



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Aenderung der Schrumpfungstemperatur durch Nachgerbung, Entgerbung, Basizitätserhöhung und Komplexsalzbildung : (Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft.) (VIII. Mitteilung)
Author(s)	Grasser, G. ; ICHISE, Masataka
Citation	Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 23(5), 157-164
Issue Date	1930-01-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12632
Type	departmental bulletin paper
File Information	23(5)_p157-164.pdf



Aenderung der Schrumpfungstemperatur durch Nachgerbung, Entgerbung, Basizitätserhöhung und Komplexsalzbildung

(Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft.)

(VIII. Mitteilung)

Prof. Dr. G. GRASSER und Masatake ICHISE

Lässt man auf Leder verschiedene Stoffe einwirken, so können letztere je nach dem Charakter der Ledersubstanz diese verschiedenartig beeinflussen. Die Aenderung der Ledersubstanz kann wiederum mit Hilfe verschiedener Methoden ermittelt werden; nach den Untersuchungen des hiesigen Institutes haben sich besonders die Schrumpfungstemperatur, die Kochprobe und die Hydrolysendauer für die Beurteilung eines Leders bzw. für die Beurteilung jener physikalischen und chemischen Eigenschaften des Leders als brauchbar erwiesen, welche letztere durch Gerbstoffe erfahren. Insbesondere vermag die Bestimmung der Schrumpfungstemperatur sowohl die Grösse der Gerbintensität eines Gerbmittels als auch bei Nichtgerbstoffen deren Wirkung auf die Ledersubstanz deutlich zu erkennen geben und wurde sie deshalb auch für die vorliegende Untersuchung herangezogen.

Um die Beeinflussung der Ledersubstanz durch verschiedene Stoffe möglichst allgemein festzustellen, wurden vor allem verschiedene anorganische und organische Gerbungen herangezogen; es wurde alaun-, chrom-, cer- und schwefelgares Leder, ferner tannin-, sämisch-, aldehyd- und chinongares Leder und schliesslich Gerbungen mit den synthetischen Gerbstoffen Neradol D, Neradol ND, Ordoval G und den beiden Methylendinaphtolen als Ausgangsmaterialien benutzt.

Die zur Anwendung kommenden Stoffe, welche auf genannte Ledersorten zur Wirkung gebracht wurden, können je nach ihrer Art in vier verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Zur *ersten* Gruppe zählen die pflanzlichen Gerbstoffe aus Galläpfeln und aus Quebracho, die synthetischen Gerbstoffe Neradol D, Neradol ND und Ordoval G, der Celluloseextrakt und die Pikrinsäure, zur *zweiten*

Gruppe gehören basisches Aluminiumsulfat, Jod und Brom, zur *dritten* Gruppe Alkalien und Säuren und zwar Natriumbicarbonat, Natriumtetraborat, Natriumbisulfit, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Oxalsäure und Gallussäure, zur *vierten* Gruppe inerte Stoffe und zwar Zucker, Methyl- und Aethylalkohol und Natriumsulfat.

Diese vier Gruppen charakterisieren sich in ihrer Wirkung gegenüber Ledersubstanz etwa folgendermassen:

Die zur ersten Gruppe zählenden pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffe vermögen als echte Gerbstoffe überall dort eine „*NACHGERBUNG*“ hervorzurufen, wo die Ledersubstanz noch fähig ist, einen zweiten Gerbstoff durch die sog. Kombinationsgerbung aufzunehmen; dasselbe kann im allgemeinen von den anorganischen Gerbstoffen der zweiten Gruppe gesagt werden. Die Alkalien und Säuren der dritten Gruppe werden entweder *ENTGERBEND* wirken, z. B. bei tanningarem Leder und jenen, die mit Hilfe von synthetischen Gerbstoffen hergestellt wurden, oder sie werden als Säuren die Schrumpfungstemperatur negativ zu beeinflussen im Stande sein. Bei chromgarem Leder vermögen die komplexsalzbildenden Säuren (Oxalsäure, Milchsäure) wohl auch noch nachträglich ein Chromsalz von geringerer Gerbintensität, ein *KOMPLEXSALZ* zu bilden, das sich nun in der Ledersubstanz durch eine verminderte Schrumpfungstemperatur anzeigt. Anderseits vermögen milde Alkalien, insbesondere Borax die *BASIZITÄT* von Chrom-, Aluminium- und Eisen-Salzen hinaufzusetzen und dadurch auch die Schrumpfungstemperatur dieser Leder zu erhöhen. Auf diese Eigenschaft der Alkalien beruht ja das technisch zur Anwendung kommende „Entsäuern“. Die inerten Stoffe vermögen hingegen eine verschiedene Wirkung je nach der Art der Ledersubstanz zur Folge zu haben, über welche später eingehender gesprochen werden soll.

