

# 05 über den Einfluß von Salzen organischer Säuren auf die Gerbung mit Mimosarindenextrakt aus dem Jahre 1960

Sonderdruck aus „DAS LEDER,, 1960, Heft 5, Seite 105

Über den Einfluß von Salzen organischer Säuren auf die Gerbung mit Mimosarindenextrakt

Untersuchungen zur Gerbung mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen III) 1) Von H. Herfeld und K. Schmidt

(Aus der Versuchs\* und Forschungsanstalt für Ledertechnik der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen)

Zusätze von Salzen organischer Säuren zu Mimosarindenextrakt wirken sich auf die pH-Konstanz der Brühe, eine Verminderung der Quellung des Fasergefüges, den Ablauf der Gerbung und die Eigenschaften des Leders ähnlich aus wie Salze starker Säuren. Eine Ausnahme macht lediglich ein geringer Zusatz solcher Salze bei gleichzeitiger Einstellung auf pH 3,5, da hierbei bei allen Salzen einheitlich die Bindung gesteigert wird, während sie bei höheren Salzmenngen auch im sauren Medium wieder eine Verminderung erfährt. Aus den vorliegenden Ergebnissen muß gefolgert werden, daß auch Zusätze von Salzen organischer Säuren während des ganzen Gerbvorganges nicht zu empfehlen sind, sondern solche Zusätze höchstens vor der Gerbung oder in den ersten Gerbstadien zur Erreichung flexiblerer Leder und zur Steigerung der Diffusion des Gerbstoffes in Betracht kommen können.

---

Additions of salts organic acids to Mimosa extracts influence the pH consistency of the tanning liquor, the swelling of the fibre structure, the progress of the tannage and the properties of the leather. This is similar to the influence of the salts of strong acids. The only exception is a small addition of such salts at a pH of 3.5 as under these conditions all salts increase the affinity, whereas at a higher salt concentration, even at an acid pH value the affinity is reduced. From the results it has been concluded that an addition even of salts of organic acids cannot be recommended for the total time of the tannage. Such additions should only be made before the beginning or during the initial stages of the tannage in order to obtain flexible leather or for the purpose of an increase of the diffusion of the tannins.

---

Des additions de sels d'acides organiques à l'extrait d'écorce de mimosa reagissent sur la constance de pH du jus, une diminution du gonflement de la texture fibreuse, le développement du tannage et les propriétés du cuir, de façon semblable aux sels d'acides forts. Seule fait exception une légère addition de tels sels avec ajustement simultané à pH 3,5, car dans ce cas la fixation est accrue de façon uniforme pour tous les sels, tandis que pour des quantités de sel plus élevées même en milieu acide, elle éprouve une diminution. De ces résultats on doit tirer la conséquence que des additions d'acides organiques pendant toute la durée du processus de tannage ne sont elles-mêmes pas à recommander, mais elles ne peuvent au plus être envisagées qu'avant le tannage ou pendant les premières phases de celui-ci, pour l'obtention de cuirs flexibles ou pour l'augmentation de la diffusion

du tanin.

---

Las adiciones de sales de acidos organicos a extracto de corteza de mimosa, actúan sobre la constancia de pH del jugo, sobre el tejido fibrilar disminuyendo la hinchazon, sobre el desarrollo de la curticion y sobre las propiedades del cuero, de forma parecida a como lo hacen las sales de acidos fuertes. Solo hace excepcion una pequena adicion de tales sales, poniendo al mismo tiempo el jugo a un pH 3,5 ya que con eso se aumenta la uniön de las sales entre si, mientras que esta cxperimenta de nuevo disminucion aun en medio acido, en el caso de grandes cantidades de sal. De los resultados expuestos se puede deducir, que no es recomendable la adicion de sales de acidos organicos durante el proceso de la curticion, sino que tales adiciones, solo se pueden tomar en consideracion, lo mas, antes de la curticion o en sus primeras fases, para alcanzar cuero mas flexible o para aumentar la difusion de la substancia curtiente.

## **Über den Einfluß von Salzen organischer Säuren auf die Gerbung mit Mimosarindenextrakt**

(Untersuchungen zur Gerbung mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen III) 1)

