

Über die Qualitätsbeurteilung von Leder<sup>1)</sup>.

Von Dr.-Ing. HANS HERFELD.

Aus der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie, Freiberg i. Sa.

(Eingeg. 31. Mai 1935.)

Im folgenden soll ein Überblick darüber gegeben werden, welche Anforderungen an den Werkstoff Leder billigerweise gestellt werden können und inwieweit eine Qualitätsbeurteilung des Leders auf Grund seiner chemischen und physikalischen Untersuchung erfolgen kann. Diese Qualitätsbeurteilung bereitet einmal deswegen so große Schwierigkeiten, weil der Begriff „Qualität“ bei Leder nicht eindeutig definiert, sondern weitgehend von dem jeweiligen Verwendungszweck abhängig ist<sup>2)</sup>. Andererseits sind die Eigenschaften und analytisch feststellbaren Daten nicht nur je nach Hautart und Gerbart mehr oder weniger charakteristisch unterschieden, sondern auch bei demselben Fabrikat treten von Haut zu Haut und hier je nach der untersuchten Hautstelle erhebliche Abweichungen der Zusammensetzung und der Eigenschaften auf, die auf Grund des komplizierten strukturellen und chemischen Aufbaues der tierischen Haut und seiner Abhängigkeit von Rasse, Alter und Geschlecht wie auch von den Lebensbedingungen des Einzeltieres wohl erklärlich sind. Daraus ergibt sich zwangsläufig, daß die einwandfreie Beurteilung eines Lederfabrikates nur auf Grund von Durchschnittsergebnissen an verschiedenen Häuten der gleichen Partie und hier an verschiedenen Hautstellen möglich ist und daß andererseits für die Einzeleigenschaften stets mit einer großzügigen, die natürlichen Schwankungen berücksichtigenden Begrenzung gerechnet werden muß.

I. Chemische Zusammensetzung des Leders<sup>3)</sup>.

Die Analyse eines Leders umfaßt ganz allgemein Angaben über Wasser-, Fett- und Mineralstoffgehalt, auswaschbare Stoffe, Gehalt an eigentlicher Ledersubstanz und ferner Angaben über die Aciditätsverhältnisse, wobei naturgemäß den einzelnen Daten bei den verschiedenen Lederarten unterschiedliche Bedeutung zukommt.

Der **Wassergehalt** ist insbesondere für pflanzlich gegerbtes Leder untersucht worden. Während in der älteren Literatur für ungefettetes lufttrockenes pflanzlich gegerbtes Leder im Mittel 18% angegeben wurden, beträgt er nach neueren Arbeiten<sup>4)</sup>, vermutlich infolge besserer Trockenanlagen und zweckmäßigerer Lagerräume, etwa 14%. Er schwankt mit der Jahreszeit, ist vor allem von der relativen Feuchtigkeit der Luft, weniger von den normalen Temperaturschwankungen abhängig<sup>5)</sup>, wird durch eingelagerte auswaschbare Stoffe nur unwesentlich beeinflußt und vermindert sich mit zunehmendem Fettgehalt, ohne daß die Abnahme dem Fettgehalt direkt proportional wäre. Ein zu starkes Austrocknen des Leders macht sich häufig in einer spröden Brüchigkeit bemerkbar.

Der **Fettgehalt** des Leders ist weitgehend von dessen Verwendungszweck abhängig. Da der natürliche Fett-