Diese Untersuchung wurde nun derart durchgeführt, dass auf *trockene* Leder ein Ueberschuss der mässig konzentrierten Stoffe (in wässriger Lösung mit Ausnahme der Alkohole) 24 Stunden lang zur Wirkung kam, die behandelten Lederstücke hernach leicht gewaschen und getrocknet und nun der Schrumpfungstemperatur-Bestimmung unterzogen wurden. Die Resultate, welche in der Tabelle zusammengestellt sind, lassen sich folgendermassen kommentieren:

Tannin (Galläpfelgerbsäure) vermag die metallgaren Leder wesent-

lich nachzugerben und drückt sich dieser Effekt in der Schrumpfungstemperatur aller behandelten Leder aus; die Schrumpfungstemperatur-Erhöhung beträgt 23° beim chrom-, 28° beim alaun-, 3° beim cer- und über 60° beim eisengaren Leder. Die Schrumpfungstemperatur der Gerbungen mit Neradol D, Neradol ND und Ordoval G wurde um 9°, 10° und 8° erhöht, die Schrumpfungstemperatur der beiden methyldinaphtolgaren Leder wurden um 2° bzw. 16°, das schwefelgare Leder um 18°, das chinongare Leder um 9° und das sämischgare Leder um 9° in seiner Schrumpfungstemperatur gehoben. Der ursprünglich hohe Wert des formaldehydgaren Leders (>140°) konnte durch Tannin nicht nachweislich vergrößert werden.

Quebracho ergab fast durchwegs, wie zu erwarten, ähnliche Werte, wie Tannin und fiel hier nur die bedeutende Erhöhung der Schrumpfungstemperatur des cergaren Leders auf, die 22° betrug.

Neradol D liess die Schrumpfungstemperatur des tanningaren, Neradol ND-garen und ordovalgaren Leders praktisch unverändert, es erhöhte diese beim alaun-, schwefel- und methyldinaphtolgaren Leder, setzte die Schrumpfungstemperatur aber bei den anderen Ledersorten zufolge des stark sauren Charakters dieses Gerbstoffes herab.

Neradol ND erniedrigte die Schrumpfungstemperatur nur beim eisen- und ordovalgaren Leder und vergrößerte sie bzw. liess sie unverändert bei allen anderen Gerbungen.

Ordoval G erniedrigt die Schrumpfungstemperatur nur beim chrom-, formaldehyd-, chinon- und Neradol D-garen Leder, gab sonst aber allseits gleichbleibende bzw. entsprechend erhöhte Werte; dieser synthetische Gerbstoff zeigt also neben Neradol ND äusserst milde Wirkungen gegenüber der Ledersubstanz der meisten Gerbungsarten.

Celluloseextrakt vermochte beim alaun-, chrom- und cer-garen Leder praktisch keine Aenderung der Schrumpfungstemperatur zu verursachen, doch trat beim eisengaren Leder auch hier wieder die bekannte Wirkung als Kombinationsgerbstoff auf.¹⁾ Die Gerbungen mit Tannin und den synthetischen Gerbstoffen erfahren auch keine nachweisbare Aenderung, sämisch- und schwefelgares Leder wurden in ihrer Schrumpfungstemperatur etwas erhöht, diese aber bei chinon-

1) GRASSER: Z. f. Leder- u. Gerberei-Chem. I, 9 S. 259

GRASSER-SUN TAU: Journ. Fac. Agric. Hokk. Imp. Univ. XXIII, 4. S. 147 (1929)

und formaldehydgarem Leder dagegen merklich herabgesetzt.