Von H. Herfeld und K. Schmidt

In der 1. Mitteilung dieser Reihe 2) konnten wir zeigen, daß durch den Zusatz von Salzen organischer Säuren zu den Auszügen pflanzlicher Gerbmittel der pH-Wert gesteigert wird, daß dieser Einfluß erwartungsgemäß wesentlich stärker als bei den Salzen starker Mineralsäuren ausgeprägt ist und daß er mit abnehmender Dissoziationskonstante des Anions, also in der Reihenfolge Oxalat, Formiat, Laktat, Acetat zunimmt. Durch genügenden Zusatz dieser Salze ist es möglich, den pH-Wert über mehrere pH-Einheiten zu steigern. Entsprechend wird zur Einstellung eines bestimmten pH-Wertes in Gerbbrühen eine um so größere Säuremenge benötigt, je höhere Mengen der angeführten Salze anwesend sind, und bei hohen Salzmengen sind organische Säuren nur noch in engen pH-Bereichen in der Lage, den pH-Wert wieder herabzusetzen, so daß für stärkere pH-Erniedrigungen starkdissoziierte Mineralsäuren verwendet werden müssen. Es ist also bei Anwendung von Salzen organischer Säuren möglich, in sehr weiten Bereichen den gleichen pH-Wert mit niederer Salz- und Säuremenge und mit hoher Salz- und Säuremenge einzustellen. Die vorhergehenden Gerbversuche mit Salzen starker Säuren hatten gezeigt, daß neben dem pH-Wert auch die Anionen vorhandener Säuren und Salze einen Einfluß auf das Schwellvermögen der Gerbbrühen, auf den Ablauf der Gerbung in bezug auf Diffusion und Bindung des Gerbstoffes und auf die Eigenschaften des Leders auszuüben vermögen. Bei Verwendung von Salzen organischer Säuren müßte daher dieser Anioneneinfluß in noch verstärktem Maße festzustellen sein. Ziel der vorliegenden Arbeit war, festzustellen, wie sich der Einfluß in den hier sehr weiten Grenzen der Variationsmöglichkeiten des Säure-Salz-Verhältnisses auszuwirken vermag.

Für die Durchführung der Versuche wurden wieder Rindkernstücke verwendet, die nach Durchführung der Wasserwerkstattarbeiten auf einheitliche Stärke von 5—6 mm gespalten, sorgfältig mit Ammonsulfat entkalkt und dann in Proben von 18×18 cm so auf die einzelnen Versuche aufgeteilt waren, daß für jeden Versuch ein möglichst gleichartiges Hautmaterial zur Verfügung stand und das Blößengewicht einheitlich 750 g, das Flottenverhältnis einheitlich 400°/o betrug. Als Gerbmittel wurde ausschließlich Mimosarindenextrakt verwendet; die Brühenstärke wurde bei allen Versuchen in den gleichen Zeitintervallen wie bei den vorhergehenden Reihen im Bereich von 0,5—5°/o Reingerbstoff

gesteigert und die Gesamtgerbdauer einheitlich auf 56 Tage ausgedehnt. Dabei wurde bei jeder Steigerung der Brühenkonzentration die alte Brühe völlig durch frische Brühe der neuen Konzentration ersetzt, um in jedem Gerbstadium auch mit Sicherheit das gleiche Säure-Salz-Verhältnis und den gleichen pH-Wert vorliegen zu haben.

Insgesamt wurden 36 Gerbversuche durchgeführt, deren Einzelheiten und angewandte Mengen aus Tabelle 1 ersichtlich sind. Als Salz wurde Natriumoxalat, Natriumformiat, Natriumlactat und Natriumacetat über die ganze Gerbung in jeweils gleicher Konzentration zugesetzt, da sich bei den vorhergehenden Versuchsreihen gezeigt hatte, daß Salzzusätze bei Anwesenheit schon in den Anfangsstadien der Gerbung einen erheblichen stärkeren Einfluß auf die Lederbeschaffenheit auszuüben vermögen. Die Salzmenge betrug bei allen Salzen 0,1 und 0,5 Äq/Liter Gerbflotte, und weiter wurden die Versuche mit allen Salzen einmal ohne pH-Korrektur vorgenommen, zum zweiten die Gerbbrühe mit der Säure gleichen Anions auf pH 4,5 und zum dritten mit Salzsäure auf pH 3,5 eingestellt, da die letztere pH-Einstellung mit organischen Säuren bei höheren Salzzusätzen nicht oder nur schwer zu erreichen war. Die Säurezusätze sind in Tabelle 1 einheitlich in n/1 Säure angegeben, tatsächlich wurde bei höheren Säuremengen mit 10 n Säure gearbeitet.

In Tabelle 2 sind die Anfangs-pH-Werte der Gerbbrühen ohne Säurezusatz ersichtlich. Sie bestätigen die Feststellungen unserer früheren Untersuchungen 2) daß der pH-Wert mit zunehmender Salzmenge stark ansteigt, wesentlich mehr als bei Zusatz von Salzen starker Säuren, und daß diese Steigerung in der Reihenfolge Oxalat, Formiat, Laktat und Acetat zunimmt, wobei die Unterschiede zwischen Natriumformiat und Natriumlaktat nur gering sind.

