

52 Über den Einfluss verschiedener Neutralisationsmittel auf die Eigenschaften von Chromleder aus dem Jahre 1964

Von H. Herfeld und I. Steinlein

About the Influence of Different Neutralizing Agents on the Characteristics of Chrome Leather

The studies that were conducted were supposed to examine in what way the physical characteristics of chrome leather can be influenced by the kind and quality of the neutralizing agents used. The neutralisation can be considered proper and sufficient, when the pH-value of the aqueous extract ranges between 3,5 and 4,5. At pH-values above 5,0 there has to be expected a decided overneutralisation. But also in the quoted sphere there exist specific influences with regard to the characteristics of leather, of which there have been thoroughly examined, and put forward for the judgement, the State of the grain, the touch and compactness, the softness and toughness, the firmness properties, the extensibility-behaviour and the elasticity of the grain, the reaction to water, the porosity and the reaction to heat. There has to be preferred to the so-called strong neutralizing agents a group of neutralizing agents having a light effect, for, as a whole, they have a more favourable effect on the conduct of leather, due to their more even thorough neutralisation and also due to the fact that there is not the danger of overneutralisation. The strong neutralising agents also do not have a disadvantageous influence on the characteristics of leather if used in small quantities, but as the quantities used are increased, there is found that a number of characteristics shows a marked deterioration.

Wir hatten in einer vorhergehenden Veröffentlichung über Untersuchungen berichtet, die sich mit der Frage der unabdingbaren Mindestneutralisation von Chromleder befassten, und in einer weiteren Arbeit die Unterschiede behandelt, die zwischen den verschiedenen Neutralisationsmitteln hinsichtlich Intensität und Tiefenwirkung der Neutralisation bestehen. Eine erste Gruppe von Neutralisationsmitteln (Soda, Borax, Natrium- und Ammoniumbikarbonat, Ammoniak-Ammonsalz-Puffergemisch, Koreon) bewirkt eine kräftige Neutralisation, doch ist die Tiefenwirkung relativ schlecht, und bei höherem Mengeneinsatz und längerer Einwirkungsdauer ist die Gefahr einer Überneutralisation beträchtlich. Nur das Ammoniak-Ammonsalz-Puffergemisch nimmt insofern eine Ausnahmestellung ein, als zwar auch hier die Gefahr einer Überneutralisation besteht, aber bei jedem Neutralisationsgrad gleichzeitig eine gute Tiefenwirkung erreicht wird. Eine zweite Gruppe (Calcium- und Natriumformiat, Natriumsulfit, Natriumacetat, Natriumlaktat, Neutrigan, Corigen) umfasst ausgesprochen mild wirkende Mittel, die sämtlich unabhängig von der angewandten Menge zu einer raschen und gleichmäßigen Durchneutralisation führen. Der pH-Wert der Lederauszüge liegt bei diesen Mitteln auch beim höchsten Einsatz nie über 4,5, selbst bei starker Überdosierung ist nicht mit der Gefahr einer Überneutralisation zu rechnen, eine besonders intensive Neutralisation ist allerdings mit den Mitteln dieser Gruppe nicht zu erreichen. Nun war anzunehmen, dass sich dieses stark unterschiedliche Verhalten der Neutralisationsmittel hinsichtlich Intensität und Tiefenwirkung der

Neutralisation auch unterschiedlich auf die Ledereigenschaften auswirkt, wobei bei einer Reihe von Mitteln neben der Aziditätsbeeinflussung der Leder noch eine mehr oder weniger ausgeprägte Beeinflussung der Chromkomplexe je nach der Komplexaffinität der Anionen der Neutralisationsmittel hinzukommt, die vom eigentlichen Neutralisationsvorgang nicht zu trennen ist. Stather und Königfeld teilten bereits früher mit, dass grundsätzlich durch jede Neutralisation die Festigkeitswerte, Dehnbarkeit, Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit und Heißwasserbeständigkeit des Leders vermindert würden, die nachteiligen Veränderungen aber um so geringer seien, je milder und weniger alkalisch die angewandten Neutralisationsmittel waren. Ohne Zweifel können durch eine unsachgemäße Neutralisation erhebliche Qualitätsminderungen verursacht werden. Wir haben daher inzwischen auch zu dieser den Praktiker besonders interessierenden Frage, ob und wie die verschiedenen Neutralisationsmittel nach Art und Menge die wichtigsten Ledereigenschaften beeinflussen, eingehende vergleichende Untersuchungen an Kalbleder durchgeführt, über deren Ergebnisse nachstehend berichtet werden soll.

1. Durchführung der Versuche und erreichter Neutralisationsgrad

Bei den durchgeführten Versuchen wurde wieder von einem einheitlich hergestellten Ledermaterial ausgegangen. Die verwendeten Kalbfelle wurden zunächst im Normalverfahren unserer Lehrgerberei den Arbeiten der Wasserwerkstatt unterzogen, dann vollständig entkalkt, normal gebeizt, mit 80% Wasser, 0,8% Schwefelsäure und 6% Kochsalz zwei Stunden gepickelt und über Nacht in der Pickelflotte belassen. End-pH-Wert der Flotte 3,1 - 3,3. Am nächsten Tage wurden sie im frischen Bad mit 80% Wasser, 2% Kochsalz und 2,5% Chromoxid unmaskiert gegerbt, da Maskierungsmittel schon eine gewisse Vorneutralisation bewirken können. Gearbeitet wurde mit Chromosal B, das schon am Tag zuvor heiß gelöst und zu einem Drittel mit 33% Basizität, zu zwei Drittel in zwei Anteilen mit 50% Basizität zugegeben wurde. Die Laufzeit betrug insgesamt sechs Stunden, der End-pH-Wert der Gerbbrühe lag zwischen 3,8 und 4,0. Die Leder wurden dann 48 Stunden auf dem Bock gelagert, abgewelkt, gefalzt, in Hälften geteilt und so auf die verschiedenen Versuche aufgeteilt, dass durch exakten Vergleich von Gegenhälften der strukturelle Einfluss weitgehend ausgeschlossen wurde. Für jeden Versuch wurden vier halbe Kalbfelle verwendet, die weiteren Angaben beziehen sich auf das in diesem Stadium ermittelte Falzgewicht. Dann wurde jede Partie getrennt 1/2 Stunde bei 35° C gut gespült und mit 150% Wasser von 35° C und der jeweils berechneten Menge an Neutralisationsmitteln (s. u.) eine bzw. zwei Stunden neutralisiert. Anschließend wurden die Leder wieder 15 Minuten gespült, wobei die Temperatur gleichzeitig auf 60° C gesteigert wurde, dann einheitlich bei einer Flotte von 150% Wasser bei 60° C gefärbt und einheitlich mit 1,5% Coripol K und 0,5% Klauenöl gefettet. Dann wurde ein kationischer Nachsatz mit 0,5% Lipaminlicker O nachgesetzt. Schließlich wurden die Felle leicht aufgespannt, bei Zimmertemperatur getrocknet, gemeinsam eingespänt, gestollt und in diesem Zustand für die Beurteilung der äußeren Beschaffenheit und die Durchführung der vergleichenden Untersuchungen verwendet. Wir haben bewusst davon Abstand genommen, den Ledern noch eine Deckfarbenzurichtung zu geben oder sie abzubügeln oder glanzzustoßen, da dadurch u. U. Unterschiede in den Eigenschaften des Leders, die durch die Neutralisation bewirkt werden, hätten verdeckt werden können und wir damit zu falschen Beurteilungen des eigentlichen Neutralisationseinflusses gekommen wären.

Zur Durchführung der Neutralisation wurden die gleichen 15 Neutralisationsmittel verwendet, die wir bei den vorhergehenden Arbeiten zur Anwendung brachten. In der vorhergehenden Veröffentlichung hatten wir für alle Neutralisationsmittel Angaben über Molekulargewicht, Äquivalentgewicht und die

theoretischen Einsatzmengen mitgeteilt und ebenso die durch potentiometrische Titration ermittelten effektiven Einsatzmengen angegeben und erläutert. Es sei daher zunächst auf die dortigen Angaben verwiesen.

Des einfacheren Vergleichs wegen sind in Tabelle 1 diese Angaben, soweit sie die effektiven Einsätze dieser Arbeit betreffen, nochmals zusammengestellt. Der Einsatz der verschiedenen Neutralisationsmittel erfolgte stets in äquivalenter Menge und damit gleichem Alkaliverbrauch. In einer ersten Neutralisationsreihe wurde mit 1% Natriumbikarbonat bzw. äquivalenten Mengen der anderen Neutralisationsmittel eine Stunde neutralisiert, wobei die Zugabe auf einmal erfolgte. Diese Reihe charakterisiert also etwa die untere Einsatzgrenze der verschiedenen Mittel. In einer zweiten Reihe haben wir mit 2,5% Natriumbikarbonat und äquivalenten Mengen der anderen Neutralisationsmittel gearbeitet, also Mengen, die die in der Praxis übliche oberste Grenze charakterisieren, vielleicht sogar schon etwas darüber liegen. Dabei erfolgte die Zugabe in zwei Raten mit einem Abstand von 30 Minuten, die Einwirkungsdauer wurde auf zwei Stunden verlängert. Schließlich wurden bei denjenigen Neutralisationsmitteln, die bei hoher Anwendung zu einer ausgesprochenen Überneutralisation neigen, noch mit einem absichtlich extrem hoch gewählten Einsatz von 5% Natriumbikarbonat bzw. äquivalenten Mengen der anderen Neutralisationsmittel und einer Einwirkungsdauer von zwei Stunden gearbeitet, um damit mit Sicherheit in das Gebiet einer Überneutralisation zu kommen.