gehalt der Haut normalerweise selten 1% übersteigt (nur vereinzelt, insbesondere bei Schaffellen und Schweinhäuten kann er bis zu 30% ansteigen), enthalten Unterleider, die nicht abgeölt wurden, nicht über etwa 1%, bei Verwendung von Gerbölen oder beim Abölen des Leders während der Zurichtung bis zu etwa 3% Fett. Bei Riemenleder soll der Fettgehalt normalerweise für kalt geschmiertes Leder 8%, warm gefettetes Leder 15% und eingearbeitetes Leder 22% nicht überschreiten, wobei Fettgehalt und Art der verwendeten Fettstoffe dem Verwendungszweck des Riemens und der erwünschten Festigkeit, Geschmeidigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse anzupassen sind. Bei Schuhoberleder erfahren die für den Straßenschuh üblichen meist chromgaren Lederarten eine nur mäßige Fettung; die für Arbeitsschuhe und Militärschuhe verwendeten pflanzlich gegerbten Oberleder (Fahlleder) und die für Sportschuhe verarbeiteten Waterprooferleder enthalten zur Erzielung besserer Wasserdichtheit und Geschmeidigkeit höhere Fettgehalte etwa zwischen 10 und 30%. Der Fettgehalt für Militärleder ist in den betreffenden Lieferungsbedingungen festgelegt. — Es ist zu berücksichtigen, daß die verschiedenen Fettlösungsmittel (meist wird Petroläther verwendet) aus dem Leder unterschiedliche Fettmengen extrahieren<sup>6)</sup>, und daß die Fette im Leder beträchtliche Veränderungen, insbesondere ein Abspalten freier Fettsäuren erfahren; aus der Beschaffenheit des extrahierten Fettes darf also nicht ohne weiteres auf die Zusammensetzung des ursprünglich verwendeten Fettgemisches geschlossen werden<sup>7)</sup>. Insbesondere bei Chromleder wird zudem mit zunehmender Lagerdauer ein steigender Anteil an Fettstoffen, insbesondere der sulfonierte Fettanteil, vom Leder so fest gebunden, daß er nicht mehr zu extrahieren ist<sup>8)</sup>. Der Gehalt an gebundenem Fett wird bei der Untersuchung der meisten Lederarten vernachlässigt, seine Höhe spielt analytisch meist nur eine Rolle bei mit Fettstoffen gegerbtem Leder. Bei Sämischem Leder variiert das gebundene Fett etwa zwischen 0,5 und 5%. — Die Fette sind im Leder in der Hauptsache in den Außenschichten angereichert<sup>9)</sup>. Nach neuesten Angaben soll durch Verwendung teilweise phosphorylierter Fette eine gleichmäßige Fettverteilung und damit eine günstigere Lederbeschaffenheit erreicht werden<sup>10)</sup>. — Das Fett soll das Leder wasserdicht und weich machen, es füllen und durch Trennung der einzelnen Fasern deren innere Reibung vermindern und sie vor dem Austrocknen schützen. Mineralöle geben dem Leder einen etwas weniger vollen und weichen Griff als verseifbare Fette, was auf eine besondere chemische Affinität und dadurch erreichte besondere Haftfestigkeit der letzteren zurückgeführt wird und darauf, daß die Mineralöle das Wasser verdrängen, statt sein Entweichen durch Bedecken

<sup>1)</sup> Über die angewandten Abkürzungen der gerbereichemischen Literatur vgl. diese Ztschr. 48, 3 [1935], Fußnote 2.

<sup>2)</sup> F. Stather, Ledertechn. Rdsch. 24, 85, 97 [1932].

<sup>3)</sup> Auf die bestehenden z. T. international offiziell festgelegten Bestimmungsmethoden, ihre Fehlerquellen und die diesbezüglich bestehenden Meinungsverschiedenheiten kann hier nicht eingegangen werden. Verwiesen sei auf das Gerbereichem. Taschenbuch, Dresden und Leipzig 1932, und die einschlägige Fachliteratur.

<sup>4)</sup> F. Stather, Coll. 1931, 254; V. Kubelka u. F. Peroutka, Gerber 58, 4 [1932].

<sup>5)</sup> H. Bradley, A. T. McKay u. B. Worswick, J. S. L. T. C. 13, 87 [1929].

<sup>6)</sup> R. Laußmann, Ledertechn. Rdsch. 19, 63 [1927].

<sup>7)</sup> F. Stather u. R. Laußmann, Coll. 1933, 723; H. Philipp, Cuir techn. 26, 172 [1933]; E. R. Theis u. J. M. Graham, Ind. Engng. Chem. 26, 743 [1934].

<sup>8)</sup> W. Schindler u. K. Klanfer, Coll. 1931, 339; F. Stather u. R. Laußmann, ebenda 1932, 391, 672, 940, 1933, 129, 138; diese Ztschr. 45, 777 [1932]; H. B. Merrill u. J. G. Niedercorn, Ind. Engng. Chem. 21, 364 [1929].

<sup>9)</sup> F. Stather u. R. Laußmann, Coll. 1933, 394; H. B. Merrill, Ind. Engng. Chem. 20, 181, 654 [1928], J. A. L. C. A. 27, 201 [1932]; E. R. Theis u. J. M. Graham, Ind. Engng. Chem. 26, 893 [1934].

<sup>10)</sup> J. A. Wilson, Hide und Leather 87, 30 [1934].

zu verhindern<sup>11)</sup>; sie sollen andererseits aber stärker als verseifbare Fette die Wasserdichtigkeit und Festigkeit des Leders erhöhen<sup>11)</sup>. An durch unsachgemäße Fettung verursachten Fehlern seien das Auftreten von Fettausschlägen und von Ausharzungen und der Angriff von Metallteilen durch freie Fettsäuren erwähnt<sup>12)</sup>.

