

85 Untersuchungen über haarerhaltende Dimethylaminäscher aus dem Jahre 1969

Von H. Herfeld und B. Schubert

Die durchgeführten Untersuchungen befassen sich zunächst mit dem Einfluss von Dimethylaminäschern auf die Quellung und Prallheit des Hautmaterials unter variablen Bedingungen. Anschließend wird über das Haarlockerungsvermögen und die Lederqualität bei haarzerstörenden und haarerhaltenden Dimethylaminsulfat-Äschern berichtet und für die letzteren eine Rahmenttechnologie mitgeteilt, die grundhaarfremde Blößen und eine einwandfreie Chrom-Rindlederqualität ergibt und die Abwasserbeschaffenheit erheblich verbessert.

Research on hairpreserving dimethylamine liming products

Research carried out first deals with the influence of dimethylamine liming products on hide and skin distension and tension under variable conditions. Further on, the hair-loosening capacity and the quality of leather with hairdestroying and preserving dimethylamine sulfate liming products are discussed and a technology for the latter is indicated, resulting in groundhairfree pelts and an impeccable chromeleather quality, considerable improving the quality of residuary water.

In unserer vorhergehenden Veröffentlichung über die Enzymenthaarung von Rindhäuten hatten wir darauf hingewiesen, dass die Abwasserprobleme der Lederindustrie dazu zwingen, zu versuchen, die Abwassermengen zu vermindern und die Abwasserqualität zu verbessern, wobei im ersteren Falle dem diskontinuierlichen Spülen und dem Arbeiten in kurzer Flotte besondere Bedeutung zukommen, während im letzteren Falle insbesondere die Abwasser des Äscherprozesses mit ihrem Gehalt an Sulfiden und insbesondere ihrem hohen Gehalt an Eiweißabbauprodukten, die vorwiegend vom Keratinabbau der Haare und der Epidermis bei haarzerstörenden Äschern stammen, eine starke Belastung darstellen. Daher sind die Bemühungen in aller Welt um haarerhaltende Äscher verständlich, die uns diskutabel erscheinen, wenn die Verfahren

1. eine zuverlässige Haarlockerung, insbesondere auch eine zuverlässige Entfernung der Grundhaare unter möglichster Vermeidung eines Nachäschers zu erreichen gestatten,
2. unter wirtschaftlichen Bedingungen durchführbar sind und auch keine zu lange Zeit benötigen,
3. sich bei den heutigen Bestrebungen einer weitgehenden Mechanisierung und evtl. Automatisierung der Herstellungsprozesse zweckmäßig in solche rationalisierte Arbeitsgänge einbauen lassen,
4. eine Qualität der Leder zu erreichen gestatten, die derjenigen der mit haarzerstörenden Kalk-Sulfid-Äschern hergestellten Leder entspricht.

Hier bietet sich einmal die Enzymenthaarung an, und wir konnten in der vorhergehenden Veröffentlichung zeigen, dass man bei ihrer Anwendung zwar nicht auf einen Nachäscher verzichten kann, dass aber bei Nachschaltung eines milden Nachäschers und Verzicht auf einen Beizprozess die übrigen der angeführten Anforderungen erfüllt werden können, was die Lederqualität wie auch die Zeitbeschränkung und den Einbau in rationalisierte Arbeitsgänge anbetrifft. Durch Zusammenlegung von Enzymweiche und Enzymenthaarung konnte das Verfahren so abgekürzt werden, dass die Arbeitsprozesse vom Beginn des Weichens bis zum Beginn der Entkalkung kaum nennenswert mehr Zeit als bei haarzerstörenden Kalk-Schwefelnatrium-Äschern benötigen. Außerdem wurde die Abwasserqualität wesentlich verbessert. Als Nachteil blieben lediglich die zusätzlichen Arbeitskosten für die mechanische Enthaarung bestehen.

Als zweite Möglichkeit für die Verbesserung der Abwasserqualität bietet sich der Aminäscher an. Die Tatsache, dass primäre und sekundäre Amine für sich ein gutes Haarlockerungsvermögen besitzen und als Zusatz zu Kalkäschern bzw. Ätznatronlösungen die Haarlockerung wesentlich zu beschleunigen vermögen, ist seit langem bekannt. Ursprünglich wurde unter den in Frage kommenden Aminen dem Monomethylamin die höchste Wirksamkeit zugesprochen, doch fand Turley und danach Moore, Highberger und O'Flaherty später, dass Dimethylamin wesentlich wirkungsvoller als Monomethylamin sei. In den letzten Jahren wurden wieder in den USA, insbesondere von Somerville, Hetzel und Mitarbeitern, aber auch in Deutschland Untersuchungen über Aminäscher durchgeführt, wobei der Einsatz von Dimethylaminsulfat (künftig als DMAS bezeichnet) zu Kalkäschern und insbesondere zu Ätznatronlösungen im Vordergrund stand und teils haarerhaltend, teils haarzerstörend gearbeitet wurde. Diese Untersuchungen, vor allem die Arbeiten der amerikanischen Autoren, haben sich neben dem eigentlichen Ziel der Erreichung einer einwandfreien Entfernung der Haare auch mit Fragen der Kontrolle dieser Prozesse, mit der Untersuchung der Eigenschaften des Abwassers und mit den Möglichkeiten der Anwendung dieser Methode zur Enthaarung verschiedener Hautarten befasst.

Nach den Angaben von Somerville, Hetzel und Mitarbeitern hängt die Haarlockerung, aber auch der Haarangriff bei der Kombination von NaOH + DMAS von der OH-Normalität der Lösung ab, also von der Konzentration an NaOH. Um eine Haarlockerung bei Haarerhaltung in Zeiten bis zu 24 Stunden zu erreichen, ist danach eine Normalität von 0,22-0,25 n erforderlich, bei Steigerung der Normalität auf 0,50 und mehr werden die Haare zerstört, d. h. versalzt und aufgelöst. Dieser letztere Wert für die Haarzerstörung kann herabgesetzt werden, wenn gleichzeitig Sulfide anwesend sind. Bei den Versuchen, im System NaOH + DMAS Calciumchlorid als Quellungsregulator einzusetzen, haben die gleichen Autoren festgestellt, dass gleichzeitig ein Schutz der Haare erfolgt, und sie haben darauf aufbauend Enthaarungsverfahren entwickelt, bei denen das Hautmaterial zunächst mit CaCl_2 vorbehandelt wird und dann die Haarlockerung mit NaOH + DMAS im gleichen oder gesonderten Bad vorgenommen wurde. Versuche, CaCl_2 zur Quellungsregulierung durch $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu ersetzen, ergaben keine Verschlechterung der Enthaarungsergebnisse, doch wurde bei den späteren Arbeiten CaCl_2 wegen seiner besseren Löslichkeit bevorzugt. Bei Versuchen in größerem Umfang, wurde das Hautmaterial mit 1-2% CaCl_2 in Zeitspannen von 15-60 Minuten vorbehandelt und dann entweder in der gleichen Flotte oder auch im frischen Bad mit NaOH + DMAS gearbeitet. Beim haarzerstörenden Arbeiten im gleichen System wurde ohne CaCl_2 gearbeitet und dafür Na_2SO_4 als Schwellungsregulator eingesetzt. Über den Temperatureinfluss auf die Haarlockerung sind in den Veröffentlichungen von Somerville, Hetzel und Mitarbeitern keine konkreten Angaben zu finden, doch ist schon in älteren Literaturangaben wiederholt darauf hingewiesen worden, dass die Wirkung der Aminäscher durch Temperatursteigerung wesentlich erhöht werden konnte. Die amerikanischen Autoren haben bei ihren Kleinversuchen zunächst bei 24-26° bearbeitet, bei ihren Versuchen in größerem Umfang dann aber Temperaturen von 30-35° C, bei den haarzerstörenden Arbeitsweisen Temperaturen von 25° C angewandt. Schließlich soll nach den Angaben der USA-Autoren die Bewegung des Haarlockerungssystems den Enthaarungsgrad und die Geschwindigkeit der Enthaarung wesentlich beeinflussen.

Bei unseren Bestrebungen, die Abwasserqualität der Lederfabriken durch neuere Äscherverfahren zu verbessern, erschienen uns die Mitteilungen der amerikanischen Autoren von ausserordentlichem Interesse. Nachdem unsere bisherigen Untersuchungen über den klassischen Äscherprozess aber gezeigt hatten, dass der Frage der Quellung und Prallheit des Hautmaterials im Äschersystem für den Ausfall der Lederqualität besondere Bedeutung zukommt, erschien uns wichtig, zunächst weitere Untersuchungen zu der Frage durchzuführen, wie sich ein Zusatz von DMAS auf das Quellvermögen des Kalkes und von Ätznatronlösungen auswirkt, und wie bei solchen Systemen die quellende Wirkung durch die vorgeschlagenen Zusätze von CaCl_2 oder Na_2SO_4 vermindert werden kann.

Zum anderen erschienen uns weitere Untersuchungen zu der Frage von Interesse, ob durch die Mitverwendung von DMAS im Äscherprozess die Blößenbeschaffenheit verbessert werden könne, und ob es gelingt, mit haarerhaltenden Äschern auf der Basis von DMAS in Kombination mit NaOH bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in relativ kurzer Zeit von maximal 24 Stunden eine einwandfreie Haarlockerung zu erreichen, ohne dass ein Nachätscher eingeschaltet werden muss, da solche Verfahren gegenüber der Enzymenthaarung den Vorteil hätten, dass sie einfacher durchzuführen wären, und man eben auf einen Nachätscher verzichten könnte. Schließlich war natürlich die Frage zu prüfen, wie es sich mit der Qualität der mit solchen Äschersystemen erhaltenen Leder unter Anlegung europäischer Maßstäbe im Vergleich zu den Ledern verhält, die mit klassischen Kalk-Schwefelnatrium-Äschersystemen erhalten werden. Um diese für die Beurteilung des Einsatzes von DMAS wichtigen Fragen beantworten zu können, wurden umfangreiche weitere Untersuchungen durchgeführt, über deren Ergebnisse nachfolgend berichtet werden soll.

Über die Quellung und Prallheit tierischer Haut in Äschersystemen mit DMAS

Systematische Untersuchungen über den Einfluss von DMA bzw. DMAS auf die Quellung und Prallheit des Hautmaterials bei alleiniger Einwirkung und bei gleichzeitiger Anwesenheit von NaOH bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liegen bisher nicht vor. Nachdem unsere früheren Untersuchungen mit klassischen Äschersystemen aber eindeutig gezeigt hatten, dass der Quellung und Prallheit insbesondere für den „Äscheraufschluss“ eine ganz besondere Bedeutung zukommt, und andererseits der Hautsubstanzauflösung die Ledereigenschaften entscheidend beeinflusst, erschien es wichtig, zunächst nach dieser Richtung hin Untersuchungen durchzuführen, bevor praktische Äscherversuche vorgenommen wurden. Bezüglich der Vorbereitung des Hautmaterials, der Versuchsdurchführung, der Vornahme der Messungen und der Untersuchung der Äscherlösungen haben wir die Methoden unserer früheren Untersuchungen über die Quellung und Prallheit in klassischen Äschersystemen beibehalten, so dass auf die dort gemachten Angaben verwiesen werden kann.

Bei den meisten Versuchsreihen wurde von Zusätzen von DMAS zu Ätznatronlösungen ausgegangen, weil diese Kombinationen nach den Angaben von Somerville und Mitarbeitern den besten haarlockernden Effekt ergeben. Da sich unsere Untersuchungen in erster Linie auf haarerhaltende Äschersysteme beziehen sollten, war bei dem Grundätscher von 0,25 normalen Lösungen auszugehen. Das entspricht bei einer Flottenmenge von 300% einer Menge von 3% Ätznatron, beide Werte auf das Weichgewicht bezogen, also 1%igen Ätznatronlösungen. Einige Versuchsreihen wurden auch mit Weißkalk durchgeführt, wobei auch hier mit 3% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf Weichgewicht bei 300% Flotte, also Aufschwemmungen von 10 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /cbm gearbeitet wurde. Zusätze von Dimethylaminsulfat zu Weißkalkaufschwemmungen vermögen ebenfalls gegenüber reinen Weißkalkäschern eine deutliche Verbesserung der Haarlockerung zu bewirken, die allerdings mit 48-72 Stunden beim technischen Einsatz noch nicht unseren Bestrebungen nach möglichst kurzfristigen Arbeitsverfahren entspricht. Die Versuche mit Kalk waren aber doch insofern von praktischem Interesse, als man durch teilweisen Ersatz von Ätznatron durch Kalk die starke Quellwirkung der Ätznatronlösung mildern und die mechanische Bearbeitung der Blößen erleichtern kann (siehe Abschnitt B). Außerdem war zu berücksichtigen, dass in der Praxis auch Zusätze von CaCl_2 bzw. Na_2SO_4 verwendet werden, um die Quellung der Ätznatronlösung abzuschwächen und schliesslich musste unter Berücksichtigung unserer früheren Untersuchungen über die Fassschwöde und neuerer Anregungen von Lassen auch der Einfluss der Flottenmenge auf die Quellung und Prallheit in diesen Äschersystemen mitberücksichtigt werden. Abweichend von unseren früheren Versuchen wurden die Versuchsreihen

dieser Arbeit bei 25° und 35° C durchgeführt (damals 10° und 25°), da nach allen bisher vorliegenden Veröffentlichungen die Haarlockerung mit Dimethylaminäschern in diesem Temperaturbereich am besten erfolgt.