---

## **Tabelle 1**

**Tab. 1. Mengen an Reingerbstoff, Salz und Säure/1 Liter Gerbflotte**  
 (Die erste Zahl gibt jeweils den Gehalt der Anfangsbrühe, die zweite den der Endbrühe an)

Ver- such Nr.	g Reingerb- stoff/Liter	Art des Salzes	g Salz/Liter (0,1 u. 0,5 Xq/Liter)	Säure- einstellung	ml n/1 Säure/Liter				
1	5/50	Natrium-oxalat	—	ohne	—				
2			6,7/ 6,7						
3			33,5/33,5						
4			5/50	Natrium-oxalat	—	pH 4,5 Oxalsäure	0,06/ 0,9		
5					6,7/ 6,7		10,5/ 12,2		
6					33,5/33,5		64,0/ 95,5		
7					5/50	Natrium-oxalat	—	pH 3,5 Salzsäure	0,9/ 9,7
8							6,7/ 6,7		36,0/ 42,5
9							33,5/33,5		200,0/212,5
10	5/50	Natrium-oxalat					—	ohne	—
11							6,8/ 6,8		
12							34,0/34,0		
13			5/50	Natrium-oxalat			—	pH 4,5 Ameisensäure	0,1/ 1,4
14							6,8/ 6,8		12,6/ 16,4
15							34,0/34,0		112,5/130,0
16					5/50	Natrium-oxalat	—	pH 3,5 Salzsäure	0,9/ 9,7
17							6,8/ 6,8		62,5/ 70,0
18							34,0/34,0		370,0/350,0
19	5/50	Natrium-oxalat					—	ohne	—
20							11,2/11,2		
21							56,0/56,0		
22			5/50	Natrium-oxalat			—	pH 4,5 Milchsäure	0,1/ 1,6
23							11,2/11,2		13,5/ 18,5
24							56,0/56,0		145,2/175,0
25					5/50	Natrium-oxalat	—	pH 3,5 Salzsäure	0,9/ 9,7
26							11,2/11,2		60,0/ 65,0
27							56,0/56,0		375,0/337,5
28	5/50	Natrium-oxalat					—	ohne	—
29							8,2/ 8,2		
30							41,0/41,0		
31			5/50	Natrium-oxalat			—	pH 4,5 Essigsäure	0,3/ 1,9
32							8,2/ 8,2		87,5/150,0
33							41,0/41,0		875,0/937,0
34					5/50	Natrium-oxalat	—	pH 3,5 Salzsäure	0,9/ 9,7
35							8,2/ 8,2		85,0/117,5
36							41,0/41,0		400,0/475,0

Mit zunehmender Brühenkonzentration nimmt der pH-Wert wie beim Zusatz der Salze starker Säuren, wenn die Salzkonzentration auf gleicher Höhe gehalten wurde, ab, da sich das Verhältnis Reingerbstoff / Salz immer mehr zuungunsten des pH-erhöhenden Salzeinflusses verschob.

## Tabelle 2

**Tab. 2. Anfangs-pH-Wert der Brühen ohne Säurezusatz**  
(Versuche 1-3, 10-12, 19-21, 28-30)

Art des Salzes	Salzmenge Äq/Liter	nach Tagen						
		0	4	8	12	19	26	33
ohne Salz	-	4,52	4,55	4,60	4,63	4,65	4,71	4,75
Natriumoxalat	0,1	5,91	5,88	5,63	5,49	5,41	5,36	5,30
	0,5	6,71	6,60	6,30	6,24	6,09	5,99	5,90
Natriumformiat	0,1	6,00	5,95	5,80	5,60	5,50	5,43	5,43
	0,5	6,92	6,89	6,62	6,41	6,31	6,18	6,11
Natriumlaktat	0,1	6,01	5,80	5,75	5,61	5,51	5,40	5,39
	0,5	6,75	6,79	6,56	6,39	6,32	6,19	6,10
Natriumacetat	0,1	6,58	6,38	6,32	6,25	6,14	6,02	6,00
	0,5	7,42	7,30	7,18	7,00	6,90	6,80	6,71

Nur war diese Abnahme hier, wie der pH-Einfluß der Salze schwacher Säuren überhaupt, viel stärker als bei den Salzen starker Säuren ausgeprägt, während im Gegensatz dazu bei den Brühen ohne Salzzugabe der pH-Wert mit zunehmender Konzentration etwas anstieg.

Tabelle 3 zeigt für alle Gerbbrühen die pH-Änderungen während der Gerbung, also die Differenzen der pH-Werte vor und nach der Verwendung jeder Brühe, soweit durch die Säureaufnahme durch die Blößen die pH-Werte anstiegen, während die in späteren Gerbstadien durch Säureabgabe auftretenden pH-Senkungen nicht angeführt sind. Dabei waren in den Brühen ohne pH-Einstellung die pH-Schwankungen namentlich in den Anfangstadien der Gerbung um so geringer, je höher der Zusatz an Salzen organischer Säuren war. Diese Salze bewirken also im Gegensatz zu den Salzen starker Säuren schon für sich eine erhebliche pH-Stabilisierung des Gerbsystems. Besonders stark zeigte sich dieser Einfluß bei den Brühen, die mit organischen Säuren auf pH 4,5 bzw. mit Salzsäure auf pH 3,5 eingestellt worden waren. Auch hier trat in den Anfangsstadien erwartungsgemäß eine starke Erhöhung des pH-Wertes durch die Säureaufnahme der Haut auf, die bei den Versuchen ohne Salzzusätze bei Salzsäure am stärksten war und dann in der Reihenfolge Oxalsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Essigsäure, also mit abnehmender Dissoziationskonstante und damit zunehmendem Reservoir an undissoziierten Säuremengen abnahm.