Für die Beurteilung eines Leders ist ferner dessen Gehalt an **Mineralstoffen** und **auswaschbaren Stoffen** von Bedeutung. Bei pflanzlich gegerbten Lederen stammt der normale Aschegehalt aus den Mineralstoffen der Haut, der Gerbmaterialien, des Betriebswassers, aus Resten der Äschermittel usw. Er soll bei in langsamer Grubengerbung hergestellten Lederen nicht über 1% betragen, bei modern gegerbten Lederen liegt er infolge Anwendung teilweise behandelter Extrakte mit höherem Aschegehalt, Appreturen, Bleichmitteln usw. meist höher. Bei den auswaschbaren Stoffen dieser Leder handelt es sich in der Hauptsache um ungebundene Gerbstoffe und Nichtgerbstoffe. Ihr mengenmäßiger Gehalt ist im wesentlichen von der Konzentration der in den letzten Gerbstadien verwendeten Gerbbrühen abhängig und gibt in vielen Fällen Hinweise auf die Gerbart des Leders. Er soll bei in langsamer Grubengerbung hergestellten Lederen nicht über etwa 8—9%, bei modern gegerbten Lederen bis zu etwa 15% betragen. Bei vielen Lederarten (Riemenleder, Blankleder, farbige Leder) ist zur Erzielung einer gleichmäßigen Fett- und Farbstoffaufnahme und zur Vermeidung des Abfärbens und von Fleckenbildung erforderlich, die ungebundenen Stoffe zum größten Teil auszuwaschen, so daß diese Lederarten normalerweise Auswaschverluste nicht über 6% aufweisen. — Während ein gewisser Gehalt an auswaschbaren Stoffen bei vielen Lederarten zur Erzielung bestimmter Eigenschaften erforderlich und zur Farbaufhellung auch eine Behandlung des Leders mit Mineralstoffen (Bittersalz, Aluminiumsulfat) in geringem Umfang nicht zu beanstanden ist, finden sich im Handel häufig Leder, insbesondere bei nach Gewicht verkauften Lederarten, die infolge starker Füllung mit Mineralstoffen (insbesondere Bittersalz, seltener Barium- und Bleisalze), Gerbextrakten, zuckerartigen Stoffen usw. wesentlich höhere Einlagerungen aufweisen. Gesetzliche Vorschriften bestehen nach dieser Richtung nicht, doch muß ein Leder bei einem Mineralstoffgehalt über 2,5%, einem Bittersalzgehalt ( $MgSO_4 + 7 H_2O$ ) über 4%, einem Gesamtauswaschverlust über 18% und einem Gehalt an zuckerartigen Stoffen über 2,0% zweifellos als künstlich beschwert bezeichnet werden. Durch starke Füllung des Leders werden eine dunkle und fleckige Lederfarbe, eine spröde Brüchigkeit und ferner Ausschlags- und Fleckenbildungen und Verhärtungen verursacht<sup>12)</sup>. — Unter den Mineralstoffen in pflanzlich gegerbtem Leder sei noch auf die Bedeutung von Eisenverbindungen hingewiesen, die, abgesehen von der ungünstigen Beeinflussung der Lederfarbe, infolge Bildung von gerbsauren Eisenverbindungen und dadurch verursachte Spaltung der Gerbstoff-Hautsubstanz-Bindung ein Mürbe- und Brüchigwerden des Leders verursachen. Im allgemeinen ist ein Gehalt des Leders an Eisenverbindungen von über 0,05—0,1%  $Fe_2O_3$  zu beanstanden. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Verwendung eisenhaltiger Schwärzen bei vegetabilischem Leder zu verwerfen, und demgemäß soll die Differenz des Eisengehaltes der geschwärzten Schicht und der darunterliegenden ungeschwärzten Schicht 0,075%  $Fe_2O_3$  nicht übersteigen.