Bei allen Versuchsreihen wurde Dimethylaminsulfat in steigenden Mengen von 1, 2, 4 und 6%, bezogen auf das Weichgewicht der Haut, eingesetzt. Obwohl nach den Angaben von Somerville und Mitarbeitern bereits ein Zusatz von 2-3% an DMAS zur Erreichung einer genügenden Haarlockerung genügt, haben wir bewusst auch höhere Anteile eingesetzt, um ein gutes Bild über die quellungsbeeinflussende Wirkung dieses Salzes zu erhalten. Dimethylamin ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$) ist ein sekundäres Amin und wie das Ammoniak eine Base und kann daher Salze z. B. der Formel $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2^+\text{SO}_4$ bilden. Es wird durch Zusatz stärkerer Basen (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) aus seinen Salzen verdrängt und kann dann abdestilliert werden. Die Basizität der alkylierten Amine ist stärker als die des Ammoniaks. Wir bezogen für unsere Versuche ein technisches Produkt der Firma Röhm & Haas Philadelphia über die Dekryl Chemie G.m.b.H., Frankfurt/M., das eine wasserhelle, schwefelsäureartige Konsistenz besaß und an Dimethylaminsulfat 85%ig war. Der pH-Wert dieser Handelslösung in 10facher Verdünnung mit destilliertem Wasser betrug infolge eines Schwefelsäureüberschusses von 74,5 g im Liter der Originallösung, der zugegeben wird, um das DMAS beständig zu halten, 2,11. Da dieser Schwefelsäureüberschuss einen zusätzlichen Einfluss auf das Quellungsverhalten bei Zusatz von techn. DMAS im Äscher haben musste, wurden einige Versuche auch mit einem „neutralisierten„ Dimethylaminsulfatsalz durchgeführt, das aus einer Dimethylaminlösung durch Neutralisation mit Schwefelsäure gegen Methylrot als Indikator erhalten wurde. Die Mengen an diesem Salz wurden Stickstoff äquivalent zu 1, 2, 4 und 6% des technischen Produkts eingesetzt. Ergänzend zu diesen Untersuchungen wurde bei einigen Versuchen auch die quellungsbeeinflussende Wirkung der freien Dimethylaminbase in Verbindung mit Ätznatron untersucht, wobei auch hier die Zusatzmengen stickstoffäquivalent berechnet wurden. Die freie Base wurde von der Firma Riedel de Haen AG, Seelze-Hannover, in Form einer ca. 40%igen Lösung bezogen. Im einzelnen ist aus Tabelle 1 ersichtlich, welchem Einsatz an 100%ige DMAS und welchen Mengen an DMA der Einsatz des technischen Produktes entspricht.

Ergänzend sei noch bemerkt, dass die Bestimmung des Dimethylaminsulfates nach einer kolorimetrischen Methode erfolgte, die uns die Firma Röhm & Haas Comp., Philadelphia, freundlicherweise mitteilte, und die wie folgt durchgeführt:

Reagenzien:

1. Essigsäurelösung: 75 ml Eisessig auf 250 ml mit dest. H_2O verdünnen
2. Ammoniakalische Kupferlösung: 50 g Ammonacetat und 0,5 g Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) werden in 75 ml dest. Wasser in einem 250 ml Messkolben gelöst. Eine Lösung von 25 g NaOH in 50 ml dest. Wasser und 50 ml konz. Ammoniak (spez. Gew. = 0,90) werden hinzugefügt. Anschließend wird mit dest. Wasser aufgefüllt.
3. Benzol p. a.
4. Schwefelkohlenstofflösung 5 Vol%ig in Benzol
5. n/2 Schwefelsäure

Herstellung einer Eichkurve (Eichwerte):

Tabelle 1:

Tabelle 1						
Zusatzmenge von DMAS bzw. DMA in den verschiedenen Ätscherkombinationen						
Ver- such Nr.	% auf Weichgewicht			% auf Flottenmenge (300% Flotte)		
	DMAS techn. (85%/oig)	DMAS 100%/oig	DMA 100%/oig	DMAS techn. (85%/oig)	DMAS 100%/oig	DMA 100%/oig
a	ohne Zusatz			ohne Zusatz		
b	1	0,85	0,41	0,33	0,28	0,14
c	2	1,70	0,81	0,67	0,57	0,27
d	4	3,40	1,63	1,33	1,13	0,54
e	6	5,10	2,44	2,00	1,70	0,81

1. Herstellung einer Eichlösung: 2 ml einer 37-40%igen DMA-Lösung (Riedel de Haen) werden mit 50 ml dest. Wasser und 3 Tropfen Methylrot in einen 1 l-Messkolben gebracht und mit n/2 H_2SO_4 bis zum ersten bleibenden Rosaton titriert (Maß für Gehalt an DMA). Anschließend wird mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Obige 2 ml DMA-Lösung ist nicht bindend, die Menge an DMA in dieser Vorratslösung soll der Menge in den zu untersuchenden Enthaarungslösungen in etwa entsprechen. 10 ml dieser Vorratslösung werden nun auf 100 ml verdünnt (= Eichlösung).
2. Ermittlung der Eichkurve (Eichwerte): Es werden 0,2 ml, 0,5 ml und 1 ml der Eichlösung jeweils in Schliffkolben (100-150 ml) einpipettiert (keine Gummistopfen verwenden!). Es wird mit 20 ml dest. Wasser verdünnt. Anschließend werden 2ml der Kupferlösung und 20 ml der Schwefelkohlenstofflösung hinzugefügt. Das ganze wird 3 Min. auf 45° C im Wasserbad erwärmt und für 30 Sekunden kräftig geschüttelt. Zu dieser Mischung werden nun 2 ml der Essigsäure hinzugefügt und das Ganze wiederum kräftig geschüttelt. Dann wird 10 Min. stehengelassen. Die über der wässrigen Phase befindliche Schwefelkohlenstoff-Benzol-Farbstoff-Schicht wird abdekantiert und die Absorption im Photometer bei 440 m μ gemessen. Als Vergleichslösung wird Benzol verwendet.

Berechnung des DMA-Gehaltes der Eichlösung:

g DMA in 1 ml der Eichlösung = A x B x F

Es bedeuten

- A = ml n/2 H_2SO_4

- $B = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{g}$ (1 ml $n/2 \text{ H}_2\text{SO}_4 = 2,25 \times 10^{-2} \text{g DMA}$)
- $F = 10^{-4}$ (= Verdünnung)

Untersuchung von Lösungen unbekannten DMA- bzw. DMAS-Gehaltes.

1. Behandlung der Lösungen vor der Erzeugung des Farbstoffes

- DMAS-Lösung (Originallösung): Hier kann die gleiche Verdünnung angewendet werden wie bei der Herstellung der Eichlösung.
- Bei Enthaarungslösungen: Die Lösungen werden schnell filtriert, bei den Anfangslösungen nur, wenn ungelöste Bestandteile enthalten sind, bei der Endlösung auf jeden Fall. Ein aliquoter Teil des Filtrats wird mit $n/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$ gegen Methylrot wie oben titriert und auf 1 Liter verdünnt. 1 ml dieser Vorratslösung wird zur Farbstoffbildung wie oben behandelt. Ist nach der Essigsäurezugabe und dem letzten Schütteln die sich von der wässrigen Phase trennende Schwefelkohlenstoff-Benzol-Farbstoff-Schicht nicht ganz klar, muss die letztere Flüssigkeit nach dem Abdekantieren vor der Messung 5-10 Min. zentrifugiert werden. Die Ergebnisse werden mit Hilfe der Eichwerte errechnet. Zur Umrechnung von Dimethylamin auf Dimethylaminsulfat gilt:

$$\text{DMAS} / 2 \text{ DMA} = 2,088.$$

Es empfiehlt sich, zum Pipettieren eine Sicherheitspipette zu verwenden, da alle verwendeten Lösungen gesundheitsschädigend wirken können.

Bei den Untersuchungen hinsichtlich Quellung und Prallheit würden in den verschiedenen Äschersystemen die folgenden Ergebnisse erhalten:

DMAS und DMA für sich

Wenn wir bei unseren Äscherversuchen auch in keinem Falle DMAS und DMA für sich zur Anwendung brachten, so erschien doch interessant, festzustellen, wieweit die beiden Produkte für sich eine quellende und prallmachende Wirkung auf die Haut ausüben vermögen. Bei den entsprechenden Untersuchungen mit D M A S wurde selbstverständlich das neutralisierte Produkt herangezogen, da das saure Handelsprodukt schon durch seinen Überschuss an Schwefelsäure eine schwellende Wirkung besitzen musste, die aber im Zusammenhang mit dieser Arbeit nicht interessierte. Bei dem neutralisierten Produkt war eine Schwellwirkung von vornherein nicht zu erwarten. Die pH-Werte der untersuchten Lösungen (Ansatzmenge Tabelle 1, Versuch b-e) lagen anfangs unabhängig von der Konzentration bei 5,6 und erhöhten sich gegen Ende der Einwirkung nicht nennenswert auf 6,2-6,4. In der Tat waren die festgestellten Werte für Quellung und Prallheit außerordentlich gering, sie schwankten unabhängig von der Temperatur hinsichtlich der Quellung zwischen etwa 3 und 4 und lagen für die Prallheit bei 0,7-1,0. Führt man als Vergleich an, dass nach den Angaben in Bild 1 1%ige Kalksuspensionen ohne Zusatz von DMAS für die Quellung Werte von über 20 und für die Prallheit zwischen 6 und 7 zeigen, so ergibt sich aus den obigen Angaben, dass beim DMAS für sich kaum von einer quellenden und überhaupt nicht von einer prallmachenden Wirkung gesprochen werden kann.

Für die freie Base DMA hätte man dagegen eine Quellwirkung erwarten können, die Lösungen b-e wiesen am Anfang pH-Werte zwischen 11,5 und 11,9 auf, während sie am Ende der dreitägigen

Einwirkungsdauer etwa beim Neutralpunkt lagen, was deutlich zeigt, dass die gesamte Menge an DMA von der Haut aufgenommen wurde. Trotzdem lagen hier die Werte für die Quellung und Prallheit noch niedriger als beim Sulfat, sie stiegen mit zunehmender Konzentration für die Quellung von 1,4-3,5 an und lagen für die Prallheit mit steigender Konzentration zwischen 0,4-0,9 so dass man auch für die freie Base nur von einer geringen Quellwirkung und keinem prallmachenden Einfluss auf das Hautmaterial sprechen kann.

Ca(OH)₂ + DMAS techn.