Pikrinsäure (*Trinitrophenol*), die aus den früheren Arbeiten des Verf. sich als gerbender Farbstoff erwiesen hatte, vermochte in der vorliegenden Untersuchung nur bei den mit den synthetischen Gerbstoffen hergestellten Ledern eine Kombinationsgerbung zur Folge zu haben, bei allen anderen Ledersorten zeigte sie mehr oder weniger ihren sauren Charakter an.

Basisches Aluminiumsulfat $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ gab eine wesentliche Erhöhung der Schrumpfungstemperatur beim tannin-, chrom-, schwefel-, Neradol D-, Neradol ND-, ordoval- und cergarem Leder, setzte hingegen die Schrumpfungstemperatur der anderen Ledersorten herab.

Jod erhöhte die Schrumpfungstemperatur des eisen- und schwefelgaren Leders, verminderte jene des tanningaren Leders durch Oxydation des gebundenen Gerbstoffes, verminderte bei den übrigen Ledern zufolge des auftretenden sauren Jodwasserstoffes.

Brom erhöhte die Schrumpfungstemperatur beim alaun- und schwefelgaren Leder, liess jene der mit synthetischen Gerbstoffen und Chinon gegerbten Leder unverändert und setzte die Schrumpfungstemperatur bei allen anderen Ledern herab.

Natriumbicarbonat vermag den Gerbstoff beim eisen- und tanningaren Leder, Neradol D- und Neradol ND-Leder und den beiden Methyldinaphtolledern teilweise herauszulösen und dadurch die Schrumpfungstemperatur merklich herabzusetzen, das Ordovalleder bleibt aber unbeeinflusst. Alle anderen Leder erlangen hingegen eine erhöhte Schrumpfungstemperatur und erklärt sich letzteres bei den metallgaren Ledern in der Bildung höher basischer Salze.

Natriumtetraborat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ verhält sich als entgerbendes Mittel ähnlich wie das Bikarbonat aber im allgemeinen milder, eine wesentlich stärkere Schrumpfungstemperatur-Erhöhung ergeben chrom- und alaungare Leder, ausserordentlich wird die Schrumpfungstemperatur des eisengaren Leders gehoben und unterscheidet sich darin Borax wesentlich vom Bicarbonat.

Natriumbisulfit NaHSO_3 zeigte schwach saure Eigenschaft nur beim chinongaren Leder, beim formaldehydgaren Leder scheint Bindung des Formaldehyds an das Bisulfit und damit eine Herabsetzung der Schrumpfungstemperatur zu erfolgen. Eigentümlicherweise vermochte unter den gegebenen Bedingungen Bisulfit das Chromleder nicht durch Komplexsalzbildung teilweise zu entgerben; auch die anderen metallgaren Leder wurden nicht negativ beeinflusst. Bei

den übrigen Gerbungen konnte keine wesentliche Veränderung der Schrumpfungstemperatur festgestellt werden.

Ameisensäure erhöht die Schrumpfungstemperatur beim chrom-, alun-, schwefel- und sämischgaren und jenen mit den synthetischen Gerbstoffen gegerbten Ledern, vermindert die Schrumpfungstemperatur aber zufolge reiner Säurewirkung beim Tannin-, Eisen-, Chinon-, Methylendinaphtol- und Chrom-Leder.

Essigsäure verhält sich im Wesentlichen sehr ähnlich der Ameisensäure, beeinflusst aber eisengares Leder wesentlich stärker negativ.

Milchsäure unterscheidet sich von den beiden vorgenannten Säuren einerseits in seinem Verhalten zum Chromleder, welches durch diese Säure zufolge Komplexsalzbildung teilweise entgerbt wird, anderseits in seiner relativ starken Säurewirkung bei den mit synthetischen Gerbstoffen gegerbten Ledern. Von den anderen metallgaren Ledern wird das Cerleder am meisten, Tannin-, Chinon- und Formaldehydleder merklich negativ beeinflusst.