Tabelle 1

Tabelle 1

Einsatzmengen der verwendeten Neutralisationsmittel

Nr.	Neutralisationsmittel	tatsächliche Einsatzmengen in g auf 100 g Falzgewicht		
		1% NaHCO ₃	2,5% NaHCO ₃	5% NaHCO ₃
1	Soda wasserfrei	0,665	1,66	3,32
2	Borax 10 H ₂ O	1,94	4,85	9,70
3	Natriumbikarbonat	1,00	2,50	5,00
4	Ammoniumbikarbonat	0,96	2,40	4,80
5	Ammoniak/Ammonchlorid	3,93	9,82	19,64
		23%ige Lösung		
6	Natriumthiosulfat 5 H ₂ O	15,55	38,87	—
7	Natriumsulfit	1,31	3,27	—
8	Natriumformiat	0,87	2,17	—
9	Calciumformiat	0,87	2,17	—
10	Natriumoxalat	1,50	3,75	—
11	Natriumacetat 3 H ₂ O	1,68	4,20	—
12	Natriumlaktat flüssig ca. 50%ig	2,36	5,90	—
13	Neutrigan (BASF)	1,25	3,12	—
14	Koreon weiß BF (Röhm & Haas)	1,16	2,90	—
15	Corigan N (Benckiser)	1,34	3,35	—

Wir weisen darauf hin, dass wir in den weiteren Ausführungen der Einfachheit halber jeweils von 1, 2,5 und 5% sprechen werden, man sich aber dabei klar sein muss, dass diese absoluten Prozentwerte nur für Natriumbikarbonat gelten, während bei den anderen Mitteln jeweils die in Tabelle 1 angeführten äquivalenten Einsatzmengen Anwendung fanden.

In Tabelle 2 sind zunächst die End-pH-Werte der Neutralisationsflotten zusammengestellt. Die Werte bestätigen die bereits in unserer früheren Arbeit festgestellten Unterschiede zwischen den verschiedenen Gruppen von Neutralisationsmitteln. Bei den starken Neutralisationsmitteln Nr. 1-5 und 14 liegen auch die End-pH-Werte noch verhältnismäßig hoch, und zwar

bei 1% zwischen 5,8 und 7,3,

bei 2,5% zwischen 6,3 und 7,8,

bei 5% zwischen 6,5 und 8,1.

Bei den milden Neutralisationsmitteln liegen sie dagegen erheblich niedriger, und zwar

bei 1% zwischen 4,0 und 5,0,

bei 2,5% zwischen 4,3 und 5,2.

Das Natriumoxalat liegt mit 5,5 und 5,7 zwischen diesen beiden Gruppen. Schon die End-pH-Werte lassen erkennen, dass bei den milden Neutralisationsmitteln, selbst bei höchsten üblichen Einsatzmengen, nicht mit der Gefahr einer Überneutralisation der Leder, auch nicht der äußeren Schichten der Leder zu rechnen ist und damit eine ausgesprochene Schonung des Narbens erwartet werden kann. Andererseits ist aber mit diesen pH-Werten der Flotten auch der maximal erreichbaren Intensität der Neutralisation eine Grenze gesetzt, die allerdings normalerweise völlig ausreicht. Mit den starken Neutralisationsmitteln kann man ohne Zweifel eine intensivere Neutralisation erreichen, aber die Gefahr einer Überneutralisation und damit eines ungünstigen Einflusses auf die Ledereigenschaften, insbesondere auf die Beschaffenheit des Narbens ist bei diesen Mitteln sehr beträchtlich. Das gilt insbesondere für die 3 Produkte Soda, Borax und das Ammoniak-Ammonsalz-Puffergemisch, in etwas verringertem Umfang für die beiden Bikarbonate.

Tabelle 2 enthält außerdem die pH-Werte der Lederauszüge, die im wesentlichen die vorstehenden Darlegungen bestätigen. Wenn mit 1% gearbeitet wird, so sind die Unterschiede noch verhältnismäßig gering, die pH-Werte liegen bei den starken Mitteln zwischen 3,6 und 4,4, bei den milden zwischen 3,3 und 3,5. Mit einer Überneutralisation dürfte in keinem Fall zu rechnen sein, auch wenn man nach den früheren Untersuchungen berücksichtigt, dass bei den starken Neutralisationsmitteln die Unterschiede zwischen Außenschichten und Mittelzone recht beträchtlich sind und damit im Narben höhere Werte vorliegen dürften, als die Durchschnitts-pH-Werte der Tabelle 2 erkennen lassen.

Tabelle 2

Nr.	Neutralisationsmittel	End-pH-Werte der Flotten			pH-Werte der Lederauszüge		
		1%	2,5%	5%	1%	2,5%	5%
1	Soda	6,5	6,9	7,4	3,8	5,2	6,8
2	Borax	6,8	7,2	7,7	3,8	5,0	6,7
3	Natriumbikarbonat	6,0	6,4	6,6	3,6	5,0	6,5
4	Ammoniumbikarbonat	5,8	6,3	6,5	3,7	5,1	6,4
5	Ammoniak / Ammonchlorid	7,3	7,8	8,1	4,4	5,6	6,7
6	Natriumthiosulfat	4,5	4,5	—	3,5	3,7	—
7	Natriumsulfit	4,7	4,9	—	3,5	3,8	—
8	Natriumformiat	4,2	4,6	—	3,4	3,5	—
9	Calciumformiat	4,2	4,5	—	3,5	3,6	—
10	Natriumoxalat	5,5	5,7	—	3,5	3,8	—
11	Natriumacetat	4,5	4,9	—	3,4	3,7	—
12	Natriumlaktat	4,0	4,3	—	3,3	3,5	—
13	Neutrigan	4,5	4,9	—	3,4	3,9	—
14	Koreon	6,1	6,5	—	3,9	4,4	—
15	Coriagen N (Bendiser)	5,0	5,2	—	3,5	3,7	—

Beim Einsatz von 2,5% sind die Unterschiede dagegen stark ausgeprägt. Während bei den milden Neutralisationsmitteln die pH-Werte der Lederauszüge zwischen 3,5 und 3,9 schwanken und damit Überneutralisation nicht zu befürchten ist, liegen bei den starken Neutralisationsmitteln dieser Serie die Werte zwischen 5,0 und 5,6 und damit schon sehr an der Grenze, oberhalb der mit einer Überneutralisation zu rechnen ist. Insbesondere wenn man wieder berücksichtigt, dass die Außenzonen noch höhere pH-Werte aufweisen, als der Durchschnittsauszug des Leders erkennen lässt, so sollte man im allgemeinen eine Neutralisation anstreben, bei der die pH-Werte des Leders nach oben nicht oder nicht nennenswert über 5 liegen. Im vorliegenden Fall wird diese Grenze teilweise schon überschritten. Besonders ungünstig sind nach dieser Richtung erwartungsgemäß die mit

5 %igem Einsatz erhaltenen Werte, die zwischen 6,4 und 6,8 liegen, also bereits im ausgesprochenen

Bereich der Überneutralisation, was ja mit dieser Versuchsreihe auch angestrebt war, um festzustellen, wie sich eine eindeutige Überneutralisation auf die Eigenschaften des Leders auswirkt.

Über die unterschiedliche Tiefenwirkung der verschiedenen Neutralisationsmittel hatten wir bereits in der vorhergehenden Veröffentlichung zahlenmäßige Angaben gemacht. Damals hatten wir mit einem sehr kräftigen Hautmaterial (Stärke der trockenen Leder im Mittel 4,4 mm) gearbeitet und durch Feststellung von Differenzwerten bei Schichtuntersuchungen das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Neutralisationsmittel hinsichtlich ihrer Tiefenwirkung zahlenmäßig charakterisiert. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns damit begnügt, die Lederschnitte mit Bromkresolgrün zu prüfen, um lediglich qualitative Angaben zu erhalten. Dabei war bei den starken Neutralisationsmitteln 1-4 und 14 bei 1%igem Einsatz erwartungsgemäß eine scharf abgegrenzte Zonenbildung zu erkennen, wobei die grüne bzw. gelbgrüne Zone im Innern bei Borax mit 70% am stärksten ausgeprägt war, dann folgten Soda und Koreon mit 50% und die beiden Bikarbonate mit 33%. Lediglich das Ammoniak-Ammonsalz-Gemisch wies in seiner ganzen Dicke eine fast gleichmäßige Färbung auf, ergab also wieder eine wesentlich bessere Tiefenwirkung als die anderen Produkte dieser Gruppe. Bei 2,5%igem Einsatz war die Durchneutralisation, soweit sie mit Bromkresolgrün zu charakterisieren ist, wesentlich weiter fortgeschritten, die Leder zeigten im größten Teil ihres Schnitts eine Blaufärbung und bei 5%igem Einsatz war erwartungsgemäß in allen Fällen eine völlige Blaufärbung durch den ganzen Schnitt festzustellen, vielleicht mit Ausnahme des Borax, das auch hier noch eine leichte grünblaue Zone im Innern erkennen ließ, ein erneuter Beweis, dass die Tiefenwirkung bei diesem Produkt am ungünstigsten ist.