Tabelle 2:

Tabelle 2									
pH-Werte, Gesamtsalkalität und gelöste Kalkmenge am Anfang und Ende des Äschers im System Ca(OH) ₂ + DMAS techn.									
Ver- such Nr.	pH-Wert			Gesamtsalkalität mg OH/200 ml			gelöster Kalk mg Ca/200 ml		
	3% Ca(OH) ₂ 25° C	6% Ca(OH) ₂ 25° C	3% Ca(OH) ₂ 35° C	3% Ca(OH) ₂ 25° C	6% Ca(OH) ₂ 25° C	3% Ca(OH) ₂ 35° C	3% Ca(OH) ₂ 25° C	6% Ca(OH) ₂ 25° C	3% Ca(OH) ₂ 35° C
a	12.8/12.6	12.8/12.6	12.2/12.0	148/183	152/189	130/226	174/220	176/238	145/256
b	12.5/12.5	12.5/12.4	12.2/11.9	232/252	235/261	190/319	287/326	292/335	242/303
c	12.4/12.5	12.4/12.2	12.1/11.9	312/312	315/335	263/371	403/426	413/448	292/314
d	12.3/12.4	12.3/12.1	12.1/11.8	484/444	487/466	420/497	410/426	487/468	356/355
e	12.1/12.2	12.3/12.0	12.1/11.4	644/491	662/619	563/555	376/278	452/404	337/311

Bild 1:

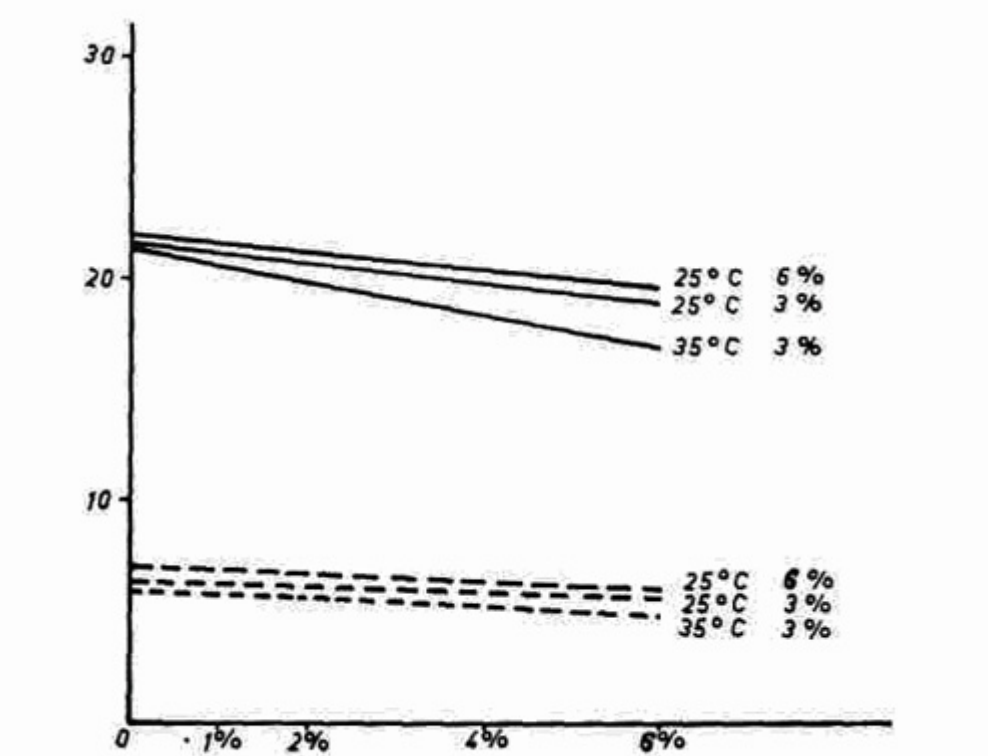


Bild 1: Quellung und Prallheit im System Ca(OH)₂ + DMAS techn.
Kurven der Quellung ausgezogen, der Prallheit gestrichelt.

Bei den Versuchen dieser Serie wurde mit 300% Wasser, 3 bzw. 6% Ca(OH)_2 auf Weichgewicht und steigenden Mengen DMAS techn, gemäß den Angaben der Tabelle 1 gearbeitet. Die Werte für die Quellung und Prallheit in Bild 1 zeigen, dass die in reinen Kalkäschern an und für sich nur geringe Prallheit durch den Zusatz von DMAS unabhängig von der Temperatur nur geringfügig im Sinne einer weiteren Verminderung beeinflusst wird. Bei der Quellung ist der Einfluss etwas stärker, die Zusätze von DMAS wirken sich unabhängig von der Kalkmenge bei 25° C in einer mäßigen, bei 35° C in einer etwas stärkeren Verminderung der Quellung aus. Diese Verminderung der Quellung und Prallheit läuft nach den Werten in Tabelle 2 mit einer mäßigen Herabsetzung der Anfangs- und End-pH-Werte mit steigendem Zusatz an DMAS parallel. Dagegen steigt unabhängig von der Kalkmenge und der Temperatur mit zunehmendem Zusatz an DMAS die titrimetrisch ermittelte Gesamtalkalität beträchtlich an, da durch doppelte Umsetzung der beiden Komponenten Calciumsulfat ausfällt und damit eine äquivalente Menge an DMA als Base in Freiheit gesetzt wird, während andererseits der Überschuss an Kalk in allen Fällen groß genug ist, um durch Nachlösen den durch Ausfällung eintretenden Verlust an Ca(OH)_2 wieder zu ergänzen. Außerdem ist für dieses System zu berücksichtigen, dass das Dimethylamin in der Lage ist, mit Kalk leichtlösliche Komplexsalze zu bilden und dadurch gleichzeitig der Gehalt an löslichen Kalkverbindungen in sehr starkem Masse ansteigt. Bei beiden Temperaturen erreicht der Gehalt an löslichen Calciumverbindungen in der Mischung d ein Maximum, um dann in der Lösung e wieder etwas abzufallen. Da DMA bzw. DMAS für sich im Verhältnis zum Kalk keine zusätzliche quellende und prallmachende Wirkung auszuüben vermögen, andererseits aber durch den steigenden Gehalt an gelösten Calciumverbindungen durchaus zu erwarten ist, dass gleichzeitig die Dissoziation des gebildeten Calciumkollagenats vermindert wird, erklärt sich damit auch die festgestellte Verminderung der Quellung und Prallheit mit zunehmendem Zusatz an DMAS.

NaOH + DMAS bzw. DMA

Bild 2:

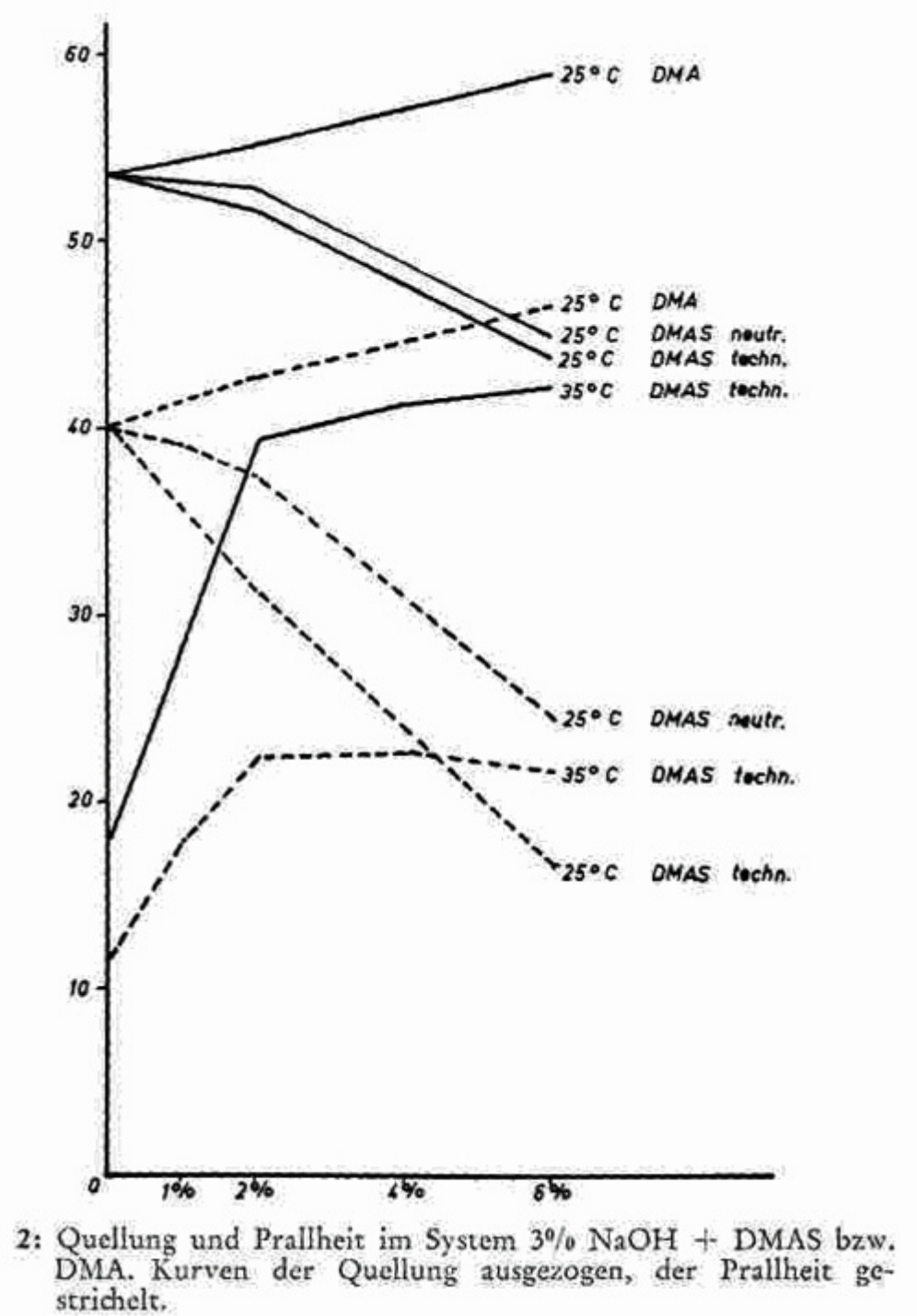


Tabelle 3:

pH-Werte und Gesamtsäurekonzentration am Anfang und Ende des Äschers im System 30% NaOH + DMAS bzw. DMA

Versuch Nr.	pH-Wert				Gesamtsäurekonzentration mg OH/200 ml			
	DMAS techn. 25° C	DMAS techn. 35° C	DMAS neutr. 25° C	DMA 25° C	DMAS techn. 25° C	DMAS techn. 35° C	DMAS neutr. 25° C	DMA 25° C
a	13,0/12,9	13,0/12,8	13,0/12,9	13,0/12,9	854/616	854/623	852/593	853/604
b	12,9/12,5	12,8/12,5	13,0/12,9	13,0/12,9	826/597	829/601	842/590	998/721
c	12,8/12,1	12,8/12,2	12,9/12,7	13,0/12,9	809/568	810/587	852/582	1152/753
d	12,5/11,8	12,6/11,9	12,8/12,5	13,1/12,9	786/527	786/560	848/579	1458/822
e	12,4/11,4	12,4/11,5	12,8/12,2	13,1/13,0	752/486	758/529	849/573	1743/924

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen, die mit 300% Wasser, 3% Ätznatron und steigenden Mengen an DMAS bzw. DMA auf Weichgewicht bei 25° und 35° durchgeführt wurden, sind in Bezug auf die Quellungs- und Prallheitswerte aus Bild 2, bezüglich der ermittelten pH-Werte und der Gesamtalkalität aus Tabelle 3 zu entnehmen. Betrachten wir zunächst die Ergebnisse, die bei 25° mit DMAS in technischer und neutralisierter Form ermittelt wurden, so zeigt sich mit zunehmendem Zusatz dieser Chemikalien eine Verminderung der Quellung wie insbesondere der Prallheit. Die Abnahme ist bei geringen Zusätzen in den Versuchsansätzen b und c noch relativ mäßig, bei höheren Zusätzen von DMAS dagegen sehr stark. Bei dem technischen Produkt ist dieser Einfluss z. T. darauf zurückzuführen, dass die überschüssige Schwefelsäure einen Anteil an Ätznatron neutralisiert, was zwangsläufig zu einer Verminderung der Quellung und Prallheit führen muss. Daher ist verständlich, dass die mit dem technischen Produkt erhaltenen Kurven stets etwas niedriger liegen als die Kurven bei Einsatz des neutralisierten DMAS. Auch mit dem letzteren Produkt werden aber grundsätzlich die gleichen Feststellungen einer verminderten Quellung und Prallheit mit zunehmender DMAS-Menge gemacht. Das hängt natürlich teilweise damit zusammen, dass durch die Natronlauge ein Teil des schwächer dissoziierten DMA aus dem Sulfat in Freiheit gesetzt wird, und in Parallele dazu ist auch bei Einsatz des neutralisierten DMAS mit zunehmendem Zusatz eine Verminderung des pH-Wertes, insbesondere des End-pH-Wertes festzustellen, obwohl die titrierbare Gesamtalkalität praktisch keinerlei Veränderung erfährt. Immerhin ist auch die Herabsetzung des pH-Wertes hierbei nicht so ausgeprägt, dass dadurch der sehr starke Rückgang der Quellung und insbesondere der Prallheit allein erklärt werden kann, sondern hier muss noch ein spezifischer quellungsvermindernder Einfluss des DMAS in Betracht zu ziehen sein.