Bei mineralgegerbtem Leder ist der Gehalt an Mineralstoffen naturgemäß höher, da er zugleich den Gerbstoff selbst mit umfaßt. So schwankt der Chromoxydgehalt bei Chromleder und der Aluminiumoxydgehalt bei alaun-

gegerbtem Leder etwa zwischen 1,5 und 5%, und für den Eisenoxydgehalt bei Eisenleder ist mit ähnlichen Werten zu rechnen, doch finden sich in der älteren Literatur auch Angaben bis zu 10%  $Fe_2O_3$ . Die gerbenden Mineralstoffe sind bei Chromleder unauswaschbar fest an die Hautsubstanz gebunden, bei alaungegerbtem Leder ist dagegen nur ein Teil der Aluminiumverbindungen irreversibel gebunden, ein großer Anteil durch gründliches Waschen wieder aus dem Leder zu entfernen<sup>13)</sup>. Neben den gerbenden Mineralstoffen enthalten die mineralgegerbten Leder noch einen zusätzlichen Gehalt an Mineralstoffen, meist Alkaliverbindungen, die von der Gerbung und Neutralisation herrühren. Sie betragen bei Chromledern, die nach beendeter Neutralisation stets gründlich ausgewaschen werden, zumal ein zu hoher Neutralsalzgehalt zu einem flachen und leeren Leder führt, normal nicht über 1,5%, während bei alaungegerbten Lederen aus mancherlei Gründen auf die Anwesenheit größerer Alkalialzmengen nicht verzichtet werden kann und daher hier und teilweise auch bei Eisenleder die zusätzlichen Mineralstoffe bis zu 10% ausmachen. Diese zusätzlichen Mineralstoffe sind praktisch völlig auswaschbar und können daher bei unsachgemäßer Anwendung dieser Leder Mineralstoffausschläge usw. verursachen. — Der Vollständigkeit halber sei unter den Mineralstoffen des Leders auch der Schwefel erwähnt, der von einer Zweibadchromgerbung oder einer gesonderten Schwefel-„gerbung“, unter Umständen auch einem Neutralisationsprozeß mit Natriumthiosulfat herrühren kann. Der Schwefel, dessen Gehalt in Leder etwa zwischen 0,3 und 1,5% schwankt, erhöht insbesondere dessen Weichheit und Zügigkeit.

Die eigentliche **Ledersubstanz** umfaßt die Hautsubstanz und den daran gebundenen Gerbstoff. Bei ungefettetem pflanzlich gegerbtem Leder schwanken die Werte für die Hautsubstanz etwa zwischen 30 und 45%, für den gebundenen Gerbstoff etwa zwischen 23 und 40%<sup>14)</sup>. Mehr als diese absoluten Zahlen sagt die Durchgerbungszahl aus, die die an 100 Teile Hautsubstanz gebundene Gerbstoffmenge angibt. Sie ist weitgehend von Gerbart und Art der verwendeten Gerbmaterialien abhängig und beträgt bei in langsamer Grubengerbung hergestellten Lederen je nach der Intensität der Durchgerbung und Lederart 50—70 und steigt bei mit stärker konzentrierten Gerbbrühen und im Faß ausgegerbten Lederen bis auf etwa 90 an. Durchgerbungszahlen über 100 sind anormal und deuten auf eine Füllung des Leders mit nicht wieder auswaschbaren Stoffen hin, entweder durch Fixierung der ungebundenen Gerbstoffe mit Metallsalzen oder namentlich mit Eiweißstoffen, durch eine warme Nachgerbung, insbesondere mit unbehandeltem Quebrachoextrakt, dessen schwerlösliche Phlobaphenanteile nur schwer wieder auswaschbar sind, oder durch Behandlung des Leders z. B. mit Kautschuk, gekochtem Leinöl oder anderen Stoffen, die bei der Lederanalyse nicht oder nur teilweise miterfaßt und daher als gebundener Gerbstoff errechnet werden. — Eine sehr satte Durchgerbung ist nicht unbedingt als Vorteil für die Lederqualität zu werten. Wesentlich für die Güte eines Leders ist vor allem, daß es in seiner ganzen Dicke gut und gleichmäßig durchgerbt ist. Hierüber gibt die Durchgerbungszahl keine Anhaltspunkte, denn auch ein Leder, das infolge Totgerbung im Innern nicht oder nur ungenügend durchgerbt ist, in den Außenschichten aber größere Gerbstoffmengen gebunden enthält, kann doch im Mittel noch eine brauchbare Durchgerbungszahl aufweisen. Die Beurteilung einer guten und gleichmäßigen Durchgerbung der Gesamtdicke des Leders ist nur auf Grund der Essigsäureprobe möglich, bei der auch die inneren Lederenschichten

<sup>11)</sup> H. Philipps, 1. c., A. A. Claflin, J. A. I., C. A. 27, 277 [1932].  
<sup>12)</sup> In diesem Zusammenhang sei auf die Monographie von F. Stather, Haut- und Lederfehler, Wien 1934, verwiesen.