### Tabelle 3

**Tab. 3. pH-Erhöhdungen während der Gerbung**

Art der pH-Einstellung	Art des Salzes	Salzmenge Äq/Liter	nach Tagen				
			4	8	12	19	26
ohne pH-Einstellung	ohne Salz	—	2,17	1,44	0,66	0,13	0,02
	Natriumoxalat	0,1	1,59	1,02	0,40	0,06	—
		0,5	0,94	0,32	0,11	—	—
	Natriumformiat	0,1	1,52	0,94	0,43	—	—
		0,5	0,93	0,60	0,20	0,09	—
	Natriumlaktat	0,1	1,49	0,82	0,42	0,04	—
		0,5	0,95	0,52	0,16	0,11	—
	Natriumacetat	0,1	1,33	0,56	0,39	0,09	—
		0,5	0,24	0,19	0,18	0,12	—
	mit org. Säure auf pH 4,5	Natriumoxalat	—	2,69	1,60	0,76	0,38
0,1			2,05	1,21	0,67	0,17	0,09
0,5			0,40	0,26	0,16	—	—
Natriumformiat		—	2,45	1,47	0,42	0,21	0,19
		0,1	1,52	1,00	0,59	0,15	0,05
		0,5	0,28	0,17	0,12	—	—
Natriumlaktat		—	2,40	1,36	0,48	0,31	0,22
		0,1	1,68	0,60	0,28	0,19	0,13
		0,5	0,24	0,16	0,09	—	—
Natriumacetat		—	2,25	0,92	0,42	0,25	0,20
	0,1	0,81	0,29	0,21	0,15	—	
	0,5	0,18	0,14	0,04	—	—	
mit Salzsäure auf pH 3,5	ohne Salz	—	3,44	1,81	1,00	0,62	0,45
	Natriumoxalat	0,1	0,87	0,30	0,23	0,09	—
		0,5	0,28	0,22	0,16	—	—
	Natriumformiat	0,1	0,61	0,21	0,19	0,04	—
		0,5	0,31	0,14	0,11	—	—
	Natriumlaktat	0,1	0,65	0,24	0,18	0,10	—
		0,5	0,25	0,13	0,10	—	—
	Natriumacetat	0,1	0,45	0,24	0,12	—	—
		0,5	0,23	0,15	0,02	—	—

Bei den Brühen mit Salzzusätzen ergab sich dann eine weitere pH-Stabilisierung, die mit zunehmender Salzmenge stark ansteigt und einmal auf die stark puffernde Wirkung dieser Salze zurückzuführen ist und zum anderen darauf, daß mit zunehmender Salzmenge erheblich gesteigerte Säuremengen zur Einstellung auf gleichen pH-Wert erforderlich waren (Tabelle 1) und damit infolge des beträchtlich gesteigerten Reservoirs an undissoziierter Säure die von der Haut aufgenommene Säuremenge durch entsprechende Nachdissoziation weitgehend wieder ausgeglichen wird. Man kann daher, wie die Werte der Tabelle 3 zeigen, auch Salzsäure zum Ansäuern von Gerbbrühen verwenden, ohne starke pH-Änderungen durch Säureaufnahme befürchten zu müssen, wenn gleichzeitig Salze organischer Säuren anwesend sind, während es sehr lange dauert, bis eine halbwegs brauchbare pH-Konstanz erreicht ist, wenn der pH-Wert mit Salzsäure ohne solche Salzzusätze auf pH 3,5 eingestellt wurde. In Tabelle 4 sind Angaben über die Diffusion und Bindung des Gerbstoffes enthalten, wobei

