2	31 2 2 2 2			14 4 3 3 4	21 2 2 2 2
10/ 15	48 3 2 2 3	35 S 2 2 2 2	8 S 3 3 3 3		24 S 2 2 2 2	23 2 4 2 2				33 4 4 4 4	
unter 10	46 2 2 2 2	39 4 4 4 4		13 4 4 4 4	25 3 3 3 3	22 S 4 2 2 4	41 4 4 4 4	30 4 4 4 4		36 S 2 2 2 2	29 4 4 4 4

Die Chrombeständigkeit der Emulsionen ist nur dort von Bedeutung, wo die Lickerfettung schon bei der Chromgerbung unmittelbar in der Gerbflotte vorgenommen werden soll und daher eine Chromverträglichkeit der Emulgatoren vorhanden sein muss. Das trifft im wesentlichen nur bei Ledern zu, die später nicht mehr gefärbt werden oder die vor dem Färben aufgetrocknet werden sollen. Quendt hat darauf hingewiesen, dass die Carboxylgruppe freier Fettsäuren infolge Chromseifenbildung gegen Schwermetalle besonders unbeständig sei, und dass auch normale Sulfonate nicht in Kombination mit Chromgerblösungen eingesetzt werden könnten. Das wird durch unsere Untersuchungen bestätigt, bei denen alle sulfatierten Produkte eine Unbeständigkeit gegen Chromsalzlösungen ergaben. Allerdings erscheint die Erklärung hierfür, dass der Schwefelsäurerest infolge der esterartigen Bindung bei diesen Produkten leicht durch die Säurewirkung abgespalten würde, und diese Verseifungsempfindlichkeit in saurem Medium für die Chromunbeständigkeit verantwortlich sei, wenig wahrscheinlich, denn sonst hätte die gleiche Unbeständigkeit auch bei Säureeinwirkung auftreten müssen. Viel eher besteht eine Parallele mit der Kochsalzunbeständigkeit, so dass es sich hier ebenfalls um einen Salzeinfluss handeln kann. Post hat die Wechselwirkung sulfatierter Lickerprodukte mit Chromlösungen eingehend untersucht und dabei gefunden, dass es sich um einen rein elektrovalenten Fällungsvorgang handelt, also um eine gegenseitige Ladungsabsättigung, wobei bei vollständiger Absättigung ein Fällungsmaximum auftritt und der Niederschlag sich mit überschüssigem Alkylsulfat wieder auflöst. Jedenfalls ist es, wie unsere Versuche zeigen, mit allen geprüften sulfatierten ölen nicht möglich, bereits eine Fettung im Chrombad durchzuführen. Sulfitierte Produkte verhalten sich nach dieser Richtung hin teilweise wesentlich günstiger, wenngleich auch hier unter Umständen Fällungen eintreten können, wie wir sie bei den Produkten 15, 18, 7, 35, 8 und 22, also etwa bei den gleichen Produkten, deren Emulsionen auch gegen Kochsalz unbeständig waren, festgestellt haben, während die übrigen sulfitierten Produkte praktisch eine einwandfreie Emulsionsstabilität auch gegenüber Chromlösungen zeigen. Die Unbeständigkeit der angeführten Produkte hängt nicht mit Emulgatorzahl oder SÖ3-Gehalt des Emulgators zusammen, man wird also bei einer Qualitätsbewertung bei sulfitierten Produkten eine Chromsalzbeständigkeit der Emulsionen nicht von vornherein annehmen können, sondern jeweils von Fall zu Fall prüfen müssen, ob sie gegeben ist oder nicht.

Emulgiervermögen für wasserunlösliche Öle

Bei der Prüfung von Lickerprodukten erhebt sich weiter die Frage, inwieweit sie in der Lage sind, wasserunlösliche Produkte zusätzlich zu emulgieren. Die Prüfung wurde so durchgeführt, dass 2 g des betreffenden Lickerproduktes und 1 g eines unsulfonierten Öls intensiv miteinander verrührt und dann