Oxalsäure verhält sich gegenüber Chromleder ähnlich wie Milchsäure, die neradol- und ordovalgaren Leder werden eher günstig als ungünstig, Cerleder und Alaunleder kaum, Tanninleder und Formalinleder ebenfalls merklich negativ beeinflusst.

Gallussäure ist ohne Einfluss auf Tannin-, Alaun-, Formalin-Leder und auf jene mit den synthetischen Gerbstoffen gegerbten Ledern, sie setzt die Schrumpfungstemperatur vom Cer- und Eisenleder hinauf, jene der anderen Leder zufolge reiner Säurewirkung etwas herab.

Zuckerstoffe vermochten aus tanningarem Leder *kein* Tannin zu entfernen, wohl aber die Schrumpfungstemperatur des eisen-, cer-, schwefel-, chinon- und formaldehydgaren Leders etwas herabzudrücken. Eine merkliche Erhöhung der Schrumpfungstemperatur trat dagegen beim Chrom- und Alaunleder ein, während erstere bei den anderen Ledern unverändert blieb.

Die beiden *Alkohole* verhielten sich praktisch gleichartig und verursachten sie weder beim tannin-, noch schwefel- oder sämischgaren Leder eine Entgerbung durch Herauslösen von Gerbstoff; auch die Methylendinaphtolleder wurden nicht ungünstig beeinflusst. Bei den Gerbungen mit synthetischen Gerbstoffen scheinen die Alkohole insofern eine Erhöhung der Schrumpfungstemperatur zu verursachen, als sie lösend auf die freien, ungebundenen Säuren zu wirken

scheinen. Bei allen Metallgerbungen trat eine wesentliche Erhöhung der Schrumpfungstemperatur ein, was nicht nur auf eine Entsäuerung, sondern vor allem auf eine Oxydation der Alkohole zu Aldehyd und auf dessen erhöhte Gerbintensität zurückzuführen sein dürfte.

Neutralsalze z. B. Na_2SO_4 vermochten besonders bei Chrom-, Alaun- und Eisenleder die Schrumpfungstemperatur wesentlich zu erhöhen, was wohl nur auf eine völlige Entsäuerung dieser Leder durch gen. Salzlösung zurückzuführen sein wird. Bei allen anderen Gerbungen bleibt die Höhe der Schrumpfungstemperatur praktisch unverändert und konnte nur noch beim Neradol D-Leder durch Entsäuerung eine merkliche Erhöhung der Schrumpfungstemperatur festgestellt werden.

ZUSAMMENFASSEND kann somit gesagt werden, dass die Mehrzahl der zur Untersuchung gelangten Nachbehandlungs-Mittel auf die Ledersubstanz verschiedener Zusammensetzung von Einfluss ist, je nachdem, ob eine Nachgerbung, eine teilweise Entgerbung oder Veränderung (Oxydation, Jodierung etc.) der gerbenden Substanz, deren Basizitätserhöhung oder deren Ueberführung in komplexe Salze erfolgt. Dort, wo der saure Charakter des Nachgerbstoffes (z. B. synthetische Gerbstoffe) die Schrumpfungstemperatur der Ledersubstanz herabsetzt, handelt es sich nicht um einen primären Nachgerbeeffekt, sondern um einen physikalischen Einfluss der Säure bei der Bestimmung der Schrumpfungstemperatur, der also nicht ohne weiteres als Beeinflussung der Ledersubstanz bewertet werden kann.

NACHGERBENDE WIRKUNG (*Kombinations-Gerbung*) konnte durch *Tannin* bei allen Ledersorten, durch *synthetische Gerbstoffe* beim Alaun-, Schwefel- und Methylendinaphtolleder, durch *bas. Aluminiumsulfat* beim Cer-, Chrom-, Tannin- und den mit synthetischen Gerbstoffen gegerbten Leder, durch *Brom* beim Alaun- und Schwefelleder, durch *Celluloseextrakt* beim Eisenleder, durch *Jod* beim Schwefelleder, durch *Pikrinsäure* bei den mit synthetischen Gerbstoffen gegerbten Leder und durch *Alkohole* beim Alaun-, Cer-, Chrom- und Eisen-Leder festgestellt werden.