nach verschiedenen Zeiten an frischen Schnitten die sichtbare Zone des eingedrungenen Gerbstoffes von Narben- und Fleischseite bestimmt und die Summe beider Zonen in Prozent der Gesamtdicke des Hautmaterials ausgedrückt wurde. Ferner wurden nach 26 Tagen und nach Fertigstellung der Leder die Durchgerbungszahlen bestimmt und als Maß für die Gerbstoffbindung verwendet. Die Angaben der Tabelle 4, bei denen stets nur die 9 Werte mit gleichem Salzzusatz miteinander vergleichbar sind, zeigen mit zunehmender Salzmenge bei allen Salzen eine deutliche Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit, die um so eindeutiger war, je höher die zugesetzte Salzmenge lag. Diese Feststellung, die mit denen bei Zusatz von Salzen starker Säuren übereinstimmt, war bei den Versuchen ohne Säurekorrektur zu erwarten, da die Diffusion mit zunehmendem pH-Wert unter sonst gleichartigen Bedingungen ansteigt. Die Steigerung mit zunehmender Salzmenge macht sich aber auch in den auf gleichen pH-Wert eingestellten Brühen eindeutig bemerkbar, so daß es sich hierbei um einen Einfluß der Salze handeln dürfte, der nicht mit pH-Verschiebungen zu erklären ist, sondern in erster Linie mit der Unterdrückung der Säureschwellung durch die Salze zusammenhängen dürfte. Andererseits ist mit zunehmendem Salzgehalt in allen Fällen eine deutliche Verminderung der Durchgerbungszahl festzustellen, die anzeigt, daß trotz der rascheren Diffusion die Bindung des Gerbstoffes durch die Neutralsalze behindert wird. Diese Differenzen haben sich auch nach zwei Monaten noch nicht ausgeglichen, sondern sind noch in etwa gleicher Intensität wie nach 26 Tagen vorhanden. Auch diese Feststellung ist für die Versuche ohne pH-Korrektur durchaus verständlich, da bekanntlich mit zunehmendem pH-Wert die Bindung des Gerbstoffs verringert wird.

---

## Tabelle 4

**Tab. 4. Diffusion und Bindung**

Versuch Nr.	Diffusion: Summe Fleisch- und Narbenseite in % der Gesamtdicke nach Tagen				Durchgerbungszahl	
	8	12	19	26	nach 26 Tagen	der ferti- gen Leder
1	13	37	66	77	42,7	54,4
2	15	40	69	75	37,5	50,8
3	17	43	72	83	35,6	47,5
4	15	37	70	76	44,2	56,6
5	14	40	71	84	37,8	49,7
6	20	44	77	92	38,9	48,8
7	14	38	68	81	47,9	54,6
8	19	40	70	84	49,5	58,4
9	20	42	73	91	42,2	49,8
10	14	39	68	87	45,6	52,6
11	15	40	74	90	39,4	47,7
12	17	43	79	95	37,8	44,3
13	16	43	72	93	46,5	53,2
14	17	45	76	95	45,4	50,4
15	22	47	84	100	41,3	47,6
16	10	40	70	84	50,6	58,1
17	11	41	72	90	53,4	63,1
18	15	48	77	95	44,8	54,2
19	22	54	74	93	47,7	54,3
20	25	60	77	97	42,5	49,7
21	25	64	86	98	38,8	45,3
22	25	63	79	94	48,8	53,4
23	28	67	80	96	45,7	50,3
24	32	69	83	98	42,7	47,8
25	23	53	68	86	50,5	59,5
26	25	55	71	92	54,6	66,4
27	27	60	76	96	46,3	54,4
28	25	58	70	91	47,1	54,8
29	26	62	80	96	41,2	47,8
30	28	65	83	98	37,5	43,9
31	23	58	70	92	48,8	54,0
32	27	64	74	96	46,4	51,9
33	33	73	78	98	42,4	50,5
34	23	62	71	89	49,2	54,6
35	27	65	74	92	53,2	58,0
36	30	69	80	98	46,7	50,0

Der gleiche Einfluß zeigt sich aber eindeutig auch bei den Versuchen, die einheitlich bei pH 4,5 durchgeführt wurden. Im Gegensatz dazu war bei den Brühen, die mit Salzsäure auf pH 3,5 eingestellt wurden, bei geringen Salzmengen (0,1 Äq/Liter) bei allen vier Salzen zunächst eine Erhöhung der Durchgerbungszahl festzustellen und erst bei hohen Salzmengen (0,5 Äq/Liter) trat eine Verminderung der Bindung ein. Eine ähnliche Feststellung hatten auch Burton, Harrison und Turner<sup>1</sup> für das System Mimosarindenextrakt und Natriumformiat getroffen. Da es sich hierbei nicht um einen pH-Einfluß handeln kann, führen wir diese anfängliche Erhöhung in Übereinstimmung mit Vermutungen von Humphreys<sup>4</sup> darauf zurück, daß durch die Salze organischer Säuren im sauren Medium infolge deren hydrotroper Wirkung eine Freilegung von Bindungsgruppen der Haut erfolgt, die zusätzlich zu koordinativen Bindungen des Gerbstoffs befähigt sind, während bei höheren Salzkonzentrationen dieser Einfluß durch die auch bei den anderen Versuchsreihen festgestellte

Behinderung der Bindung durch die Salze überdeckt und dann insgesamt eine Verminderung der Durchgerbungszahl bewirkt wird.

Nach Beendigung der Gerbung wurden die Leder wieder gründlich ausgewaschen und ohne weitere mechanische Zurichtung untersucht, um Überdeckungen des Säure-Salz-Einflusses durch andere Faktoren zu vermeiden und um vor allem zu verhindern, daß ein hygroskopischer Einfluß im Leder noch vorhandener Salze zu Fehlschlüssen bezüglich des Verhaltens gegen Wasser Veranlassung geben könnte. In allen Fällen lag der Mineralstoffgehalt der fertigen Leder nach dem Auftrocknen unter 1%.