In der Gruppe der milden Neutralisationsmittel war dagegen bei allen Produkten immer wieder eine in der ganzen Schnittdicke gleichmäßige, teils grüngelbe, teils blaugrüne Färbung festzustellen. Die Intensität der Neutralisation war zwischen den verschiedenen Produkten, wie auch die Werte der Tabelle 2 zeigen, etwas unterschiedlich, eine gute Tiefenwirkung und damit gleichmäßige Durchneutralisation war dagegen in allen Fällen gewährleistet.

2. Äußere Beschaffenheit und chemische Zusammensetzung der Leder

In der äußeren Beschaffenheit der erhaltenen Leder waren zum Teil erhebliche Unterschiede festzustellen. Bei den starken Neutralisationsmitteln 1-4 wiesen die Leder bei Anwendung von 1% sämtlich einen glatten Narben auf und besaßen eine volle und geschmeidige Beschaffenheit. Bei den mit Borax neutralisierten Ledern war der Narben auffallend glatt, der Griff allerdings etwas fester, was vermutlich mit der geringeren Tiefenwirkung dieses Produktes und der dadurch bewirkten ungleichmäßigeren Fettverteilung im Zusammenhang stehen dürfte. Bei Anwendung von 2,5% dieser Gruppe erschienen uns die Leder sämtlich etwas weicher zu sein, wobei auch hierfür die andere Fettverteilung bei höherer Intensität der Neutralisation in erster Linie verantwortlich sein dürfte. Andererseits waren die Leder namentlich in den Flamen bereits etwas losnarbig, zeigten also schon die ersten Anzeichen einer Überneutralisation, wobei sich Soda und Borax grundsätzlich ungünstiger auswirkten als die beiden Bikarbonate. Bei den beiden ersteren Mitteln war auch der Narben deutlich gröber geworden. Bei 5%igem Einsatz waren die Leder dagegen alle leerer, härter, bleichiger und zeigten eine typische Vergröberung des Narbens. Die Flamen waren in allen Fällen lose, wobei sich vielleicht auch hier Soda und Borax etwas ungünstiger verhielten, aber auch die mit Bikarbonat neutralisierten Leder ließen jetzt deutlich die Merkmale einer Überneutralisation erkennen. Es bestätigt sich damit auch in der äußeren Beschaffenheit, dass bei Steigerung des pH-Werts der

wässrigen Lederauszüge über etwa 5 nach oben mit den bekannten ungünstigen Auswirkungen einer Überneutralisation auf die äußere Beschaffenheit der Leder zu rechnen ist. Grundsätzlich ungünstiger verhielt sich in dieser Gruppe das Ammoniak-Ammonchlorid-Puffergemisch, das schon bei Anwendung in niedrigster Menge nicht so volle und weiche Leder ergab wie die anderen Produkte, und bei dem bei höherer Ansatzmenge die Tendenz nach leerer, blechiger und schließlich ausgesprochen klappriger Beschaffenheit der Leder wesentlich stärker ausgeprägt war. Man kann daher dieses Neutralisationsgemisch unseres Erachtens, von Ausnahmefällen gewisser technischer Leder abgesehen, bei dem es vor allem darauf ankommt, starke Leder in ihrer ganzen Dicke durchzuneutralisieren und gleichzeitig eine verhältnismäßig intensive Neutralisation zu erreichen, für die meisten Lederarten nicht empfehlen.

Grundsätzlich andersartig waren die Leder beschaffen, die mit den milden Neutralisationsmitteln behandelt worden waren. Hier zeigten sich in keinem Fall die typischen Nachteile einer Überneutralisation. In dem geprüften Neutralisationsbereich besaßen die Leder durchweg einen milden Griff, ein feines Narbenbild und eine ausgesprochene Narbenfestigkeit, Eigenschaften, die sich auch bei Anwendung von 2,5% nicht verloren. In Weichheit bzw. Stand waren allerdings zwischen den verschiedenen Mitteln erhebliche Unterschiede festzustellen. Dabei sei nach der Richtung der Weichheit hin zunächst das Natriumthiosulfat gesondert angeführt, das bei den hohen Einsatzmengen (die in der vorhergehenden Veröffentlichung begründet wurden) bei allen Konzentrationen eine extrem weiche, lappige Lederbeschaffenheit ergab, die graduell mit zunehmender Neutralisationsintensität noch zunahm. Hier spielt ohne Zweifel die mit der Verwendung dieses Mittels verbundene stärkere Schwefelabscheidung eine erhebliche Rolle. Von den anderen Mitteln wiesen die mit Natriumformiat und Neutrigan neutralisierten Leder eine etwas weichere und geschmeidigere Beschaffenheit auf als bei den anderen Mitteln, wobei im Falle des Neutrigans noch eine größere Fülle hinzukam. Bei den anderen Mitteln waren die Leder etwas fester im Griff, ohne dass allerdings von einer ausgesprochenen Härte des Leders oder auch des Narbens gesprochen werden könnte. Eine Ausnahme machte nach dieser Richtung lediglich das Natriumoxalat und bis zu einem gewissen Grade auch das Natriumacetat. Die mit Natriumoxalat neutralisierten Leder waren ausgesprochen härter, wobei sich diese Härte mit zunehmendem Mengeneinsatz noch steigerte. Diese Erscheinung ist bereits von der Verwendung des Oxalats als Maskierungsmittel her bekannt, wir hatten sie auch bei den diesbezüglichen Untersuchungen festgestellt, die der eine von uns zusammen mit M. Oppelt durchgeführt hatte, und es schien uns interessant, dass auch bei Anwendung des Oxalats als Neutralisationsmittel sich wieder die gleiche Beobachtung zeigte. Bei dem Natriumacetat war die Verhärtung nicht so stark wie bei dem Oxalat ausgeprägt, aber auch hier bis zu einem gewissen Grad festzustellen, wobei aber gleichzeitig ein besonders feines Narbenbild als Vorteil für dieses Mittel unbedingt hervorgehoben werden muss.

In der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Leder sind nennenswerte Unterschiede - abgesehen von den bereits diskutierten Aziditätsverhältnissen - nicht festzustellen. Der Chromoxidgehalt der Leder schwankte zwischen 4,1 und 4,3%, der Gehalt an zusätzlichen Mineralstoffen lag in allen Fällen unter 1%, die Leder waren vor und nach der Neutralisation jeweils gut gespült worden. Gewisse Unterschiede waren vielleicht bezüglich der im Leder vorhandenen Fettmenge festzustellen, und wir haben daher die diesbezüglichen Werte für das extrahierbare und das nicht extrahierbare (gebundene) Fett sowie die sich daraus errechneten Gesamtfettgehalte in Tabelle 3 zusammengestellt. Dabei zeigen interessanterweise die mit den starken Neutralisationsmitteln gefetteten Leder durchweg bei 1% Neutralisationsmittel einen etwas höheren Gehalt an Gesamtfett (5,4-5,8%) als die milden Neutralisationsmittel (4,9-5,4%). Diese Unterschiede hängen kaum mit einer höheren Fettbindung zusammen, sondern mit einer höheren Aufnahme des extrahierbaren Fettanteils. Mit zunehmender Intensität der Neutralisation nimmt dann aber die Gesamtfettmenge eindeutig ab. Bei den milden Neutralisationsmitteln war dagegen ein diesbezüglicher Einfluss der Intensität der Neutralisation zwar bei einigen Mitteln angedeutet, aber

doch durchweg nur in sehr geringem Maße festzustellen. Eine Ausnahme machen interessanterweise die beiden Leder, die mit dem Ammoniak-Ammonsalz-Puffergemisch und mit Thiosulfat neutralisiert worden waren und die durchweg einen höheren Gehalt an gebundenem Fett aufwiesen, während im übrigen der Einfluss der verschiedenen Neutralisationsmittel und der Intensität der Neutralisation auf die Fettbindung nur gering ist.

Dicke und Festigkeitseigenschaften der Leder

In Tabelle 3 sind auch Angaben über die mittlere Dicke der Leder enthalten, und zwar die Mittelwerte aller Dickenmessungen, die bei den verschiedenen Bestimmungen der Festigkeitseigenschaften gemacht wurden. Da die Proben für die physikalischen Prüfungen jeweils an genau den gleichen Stellen entnommen wurden, können diese Werte zu einem exakten Vergleich herangezogen werden. Da außerdem die Leder vor der Neutralisation auf eine möglichst einheitliche Stärke gefalzt wurden, darf gefolgert werden, dass vorhandene Dickenunterschiede durch das jeweils angewandte Neutralisationsmittel bzw. die Intensität der Neutralisation verursacht wurden. Bei den starken Neutralisationsmitteln ist mit zunehmender Intensität der Neutralisation eindeutig eine Verminderung der Lederdicke festzustellen, was mit der auch gefühlsmäßig getroffenen Feststellung übereinstimmt, dass die Leder bei den Mitteln dieser Gruppe mit zunehmender Neutralisation etwas leerer im Griff waren. Erwähnenswert ist, dass sich die besonders leere und teilweise klapprige Beschaffenheit der mit Ammoniak-Ammonchlorid neutralisierten Leder auch deutlich in einer geringen Lederstärke (niederste Werte aller Leder dieser Arbeit) auswirkt. Bei den milden Neutralisationsmitteln ist ein so deutlicher Einfluss der Intensität der Neutralisation auf die Dickenwerte nicht festzustellen. Hervorgehoben sei, dass im Fall des Neutrigan die Dicke der Leder am größten war und mit zunehmender Einsatzmenge noch ansteigt, eine Feststellung, die mit der bekannten substanzvermehrenden Wirkung gerade dieses Neutralisationsmittels zusammenhängen dürfte. Relativ hohe Dickenwerte, die auf eine Verbesserung der Fülle hindeuten, sind auch bei den mit Thiosulfat, Natriumoxalat, Natriumacetat, Natriumlaktat, Koreon und Coriagen neutralisierten Ledern festzustellen. Dabei ist bemerkenswert, dass die verhärtende Eigenschaft des Oxalats und bis zu einem gewissen Grade auch des Acetats nicht etwa mit einer Verminderung der Dicke parallel läuft. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Festigkeitseigenschaften der Leder, wobei für alle Untersuchungen dieser Eigenschaft (ebenso wie der meisten anderen physikalischen Eigenschaften) jeweils 3 Leder herangezogen, bei diesen an 3 verschiedenen Stellen Proben entnommen wurden, so dass die Werte der Tabelle 4 jeweils Mittelwerte von 9 Einzelbestimmungen darstellen. Wenn man von gewissen strukturell bedingten Schwankungen absieht, die auch durch die Mittelwerte nicht restlos ausgeglichen werden konnten, so zeigen sich bei den verschiedenen starken Neutralisationsmitteln für alle 3 Festigkeitseigenschaften etwa Werte in gleicher Größenordnung. Die etwas höheren Werte des mit dem