Eine ENTGERBUNG bzw. Veränderung des gerbenden Stoffes in einen solchen von minderer Gerbintensität vermochte *Natriumbicarbonat* beim Eisen-, Tannin-, Formalin-, Methylendinaphtol- und den mit synthetischen Gerbstoffen gegerbten Ledern, *Natriumtetraborat* beim Tannin- und den mit synthetischen Gerbstoffen gegerbten Ledern, *Brom* beim Sämischleder zu bewirken.

Eine BASIZITÄTSERHÖHUNG des gerbenden Stoffes verursachte *Natriumbicarbonat* und *Natriumtetraborat* beim Alaun-, Cer- und Chromleder, *Natriumtetraborat* auch noch beim Eisenleder.

Eine Ueberführung des gerbenden Salzes in eine minder gerbende KOMPLEXE FORM bewirkten *Milchsäure* und *Oxalsäure* nur beim Chromleder.

Eine ENTSAUERUNG der Ledersubstanz verursachten die *Neutral-salze* beim Alaun-, Chrom-, Eisen- und den mit synthetischen Gerbstoffen gegerbten Ledern, *Natriumbicarbonat* und *Natriumtetraborat* beim Schwefel-, Sämisches- und Formalinleder, *Natriumbicarbonat* ausserdem noch beim Chinonleder.

Schrumpfungs-Temperaturen der Leder

Gerbung mit:	Tannin	Chrom	Aluminium	Eisen	Form- aldehyd	Chinon	Schwefel	Tran	α -Methylen- dnaphtol	β -Methylen- dnaphtol	Neradol D	Neradol ND	Ordoval G	Cer
Nachgerbung:	76	115	64	82	>140	69	63	64	91	79	71	72	68	73
Tannin	—	138	92	>140	>140	105	81	73	93	95	80	81	76	76
Quebracho	85	133	87	>140	>140	91	85	74	95	93	82	82	81	95
Neradol D	76	104	78	74	100	83	68	69	93	88	—	72	71	68
Neradol ND	78	117	74	72	>140	86	72	66	91	89	69	—	66	86
Ordoval G	77	105	79	82	75	87	76	65	88	84	64	68	—	75
Cellulose-Extr.	74	113	64	96	78	87	70	66	85	91	72	71	67	71
Pikrinsäure	68	102	64	70	130	82	61	59	73	69	74	73	69	71
AlOHSO ₄	>140	>140	—	69	>140	82	81	57	82	84	84	84	81	124
Jod	64	100	61	>140	>140	66	71	67	75	81	60	58	64	62
Brom	61	103	68	66	>140	93	66	49	64	75	71	73	64	65
NaHCO ₃	66	120	65	70	>140	86	69	70	70	74	60	60	68	78
Na ₂ B ₄ O ₇	64	123	98	>140	>140	87	65	66	85	79	62	65	62	72
NaHSO ₃	80	125	66	77	110	84	64	62	91	79	70	68	66	73
HCOOH	73	125	70	77	>140	82	67	68	86	76	81	80	73	63
CH ₃ COOH	78	135	72	62	>140	79	62	65	87	76	81	83	76	66
Milchsäure	63	101	67	69	99	79	67	60	89	73	58	64	58	64
Oxalsäure	59	109	67	65	130	87	69	54	72	69	77	71	72	75
Gallus-säure	75	103	67	>140	>140	80	68	70	83	80	73	73	74	85
Glukose	84	130	93	78	135	69	58	69	91	77	76	71	75	66
CH ₃ OH	84	>140	84	>140	>140	95	72	67	83	80	81	77	78	130
C ₂ H ₅ OH	83	>140	96	>140	>140	89	69	68	86	80	79	80	78	125
Na ₂ SO ₄	80	133	79	>140	>140	94	66	66	91	78	78	72	71	76