Grundsätzlich andersartig war das Ergebnis, wenn an Stelle des Sulfats die freie DMA-Base in N-äquivalenter Menge der 1%igen Ätznatronlösung zugesetzt wurde. Hier stieg sowohl die Quellung wie die Prallheit mit zunehmendem Zusatz an DMA an, obwohl der pH-Wert weder im Anfangs- noch im Endwert eine nennenswerte Veränderung erfuhr. Selbstverständlich nahm die titrierbare Gesamtalkalität mit zunehmendem Zusatz der freien Base allein zu. Die Auswirkung des DMA-Zusatzes ist aus den analytischen Daten nicht ohne weiteres zu erklären, nachdem wir vorher festgestellt haben, dass die freie DMA-Base nur eine geringfügige Quellwirkung, die hinter derjenigen des Ätznatron vollkommen verschwindet, und praktisch gar keine prallmachende Wirkung besitzt. Eine Steigerung der Gesamtalkalität ohne gleichzeitige Erhöhung des pH-Wertes hätte eigentlich zu einer Verminderung des Dissoziationsgrades des Natriumkollagenats führen müssen, und danach wäre eine Herabsetzung der Quellung und Prallheit auch bei diesen Versuchsansätzen zu erwarten gewesen, während sich tatsächlich das Gegenteil gezeigt hat. Hier ist also eine spezifische Wirkung der Kombination von Ätznatron mit der freien DMA-Base festzustellen, die aus dem Verhalten der beiden Komponenten für sich und den festgestellten pH-Werten bzw. Werten der Gesamtalkalität nicht zu erwarten gewesen wäre. Es ist allerdings daran zu denken, dass die freie Base eine gewisse hydrotrope Wirkung besitzt, die nach der chemischen Struktur durchaus möglich erscheint. Hydrotrope Stoffe wirken bekanntlich an und für sich nicht quellend, verstärken aber die Auswirkung quellender Agenzien, da durch Lösung der Wasserstoffbrücken zwischen den benachbarten Polypeptidketten die abstoßende Wirkung der gleichgeladenen Bezirke erhöht wird. Wir werden auf diese Frage in einer späteren Veröffentlichung nochmals zurückkommen.

Betrachtet man nun die Ergebnisse, die bei 35° C erhalten wurden, so zeigt sich zunächst schon bei dem Versuch ohne Zusatz von DMAS eine außerordentlich starke Verminderung der quellenden bzw. prallmachenden Wirkung der Ätznatronlösungen. An und für sich ist die Tatsache, dass Quellung und Prallheit mit steigender Temperatur absinken, dem Praktiker seit jeher bekannt. Vergleicht man aber den Grad der Abnahme in Bild 2 mit der Intensität der Verminderung, die wir bei unseren früheren Untersuchungen im Bereich zwischen 10° und 25° festgestellt hatten¹⁶⁾, so zeigt sich, dass über 25° der Temperatureinfluss graduell erheblich stärker ausgeprägt ist als bei niedrigeren Temperaturen. Das macht verständlich, dass in den modernen Äschersystemen stark angeschräfter Äscher heute zur

Abkürzung des Äscherverfahrens und zu einer Verminderung der prallmachenden Wirkung meist mit Temperaturen von 30-32° gearbeitet wird.

Gänzlich unerwartet waren die Ergebnisse, die bei 35° C bei Zusatz von DMAS erhalten wurden. Während bei 25° mit zunehmendem Zusatz dieses Salzes die Quellung absank, stieg hier sowohl die Quellung wie auch die Prallheit außerordentlich stark an, und zwar insbesondere im Bereich der Versuchsansätze b und c, während bei den Versuchen d und e die Quellung nur noch mäßig zunahm und sich die Prallheit kaum noch nennenswert steigerte. Auch dieses Verhalten ist zunächst unverständlich, da die pH-Werte der Lösungen bei 25° und 35° sowohl am Anfang wie am Ende des Äschervorganges praktisch die gleichen waren und auch die Gesamtalkalität mindestens am Anfang praktisch gleich war. Auch diese erhebliche Steigerung der Quellung und Prallheit kann nicht mit einer grundsätzlichen Änderung des pH-Wertes oder der Gesamtalkalität in den Mischlösungen erklärt werden, sondern muss mit einer spezifischen kombinierten Wirkung von DMAS und Ätznatron zusammenhängen. Wir haben aber bereits darauf hingewiesen, dass in diesen Mischungen ein Teil des Dimethylamins durch die stärkere Base aus ihrem Salz verdrängt wird und in freier Form vorliegt, und wenn die Annahme richtig ist, dass die freie Base eine hydrotrope Wirkung auszuüben vermag, dann wird damit auch das Verhalten bei 35° verständlich, da ja bekanntlich jede hydrotrope Wirkung einen außerordentlich stark ausgeprägten Temperaturfaktor besitzt und daher bei 35° C gegenüber 25° einmal die Menge an freiem DMA gesteigert sein kann und zum anderen deren hydrotrope Wirkung sich erheblich stärker auswirken dürfte.

Wir haben ähnliche Versuche auch mit Monomethylamin und dessen Sulfat, mit Ammoniak und Ammoniumsulfat durchgeführt und dabei teilweise ähnliche Befunde erhalten und werden daher auf die Fragen, die mit diesem besonderen Verhalten in Zusammenhang stehen, in einer späteren Veröffentlichung zurückkommen. Für die Praxis des Dimethylaminäschers, bei dem ja eine besonders hohe Quellung und Prallheit im Hinblick auf die Lederqualität keineswegs erwünscht ist, ergibt sich aus den Kurven in Bild 2 die interessante Feststellung, dass bei Zusatz von 2-3% DMAS, wie er in der Praxis üblich ist, die absolute Höhe der Werte für die Quellung und Prallheit bei 35° C immer noch erheblich niedriger liegt als bei 25° C, da der die Quellung und Prallheit stark senkende Temperatureinfluss sich erheblich stärker auswirkt als der steigende Einfluss des DMAS bei 35° C. Immerhin sollte man, wenn die quellungssteigernde Wirkung des DMAS bei 35° C auf einem hydrotropen Einfluss beruht, im Hinblick auf die Strukturhaltung der Haut bei DMAS-Äschern Temperaturen über 30° C möglichst vermeiden.

NaOH + CaCl₂ + DMAS techn.

Nachdem in der Praxis der Aminäscher Calciumchlorid vielfach zur Dämpfung der Schwellung und damit Vermeidung einer zu starken Schlüfrigkeit der Blößen eingesetzt wird, erschien zweckmäßig, auch hierfür zahlenmäßige Unterlagen zu gewinnen. Wir verwendeten bei unseren Untersuchungen eine Mischung von 300% Wasser, 3% Ätznatron und steigende Mengen an DMAS und setzten außerdem 0,75%, 1% und 3% Calciumchlorid, alle Werte auf Weichgewicht bezogen, diesen Mischungen zu, was bei einer Flottenmenge von 300% einer Konzentration an CaCl₂ von 0,25%, 0,33% und 1% in der Flotte entspricht. Diese Zusätze liegen nach unseren früheren Untersuchungen über den Zusatz von Calciumchlorid zu klassischen Äschern¹⁸⁾ noch in dem Bereich, in dem sich eine hydrotrope Wirkung des Calciumchlorids noch nicht in einer Steigerung der Schwellung auswirkt. Es sei indessen schon hier darauf hingewiesen, dass von einer Verwendung zu hoher Mengen an Calciumchlorid abzuraten ist, da besonders in den Temperaturbereichen von 25-35° C sonst infolge der hydrotropen Wirkung des Salzes mit einem ungünstigen Einfluss auf die Hautsubstanz zu rechnen ist. Beim Zusammenbringen von Ätznatron und Calciumchlorid in den gewählten Konzentrationen entstehen Niederschläge von Ca(OH). Diese Ausfällung wird aber bei Zusatz von DMAS infolge der Bildung löslicher Komplexsalze zwischen dem entstehenden Kalk und Dimethylaminsulfat geringer und bei den Anfangslösungen lagen ab Versuch e, bei den Endlösungen schon ab Versuch d wieder

völlig klare Lösungen vor.

Im Bild 3 sind die Ergebnisse der Quellung und Prallheit wiedergegeben, wobei wir des besseren Vergleiches wegen die Kurve ohne Zusatz von Calciumchlorid aus Bild 2 nochmals mit angeführt haben. Tabelle 4 enthält die zugehörigen pH-Werte und Werte der Gesamtalkalität am Anfang und Ende des Äschers. Die Kurvenbilder in Bild 3 zeigen, dass der im vorhergehenden Abschnitt besprochene grundsätzliche Einfluss des Dimethylaminsulfat auf die Quellung und Prallheit in Ätznatronlösungen nicht verändert wird, also mit zunehmendem Zusatz von DMAS bei 25° C eine Verminderung, bei 35° C eine Steigerung der Quellung und Prallheit eintritt.

Bild 3:

Tabelle 3: pH-Werte und Gesamtalkalität am Anfang und Ende des Äschers im System 3% NaOH + DMAS bzw. DMA

Versuch Nr.	pH-Wert				Gesamtalkalität mg OH/200 ml			
	DMAS techn. 25° C	DMAS techn. 35° C	DMAS neutr. 25° C	DMA 25° C	DMAS techn. 25° C	DMAS techn. 35° C	DMAS neutr. 25° C	DMA 25° C
a	13,0/12,9	13,0/12,8	13,0/12,9	13,0/12,9	854/616	854/623	852/593	853/604
b	12,9/12,5	12,8/12,5	13,0/12,9	13,0/12,9	826/597	829/601	842/590	998/721
c	12,8/12,1	12,8/12,2	12,9/12,7	13,0/12,9	809/568	810/587	852/582	1152/753
d	12,5/11,8	12,6/11,9	12,8/12,5	13,1/12,9	786/527	786/560	848/579	1458/822
e	12,4/11,4	12,4/11,5	12,8/12,2	13,1/13,0	752/486	758/529	849/573	1743/924

Tabelle 4:

Tabelle 4

pH-Werte und Gesamtalkalität am Anfang und Ende des Äschers im System 3% NaOH + CaCl₂ + DMAS techn.

Versuch Nr.	pH-Wert				Gesamtalkalität mg OH/200 ml			
	0,75% CaCl ₂ 25° C	1% CaCl ₂ 25° C	3% CaCl ₂ 25° C	0,75% CaCl ₂ 35° C	0,75% CaCl ₂ 25° C	1% CaCl ₂ 25° C	3% CaCl ₂ 25° C	0,75% CaCl ₂ 35° C
a	12,9/12,8	12,8/12,7	12,6/12,4	12,8/12,5	739/536	640/504	322/263	684/568
b	12,8/12,7	12,8/12,6	12,6/12,3	12,8/12,4	723/522	631/515	374/308	653/538
c	12,6/12,4	12,6/12,4	12,5/12,2	12,6/12,2	713/517	633/506	415/359	652/492
d	12,5/12,1	12,5/12,1	12,4/11,9	12,5/11,9	721/510	638/499	488/450	664/470
e	12,4/11,6	12,3/11,7	12,4/11,6	12,3/11,5	745/472	691/488	641/484	693/417

In allen Fällen erfolgt wie in den vorherigen Reihen infolge der überschüssigen Schwefelsäure im techn. DMAS eine Verminderung der pH-Werte sowohl am Anfang wie am Ende des Äschers. Je mehr indessen Calciumchlorid zugegeben wird, desto stärker sinken die Anfangs- und End-pH-Werte und insbesondere für die Gesamtalkalität ab, weil durch die Ausfällung des Ca(OH)₂ ein Teil der Alkalität vermindert wird. Nimmt man gleichzeitig noch den zugehörigen Nullwert bei den Versuchen in Tabelle 3 hinzu, so ergibt sich damit eine beträchtliche Verminderung der Alkalität von 854 auf 322 mg OH/200 ml, wenn 3% CaCl₂ zugegeben wurden, eine Verminderung, die in den pH-Werten, die nur von 13,0 auf 12,6 absinken, bei weitem nicht in diesen starken Masse in Erscheinung tritt. In dem Masse, wie DMAS zugesetzt wird, gleichen sich diese Unterschiede durch Wiederlösen des Niederschlages wieder aus und in den e-Versuchen sind daher die Unterschiede mit einem Absinken von 752 beim Nullversuch bis auf 641 mg OH/200 ml bei Zusatz von 3% CaCl₂, nur noch verhältnismäßig gering.