Ammoniak-Ammonchlorid-Puffergemisch neutralisierten Leders dürften mit der sehr flachen Beschaffenheit dieser Leder im Zusammenhang stehen. Mit zunehmender Intensität der Neutralisation tritt eine Verminderung der Festigkeitseigenschaften ein. Dabei ist dieser Einfluss zunächst im Bereich von 1% bis 2,5%, also in dem Bereich, in dem diese Mittel etwa in der Praxis eingesetzt werden, doch durchweg verhältnismäßig gering, ein stärkeres Absinken tritt erst ein, wenn der Bereich einer typischen Überneutralisation erreicht ist, so dass die mit 5% neutralisierten Leder durchweg eine sehr deutliche Verminderung der Festigkeitswerte erkennen lassen. Im Gegensatz dazu ist ein solcher Einfluss der Intensität der Neutralisation bei milden Neutralisationsmitteln zumeist

nicht festzustellen. In einigen Fällen treten zwar mäßige Verminderungen der Festigkeitseigenschaften ein, bei den meisten Mitteln dagegen Erhöhungen, so dass wir bei dieser Gruppe der Neutralisationsmittel zum mindesten nicht auf einen grundsätzlich festigkeitsverschlechternden Einfluss schließen möchten. Besonders interessant ist andererseits, dass mit Ausnahme der mit Thiosulfat, Oxalat und Acetat neutralisierten Leder die Festigkeitseigenschaften dieser Gruppe wesentlich höher liegen als die Festigkeitseigenschaften der Leder, die mit den starken Neutralisationsmitteln behandelt wurden, während die Festigkeitseigenschaften der 3 angeführten Leder etwa in der Größenordnung der Werte liegen, die mit den starken Neutralisationsmitteln erhalten wurden. Man kann demgemäß folgern, dass unabhängig von der Neutralisationsintensität die meisten mild wirkenden Neutralisationsmittel wesentlich günstigere Festigkeitseigenschaften liefern als die starken Neutralisationsmittel, wobei dieser Einfluss nicht etwa mit der unterschiedlichen Dicke zusammenhängt, da die mit den milden Mitteln behandelten Leder zumeist höhere Dicken aufweisen und daher bei der Berechnung der Festigkeitswerte auf Dickeneinheit niedrigere Festigkeitswerte hätten ergeben müssen, wenn es sich hier nur um einen Dickeneinfluss handeln würde.

Tabelle 3

Tabelle 3 Freies und gebundenes Fett, mittlere Dickenwerte

Nr.	Neutralisationsmittel	% extrahierbares Fett			% nicht extrahierbares Fett			Gesamtfett			Mittlere Dicke in mm		
		1%	2,5%	5%	1%	2,5%	5%	1%	2,5%	5%	1%	2,5%	5%
1	Soda	4,1	3,8	3,8	1,4	1,4	1,2	5,5	5,2	5,0	1,04	0,99	0,97
2	Borax	4,2	3,5	3,4	1,6	1,3	1,0	5,8	4,8	4,4	1,11	1,06	1,02
3	Natriumbikarbonat	4,0	3,5	3,6	1,6	1,5	1,4	5,6	5,0	5,0	1,04	0,99	0,97
4	Ammoniumbikarbonat	4,3	3,9	4,0	1,5	1,6	1,2	5,8	5,5	5,2	1,06	1,01	0,96
5	Ammoniak / Ammonchlorid	3,4	3,6	3,5	2,0	1,8	1,5	5,4	5,4	5,0	0,96	0,94	0,90
6	Natriumthiosulfat	3,4	3,4	—	2,0	2,3	—	5,4	5,7	—	1,15	1,14	—
7	Natriumsulfid	3,7	3,5	—	1,6	1,9	—	5,3	5,4	—	1,09	1,06	—
8	Natriumformiat	3,7	3,7	—	1,5	1,6	—	5,2	5,3	—	1,08	1,06	—
9	Calciumformiat	4,0	3,8	—	1,3	1,4	—	5,3	5,2	—	1,09	1,11	—
10	Natriumoxalat	3,8	3,7	—	1,4	1,3	—	5,2	5,0	—	1,19	1,21	—
11	Natriumacetat	3,6	3,6	—	1,4	1,4	—	5,0	5,0	—	1,17	1,14	—
12	Natriumlaktat	3,4	3,4	—	1,5	1,6	—	4,9	5,0	—	1,16	1,18	—
13	Neutrigan	3,3	3,2	—	1,7	1,6	—	5,0	4,8	—	1,20	1,27	—
14	Koreon	3,6	3,3	—	1,4	1,4	—	5,0	4,7	—	1,12	1,14	—
15	Coriagen	3,3	3,4	—	1,7	1,5	—	5,0	4,9	—	1,15	1,16	—

Tabelle 4

Tabelle 4 Festigkeitseigenschaften

Nr.		Zugfestigkeit kp/cm ²			Stichausreißfestigkeit kp/cm			Weiterreißfestigkeit kp/cm		
		1%/	2,5%/	5%/	1%/	2,5%/	5%/	1%/	2,5%/	5%/
1	Soda	245	238	228	76	75	69	37	34	31
2	Borax	233	224	205	78	76	67	35	34	30
3	Natriumbikarbonat	243	240	220	81	80	75	40	40	31
4	Ammoniumbikarbonat	243	240	223	79	77	73	39	42	35
5	Ammoniak / Ammonchlorid	260	254	239	81	80	74	42	39	34
6	Natriumthiosulfat	236	245	—	92	93	—	40	34	—
7	Natriumsulfid	279	283	—	115	113	—	59	57	—
8	Natriumformiat	296	293	—	118	121	—	57	53	—
9	Calciumformiat	277	284	—	120	119	—	54	54	—
10	Natriumoxalat	251	257	—	94	99	—	42	45	—
11	Natriumacetat	248	250	—	93	91	—	39	42	—
12	Natriumlaktat	286	283	—	114	115	—	55	50	—
13	Neutrigan	285	282	—	107	105	—	49	47	—
14	Koreon	286	295	—	115	110	—	52	49	—
15	Coriagen	297	304	—	117	113	—	54	50	—

4. Dehnung und Narbenelastizität der Leder

In Tabelle 5 sind die Werte für die Dehnbarkeit der verschiedenartig neutralisierten Leder zusammengestellt, wobei wir der Vollständigkeit halber auch die Werte der Bruchdehnung angeführt haben, obwohl wir ihnen keine allzu große Bedeutung für die Beurteilung des Gebrauchswerts eines Leders zuerkennen, da die meisten Leder bei praktischem Gebrauch nie so intensiv auf Dehnung beansprucht werden. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Neutralisationsmitteln kommen auch in der Bruchdehnung wesentlich weniger zum Ausdruck als bei den Dehnungswerten, die bei niedrigerer Belastung festgestellt wurden und diesen letzteren Werten sprechen wir eine wesentlich größere Bedeutung zu. Die Werte der Bruchdehnung zeigen allerdings bereits für die starken Neutralisationsmittel deutlich, dass mit zunehmender Intensität der Neutralisation zunächst eine Zunahme, im Bereich der Überneutralisation aber wieder eine starke Abnahme der Dehnbarkeit erfolgt.