Bei den verschiedenen Ledern war ein erheblicher Unterschied im Farbton vorhanden. Dabei zeigten die Leder, die ohne Säurezusatz ausgegerbt worden waren, mit zunehmender Salzmenge eine ausgesprochene Dunklung des Farbtons, die bei der starken pH-Erhöhung durch den Salzzusatz (vgl. Tabelle 2) durchaus verständlich ist. Eine Ausnahme machten lediglich die Oxalatzusätze, die trotz des steigenden pH-Wertes einen helleren Farbton der Leder als bei Gerbung ohne Salzzusatz bewirkten. Bei den Versuchen, bei denen bei pH 4,5 gegerbt worden war, waren die durch den Salzzusatz bewirkten Unterschiede im Farbton bei Formiat und Laktat verhältnismäßig gering, wenn auch im Sinne einer leichten Farbtonaufhellung. Dasselbe gilt für Acetatzugabe von 0,1 Äq/Liter, während bei dem höheren Zusatz von 0,5 Äq/Liter eine ausgesprochene Dunklung der Lederfarbe eintrat. Der Oxalatzusatz bewirkte dagegen auch bei diesen Versuchen eine starke Aufhellung. Die bei pH 3,5 ausgegerbten Leder waren schon ohne Salzzusatz etwas heller als die Leder, die bei pH 4,5 gegerbt worden waren. Der Acetatzusatz ließ bei dieser pH-Einstellung auch bei höheren Zusätzen praktisch keine Farbunterschiede erkennen, die unter Zusatz von Formiat und Laktat erhaltenen Leder waren etwas heller und die bei Gegenwart von Oxalat gegerbten Leder zeigten wieder eine starke Aufhellung des Farbtons.

Auch hier war wie bei dem Zusatz von Salzen starker Mineralsäuren mit zunehmendem Salzzusatz eine höhere Weichheit des Leders festzustellen. Der Einfluß war bei Zugabe von nur 0,1 Äq/Liter noch verhältnismäßig gering, bei Zusatz von 0,5 Äq/Liter dagegen eindeutig, ohne daß sich zwischen den verschiedenen Salzen Unterschiede ergeben hätten. Er zeigte sich insbesondere bei den bei pH 3,5 gegerbten Ledern, was verständlich ist, da die Salze der schwellenden Wirkung des Säurezusatzes entgegen wirken.

Die Ergebnisse der Zugfestigkeitsbestimmungen sind nicht besonders angeführt, da sich keinerlei Beziehungen zu dem jeweiligen Säure-Salz-Verhältnis erkennen ließen. Die erhaltenen Befunde zeigten gewisse Schwankungen, die mit strukturellen Unterschiedlichkeiten der verschiedenen Muster in Zusammenhang stehen, ohne daß daraus irgendein Einfluß der Säure- oder Salzmenge hätte abgeleitet werden können. Dagegen war bezüglich der Dehnbarkeit, die bei 20, 40 und 80 kg Belastung und im Augenblick des Reißens ermittelt wurde, wie Tabelle 5 zeigt, wieder eine eindeutige Erhöhung mit zunehmendem Salzzusatz festzustellen, die mit der bereits erwähnten höheren Flexibilität des Leders mit zunehmender Salzmenge zusammenhängt. Ein gradueller Unterschied zwischen den verschiedenen Salzen ist auch hier nicht festzustellen, dagegen steigt die Zunahme der Dehnung, namentlich wenn man die Endwerte betrachtet, eindeutig mit sinkendem pH-Wert bei der Gerbung an. Auch diese Feststellung wird erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß die höhere Weichheit und Dehnbarkeit durch Unterdrückung der Säureschwellung veranlaßt wird und dieser quellungs-hemmende Einfluß naturgemäß bei pH 3,5 stärker als bei den Gerbungen bei pH 4,5 und ohne pH-Korrektur in Erscheinung treten muß.

Tabelle 5 enthält außerdem noch Angaben über die Benetzbarkeit der Lederoberfläche mit Wasser und über die Wasseraufnahme nach V2, 2 und 24 Stunden, wobei stets nur die Werte bei gleichem Salzzusatz miteinander vergleichbar sind. Auch hier bestätigen sich die bei den Untersuchungen mit Salzen starker Säuren erhaltenen Befunde, daß die Benetzbarkeit in allen Fällen rascher erfolgt, wenn

der pH-Wert bei der Gerbung niedriger lag, während die Wasseraufnahmewerte diesen pH-Einfluß nicht eindeutig erkennen ließen. Dagegen steigen Benetzbarkeit und Wasseraufnahme einheitlich mit zunehmendem Salzgehalt während der Gerbung an, und dieser Anstieg tritt bei der Wasseraufnahme um so stärker in Erscheinung, je saurer gegerbt wurde. Ohne Zweifel steht also auch hier die höhere Wasseraufnahme mit dem geringeren Quellungszustand bei höherem Salzzusatz in ursächlicher Verbindung.