Für die Praxis des Aminäschers interessiert in erster Linie, dass mit zunehmendem Gehalt an

Calciumchlorid die Quellung und die Prallheit vermindert werden. Dabei sind namentlich im Hinblick auf die Prallheit die Unterschiede beim Zusatz bis zu 1% CaCl_2 noch verhältnismäßig gering, eine weitere Steigerung bis zu 3% setzt dann sowohl die Quellung wie insbesondere die Prallheit außerordentlich stark herab. Die Werte in Bild 3 zeigen entsprechend deutlich, dass mit Calciumchloridzusätzen eine starke Verminderung der Quellung und Prallheit in Aminätschern erreicht werden kann, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass gleichzeitig die Haare wesentlich resistenter werden, so dass wie bereits eingangs dieser Veröffentlichung erwähnt - Calciumchloridzusätze zur Drosselung der Quellung und Prallheit nur bei haarerhaltenden Dimethylaminätschern verwendet werden können.

NaOH + Na_2SO_4 + DMAS techn.

Wo die Verwendung von CaCl_2 als schwellungsverhindernde Komponente nicht in Betracht kommt, wird in der Praxis sehr viel Na_2SO_4 eingesetzt. Wir haben daher entsprechende Versuche bei 25° und 35° auch bei einem System durchgeführt, das 300% Wasser, 3% NaOH und 3% Na_2SO_4 wasserfrei enthält, alle Werte auf Weichgewicht bezogen, was einem Gehalt an Natriumsulfat von 1% auf Flotte bezogen entspricht. Die Werte für die Quellung und Prallheit sind für diese Versuche in Bild 4, die zugehörigen pH-Werte und Werte für die Gesamtalkalität in Tabelle 5 wiedergegeben. In diesem System treten keine grundsätzlichen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten ein, so dass demgemäß lediglich entsprechend dem Gehalt an überschüssiger Schwefelsäure in dem DMAS techn. mit zunehmendem Zusatz dieses Produktes eine Verminderung des pH-Wertes und der Gesamtalkalität in gleicher Weise wie bei den früheren Reihen erfolgt. Im übrigen zeigen die Kurven in Bild 4, dass durch den Zusatz von Na_2SO_4 zu den Ätschersystemen eine Verminderung der Quellung und Prallheit bewirkt wird, während der grundsätzliche Verlauf der Kurven gegenüber den Nullwerten, die ebenfalls aus Bild 2 übertragen wurden, praktisch der gleiche ist. Der quellungsmindernde Einfluss ist allerdings nicht so ausgeprägt wie bei CaCl_2 .

Bild 4 und Tabelle 5:

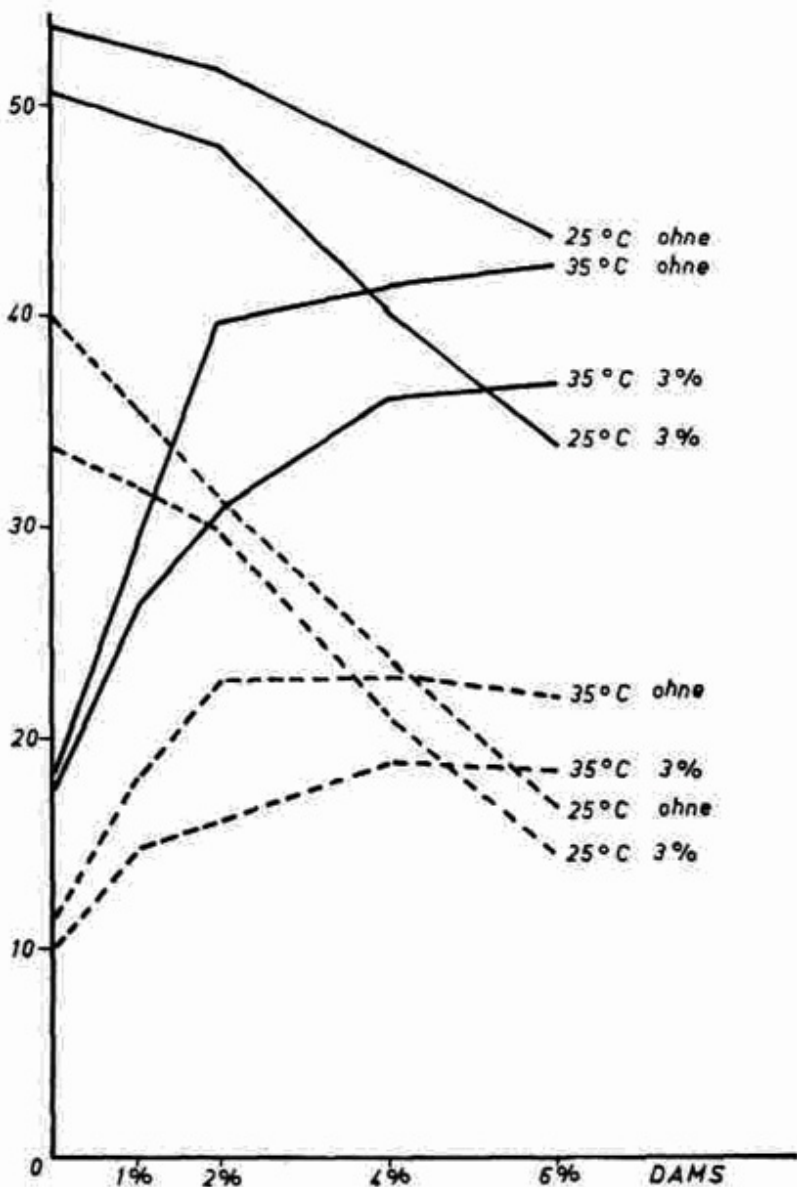


Bild 4: Quellung und Prallheit im System 3% NaOH + 3% Na₂SO₄ + DMAS techn. Kurven der Quellung ausgezogen, der Prallheit gestrichelt.

Tabelle 5
pH-Werte und Gesamtalkalität am Anfang und Ende des Äschers in System 3% NaOH + 3% Na₂SO₄ + DMAS techn.

Versuch Nr.	pH-Wert		Gesamtalkalität mg OH/200 ml	
	25° C	35° C	25° C	35° C
a	12.7/12.4	12.9/12.3	848/628	849/625
b	12.6/12.0	12.8/12.2	826/594	824/589
c	12.4/11.8	12.7/12.1	784/544	785/539
d	12.1/11.6	12.4/11.9	763/513	770/509
e	11.9/11.4	12.1/11.5	736/491	740/480

Einfluss der Flottenmenge

Tabelle 6:

Tabelle 6				
Konzentrationsverhältnisse in den verschiedenen Äschern				
Flottenmenge in ‰ auf Weichgewicht		NaOH	2‰ DMAS techn.	4‰ DMAS techn.
	‰ auf Weich- gewicht 100‰ig	3	1,70	3,40
25	‰ auf Flotte 100‰ig	12	6,80	13,60
50		6	3,40	6,80
100		3	1,70	3,40
300		1	0,57	1,13

Bild 5:

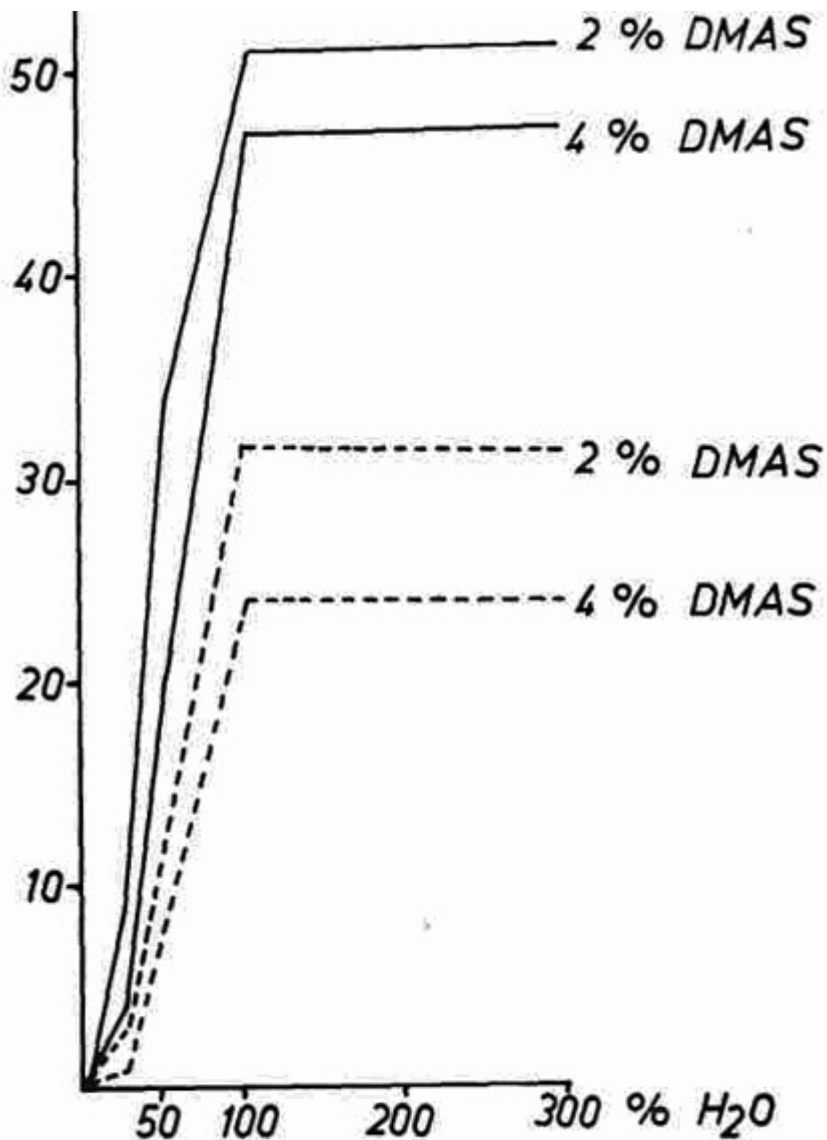


Bild 5: Quellung und Prallheit mit steigender Flottenmenge Kurven der Quellung ausgezogen, der Prallheit gestrichelt.

Aufgrund unserer früheren Untersuchungen über die Fassschwöde wissen wir, dass zur Verminderung der Quellung und Prallheit des Hautmaterials im Äscher nicht unbedingt quellungsverhütende Mittel zugesetzt werden müssen, sondern dass auch eine Herabsetzung des Wassergehaltes eine starke Drosselung der Quellung und Prallheit bewirken kann. Dabei hatten unsere damaligen Untersuchungen über die Abhängigkeit der Quellung und Prallheit von der jeweiligen Flottenmenge gezeigt, dass bei reinen Schwefelnatriumäschern (die man etwa den Ätznatronlösungen parallelsetzen kann) erst bei Flottenmengen unter 80% eine entscheidende Verminderung von Quellung und Prallheit eintritt. Wir haben nun auch entsprechende Untersuchungen für die bei Dimethylaminäschern üblichen Gemische durchgeführt und sind dabei von Äschersystemen ausgegangen, die sich wie bei den vorhergehenden Versuchsreihen aus 300% Wasser, 3% Ätznatron und 2% bzw. 4% DMAS techn., alle Werte auf Weichgewicht bezogen, zusammensetzten. Die Flottenmengen wurden dann auf 100%, 50% und 25% vermindert. Die sich dabei ergebenden Konzentrationsverhältnisse sind aus Tabelle 6 zu entnehmen, die Versuche wurden bei 25° C vorgenommen. Die ermittelten Werte für die Quellung und Prallheit in Bild 5 zeigen, dass hier die gleichen Gesetzmäßigkeiten bestehen, die bereits früher für die Fassschwöde mit klassischen Äschermischungen ermittelt wurden. Eine Beschränkung der Quellung und Prallheit ist erst zu erwarten, sobald die verfügbare Flottenmenge über die in dem betreffenden Äschersystem von der Haut maximal aufgenommenen Wassermenge absinkt, dann aber tritt eine sehr starke Herabsetzung beider Werte ein. Die absoluten Werte für die Quellung und Prallheit liegen bei Zusatz von 4% DMAS

erwartungsgemäß niedriger als bei 2%, während im übrigen aus den Angaben des Bildes J ersichtlich ist, dass die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die für die Fassettschwöde Gültigkeit haben, auch für den Dimethylaminäschers in gleicher Weise anwendbar sind. Will man also die Quellung der Haut möglichst weitgehend verhindern, um damit die Diffusion der Äscherchemikalien so weit wie möglich zu fördern, so muss man den Wassergehalt in den ersten Stadien des Äschers so niedrig wie möglich halten, im Extremfall also auf den Nullwert absenken, obwohl man dann in den Konzentrationsbereich der Haarzerstörung kommt.