Die Feststellung der Dehnbarkeit bei niedriger Belastung erfolgte in Anlehnung an die Güte-Bedingungen für Treibriemenleder und Ledertreibriemen RAL 066 A 3 derart, dass Proben der Leder von 20 mm Breite bei einer Meßlänge von 150 mm unter Einhaltung des dort vorgeschriebenen Zeitplans von einer Grundspannung von 10 kp/cm² ausgehend nacheinander auf die Prüfspannungen von 20, 30, 40, 50 und noch einmal 50 kp/cm² gebracht und dann jeweils wieder auf die Grundspannung von 10 kp/cm² entlastet wurden. Nach jeder Spannung und jeder Entspannung wurde die Gesamtlängung der Messstrecke gemessen und daraus die Dehnbarkeit bei verschiedener Belastung und zum anderen auch die bleibende Dehnung bei der nachfolgenden Entlastung in Prozent errechnet. Die Werte der Tabelle 5 lassen, wenn man zunächst die bei Neutralisation mit 1% ermittelten Werte in Vergleich setzt, Unterschiede erkennen, die mit der früher beschriebenen äußeren Beschaffenheit der Leder durchaus in Zusammenhang stehen. So weist das mit Ammoniak-Ammonchlorid neutralisierte Leder bei weitem die geringste Dehnung auf (4,5%), was mit der leeren und klapprigen Beschaffenheit dieses Leders durchaus übereinstimmt. Auch die mit Natriumoxalat und Natriumacetat neutralisierten Leder liegen mit den Werten von 7,2 bzw. 6,9% (bei 50 kg Belastung) noch verhältnismäßig niedrig. Anschließend folgt eine Gruppe mit Dehnungen zwischen 8 und 10%, wozu die beiden Bikarbonate, Natriumsulfid, Calciumformiat, Natriumlaktat, Koreon und Coriagen gehören.

Tabelle 5

Tabelle 5 Dehnbarkeit bei verschiedener Belastung

Nr.	Neutralisationsmittel	% Dehnung bei einer Belastung von kp/cm ²															% Bruchdehnung		
		1%					2,5%					5%					1%	2,5%	5%
		20	30	40	50	50	20	30	40	50	50	20	30	40	50	50			
1	Soda	2,4	5,0	8,0	10,9	10,5	3,5	5,7	8,3	11,5	12,0	1,6	3,8	6,0	7,9	8,1	39	46	31
2	Borax	4,3	6,4	9,0	11,8	12,0	4,6	7,0	10,4	13,0	13,2	2,9	4,0	6,3	7,7	8,1	42	47	39
3	Natriumbikarbonat	2,9	4,5	6,2	8,1	8,4	2,9	4,7	7,1	9,8	10,0	2,0	3,1	4,1	5,6	7,0	45	48	40
4	Ammoniumbikarbonat	3,2	4,8	7,2	9,3	9,6	3,4	5,0	7,9	10,6	10,9	2,2	3,6	5,2	6,3	7,6	43	50	38
5	Ammoniak/Ammonchlorid	1,5	2,1	3,1	4,1	4,5	1,7	2,5	3,6	5,2	5,4	0,9	1,2	1,9	2,9	3,4	36	42	30
6	Natriumthiosulfat	4,0	6,2	9,3	12,2	12,4	3,9	6,2	9,3	12,4	12,6	—	—	—	—	—	56	54	—
7	Natriumsulfid	2,7	3,9	5,6	7,0	7,8	2,6	4,2	6,1	8,1	8,5	—	—	—	—	—	50	49	—
8	Natriumformiat	3,3	6,0	8,1	9,7	10,9	3,4	5,6	7,8	9,8	10,2	—	—	—	—	—	45	47	—
9	Calciumformiat	2,4	3,7	5,2	7,8	8,2	2,6	3,2	6,2	8,4	9,1	—	—	—	—	—	44	47	—
10	Natriumoxalat	2,1	3,2	4,8	6,4	7,2	2,8	3,7	5,2	6,8	7,2	—	—	—	—	—	40	42	—
11	Natriumacetat	2,5	3,5	5,1	6,4	6,9	2,5	3,7	5,2	6,6	7,0	—	—	—	—	—	42	42	—
12	Natriumlaktat	2,8	4,0	6,0	7,5	7,9	2,7	4,2	5,7	7,3	7,6	—	—	—	—	—	46	50	—
13	Neutrigan	3,1	6,8	9,7	11,3	11,4	3,4	6,9	9,5	11,1	11,5	—	—	—	—	—	48	52	—
14	Koreon	3,8	5,0	6,7	8,6	9,4	3,7	5,6	7,6	9,7	10,3	—	—	—	—	—	46	49	—
15	Coriagen	3,7	4,9	6,3	8,0	9,1	3,7	5,5	7,0	8,8	9,0	—	—	—	—	—	42	49	—

Tabelle 6

Tabelle 6 Bleibende Dehnung in Prozent

Nr.	Neutralisationsmittel	vorherige Belastung auf kp/cm ²														
		1%					2,5%					5%				
		20	30	40	50	50	20	30	40	50	50	20	30	40	50	50
1	Soda	1,9	3,3	3,8	6,7	7,2	2,6	3,9	4,8	8,1	8,2	1,5	2,2	2,7	4,9	5,2
2	Borax	3,2	4,7	6,9	8,4	8,6	3,1	4,8	7,3	8,8	9,1	2,0	2,8	4,2	5,2	5,4
3	Natriumbikarbonat	2,0	3,0	3,7	6,2	6,3	2,2	3,1	4,8	6,6	7,2	1,6	2,1	2,6	3,6	3,8
4	Ammoniumbikarbonat	2,2	3,3	3,9	6,0	6,2	2,1	3,3	4,9	7,0	7,5	1,4	2,2	2,9	4,0	4,2
5	Ammoniak/Ammonchlorid	0,9	1,1	1,6	2,1	2,2	1,1	1,4	2,0	2,6	2,9	0,5	0,6	0,7	0,9	1,1
6	Natriumthiosulfat	3,2	4,2	6,6	8,7	9,9	3,1	4,4	6,8	9,2	9,7	—	—	—	—	—
7	Natriumsulfid	1,8	2,3	2,7	4,1	4,3	1,9	2,7	2,8	4,2	4,6	—	—	—	—	—
8	Natriumformiat	2,8	3,5	5,5	6,7	7,0	2,6	3,9	5,7	6,9	7,2	—	—	—	—	—
9	Calciumformiat	1,7	2,2	3,4	4,1	4,7	1,9	2,7	4,0	4,9	5,2	—	—	—	—	—
10	Natriumoxalat	1,6	2,1	2,7	3,6	3,8	1,6	2,0	3,0	3,6	3,9	—	—	—	—	—
11	Natriumacetat	1,8	2,2	2,5	3,1	3,7	1,8	2,4	2,6	3,4	3,6	—	—	—	—	—
12	Natriumlaktat	2,0	2,9	3,6	4,3	5,0	2,0	2,9	3,8	4,8	5,2	—	—	—	—	—
13	Neutrigan	2,3	4,1	6,3	8,9	9,1	2,6	4,4	6,7	8,9	9,0	—	—	—	—	—
14	Koreon	2,4	3,5	4,3	5,3	5,6	2,8	4,0	5,1	6,4	6,6	—	—	—	—	—
15	Coriagen	2,0	2,5	3,3	5,0	5,1	2,8	3,2	4,1	5,4	5,7	—	—	—	—	—

Besonders hohe Werte weisen die mit Soda, Borax, Natriumthiosulfat, Natriumformiat und Neutrigan neutralisierten Leder auf. Mit zunehmender Neutralisationsintensität steigt die Dehnbarkeit bei den mit den milden Neutralisationsmitteln behandelten Ledern nicht nennenswert an, wie auch ein Mengeneinfluss bei diesen Neutralisationsmitteln auf die Weichheit und Geschmeidigkeit in der äußeren Beschaffenheit nicht festgestellt werden konnte. Bei den starken Neutralisationsmitteln dagegen ist in Übereinstimmung mit der gefühlsmäßigen Beurteilung und den Werten für die Bruchdehnung mit zunehmender Neutralisation zunächst eine Steigerung der Dehnbarkeit festzustellen, die u. U. mit einer gleichmäßigeren Fettverteilung im Gesamtschnitt zusammenhängen kann, während bei einer ausgesprochenen Überneutralisation eine sehr starke Abnahme der Dehnungswerte festzustellen ist, die sich im Griff in einer typisch härteren und leereren Beschaffenheit bemerkbar machte.

Die Werte in Tabelle 6 geben die jeweils zugehörige bleibende Dehnung wieder, die nach Entlastung der Proben ermittelt wurden. Auch hier liegt das mit Ammoniak-Ammon-chlorid neutralisierte Leder

weitaus am niedrigsten, dann folgen Natriumacetat und Natriumoxalat. In einer weiteren Gruppe mit Werten zwischen 4 und 6% folgen Natriumsulfit, Calciumformiat, Natriumlaktat, Koreon und Coriagen. Eine nächste Gruppe von Leder weist mit Werten zwischen 6 und 7% eine etwas höhere bleibende Verformung aus, wozu die Neutralisationsmittel Soda, Natrium- und Ammoniumbikarbonat und Natriumformiat gehören, und eine besonders hohe bleibende Verformung ist für die mit Borax, Neutrigan und insbesondere Natriumthiosulfat neutralisierten Leder festzustellen. Für den Mengeneinfluss der Neutralisationsmittel gilt das gleiche wie für die Dehnung selbst, dass nämlich ein Einfluss der Neutralisationsintensität bei den mild wirkenden Neutralisationsmitteln fast nicht festzustellen ist, während bei den stark wirkenden Neutralisationsmitteln mit zunehmender Intensität der Neutralisation zunächst auch die bleibende Dehnung etwas ansteigt, dann aber wieder beträchtlich abfällt, wenn der Bereich einer Überneutralisation erreicht ist.