**Tabelle 5**

**Tab. 5. Dehnung, Benetzbarkeit und Wasseraufnahme**

Ver- such Nr.	% Dehnung bei 20, 40 und 80 kg Belastung und beim Reißen	Benetzbarkeit Eindringdauer in Sekunden	% Wasseraufnahme nach 1/2, 2 und 24 Stunden
1	10/18/26/34	75	62/64/68
2	13/19/27/35	57	63/65/68
3	14/21/29/38	53	66/68/72
4	17/24/34/42	65	70/73/76
5	18/25/34/44	46	71/74/78
6	20/27/37/47	19	76/78/83
7	13/18/26/34	29	61/63/67
8	15/22/31/40	19	68/70/75
9	16/23/32/44	5	72/75/82
10	9/15/26/30	80	69/72/78
11	10/15/28/33	70	70/73/80
12	11/17/30/35	67	74/78/83
13	14/22/33/42	59	72/75/81
14	15/24/37/47	38	76/79/85
15	16/27/40/48	16	78/81/88
16	10/16/27/32	41	59/62/66
17	12/20/30/37	32	71/73/79
18	14/22/33/41	18	74/77/84
19	13/20/26/31	35	69/73/74
20	12/21/27/33	27	73/76/82
21	14/22/29/35	20	76/78/84
22	14/21/29/37	28	76/79/83
23	15/22/31/38	22	78/85/87
24	18/24/35/43	6	85/88/94
25	10/13/21/27	10	60/63/66
26	11/19/28/34	8	72/75/81
27	14/21/32/37	7	75/77/82
28	13/19/28/34	38	70/74/79
29	13/22/30/37	25	71/75/81
30	14/23/32/40	23	73/78/85
31	15/21/29/37	20	78/82/88
32	15/22/32/38	12	79/82/89
33	17/24/34/42	10	87/90/96
34	12/18/25/34	10	70/71/76
35	13/20/31/38	7	71/73/79
36	16/24/33/42	7	82/84/90

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen demgemäß, daß ähnlich wie bei den Salzen starker

Säuren durch Zusatz von Salzen organischer Säuren der Ablauf der Gerbung und die Beschaffenheit der Leder nach verschiedener Richtung beeinflusst werden. Einmal wird durch sie die pH-Stabilität der Brühe erhöht, da mit zunehmendem Salzzusatz auch bei gleichem pH-Wert steigende Säuremengen im Gerbsystem vorliegen und außerdem die Salze organischer Säuren stark puffern. Weiter wird mit zunehmendem Salzzusatz das Schwellungsvermögen vermindert, so daß namentlich bei Gerbungen im niederen pH-Bereich flexiblere Leder als ohne Salzzusatz erhalten werden. Der Farbton des Leders wird, wenn man bei gleichem pH-Wert arbeitet, mit zunehmendem Salzzusatz im Sinne einer Aufhellung beeinflusst. Außerdem wird die Diffusion des Gerbstoffes in die Haut beschleunigt, die Bindung dagegen in den meisten Fällen verzögert. Eine Ausnahme machten lediglich die Versuchsleder, die bei pH 3,5 und gleichzeitig niederen Salzmengen gegerbt waren; sie wiesen eine erhöhte Gerbstoffbindung auf, während bei höheren Salzzusätzen auch bei diesem pH-Wert die Durchgerbungszahl eindeutig herabgesetzt war. In Übereinstimmung mit der gesteigerten Flexibilität war eine höhere Dehnbarkeit dieser Leder festzustellen, während andererseits das Verhalten gegenüber Wasser auch in den Fällen gesteigerter Durchgerbungszahl sich verschlechterte. Es handelt sich also hier eindeutig um einen spezifischen Einfluß der Salze, der nicht allein mit der unterschiedlichen Intensität der Gerbstoffbindung erklärt werden kann, wohl aber, wenigstens teilweise, mit dem geringeren Schwellungszustand des Fasergefüges in Zusammenhang stehen dürfte. Unter Berücksichtigung der in den meisten Fällen eintretenden Verzögerung der Gerbstoffbindung und der gleichzeitig auftretenden Verschlechterung des Verhaltens gegen Wasser muss daher auch im Falle von Salzen organischer

Säuren das Vorhandensein größerer Mengen während der ganzen Gerbung abgelehnt werden. Inwieweit unter Umständen ein solcher Zusatz vor der Gerbung oder zu den schlechtesten Brühen in den ersten Gerbstadien durch Verminderung der Schwellung und durch Verbesserung der Diffusion eine Beschleunigung der Gerbung oder Verbesserung der Ledereigenschaften zu bringen vermag, ist in weiteren Untersuchungen noch zu klären.