Über praktische Äscherversuche mit Dimethylaminäschern

Wie bereits eingangs dieser Arbeit angeführt, sind auf der Basis der DMAS-Äscher haarzerstörende und haarerhaltende Arbeitsverfahren entwickelt worden. Es soll hier nicht auf das Wesen der haarlockernden bzw. haarzerstörenden Wirkung des DMAS eingegangen werden. Hier liegen einige Deutungsversuche z. B. von Merrill, Marriott und Philips und neuerdings auch von Windus und Showelt vor, wonach angenommen werden muss, dass der Angriff der Mono- und Dimethylamine auf die Haare nur bei genügender Konzentration und gleichzeitiger Anwesenheit stärkerer Basen wie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder NaOH durch eine Aufspaltung der Disulfidbrücken des Cystins unter gleichzeitiger Anlagerung der Amine an die Spaltstelle erfolgt. Dagegen erschien es uns notwendig, praktische Äscherversuche durchzuführen, da die in den USA entwickelten Verfahren nicht ohne weiteres auf die europäischen Verhältnisse mit ihren ganz anderen Qualitätsansprüchen übertragen werden können. Wir haben bei unseren Äscherversuchen mit süddeutschen Kuhhäuten der Gewichtsklassen 25/29,5 kg gearbeitet und als Qualitätsziel Chromoberleder zu Grunde gelegt. Wenn der Schwerpunkt unserer Untersuchungen auch auf der Entwicklung haarerhaltender DMAS-Äscher lag, so haben wir auch nach der Richtung haarzerstörender Äscher einige Versuche durchgeführt.

Es sei schon hier vorweggeschickt, dass sich bei diesen Versuchen Schwierigkeiten nach zweierlei Richtungen hin ergaben: Einmal war bei Verwendung von DMAS nicht immer mit Sicherheit eine Entfernung der Grundhaare zu erreichen, eine Feststellung, die auch Lassen bei seiner Veröffentlichung mitteilt. Zum anderen war das Bestreben der amerikanischen Forscher, im Abwasser möglichst keine suspendierten Teile, vor allem auch keinen Kalkschlamm zu erhalten und daher möglichst kalkfrei zu arbeiten. Die dort mitgeteilten Rezepturen arbeiten entsprechend ausschließlich mit NaOH , und wir hatten schon eingangs angeführt, dass mit verhältnismäßig beträchtlichen Konzentrationen gearbeitet werden muss, wenn eine haarlockernde bzw. haarzerstörende Wirkung des DMAS erreicht werden soll. Natürlich gelten aber für den gleichzeitig zu erzielenden Äscheraufschluss auch für die hier zur Diskussion stehenden Systeme die früher für die Beziehungen zwischen Quellung und Prallheit einerseits und dem zu erreichenden Äscheraufschluss andererseits getroffenen Feststellungen, dass zwar eine gewisse Quellung für den Äscheraufschluss erforderlich ist, dass aber in der Masse, in der die Quellung in die Prallheit übergeht, dieser Äscheraufschluss wieder abnimmt und dann relativ unelastische Leder erhalten werden. Einer der großen Vorteile des Kalkes ist ja, dass man mit ihm eine genügende Quellung erreichen kann, ohne dass andererseits infolge der geringeren Dissoziation des Calcium-kollagenats eine unerwünschte Prallheit zu befürchten ist. Bei Ätznatron liegt dagegen der Übergang von der Quellung zur Prallheit, wie aus früher veröffentlichten Kurvenbildern¹⁶⁾ eindeutig hervorgeht, bereits bei verhältnismäßig geringen Konzentrationen an NaOH und das machte sich immer wieder in der Lederbeschaffenheit bemerkbar, wie in den nachfolgenden Abschnitten noch ausführlich zu behandeln sein wird.

Haarzerstörende Ätscher mit DMAS

Haarzerstörende DMAS-Ätscher sind unter dem Blickwinkel der Verbesserung der Abwasserqualität ohne Interesse. Zusätze von DMAS zu haarzerstörenden Ätschern erscheinen uns daher nur dann diskutabel, wenn dadurch gleichzeitig die Blößenbeschaffenheit und damit die Lederqualität gegenüber klassischen Ätschersystemen wesentlich verbessert wird. Um DMAS-Ätscher haarzerstörend zu machen, sind 2 Wege gangbar, entweder durch Mitverwendung von Sulfiden oder ohne Sulfide durch Steigerung der Alkalikonzentration auf mindestens 0,5 Normalität.

Für sulfidhaltige haarzerstörende DMAS-Ätscher liegen die in der Literatur mitgeteilten Ansätze etwa in den folgenden Bereichen:

1. 200 - 300% Wasser 32° C
2. 2 - 4% NaOH
3. 0,5 - 1% NaSH fest
4. 1 % DMAS
5. 1 - 3% Na₂SO₄ wasserfrei.

Zusätze an Calciumchlorid scheiden hier aus, da nach den Feststellungen der amerikanischen Forscher, die wir bei unseren Untersuchungen bestätigen konnten, dadurch gleichzeitig ein gewisser Schutz der Haare gegen Zerstörung erreicht wird. Die Häute werden in der Mischung zunächst 1 Stunde ständig und dann gelegentlich bewegt, wobei die Ätscherdauer maximal 24 Stunden beträgt. Wir haben im gleichen Bereich auch eine Reihe verschiedener Versuche durchgeführt, wobei teilweise NaSH auch anteilig durch Na⁺S ersetzt wurde. In allen Fällen waren hier wie bei den klassischen angeschärften Ätschern die Haare, auch die Grundhaare, vollkommen zerstört, die Blößen waren sehr prall und glasig und entsprechend der hohen Prallheit war der Ätscheraufschluss gedämpft. Die erhaltenen Leder waren etwa von einer normalen Rindboxbeschaffenheit, wenn auch meist zu ständig, und andererseits waren sie im Zusammenhang mit der stärkeren Ätscherprallheit stets etwas losnarbig, die Mastfalten traten stärker hervor, aber im Narben waren sie geschlossener als die Leder, die ohne Mitverwendung von DMAS gearbeitet worden waren. Die in der Literatur vielfach mitgeteilte Angabe, durch die Mitverwendung von DMAS würde die Lederqualität verbessert, konnten wir nicht bestätigen, wie wir überhaupt in keinem Falle auf dieser Basis eine bessere Lederbeschaffenheit als ohne Mitverwendung von DMAS erhielten. Andererseits sind die Möglichkeiten, den Ätscheraufschluss zu variieren, hier wesentlich geringer als beim klassischen Kalk-Na₂S-Ätscher. Man kann durch den Zusatz von Na₂SO₄ die starke prallmachende Wirkung des Ätznatrons vermindern, doch haben die Kurven in Bild 4 deutlich gezeigt, dass diese Wirkung durch die gesteigerte Einwirkungstemperatur teilweise kompensiert wird.

Für sulfidfreie haarzerstörende DMAS-Ätscher schwanken die Angaben der USA-Autoren etwa in folgenden Bereichen:

1. 200 - 300% Wasser
2. 4 - 5% NaOH
3. 2 - 3% DMAS
4. 2 - 3% Na₂SO₄

Temperatur zwischen 27° und 32° C. Die Konzentration an NaOH muss mindestens einer 2%igen Lösung entsprechen, um die für die Haarzerstörung gewünschte Alkalikonzentration zu erreichen. Auch hier kann als quellungsdämpfendes Mittel ausschließlich Na₂SO₄ eingesetzt werden, da CaCl₂ einen haarschützenden Einfluss hat. Es ist dabei wichtig, dass DMAS schon zu Beginn des Ätschervorganges anwesend ist, da sonst bei der hohen Alkalität eine Immunisierung der Haare

erfolgt, die dann eine wirklich zuverlässige Entfernung insbesondere der Grundhaare unmöglich macht.

Lassen hat bei seinem Vorschlag für sulfidfreie DMAS-Äscher die Arbeitsweise insofern geändert, als er nach dem Prinzip der Fassschwöde zunächst 3-4% Ätznatron und 3% DMA bei 8 U/Min. und bei nur 30-50% Flotte einwirken lässt, und damit die prallmachende Wirkung zu vermindern und die Diffusion der Chemikalien in die Haut zu erleichtern. Man erhält damit nach 60-90 Minuten eine vollkommene Zerstörung der Haare. Erst danach gibt er ein schwellungsdämpfendes Mittel zu, wobei er entgegen den amerikanischen Angaben mit 3-4% CaCl_2 arbeiten kann, nachdem ja die Haare bereits zerstört sind. Nach weiteren 20-30 Minuten werden dann 200-300% Wasser zugegeben, um die Quellung auszulösen und damit den eigentlichen Äscheraufschluss zu erreichen, wobei jetzt die Gesamtalkalität etwa zwischen 0,25-0,5 n schwankt. Die Gesamtäscherdauer liegt zwischen 20 und 40 Stunden.

Auch wir haben nach beiden Systemen eingehende Versuche durchgeführt, dabei aber erhebliche Schwierigkeiten gehabt, wirklich grundhaarfremde Blößen zu erreichen. Das entspricht wohl auch den Erfahrungen von Lassen, der darauf hinweist, dass diese Schwierigkeiten bei Großviehhäuten besonders ausgeprägt seien und dass man die Häute unbedingt streichen müsste, da sie sonst nicht grundfrei zu erhalten seien. Er empfiehlt, eventuell auch nach der Beize nochmals zu streichen, was der Praktiker nicht gern tut, weil in diesem Stadium die Gefahr des Entstehens eines wunden Narbens besonders groß ist. Auch bei unseren Versuchen mit sulfidfreien haarzerstörenden DMAS-Äschern haben wir in keinem Fall die Angaben bestätigt gefunden, dass die Blößen besser gewesen seien, dass die Flamen mehr geschont würden und dass die Lederqualität Vorzüge gegenüber dem Arbeiten mit klassischen haarzerstörenden Verfahren böte. Im Gegensatz zu dem sulfidangeschärften DMAS-Äscher behielten die Blößen stets etwas Grundhaare, sie waren außerdem sehr prall und glasig, und die Leder zeigten meist wegen des nicht ausreichenden Äscheraufschlusses einen unbefriedigenden festen Griff.

Nachdem Lassen in der Diskussion zu seinem Vortrag besonderen Wert auf kurze Flotten zu Beginn des Äschers gelegt hatte, haben wir in einigen zusätzlichen Versuchen bei Verwendung von 3% NaOH und 2% DMAS die Anfangsflotte mit 25, 50 und 100% bei 30° variiert und nach einstündiger Bewegung bei 8 U/Min. die Flotte dann in allen Fällen auf insgesamt 300% gesteigert und bei 3 U/Min. und nur zeitweiliger Fassbewegung (alle Stunde 2 Minuten) weitergearbeitet. Gesamtdauer 17 Stunden. Dabei war die Haarzerstörung natürlich bei anfänglich geringster Flotte am besten, bei der hohen Flottenmenge waren die Haare zwar stark angegriffen, aber noch nicht restlos zerstört und die Quellung der Blößen stieg mit zunehmender Flotte schon in den Anfangsstadien gemäß den Kurven in Bild 5 stark an. In allen Fällen waren aber die Blößen sehr glatt und schlecht zu handhaben. Die Grundhaare waren noch überall etwas vorhanden, die Leder waren relativ fest, wenn auch bei der Arbeitsweise mit der geringsten Anfangsflotte noch am weichsten, und der Narben war nicht genügend glatt und teilweise etwas überworfen.

Die Frage, ob bei haarzerstörenden DMAS-Äschern, gleichgültig ob sulfidhaltig oder sulfidfrei gearbeitet wird, die Qualität der erhaltenen Blößen bzw. Leder verbessert würde, muss nach allen unseren Versuchen verneint werden. Die Leder waren höchstens gleichwertig, meist aber schlechter zu beurteilen als diejenigen, die wir bei Vergleichshälften mit klassischen angeschärften Äschern erhielten. Dazu kommt, dass sich die sehr prallen Häute beim nachfolgenden Entfleischen nur sehr schlecht handhaben ließen, wodurch die Reinmacharbeiten außerordentlich erschwert werden. Unter allen diesen Gesichtspunkten scheinen uns haarzerstörende Arbeitsverfahren auf dieser Basis wenig interessant. Lassen sieht zwar in der Tatsache, dass die Äscherflotten „sulfidfrei“ sind, bereits einen Vorteil, doch können wir dieser Auffassung nicht folgen, denn die Sulfide sind in Äscherabwässern relativ leicht zu entfernen. Für die Qualität des Abwassers halten wir die außerordentlich hohe Belastung mit Keratinabbauprodukten für wesentlich schwerwiegender und diese ist bei „sulfidfreien“,

DMAS-Äschern, wenn sie haarzerstörend arbeiten, in gleicher Weise gegeben.