Um weiter festzustellen, inwieweit durch die jeweiligen Neutralisationsmittel die Narbenelastizität der Leder beeinflusst wird, haben wir entsprechende Untersuchungen im Tensometer bzw. Lastometer durchgeführt. Dabei wurde nicht festgestellt, bei welcher Belastung die Leder selbst eine Zerstörung erfahren, sondern lediglich ermittelt, welche Belastung die Leder aushalten, bevor erste Risse in der Narbenschicht auftreten. Die diesbezüglichen Werte in Tabelle 7 zeigen nach beiden Prüfmethoden zunächst für die starken Neutralisationsmittel Nr. 1-5 bei Einsatz von 1% ein etwa gleichartiges Narbenverhalten, wobei sich in allen Fällen Borax etwas ungünstiger verhält als die übrigen Neutralisationsmittel, obwohl die Unterschiede nicht sehr beträchtlich sind. Mit zunehmender Intensität der Neutralisierung sinken die Werte ab, findet also eine einwandfreie Verhärtung des Narbens statt, so dass die Narbenschicht bereits bei einer geringeren Belastung typische Narbenplatzer erkennen lässt, wobei diese Verhärtung bei Soda, Borax und dem Ammoniak-Ammonsalz-Puffergemisch stärker ist als bei den beiden Bikarbonaten. Ganz andersartig ist das Verhalten der mir den milden Neutralisationsmitteln behandelten Leder. Die Tensometerwerte lassen in diesem Fall etwas höhere Werte schon bei 1%iger Anwendung erkennen, und im übrigen kann mit zunehmender Intensität der Neutralisation nicht mit einer Verschlechterung der Werte gerechnet werden. Die Werte sinken teilweise etwas ab, in anderen Fällen nehmen sie aber auch zu und der Einfluss ist zumeist so gering, dass eine grundsätzliche Verschlechterung oder Verbesserung nicht gefolgert werden kann. Die Lastometerwerte lassen zwischen den verschiedenen Mitteln noch stärkere Unterschiede erkennen, wie ja überhaupt die Prüfung im Lastometer wesentlich schärfer ist und daher nach den Angaben der Tabelle 7 auch Unterschiede deutlicher zum Ausdruck bringt. Bei diesen Werten zeigt sich insbesondere die geringere Narbenelastizität bei Verwendung von Natriumoxalat, während andererseits Natriumlaktat, Neutrigan und Coriagen Leder mit einer besonders hohen Narbenelastizität liefern. Diese Unterschiede bleiben auch bei stärkerer Neutralisation erhalten. Auch hier treten teilweise geringfügige Verminderungen, in anderen Fällen aber auch Erhöhungen der Werte ein, und es kann festgestellt werden, dass auch bei 2,5%igem Einsatz, also an der oberen Grenze des in der Praxis üblichen Neutralisationsbereichs, die Werte aller mit den milden Neutralisationsmitteln behandelten Leder erheblich höher liegen als bei Verwendung der stark wirkenden Mittel, die narbenschonende Wirkung der milden Neutralisationsmittel also besonders eindrucksvoll zum Ausdruck gebracht wird.

Weitere Proben wurden im Flexometer auf Dauerbiegung bis zu 100 000 Knickungen beansprucht. Dabei waren nur bei den mit dem Ammoniak-Ammonsalz-Puffergemisch neutralisierten Ledern Narbenbeschädigungen zwischen 40 000 und 70 000 Knickungen festzustellen, alle anderen Leder hielten die geprüften 100 000 Knickungen ohne irgendwelche Narbenverletzungen einwandfrei aus.

In Tabelle 7 sind außerdem Werte über die Narbenfestigkeit zusammengestellt, die im Rundscheuergerät nach Schopper erhalten wurden. Dabei wurden die Lederproben bei Verwendung von Schmirgelpapier mit Körnung 150 C und 2 000 g Belastung einer Rundscheuerbeanspruchung ausgesetzt und nach verschiedenen Zeiten wurde der Gewichtsverlust in Gramm ermittelt, der einen

Ausdruck dafür darstellt, inwieweit insbesondere die Narbenschichten einer Scheuerbeanspruchung Widerstand entgegensetzten.

Tabelle 7

Tabelle 7 Tensometer-, Lastometer- und Scheuerabriebwerte

Nr.	Neutralisationsmittel	Tensometer (atü)			Lastometer kg			g Scheuerabrieb (nach 1000 und 2000 Touren)		
		1%	2,5%	5%	1%	2,5%	5%	1%	2,5%	5%
1	Soda	10,6	8,9	7,7	11,8	10,8	9,8	0,51/1,13	0,36/1,12	0,68/1,27
2	Borax	9,7	7,9	7,2	11,2	11,0	9,6	0,60/1,19	0,70/1,15	0,76/1,25
3	Natriumbikarbonat	10,1	9,8	9,2	11,3	11,0	10,2	0,46/1,10	0,50/1,04	0,62/1,14
4	Ammoniumbikarbonat	10,6	9,9	9,1	11,6	11,2	10,7	0,43/1,11	0,47/1,06	0,54/1,19
5	Ammoniak/Ammonchlorid	10,6	8,2	7,6	12,2	11,6	10,1	0,57/1,09	0,63/1,11	0,81/1,22
6	Natriumthiosulfat	12,6	12,2	—	17,2	17,0	—	0,45/1,06	0,41/1,04	—
7	Natriumsulfit	13,6	14,2	—	20,5	18,5	—	0,42/1,07	0,45/1,07	—
8	Natriumformiat	13,0	12,5	—	20,6	19,2	—	0,42/1,08	0,39/1,08	—
9	Calciumformiat	12,2	13,2	—	20,3	20,0	—	0,46/1,09	0,46/1,09	—
10	Natriumoxalat	11,0	11,0	—	15,3	16,3	—	0,51/1,02	0,54/1,04	—
11	Natriumacetat	14,2	14,3	—	20,3	20,7	—	0,43/1,12	0,49/1,11	—
12	Natriumlaktat	15,0	14,7	—	25,2	26,8	—	0,33/1,02	0,36/1,03	—
13	Neutrigan	13,6	13,2	—	25,8	26,8	—	0,48/1,07	0,57/1,05	—
14	Koreon	13,3	13,8	—	19,8	20,6	—	0,46/1,07	0,52/1,07	—
15	Coriagen	14,4	14,1	—	29,5	30,8	—	0,48/1,06	0,51/1,09	—

Die Werte in Tabelle 7 zeigen zunächst für die starken Neutralisationsmittel, dass bei den mit Borax, Soda und dem Ammoniak-Ammonsalz-Puffergemisch neutralisierten Ledern höhere, bei Natrium- und Ammoniumbikarbonat eindeutig niedrigere Werte erhalten wurden, im letzteren Falle also eine bessere Narbenfestigkeit erhalten wird. Mit zunehmender Intensität der Neutralisation steigen die Werte in allen Fällen an, wird also der Scheuerwiderstand verschlechtert. Bei den milden Neutralisationsmitteln waren die Unterschiede zwischen den verschiedenen Mitteln verhältnismäßig gering und vor allem wurde auch mit zunehmender Neutralisation keine grundsätzliche Verbesserung oder Verschlechterung erhalten. Teils liegen die Werte etwas höher, teils etwas niedriger, ohne dass von einem grundsätzlichen Einfluss gesprochen werden könnte.

5. Wasserverhalten und Porosität der Leder

Von besonderer Bedeutung erschien uns die Feststellung des Einflusses der verschiedenen Neutralisationsmittel auf das Wasserverhalten der Leder. Wir haben dabei zunächst die Benetzbarkeit unter Verwendung der Tropfenmethode ermittelt, bei der Wassertropfen in stets gleicher Größe und aus gleichem Abstand auf die Oberfläche des Leders aufgesetzt werden und festgestellt wird, wie rasch sie in das Leder eindringen. Dabei waren indessen keinerlei grundsätzliche Unterschiede festzustellen, weder zwischen den verschiedenen Neutralisationsmitteln noch im Hinblick auf die Intensität der Neutralisation. In allen Fällen wurde die Untersuchung nach 20 Minuten abgebrochen, ohne dass die Tropfen eingezogen waren, lediglich die mit Borax und dem Ammoniak-Ammonsalz-Puffergemisch neutralisierten Leder ergaben bei stärkerer Neutralisation bereits ein vorzeitiges Eindringen der Tropfen in das Leder.

Wesentlich eindeutiger waren dagegen die Ergebnisse mit dem sogenannten Streifentest, bei dem Lederstreifen von 2 cm Breite 0,5 cm in Wasser eingetaucht wurden und nach verschiedenen Zeiten beobachtet wurde, wie hoch das Wasser im Leder hochgezogen war, wobei die Beobachtung von Narben- und Fleischseite getrennt erfolgte und die Mittelwerte dieser beiden Zahlen für die

Beurteilung zugrunde gelegt wurden. Die in Tabelle 8 diesbezüglich gemachten Angaben zeigen die Aufsaugstrecken des Wassers in mm nach verschiedenen Zeiten, und zwar als Mittelwerte von Narben- und Fleischseite und 6 verschiedenen Streifen, von denen je 2 aus einem Leder entnommen waren. Die Werte lassen wieder starke Unterschiede zwischen den starken und den milden Neutralisationsmitteln erkennen.