mit warmem destilliertem Wasser von 60° C (soweit die Firmenangaben nichts anderes vorschreiben) auf 100 ml aufgefüllt und gut durchgeschüttelt wurden. Die Prüfung der Beständigkeit der so erhaltenen Emulsionen erfolgte nach 30 Minuten unter Verwendung von Wertzahlen, wobei die Wertzahl 2 eine gute Beständigkeit, die Wertzahl 3 eine gewisse Emulsionsauflösung, und die Wertzahl 4 einen völligen Emulsionszerfall mit Abscheidung einer öligen Schicht nach 30 Minuten bedeutet. Als wasserunlösliche öle wurden extraheller Dorschtran, ein hochkältebeständiges Klauenöl Type A mit Stockpunkt bei - 15° C, ein reines Klauenöl Type B mit Stockpunkt bei - 9° C und ein normales Mineralöl (Kidöl), wie es normalerweise für die Lederfettung verwendet wird, herangezogen. Die erhaltenen Werte sind aus Tabelle 7 ersichtlich. Dabei waren, soweit sich Unterschiede im Emulgierverhalten zwischen den 4 angeführten wasserunlöslichen Produkten ergaben, stets die beiden Klauenöle leichter zu emulgieren und ergaben stabilere Emulsionen als Mineralöl und Dorschtran. Auch in Bezug auf das Emulgierverhalten unterschieden sich die untersuchten Lickerprodukte erheblich voneinander. Es ist bekannt und erst neuerdings wieder bestätigt worden, dass das Emulgiervermögen für unsulfurierte öle mit steigendem Sulfierungsgrad der Lickeröle zunimmt. Entsprechend ist nicht unerwartet, dass sich unter den Lickerölen mit niedriger Emulgatorzahl in den unteren Reihen eine ganze Reihe von Produkten befinden, die nur ein geringes Emulgiervermögen für wasserunlösliche Fette haben, und bei diesen Produkten wird auch zumeist ein höheres Emulgiervermögen nicht benötigt, da sie von Haus aus schon einen hohen Anteil an emulgierten Substanzen mitbringen, so dass ein weiteres Einemulgieren wasserunlöslicher Fette nicht erforderlich ist. Trotzdem finden sich auch in den unteren Reihen einige Produkte mit gutem Emulgiervermögen, während andererseits Produkte mit höherer Emulgatorzahl (insbesondere 9, 44, 17 und 34) eine wesentlich schwächer ausgeprägte Emulgierwirkung haben. Eine hohe Emulgatorzahl gewährleistet also noch nicht unbedingt ein gutes Emulgiervermögen für wasserunlösliche Fette, ebenso wie nach den vorliegenden Zahlen Emulgatoren mit höherem SO₃-Gehalt dem Produkt nicht unbedingt ein besseres Emulgiervermögen vermitteln als solche mit geringeren SO₃-Zahlen, wobei ja im letzteren Falle durchaus möglich ist, dass zusätzlich noch SO₃-freie Emulgatoren das Emulgierverhalten verbessern. Ohne Zweifel spielt hier auch die Art und Beschaffenheit der emulgierten Substanzen eine Rolle, die das Emulgiervermögen der Emulgatoren in stark unterschiedlichem Maße belasten können.

Zusammenfassung

Die vergleichenden Untersuchungen von 49 handelsüblichen anionischen Lickerprodukten vorwiegend aus tierischen und pflanzlichen Fetten haben folgende Feststellungen ergeben:

Für die chemische Untersuchung von Lickerprodukten sollten in erster Linie einheitlich die von der Kommission für Lederfettungsmittel des VGCT entwickelten und für den Arbeitsbereich der Mitglieder des VGCT für verbindlich erklärten Verfahren angewandt werden. Ihre Anwendung sollte in den Attesten jeweils ausdrücklich vermerkt werden („VGCT-Methode,,“).

Für die analytische Kennzeichnung eines Lickerproduktes erscheinen uns die folgenden Angaben unerlässlich:

1. Angaben über den Gehalt an fettenden Substanzen (schon im Hinblick auf die Verkaufsgarantie);
2. Angaben über die Emulgatorzahl als Maß für das Verhältnis von Emulgatormenge und Menge emulgierter Substanzen
3. Angaben über den SO₃-Gehalt, auf Emulgatormenge bezogen;
4. Angaben über den pH-Wert;

5. Angaben über den Mineralstoffgehalt.

Daneben können je nach Bedarf noch weitere Kennzahlen zur Charakterisierung der emulgierten Substanz herangezogen werden wie Säurezahl, Jodzahl und Unverseifbares, alle Werte in der emulgierten Substanz bestimmt.

Für alle Analysendaten werden die Schwankungsspannen angegeben und Ausführungen über ihre Aussagekraft gemacht.