Haarerhaltende Äscher mit DMAS

Nachdem haarzerstörende DMAS-Äscher aus den vorstehend dargelegten Gründen ausscheiden mussten, verlagerte sich der Schwerpunkt unserer praktischen Äscherversuche auf die haarerhaltenden Äscher auf dieser Basis, zumal hier die Verbesserung der Abwasserqualität von vornherein als wesentlicher Vorteil zu bewerten war. Die amerikanischen Vorschläge in dieser Richtung sehen zumeist vor, dass man zunächst das Hautmaterial einer Vorbehandlung mit Calciumchlorid über 15-60 Minuten unterzieht, um damit von vornherein die Quellung bis zu einem gewissen Grade zu vermindern und gleichzeitig die haarschonende Wirkung dieses Chemikals auszunutzen, und dass dann im frischen Bad mit NaOH + DMAS nachbehandelt wird, wobei eine Alkalikonzentration von 0,22-0,25 Normalität, also eine 1%ige Ätznatronkonzentration, auf die Flotte bezogen, erforderlich ist. Die Angaben in den USA-Veröffentlichungen schwanken etwa in folgenden Bereichen:

200 - 400% Wasser

30 - 35° C

2 - 40/0 NaOH

1 - 20/0 DMAS

Eventuell werden noch bis 4 % Na_2SO_4 als zusätzliches schwellungsverhinderndes Mittel zugegeben. Teilweise wird auch das CaCl_2 , direkt der Äscherlösung zugesetzt. Einwirkungsdauer 18-24 Stunden.

Die Nacharbeitung dieser Vorschläge hat zunächst ebenfalls manche Schwierigkeiten ergeben.

- Die Grundhaare waren hier ebenfalls nicht völlig gelockert. Da sie aber andererseits durch die hohe NaOH-Konzentration gleichzeitig immunisiert werden, ist es im Gegensatz zu der früher vorgeschlagenen Arbeitsweise bei Enzymäschern hier nicht möglich, einen angeschärften Nachäsker nachzuschalten, da die Grundhaare auch bei noch so konzentrierten Einsatz von Sulfiden bzw. Sulfhydraten infolge dieser Immunisierung nicht mehr ausreichend gelockert werden können. Daher muss schon aus diesem Grunde unbedingt Wert darauf gelegt werden, dass die Grundhaare im Hauptäsker restlos zerstört werden.
- Es traten auch bei den haarerhaltenden Äschern erhebliche Schwierigkeiten auf, genügend weiche und geschmeidige Leder zu erhalten. Bei einer 1%igen NaOH-Lösung ist die Prallheit so groß, dass auch unter Berücksichtigung der schwellungsverhindernden Zusätze ein genügender Äscheraufschluss kaum erreicht wurde, zumal die Kurven in Bild 3 und 4 gezeigt haben, dass bei den höheren Temperaturen, die für eine genügende Enthaarung angewandt werden müssen, der quellungsvermindernde Einfluss der Chemikalien durch die quellungssteigernde Wirkung des DMAS bei höherer Temperatur zumindest teilweise kompensiert wird.
- Die Blößen sind sehr glatt und schlüpfrig, und dadurch wird das Enthaaren und Entfleischen sehr erschwert. Während man sich bei den haarzerstörenden Verfahren noch dadurch helfen kann, dass man das Entfleischen vor den Äscher legt, und dann eine mechanische Bearbeitung nicht erforderlich war, müssen beim haarerhaltenden Äscher zwangsläufig die Prozesse des Enthaarens und gegebenenfalls auch Entfleischens nach dem Äscher durchgeführt werden. Bei diesen Arbeiten sind die prallen Häute schwierig zu handhaben. Trotzdem glauben wir, dass es

uns gelungen ist, diese Schwierigkeiten zu überwinden und den haarerhaltenden DMAS-Äscher auch für europäische Verhältnisse brauchbar zu gestalten. Dazu waren 3 Faktoren zu berücksichtigen, die nachstehend kurz behandelt werden sollen.

- Wir glauben, dass es nicht zweckmäßig ist, als Alkali ausschließlich NaOH einzusetzen. Sicherlich ist der Wunsch, ein völlig kalkfreies Abwasser zu erhalten, verständlich, aber wenn dadurch andererseits sowohl die arbeitsmäßige Handhabung der Blößen wie auch die Qualität der Leder so sehr beeinträchtigt wird, so muss man auf diese Forderung verzichten und daher glauben wir, dass man nicht um die teilweise Mitverwendung von Kalk bei diesen Äschern herumkommt. Die Leder hatten zwar bei ausschließlicher Verwendung von Ätznatron vielleicht einen etwas glatteren und geschlosseneren Narben, aber die Nachteile gleichen diesen Vorteil nicht aus und die starke Schwellwirkung, die das Ätznatron bewirkt, kann auch durch die Mitverwendung von entquellenden Mitteln nur ungenügend vermindert werden. Andererseits ist es nicht möglich, ausschließlich mit Kalk als Alkali zu arbeiten. Wir haben auch mit Ächersystemen von 300% Wasser von 30° C, 3% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 2% DMAS gearbeitet und dabei das Ächersystem zunächst 1 Stunde mit 3 U/Min. und dann nur noch alle Stunde 3 Min. mit gleicher Geschwindigkeit bewegt. Ohne Zweifel bewirkt der Zusatz des DMAS eine eindeutige Beschleunigung der Haarlockerung gegenüber reinem Kalkäscher, reicht aber nicht aus, um eine einwandfreie Arbeitsweise in 24 Stunden zu ermöglichen. Man müsste dann die Äscherdauer auf 2-3 Tage verlängern und dann wird andererseits der Äscheraufschluss in Übereinstimmung mit unseren früheren Feststellungen wieder so verstärkt, dass mit einer gewissen Losnarbigkeit zwangsläufig gerechnet werden muss.
- Dagegen haben sich Mischungen von Kalk und Ätznatron, beispielsweise Ächersysteme mit 2-3% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 1 - 1,5% NaOH und 2-3% DMAS sehr gut bewährt. Gegenüber dem reinen Kalkäscher wird durch die Erhöhung der Gesamtalkalität eine wesentliche Beschleunigung und Verbesserung der haarlockernden Wirkung erreicht, die in ihrem zeitlichen Ablauf kaum der Wirkung von reinen NaOH-DMAS-Äschern nachsteht, so dass innerhalb weniger als 24 Stunden der Haarlockerungsprozess abgeschlossen werden konnte. Andererseits war als Folge der geringeren Quellwirkung in diesen Systemen der Äscheraufschluss größer, und die erhaltenen Leder hatten einen genügend weiche und geschmeidige Beschaffenheit, die derjenigen entsprach, wie man sie normalerweise bei Rindboxleder verlangt. Gleichzeitig wurde das Schlüpfrißwerden der Blößen vermieden und damit auch eine gute Handhabung beim Enthaaren und Entfleischen gewährleistet. Allerdings war damit auch eine restlose Entfernung der Grundhaare noch nicht erreicht.
- Auf die Vorbehandlung der Blößen mit Calciumchlorid (1% CaCl_2 , 77-80%ig, 30% Wasser 30° C, 3 U/Min., Einwirkungsdauer 1 Stunde) sollte nicht verzichtet werden, da dadurch gewährleistet wird, dass die Haare mit Sicherheit nicht angegriffen werden und daher eine gute Qualität der Haare erreicht wird, denn im Bereich von 0,22-0,25 Normalität der Gesamtalkalität werden sonst die Haare schon leicht geschädigt. Außerdem wird durch die Mitverwendung geringer Mengen an Calciumchlorid der Äscheraufschluss noch etwas gesteigert, so dass die Blößen heller und sauberer waren und die Leder ohne Zweifel in Narbenglätte und -griff noch eine günstigere Beschaffenheit aufwiesen. Wir haben es allerdings als zweckmäßig gefunden, im Gegensatz zu den Vorschlägen von Somerville die Calciumchloridflotte nicht abzulassen, sondern mit dem eigentlichen DMAS-Äscher in der gleichen Fhotte weiterzuarbeiten. Allerdings war auch durch die Vorbehandlung mit Calciumchlorid noch keine Gewähr dafür gegeben, dass wirklich zuverlässig auch die Grundhaare entfernbar werden.
- Überlegt man sich den Grund des Misslingen einer zuverlässigen Lockerung der Grundhaare bei sicherer Lockerung der Kolbenhaare, so können hierfür 2 Ursachen in Betracht kommen: Einmal ist daran zu denken, dass die haarlockernde Wirkung des DMAS nicht an der richtigen Stelle

erfolgt. Die Wurzeln der Grundhaare sitzen tiefer im Fasergefüge, und es besteht die Gefahr, dass bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkali und DMAS die Haut in den Außenschichten zu rasch verquillt und daher das DMAS nicht in genügender Menge tief genug in das Fasergefüge eindringen kann, um auch die Wurzeln der Grundhaare zu erfassen. Zum zweiten stehen bei der Einwirkung von Ätznatron bzw. Kalk + Ätznatron und dem DMAS 2 Prozesse im Wettlauf zueinander, die haarlockernde Wirkung des DMAS und die immunisierende Wirkung insbesondere durch Ätznatron. In dem Masse, wie durch die Quellung die haarlockernde Wirkung des DMAS verzögert wird, erhält die immunisierende Wirkung des Ätznatron einen Vorsprung und die Grundhaare werden teilweise schon immunisiert, bevor das DMAS richtig zur Wirkung kommen kann. Daraus ergibt sich die zwingende Folgerung, diese beiden Chemikalien nicht gleichzeitig einwirken zu lassen, sondern zunächst nach der Vorbehandlung der Haut mit Calciumchlorid dem DMAS einen Vorsprung zu geben. Da das technische DMAS einen Überschuss an Schwefelsäure enthält, muss es natürlich zunächst auf etwa 5,5-6 neutralisiert werden, um eine Säureschwellung zu vermeiden, und erst wenn eine genügende Tiefeneinwirkung des DMAS erreicht wird, was man durch Arbeiten in kurzer Flotte in diesem Stadium noch steigern kann, werden Kalk und Ätznatron zugegeben, wobei man dann gleichzeitig auch die endgültige Wassermenge zusetzen muss, also nicht mehr nach dem Prinzip der Fassschwöde arbeiten darf, da man sonst zwangsläufig von dem gewünschten haarerhaltenden Äscher in den Bereich des haarzerstörenden Äschers gelangen würde.

- Auf diesen Erkenntnissen aufbauend wurde eine Rahmentechologie entwickelt, die in Tabelle 7 wiedergegeben ist. Die darin gemachten Angaben sind nach den vorherigen Ausführungen verständlich, so dass zusätzliche Erläuterungen nicht mehr gemacht zu werden brauchen. Nach diesem Verfahren werden auch die Grundhaare gut gelockert und sind ohne besondere Schwierigkeiten auf einwandfrei arbeitenden Enthaarungsmaschinen zu entfernen. Es werden reine, helle Blößen erhalten und die daraus hergestellten Leder entsprachen in Bezug auf Weichheit, Griff und Narbenfestigkeit den an Rindboxleder zu stellenden Anforderungen. Eine Steigerung der DMAS-Menge über 2% hat keinen zusätzlichen Vorteil gebracht. Bei Verwendung der freien DMA-Base waren die Ergebnisse gleich günstig, doch ist das Salz besser zu handhaben. Ein Entfleischen vor dem Äscher ist nicht unbedingt erforderlich, solange normal fetthaltige Häute verwendet werden. Liegen stärker fetthaltige Häute vor, so wird die Reaktion des Dimethylamins beeinträchtigt und dann sollte ein Entfleischen schon vor der Durchführung des Äschers vorgenommen werden. Die Temperatur sollte in den ersten Stadien bei der Einwirkung des Calciumchlorids und des DMAS 30° nicht unterschreiten, da sonst die Einwirkung auf die Grundhaare nicht genügend gefördert wird. Sie sollte nach Zugabe des Äscheralkalis nicht über 30° C liegen, um eine mögliche hydrotrope Wirkung des DMAS in Kombination mit NaOH auszuschalten.
- Auch die erzielte Haarqualität war einwandfrei. Wenn zur Zeit auch in vielen Ländern Rinderhaare nur schwer abzusetzen sind, so war doch interessant, nach dieser Richtung hin einige Untersuchungen durchzuführen. Dabei wurden vergleichsweise Haare untersucht, die vor der Durchführung des Äschers und solche, die nach der Haarlockerung unter Zugrundelegung der Rahmentechologie in Tabelle 7 erhalten wurden. Dabei betrug die mittlere Reisskraft der Haare vor dem Äscher 55-57 p, nach dem Äscher 54-65 p. Die mittlere Reissdehnung lag vor dem Äscher zwischen 48 und 50%, nach dem Äscher zwischen 43 und 50%. Es hat also praktisch keinerlei Schädigung der Haare stattgefunden, was in erster Linie auf die Vorbehandlung mit Calciumchlorid zurückzuführen sein dürfte.