Tabelle 8

Tabelle 8 Verhalten gegen Wasser

Nr.	Neutralisationsmittel	Streifenfest in mm nach 1/2, 2 und 6 Stunden			Wasseraufnahme nach 1/2 und 2 Stunden		
		1%	2,5%	5%	1%	2,5%	5%
1	Soda	8/16/25	17/30/45	30/41/64	86/110	98/115	166/184
2	Borax	8/12/20	13/20/32	24/38/52	90/114	100/127	173/187
3	Natriumbikarbonat	9/13/18	14/20/29	21/32/47	82/105	87/110	154/171
4	Ammoniumbikarbonat	11/14/20	10/19/28	22/31/45	85/102	85/107	162/176
5	Ammoniak/Ammonchlorid	9/17/24	15/22/30	21/40/49	94/113	107/125	162/184
6	Natriumthiosulfat	4/12/24	8/16/31	—	71/90	90/116	—
7	Natriumsulfit	7/15/20	10/21/36	—	80/103	95/110	—
8	Natriumformiat	3/10/15	6/14/21	—	90/105	99/112	—
9	Calciumformiat	2/5/6	4/9/9	—	56/79	47/77	—
10	Natriumoxalat	4/7/8	7/9/12	—	48/71	53/75	—
11	Natriumacetat	2/5/6	7/11/14	—	46/72	60/78	—
12	Natriumlaktat	3/6/8	5/6/10	—	46/62	48/66	—
13	Neutrigan	3/5/7	4/7/8	—	39/63	42/68	—
14	Koreon	5/8/12	9/17/22	—	40/67	59/81	—
15	Coriagen	5/7/8	7/12/14	—	40/70	41/71	—

Bei den ersteren (Nr. 1-5) ist eine recht beträchtliche Saughöhe festzustellen und die Werte steigen in dem Maße erheblich an, wie die Intensität der Neutralisation zunimmt. Je stärker neutralisiert wird, um so stärker zeigen sich auch Unterschiede zwischen den verschiedenen Neutralisationsmitteln dieser Gruppe, wobei sich insbesondere Natrium- und Ammoniumbikarbonat relativ günstig von den anderen starken Neutralisationsmitteln unterscheiden. In der Gruppe der milden Neutralisationsmittel nehmen Natriumthiosulfat und Natriumsulfit insofern eine Ausnahmestellung ein, als sie schon bei 1%igem Einsatz eine Steighöhe zeigen, die derjenigen der starken Neutralisationsmittel entspricht und auch hier mit zunehmender Intensität der Neutralisation eine erhebliche Steigerung der Steighöhenwerte festzustellen ist. Die übrigen Mittel dieser Gruppe liegen dagegen erheblich niedriger, und wenn auch in diesen Fällen mit Steigerung der Intensität der Neutralisation eine gewisse Zunahme der Saughöhe festzustellen ist, so liegen die Werte doch erheblich niedriger als bei denen der ersten Gruppe von Neutralisationsmitteln, wobei die mit Calciumformiat, Natriumlaktat und Neutrigan neutralisierten Leder ein besonders günstiges Verhalten aufweisen.

Diese Ergebnisse werden bestätigt durch die Bestimmung der Wasseraufnahme nach 1/2 und 2 Stunden. Auch hier zeigen die mit den starken Neutralisationsmitteln neutralisierten Leder schon bei geringstem Einsatz eine recht beträchtliche Wasseraufnahme, die dann bei Erhöhung der Menge auf 2,5%, insbesondere aber im Bereich der ausgesprochenen Überneutralisation sehr stark ansteigt. Bei den milden Neutralisationsmitteln stehen in der Wasseraufnahme wieder Natriumthiosulfat, Natriumsulfit und auch Natriumformiat nach der ungünstigen Seite im Vordergrund, während ein besonders günstiges Verhalten bei den mit Natriumlaktat, Neutrigan und Coriagen neutralisierten Ledern erhalten wurde. In der Gruppe der milden Mittel ist der Einfluss der Intensität der Neutralisation relativ gering.

Weitere Bestimmungen beschäftigten sich mit der Ermittlung der Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit. Dabei musste festgestellt werden, dass, unabhängig von der Art und Menge der eingesetzten Neutralisationsmittel, die für diese Eigenschaften festgestellten Werte

außerordentlich hoch lagen, der Luftdurchlässigkeitsquotient durchweg über 1 000, die Wasserdampfdurchlässigkeitszahlen über 400, dass sie aber keinerlei Parallelen zum Neutralisationsvorgang erkennen ließen. Wir haben daher von der Wiedergabe der ermittelten Werte Abstand genommen, da erfahrungsgemäß gerade bei diesen Eigenschaften strukturelle Schwankungen zumeist den Einfluss fabrikatorischer Variationen stark überlagern. Ebenso konnte auch bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeitszahl ein Einfluss im Zusammenhang mit Art und Menge des Einsatzes der Neutralisationsmittel nicht festgestellt werden. Sämtliche Mittelwerte lagen im Bereich zwischen 0,063 und 0,068, zeigen also für alle Leder eine geringe Wärmeleitfähigkeit an, die sich überall dort, wo eine gute Wärmeisolierung gewünscht wird, besonders günstig auswirken dürfte.

6. Hitzeverhalten der Leder

Schließlich wurden noch Untersuchungen über das Hitzeverhalten der Leder durchgeführt. Dabei wurden die Lederproben nach vorheriger Klimatisierung verschiedenartiger Hitzebeanspruchung unterworfen, und zwar

Beanspruchung A: 10 Minuten im Trockenschrank bei 140°.

Beanspruchung B: 10 Minuten in der Presse unter einem Pressdruck von 25 kp/cm², wobei die Heizplatten auf 140° erhitzt waren.

Beanspruchung C: Wie Beanspruchung B, nur wurden die Leder vorher 6 Stunden bei 50° vorgetrocknet.

Für alle Proben wurde nach der Klimatisierung vor der Hitzeeinwirkung die Fläche bestimmt, und nach der Hitzeeinwirkung wurden die Proben erneut 48 Stunden im Klimaraum gelagert und dann wieder die Fläche ermittelt und der prozentuale Flächenverlust errechnet.

Die Werte in Tabelle 9 zeigen zunächst für die Beanspruchung A in allen Fällen mit zunehmender Intensität der Neutralisation eine Verringerung des Flächenverlustes, die am geringsten neutralisierten Leder lassen also die stärksten Flächenschumpfungen erkennen. Unter gleichen Neutralisationsbedingungen wurden die jeweils günstigsten Werte dieser Reihe bei Verwendung von Natriumthiosulfat, Natriumformiat, Natriumoxalat, Natriumacetat, Koreon und Coriagen erhalten. Bei der Untersuchung im Trockenschrank muss natürlich berücksichtigt werden, dass die Proben bereits während der Erwärmung eine Austrocknung erfahren, und da die Hitzebeständigkeit von Leder erfahrungsgemäß mit abnehmendem Wassergehalt ansteigt, war zu erwarten, dass bei der Beanspruchung B, bei der die Erhitzung zwischen Pressenplatten erfolgt und damit ein Verdunsten des Wassers nicht möglich ist, ungünstigere Werte erhalten werden mussten als bei Beanspruchung A. Das ist auch tatsächlich der Fall, wenn auch entgegen unseren Erwartungen bei weitem nicht in dem Umfang, den wir vermutet hatten. Allerdings nimmt hier bei den starken Neutralisationsmitteln der Schumpfungswert mit zunehmender Neutralisation nicht ab, sondern zu, die ungünstigsten Werte wurden im Bereich der Überneutralisation erhalten. Es ist anzunehmen, dass dieser Anstieg mit der Tatsache der höheren Wasserzügigkeit dieses Leders mit zunehmender Neutralisation zusammenhängt, so dass schon beim Lagern im Klimaraum diese Proben mehr Wasser aufnehmen als die nur wenig neutralisierten Ledermuster und damit eine stärkere Schumpfung erfahren, während dieser Faktor bei der Beanspruchung A durch das vorherige Austrocknen in der ersten Hitzeperiode weitgehend kompensiert wurde.

Tabelle 9

Tabelle 9 Flächenverlust bei Hitzebeanspruchung in Prozent

Nr.	Neutralisationsmittel	Beanspruchung A			Beanspruchung B			Beanspruchung C		
		1%/s	2,5%/s	5%/s	1%/s	2,5%/s	5%/s	1%/s	2,5%/s	5%/s
1	Soda	10,8	9,5	8,6	11,7	13,4	14,3	11,5	13,3	14,3
2	Borax	12,7	9,5	8,2	12,8	13,6	15,5	12,5	13,0	14,2
3	Natriumbikarbonat	10,6	8,4	7,7	12,0	14,2	16,0	12,3	13,2	14,2
4	Ammoniumbikarbonat	9,9	8,0	7,3	11,7	13,2	13,8	11,6	12,7	13,4
5	Ammoniak / Ammonchlorid	11,9	9,3	8,2	13,2	13,5	15,7	12,4	13,0	14,2
6	Natriumthiosulfat	7,8	6,6	—	9,5	8,3	—	8,0	6,5	—
7	Natriumsulfid	10,8	7,3	—	12,5	9,6	—	11,9	9,8	—
8	Natriumformiat	9,4	6,2	—	9,9	9,0	—	9,9	8,4	—
9	Calciumformiat	11,2	9,0	—	12,2	10,3	—	10,8	10,1	—
10	Natriumoxalat	8,4	8,0	—	10,4	9,6	—	9,8	9,2	—
11	Natriumacetat	9,9	9,1	—	11,7	10,0	—	10,5	10,1	—
12	Natriumlaktat	10,8	9,7	—	12,1	10,2	—	10,9	9,8	—
13	Neutrigan	11,2	9,1	—	12,1	10,9	—	11,5	10,2	—
14	Koreon	6,8	9,5	—	7,4	9,8	—	8,2	10,0	—
15	Coriagen	9,2	8,3	—	10,1	9,7	—	9,9	9,0	—

Die Ergebnisse der Beanspruchung C liegen zwischen denen der Beanspruchungen A und B. Wir hatten erwartet, dass durch eine Vortrocknung die Schrumpfung wesentlich vermindert würde, doch hat sich diese Erwartung in den Schrumpfungswerten nicht bestätigt. Allerdings machte sich diese Vortrocknung bei der Beeinflussung der äußeren Beschaffenheit sehr stark bemerkbar. Die Lederproben zeigten bei der Beanspruchung C keinerlei Beschädigungen und keinerlei Veränderungen in Farbe und Griff, hatten also ihre normale weiche und geschmeidige Beschaffenheit beibehalten, während insbesondere bei der Beanspruchung B mit der Hitzebeanspruchung zugleich eine starke Griffverschlechterung im Sinne eines Verhärtens und Bleichigwerdens der Leder verbunden war.