Die bisherigen Untersuchungen haben sich ausschließlich auf die Verwendung von Mimosarindenextrakt als Gerbmaterial bezogen. Wir werden in einer späteren Veröffentlichung über die entsprechenden Feststellungen mit anderen Gerbmaterialien berichten.

## **Zusammenfassung:**

1. Die durchgeführten Untersuchungen bestätigen die frühere Feststellung, daß der pH-Wert von Gerbbrühen mit steigendem Zusatz von Salzen organischer Säuren erhöht wird, daß sich dieser Anstieg wesentlich stärker als bei den Salzen starker Säuren auswirkt und in der Reihenfolge Oxalat, Formiat, Laktat, Acetat zunimmt.
2. Die Salze organischer Säuren bewirken im Gegensatz zu den Salzen starker Säuren schon für sich ohne Säurezusatz eine bessere Konstanz der pH-Einstellung. In den mit Salzen und Säuren versetzten Gerbrühen war die pH-Konstanz um so besser, je niedriger die Dissoziationskonstante der verwendeten Säure war und je mehr Salz zugesetzt wurde. Diese pH-Stabilität ist einmal auf die stark puffernde Wirkung dieser Salze zurückzuführen und zum andern darauf, daß mit zunehmender Salzmenge erheblich gesteigerte Säuremengen zur Einstellung auf gleichen pH-Wert erforderlich sind und daher große Reserven undissoziierter Säuremoleküle in der Gerbbrühe vorliegen.
3. Die Farbe der Leder ist um so heller, je niedriger der pH-Wertbereich der Gerbung gewählt wird und je mehr Salze organischer Säuren bei gleichem pH-Wert anwesend sind, wobei die Aufhellung in der Reihenfolge Acetat, Formiat, Laktat, Oxalat zunimmt. Die Oxalate bewirken also insgesamt eine starke Aufhellung, während höhere Zusätze von Acetat bei pH 4,5 sogar eine gewisse Dunklung

hervorrufen.

4. Mit zunehmendem Gehalt der Gerbbrühe an Salzen organischer Säuren wird die Diffusion des Gerbstoffes in die Haut beschleunigt, die Bindung dagegen wie bei den Salzen starker Säuren bei den Versuchsreihen ohne pH-Korrektur und bei Einstellung auf pH 4,5 vermindert. Eine Ausnahme tritt lediglich bei geringerem Salzzusatz (0,1 Äq/Liter) und gleichzeitiger Einstellung auf pH 3,5 ein, indem hier die Gerbstoff-Bindung gesteigert wird, und zwar einheitlich bei allen vier Salzen.

5. Ein Einfluss der Salze organischer Säuren auf die Zugfestigkeit des Leders war nicht festzustellen. Dagegen wurde infolge Verminderung der Quellung des Fasergefüges die Flexibilität des Leders mit zunehmendem Salzgehalt erhöht und damit zusammenhängend auch die Dehnbarkeit gesteigert, wobei sich dieser Einfluß erwartungsgemäß bei niederen pH-Werten stärker als bei höherer pH-Einstellung auswirkt.

6. Mit zunehmendem Salzgehalt der Gerbbrühe werden die Benetzbarkeit und die Wasseraufnahme der Leder erhöht. Die durchgeführten Untersuchungen lassen demgemäß erkennen, daß im Hinblick auf eine Steigerung der Gerbbeschleunigung und insbesondere auf eine Qualitätsverbesserung des Leders höhere Zusätze von Salzen organischer Säuren während des ganzen Gerbvorganges nicht zu empfehlen sind. Solche Zusätze kommen höchstens vor der Gerbung oder in den ersten Gerbstadien zur Erreichung flexiblerer Leder und Steigerung der Diffusion des Gerbstoffes in Betracht. Wir danken dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Weiter danken wir Fräulein Ingrid Hertzsch und Fräulein Ingeborg Merkel für ihre verständnisvolle Mitarbeit.

## Literaturverzeichnis:

- 1) 2. Mitteilung: H. Herfeld und K. Schmidt, Über den Einfluß von Salzen starker Mineralsäuren auf die Gerbung mit Mimosarindenextrakt, Das Leder 11, 52 (1960).
- 2) H. Herfeld und K. Schmidt, Das Leder 11, 25 (1960).
- 3) D. Burton, J. M. Harrison und T. Turner, JSLTC 1952, 342.
- 4) G. H. W. Humphreys, Das Leder 4, 97 (1953).

---

## Kategorien:

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

---

## 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/05\\_ueber\\_den\\_einfluss\\_von\\_salzen\\_organischer\\_saeuren\\_auf\\_die\\_gerbung\\_mit\\_mimosarindenextrakt\\_aus\\_dem\\_jahre\\_1960](https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/05_ueber_den_einfluss_von_salzen_organischer_saeuren_auf_die_gerbung_mit_mimosarindenextrakt_aus_dem_jahre_1960)

Last update: 2019/04/28 13:55