Tabelle 7:

Tabelle 7		Haarerhaltender Dimethylaminischer Süddeutsche Kuhhäute 25—29,5 kg etwa 26 Stunden bis zum Entkälken Mengenangabe in % auf Grüngewicht	
1. Tag		Schmutzweiche	
7.15 Uhr	300% Wasser von 30° C, 35 Min. ruhen, 15 Min. bewegen, 10 Min. ruhen, 2 U/Min.		14.00 Uhr 2% Dimethylaminsulfat 85% mit 10% Wasser 30° C verdünnen und vor Zugabe auf pH 5,5—6 einstellen. Mit 3 U/Min. 60 Minuten bewegen, pH-Wert mit Automatik unter 7,0 halten.
8.15 Uhr	Schmutzweiche ablassen. Spülen mit 400% Wasser von 30° C, 2 U/Min.		15.00 Uhr 235% Wasser 30° C, 1,5% Ätznatron (1 : 10 gelöst), 3,0% Ca(OH) ₂ (Pulverzugabe) Mit 3 U/Min. laufen lassen.
		Hauptweiche	16.00 Uhr Mit 3 U/Min. alle Stunde 2 Minuten bewegen.
8.30 Uhr	300% Wasser von 30° C, 0,7% Pellvit F 2 U/Min. Erst 15 Min. und dann alle Stunde 10 Min. laufen lassen (Automatik)		2. Tag
12.30 Uhr	Entleeren der Weichflotte durch Rückwärtslauf 5 U/Min.		Spülen, Enthaaren, Entfleischen
12.35 Uhr	Spülen mit Wasser von 30° C bis zur Achse 2 U/Min.		6.00 Uhr Äscherflotte ablassen. Mit 300% von 30° C 5 Min. spülen. Dann Flotte wieder ablassen.
12.50 Uhr	Entleeren durch Rückwärtslauf 5 U/Min., 5 Min. trockenwalken.		6.15 Uhr Entleeren, enthaaren, entfleischen, beschneiden. Wieder ins Faß füllen.
		Dimethylaminischer	9.00 Uhr Nach der früher von uns veröffentlichten Technologie für Rindchromoberleder nach Tabelle 4 (Spülen), 7 (Entkälken, Beizen und Spülen) und 8 (Pickel und Chromgerbung) weiter arbeiten.
13.00 Uhr	1% CaCl ₂ 80% eig. in 30% Wasser 35° C gelöst zugeben. Mit 3 U/Min. 60 Minuten bewegen, pH-Wert mit Automatik unter 7,0 halten.		19.30 Uhr Ende der Chromgerbung.

Tabelle 8:

Tabelle 8					
Abwasseranalysen					
Werte pro kg Haut (Mittelwerte)					
		Normal- äsker	Amin- Äsker	Faktor Amin: Norm	
S	in g	filtriert	8,59	0,43	0,05
N	in g	unfiltriert	8,76	3,53	0,40
		filtriert	6,77	3,07	0,45
NH ₃ u. flüchtige Amine					
in g N		filtriert	0,26	2,23	8,6
KMnO ₄	in mg	filtriert	103200	13710	0,13
		unfiltriert	—	22680	
Absatz in ml		816	60	0,07	
nichtlösliche Stoffe in g		48	15	0,31	

Tabelle 8 ermöglicht einen Vergleich der Qualität des Abwassers, wobei einmal die Abwässer von Weiche und Aminächer und parallel dazu Abwasser von Weiche und Äscher aus der Normalproduktion unserer Lehrgerberei untersucht wurden. Die Spülwasser wurden bei diesen Untersuchungen nicht mit einbezogen. Da die beiden Verfahren mit unterschiedlicher Flottenmenge arbeiten, wurden die Werte in Tabelle 8 zum exakten Vergleich auf 1 kg verarbeitetes Hautmaterial umgerechnet. Die Verhältniszahlen in der letzten Spalte zeigen, dass die Verbesserung der Abwasserqualität noch günstiger ist als bei unseren Untersuchungen über die Enzymthaarung.

Zunächst ist bemerkenswert, dass der Permanganatwert weniger als 1h des Wertes des normalen Vergleichsabwassers beträgt. Auffallend ist ein Gehalt an wirksamem Sulfid im Abwasser des Aminäsker, eine Tatsache, die ebenfalls von Somerville und Mitarbeitern festgestellt wurde und darauf hindeutet, dass wahrscheinlich bei der Reaktion des DMAS auf die Keratine der Haare bzw. der Epidermis doch Sulfidgruppen freigelegt werden. Der Wert liegt mit 0,43 g/kg aber so niedrig, dass er für die Bewertung des Abwassers belanglos ist. Der Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen ist ebenfalls im Abwasser des Aminäskers beträchtlich geringer als im Abwasser der Normalproduktion, zumal wenn man den Gehalt an flüchtigen Stickstoffverbindungen im DMAS-Äsker, die hauptsächlich vom Dimethylamin stammen, abzieht, so dass für den eigentlichen Proteinabbau und damit für die eigentliche Proteinbelastung des Abwassers nur noch ein geringer Wert verbleibt.

Der erheblichen Verbesserung der Abwasserqualität steht andererseits der Kostenmehraufwand für die maschinelle Enthaarung gegenüber, der aber ebenfalls eingespart werden könnte, wenn Maschinen eingesetzt werden, die ähnlich der Arbeitsweise der Stehlingmaschine ein kombiniertes Enthaaren und Entfleischen in einem Arbeitsgang durchzuführen gestatten.

Zusammenfassung

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen über Dimethylaminäsker wurden die folgenden Feststellungen getroffen:

- DMAS und DMA üben für sich keine prallmachende und nur eine geringfügige quellende Wirkung auf die tierische Haut aus. Im Gemisch mit Kalkäskern werden dessen quellende und prallmachende Eigenschaften nur geringfügig vermindert. Gleichzeitig wird die Kalklöslichkeit durch Bildung von Kalk-DMAS-Komplexverbindungen erheblich gesteigert. Im Gemisch mit 1%igen NaOH-Lösungen setzen Zusätze von DMAS bei 25° C die Quellung und insbesondere die Prallheit stark herab, während DMA sie steigert, wobei eine spezifische Wirkung der Kombination von NaOH mit der freien DMA-Base und evtl. auch eine hytotrope Wirkung des DMA anzunehmen ist. Darauf ist vermutlich auch zurückzuführen, dass bei Zusatz von DMAS zu 1%igen NaOH-Lösungen bei 35° C Quellung und Prallheit nicht vermindert, sondern ebenfalls gesteigert werden.
- Zusätze von CaCl_2 und Na_2SO_4 zu Äskersystemen aus NaOH + DMAS setzen die Quellung und Prallheit herab, ohne die sonstigen Gesetzmäßigkeiten zu verändern. Ebenso kann durch starke Verminderung der Wassermenge unter 80 % die Quellung und Prallheit nach dem Prinzip der Fassschwöde stark vermindert werden.
- Auf der Basis von NaOH und DMAS können haarzerstörende Äsker aufgebaut werden, die mit oder ohne Sulfidzusatz arbeiten, in keinem Falle aber die Blößen- und Lederbeschaffenheit gegenüber klassischen angeschärften Äskern verbessern. Damit besitzen sie diesen gegenüber keine Vorteile, da die außerordentliche hohe Belastung des Abwassers mit Keratinabbauprodukten bestehen bleibt.
- Haarerhaltende DMAS-Äsker können zu gleich günstigen Lederqualitäten wie angeschärfte haarzerstörende Kalk-Sulfid-Äsker führen, wenn eine Vorbehandlung mit CaCl_2 vorgenommen wird, neben NaOH auch Ca(OH)_2 mitverwendet wird und außerdem dem DMAS ein zeitlicher Vorsprung zur Diffusion eingeräumt wird, bevor die Äscheralkalien zum Einsatz gelangen. Auf dieser Basis wurde eine Rahmentechnologie für einen haarerhaltenden DMAS-Äsker entwickelt, der eine einwandfreie Entfernung der Grundhaare und eine befriedigende Lederqualität zu erreichen gestattet, wobei als Vorteil gegenüber klassischen Äskersystemen

eine wesentliche Verbesserung der Abwasserqualität anzusprechen ist. Dem steht ein Kostenmehraufwand für die maschinelle Enthaarung gegenüber, der ebenfalls eingespart werden könnte, wenn die Gerbereimaschinenindustrie Maschinen für ein kombiniertes Enthaaren und Entfleischen liefern würde.

Wir danken dem Bundeswirtschaftsministerium für die über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen zur Verfügung gestellte wertvolle finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir Fräulein Renate Tuchen, Frau Heidi Sinnberg und Herrn Klaus Amann für ihre Mitarbeit bei der Bestimmung der Quellung und Prallheit in den Äschersystemen mit DMAS und Herrn Johann Muser für die Durchführung der praktischen Äscherversuche.

Literaturverzeichnis:

1. 8. Mitteilung: H. Herfeld und B. Schubert, Untersuchungen über die Enzymenthaarung von Rindhäuten, Gerbereiwiss. und Praxis, Mai 1969, S. 110.
2. Zusammenfassende Darstellung in G. D. McLaughlin und E. R. Theis: The Chemistry of Leather Manufacture, New York 1945, - F. O'Flaherty, W. R. Roddy und R. M. Lollar, The Chemistry and Technology of Leather, 1. Bd., New York 1950.
3. Siehe auch Grassmann, Handbuch der Gerbereichemie von Lederfabrikation, 1. Bd. 2. Teil, Verlag Springer, Wien 1938 - H. Herfeld, Grundlagen der Lederherstellung, Verlag Th. Steinhopff, Dresden und Leipzig 1950 - F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akademie-Verlag Berlin 1967.
4. E. K. Moore, J. H. Highberger und F. O'Flaherty, JALCA 1932, 2.
5. J. C. Somerville, Leather and Shoes 1963, Januar 26, S. 44.
6. J. C. Somerville, L. V. Hetzel, R. F. M. Fisher, J. Wendkos und C. J. Cares, JALCA 1963, 254.
7. J. C. Somerville, L. V. Hetzel und C. J. Cares, JALCA 1964, 77, Rev. Techn. Ind. Cuir 1964, 145, 150, 152, 154, 160, 164, 169.
8. L. V. Hetzel, Ref. Das Leder 1964, 215.
9. L. V. Hetzel, J. C. Somerville und C. J. Cares, JALCA 1965, 364
10. J. C. Somerville, JALCA 1966, 128.
11. L. V. Hetzel, J. C. Somerville und C. J. Cares, JALCA 1966, 536.
12. P. G. Ellement und R. M. MacLaurin, Leather 1966, 498.
13. J. C. Somerville, JSLTC 1966, 258.
14. K. Lassen, Das Leder 1968, 268.
15. Vergl. auch M. Lissizyn, Ref. Coli. 1930, 339.
16. H. Herfeld und B. Schubert, Gerbereiwiss. und Praxis, November/Dezember 1967.
17. H. Herfeld und B. Schubert, Das Leder 1963, 77.
18. H. Herfeld und B. Schubert, Das Leder 1966, 105.
19. H. Herfeld und B. Schubert, Das Leder 1966, 243.
20. H. Phillips, JSLTC 1936, 467.
21. W. Windus und J. S. Showeil, JALCA 1968, 258.

[Externer Link](#)

Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [Lederherstellung](#), [ledertechnik](#), [Sonderdrucke](#), [Umwelt](#), [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/85_untersuchungen_ueber_haarerhaltende_dimethylaminaescher_aus_dem_jahre_1969

Last update: 2019/04/29 20:04