Ganz allgemein kann also festgestellt werden, dass für den Spezialfall einer starken Hitzebeanspruchung des Leders durch intensivere Neutralisation eine Verbesserung des Flächenverlustes erreicht wird. Außerdem ist auch ein individueller Einfluss der Art der Neutralisationsmittel festzustellen, Natriumthiosulfat und Natriumformiat ergaben bei höherer Intensität der Neutralisation die günstigsten Werte.

7. Zusammenfassung

Die verschiedenen Neutralisationsmittel üben je nach Art und Menge einen stark unterschiedlichen Einfluss auf die Ledereigenschaften aus. Nach der Art dieses Einflusses sind wieder die beiden Gruppen der starken und der milden Neutralisationsmittel zu unterscheiden, die wir bereits bei unseren Untersuchungen über die Intensität und Tiefenwirkung der Neutralisationsmittel herausstellten.

1.) In die Gruppe der starken Neutralisationsmittel gehören Soda, Borax, Natrium- und Ammoniumbikarbonat und das Ammoniak-Ammonsalz-Puffergemisch, bei denen infolge der starken mengenabhängigkeit der Neutralisation und der Gefahr einer Überneutralisation auch ein starker mengenabhängiger Einfluss auf die Ledereigenschaften, insbesondere auf die Eigenschaften der Narbenschicht vorliegt. Die äußere Beschaffenheit der Leder wird von Mitteln dieser Gruppe bei geringer Neutralisationsintensität nicht ungünstig beeinflusst, bei starker Neutralisation (wenn der pH-Wert des wässrigen Auszugs über 5,0 steigt) treten dagegen die typischen Merkmale einer

Überneutralisation auf, die sich in grobem Narben, leerem, hartem, evtl. blechigem Griff und Losnarbigkeit namentlich in den Flamen auswirken. In der chemischen Zusammensetzung nimmt das Gesamtfett mit zunehmender Intensität der Neutralisation etwas ab. Unter den physikalischen Eigenschaften wirkt sich zunehmende Neutralisation in einer Verminderung der Lederdicke, der Festigkeitseigenschaften, der Narbenfestigkeit und der Scheuerfestigkeit und einer Verschlechterung des Wasserverhaltens aus, in stärkerem Umfang allerdings erst im Bereich typischer Überneutralisation. Dehnung bei geringer Belastung und bleibende Dehnung nehmen mit zunehmender Intensität der Neutralisation zunächst etwas zu (Einfluss der Fettverteilung), dann aber im Bereich der Überneutralisation stark ab. Luftdurchlässigkeit, Wasserdampfdurchlässigkeit und Wärmeleitfähigkeit werden nicht beeinflusst.

2.)Die unter 1. angeführten Einflüsse gelten grundsätzlich für alle angeführten 5 Neutralisationsprodukte. Graduell sind sie aber bei Soda und Borax stärker ausgeprägt als bei den beiden Bikarbonaten. Das Ammoniak-Ammonsalz-Puffergemisch wirkt sich in vielen Eigenschaften besonders ungünstig aus. Die Leder sind schon bei geringerer Intensität der Neutralisation nicht sehr voll und weich, bei stärkerer Neutralisation werden sie ausgesprochen leer, blechig und klappern. Sie haben die geringste Dicke und die geringste Dehnung aller verglichenen Ledertypen. Von Sonderfällen abgesehen, bei denen eine besonders intensive Durchneutralisation zu erreichen ist, ist diese Art der Neutralisation nicht zu empfehlen.

3.)Die zweite Gruppe der mild wirkenden Neutralisationsmittel, zu der insbesondere Calcium- und Natriumformiat, Natriumsulfit, Natriumacetat, Natriumlaktat, Neutrigan und Coriagen gehören, verhält sich infolge ihrer gleichmäßigen Durchneutralisation und des Fehlens der Gefahr einer Überneutralisation, selbst bei hohem Mengeneinsatz, wesentlich günstiger auf die Ledereigenschaften. In der äußeren Beschaffenheit treten auch bei höchstem Einsatz keine Merkmale einer Überneutralisation auf. Die Leder besitzen milden Griff, feines Narbenbild und ausgesprochene Narbenfestigkeit. In der chemischen Zusammensetzung werden Gesamtfett und Fettbindung im allgemeinen von Art und Menge der Neutralisationsmittel nur wenig beeinflusst. Im Vergleich zu den Mitteln der ersten Gruppe besitzen die Leder dieser Gruppe im Durchschnitt höhere Dicke (Verbesserung der Fülle), zumeist wesentlich günstigere Festigkeitseigenschaften, höhere Narbenelastizität und günstigeres Wasserverhalten. Alle Eigenschaften werden durch die Intensität der Neutralisation praktisch nicht, oder im Fall des Wasserverhaltens wesentlich geringfügiger beeinflusst. Ein Einfluss auf Luftdurchlässigkeit, Wasserdampfdurchlässigkeit und Wärmeleitfähigkeit war auch bei den Mitteln dieser Gruppe nicht festzustellen.

4.)Auch zwischen den verschiedenen Produkten der zweiten Gruppe bestehen graduelle Unterschiede und spezifische Einflüsse. Bereits in der äußeren Beschaffenheit unterschieden sich die mit Natriumthiosulfat neutralisierten Leder durch eine extreme weiche und lappige, die mit Natriumoxalat durch eine ausgesprochen harte Beschaffenheit von den Ledern der anderen Mittel, und auch bei Verwendung von Natriumacetat war eine etwas härtere Lederbeschaffenheit bei gleichzeitig sehr feinem Narbenbild festzustellen. Im übrigen sei bezüglich der spezifischen Einflüsse auf die Ausführungen bei den einzelnen Eigenschaften verwiesen.

5.)Koreon zeigt zwar hinsichtlich Tiefenwirkung und Gefahr der Überneutralisation das Verhalten der ersten Gruppe, ähnelt aber in seinem Einfluss auf die Ledereigenschaften mehr den milden Neutralisationsmitteln.

6.)Für den Spezialfall einer starken Hitzebeanspruchung des Leders kann durch intensivere Neutralisation eine Verbesserung des Flächenverlustes erreicht werden. Außerdem ist ein individueller Einfluss der Art der Neutralisationsmittel festzustellen, wobei Natriumthiosulfat und Natriumformiat bei hoher Intensität der Neutralisation die günstigsten Werte ergaben.

7.) Wenn wir in früheren Veröffentlichungen feststellten, dass eine unbedingt zu fordernde Mindestneutralisation durch den pH-Wert 3,5 des wässrigen Lederauszugs gekennzeichnet ist, so können wir auf Grund der Untersuchungen dieser Arbeit folgern, dass die Begrenzung nach oben durch den pH-Wert 5,0 des wässrigen Auszugs charakterisiert ist. Bei höheren Werten ist unbedingt mit der Gefahr einer Überneutralisation zu rechnen, zumal bei den starken Neutralisationsmitteln in der Narbenschicht noch höhere pH-Werte anzunehmen sind, als der Auszug des Gesamtleaders aufweist. Im Interesse der meisten Ledereigenschaften ist eine besonders intensive Neutralisation keineswegs erwünscht und entsprechend wird bei den meisten Lederarten der Bereich sachgemäßer Neutralisation durch den pH-Bereich 3,5-4,5 im wässrigen Auszug des Leders charakterisiert.

Wir danken dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturangaben

1. 3. Mitteilung: H. Herfeld und I. Steinlein, Über das unterschiedliche Verhalten verschiedener Neutralisationsmittel hinsichtlich Intensität und Tiefenwirkung der Neutralisation, Gerbereiwiss. und -praxis, Mai 1963.
 2. H. Herfeld, I. Steinlein und G. Königfeld, Gerbereiwiss. und -praxis, November 1962.
 3. F. Stather und G. Königfeld in F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akademie-Verlag Berlin.
 4. H. Herfeld und M. Oppelt, Gerbereiwiss. und -praxis, August 1961.
 5. H. Herfeld, Die Qualitätsbeurteilung von Leder, Lederaustauschwerkstoffen und Lederbehandlungsmitteln, Akademie-Verlag Berlin 1950 S.84
 6. Vergl. H. Herfeld und K. Schmidt, Gerbereiwiss. und -praxis, April 1964.
-
-

Kategorien:

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

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/52_ueber_den_einfluss_verschiedener_neutralisationsmittel_auf_die_eigenschaften_von_chromleder_aus_dem_jahre_1964

Last update: 2019/04/28 19:49