Zur Charakterisierung von Lickerprodukten wird weiter die Beständigkeit der mit destilliertem Wasser erhaltenen Emulsionen und ihre Beeinflussung durch die Härtebildner des Wassers, Kochsalz-, Soda-, Ameisensäure- und Chromsalzlösung angegeben. Bei Lickerprodukten mit hoher Emulgatorzahl kann in destilliertem Wasser von vornherein eine gute Emulsionsbeständigkeit angenommen werden, bei niederen Emulgatorzahlen braucht die Emulsionsbeständigkeit nicht ungünstig zu sein und ist von Fall zu Fall zu prüfen. Gegen hartes Wasser sind sulfitierte Produkte durchweg beständig, sulfatierte Produkte brauchen nicht unbedingt unbeständig zu sein, in vielen Fällen sind sie es aber, ohne dass eine Parallele zu Emulgatorzahl und SO_3 -Gehalt besteht. Gegenüber Kochsalz- und Chromsalzlösungen sind die Emulsionen sulfatierter Produkte unabhängig von Emulgatorzahl und SO_3 -Gehalt unbeständig. Viele sulfitierte Produkte zeigen eine einwandfreie Kochsalz- und Chromsalzbeständigkeit ihrer Emulsionen, doch kann aus der Tatsache, dass ein sulfitiertes Produkt vorliegt, nicht unbedingt auf eine gute Kochsalz- und Chromsalzbeständigkeit geschlossen werden, man muss die Produkte vielmehr von Fall zu Fall auf ihr diesbezügliches Verhalten prüfen. Gegen Soda- und Säurelösung sind alle sulfitierten und die meisten sulfatierten Produkte beständig. Bei einigen Abweichungen handelt es sich stets um Produkte mit niedrigem SO_3 -Gehalt des Emulgators, doch lassen niedrige SO_3 -Werte nicht mit Sicherheit auf ungünstige Beständigkeit gegen Soda- und Säurelösung schließen.

Lickerprodukte mit niederer Emulgatorzahl haben sehr häufig kein gutes Emulgiervermögen für wasserunlösliche öle und brauchen es auch nicht zu haben, da sie schon von Haus aus einen hohen Anteil an emulgierten Substanzen mitbringen. Trotzdem finden sich unter den untersuchten Produkten eine ganze Reihe, die trotz niedriger Emulgatorzahl ein genügendes Emulgiervermögen besitzen, während sich andererseits unter den Produkten mit höherer Emulgatorzahl auch solche mit schwächer ausgeprägter Emulgiervirkung finden. Hohe Emulgatorzahl und hoher SO_3 -Gehalt des Emulgators gewährleisten daher nicht unbedingt ein besseres Emulgiervermögen für wasserunlösliche öle, man wird vielmehr auch diese Eigenschaft von Fall zu Fall experimentell ermitteln müssen.

Neben den angeführten Charakteristika sind für die Bewertung von Lickerprodukten noch weitere Kennzahlen erforderlich. Wir werden in Kürze über unsere vergleichenden Feststellungen bezüglich Fettaufnahme, Fettbindung und schichtmäßiger Fettverteilung berichten.

Wir danken dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir Fräulein Susanne Grauer und Fräulein Gerda Renz für ihre verständnisvolle Mitarbeit bei den Untersuchungen dieser Arbeit.

Literaturangaben

1. E.Quendt, Das Leder 1958, 222;
2. A. Panzer und W. Niebuer, Das Leder 1952, 219;
3. H. Herfeld, G. Wiegand und K. Schmidt, Ges. Abhandl. d. Deutsch. Lederinst., Heft 11 (1955),

S.35;

4. «) R. Schubert, Das Leder 1956, 277; 1960, 15;
5. A. Küntzel und L. K. Schwörzer, Das Leder 1957, 5, 1958, 49, 1959, 60;
6. A. Küntzel, Gerbereichemisches Taschenbuch, Dresden und Leipzig 1955;
7. H. Herfeld, Ledertechn. Rundschau 1943, 1;
8. F. Stather und G. Wiegand, Ges. Abhandl. d. Deutsch. Lederinst., Heft 14 (1959) 103;
9. R. Heyden, Gerbereiwiss. und -praxis, April 1959;
10. 10j D. Post, Das Leder 1960, 32;
11. Uj R. Nievert und J. Pose, Rev. Teehn. Ind. Cuir 1959, 149.

Kategorien:

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

Quellenangabe:

[Quellenangabe zum Inhalt](#)

Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

Bei der Verwendung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) besteht eine Zitierpflicht gemäß Lizenz [CC Attribution-Share Alike 4.0 International](#). Informationen dazu finden Sie hier [Zitierpflicht bei Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de](#). Für die kommerzielle Nutzung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) muss zuvor eine schriftliche Zustimmung ([Anfrage via Kontaktformular](#)) zwingend erfolgen.

[www.Lederpedia.de](#) - 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/42_ueber_die_zusammensetzung_handelsueblicher_anionischer_lickeroele_aus_tierischen_und_pflanzlichen_fetten_und_die_bestaendigkeit_ihrer_emulsionen_untersuchungen_zur_lederfettung_aus_dem_jahre_1963
Last update: 2019/04/28 19:16