<sup>13)</sup> Vgl. auch A. W. Thomas u. M. W. Kelly, Ind. Engng. Chem. 20, 628 [1928].  
<sup>14)</sup> L. Jablonski, Das Leder, seine Herstellung und Beurteilung, Berlin 1930, S. 81.

uicht wachsgelb wie ungegerbte Haut erscheinen dürfen. — Über die Art der Bindung des Gerbstoffs an die Hautsubstanz sind in den letzten Jahren mancherlei neue Gesichtspunkte aufgetaucht. Danach gehen neben dem normal auswaschbaren Gerbstoff, dem „freien Wasserlöslichen“, bei längerem Waschen auch weitere Gerbstoffanteile, das „gebundene Wasserlösliche“, in Lösung, während ein dritter Anteil, das „unauswaschbar Gebundene“, nur unter gleichzeitigem Inlösungsgehen von Hautsubstanz wieder auswaschbar sein soll<sup>15)</sup>. Ob diese Unterschiede auf teils nebensalzmäßige, teils hauptvalenzmäßige Bindung des Gerbstoffs zurückzuführen sind oder durch Ablagerung der gröberdispersen Gerbstoffanteile in den Intermicellarzwischenräumen und der kleindispersen Anteile im Proteingitter selbst zu erklären sind, muß dabei zunächst dahingestellt bleiben<sup>16)</sup>.

In mineralgegerbtem Leder ist die Menge des an Hautsubstanz gebundenen Gerbstoffs, wie die bereits oben angeführten diesbezüglichen Zahlen zeigen, erheblich geringer als bei pflanzlich gegerbtem Leder. Bei der Chromgerbung sollen für die „eigentliche“ Gerbung schon verhältnismäßig geringe Chrommengen genügen; die darüber hinausgehende Chrommenge wird als gewissermaßen „zusätzliche“ Gerbung bezeichnet<sup>17)</sup>. Zur Erzielung eines guten Chromleders ist ferner eine möglichst gleichmäßige Chromverteilung in den einzelnen Lederschichten anzustreben und insbesondere eine Übergerbung des Narbens unbedingt zu vermeiden<sup>18)</sup>. Die gleichmäßige Verteilung weisen Zweibadleder auf. — Die Ablagerung der Mineralgerbstoffe im Leder dürfte bei den verschiedenen Metallsalzen nicht gleichmäßig erfolgen. Während für die Chromgerbung die Forderung aufgestellt wurde, daß jede Einzelfaser der Blöße, soweit es sich um die „eigentliche“ Gerbung handelt, mit dem Gerbstoff durchreagieren muß<sup>17)</sup>, scheint nach neueren Arbeiten bei der Alaungerbung keine Einlagerung der Aluminiumverbindungen in das räumliche Gitter der Einzelfasern selbst stattzufinden, so daß die Aluminiumsalze als im Gegensatz zu den Chromsalzen nicht allen Ansprüchen genügende und zu keiner echten Gerbung fährende Mineralstoffe bezeichnet wurden<sup>19)</sup>. Wie die Bindung der Mineralgerbstoffe an die Hautsubstanz im Einzelfall erfolgt, ob durch salzartige Bindung oder durch vorwiegend nebensalzmäßige Wechselwirkung zwischen Hautsubstanz und Mineralgerbstoff, soll dabei in diesem Zusammenhang nicht diskutiert werden<sup>20)</sup>. — Über die im Sämisleder an Hautsubstanz gebundenen gerbenden Fettstoffe wurden bereits zahlenmäßige Angaben gemacht. Über die Art der Bindung der Fettstoffe an die Haut besteht noch keineswegs Klarheit. Dagegen darf beim Formalinleder eine vorwiegend hauptvalenzchemische Bindung des Formalins an die Haut angenommen werden.

Einiges sei noch über die **Aciditätsverhältnisse** bei Leder gesagt. Pflanzlich gegerbte Leder reagieren normalerweise sauer, ihr wässriger Auszug (2 g mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser) weist im allgemeinen p<sub>H</sub>-Werte etwa zwischen 3,8 und 5,5 auf. Wesentlich ist, daß das Leder keine stark

<sup>15)</sup> R. O. Page, J. A. L. C. A. **23**, 495 [1928]; R. O. Page u. H. C. Holland, ebenda **26**, 143 [1931], **27**, 432 [1932]; H. B. Merrill, ebenda **24**, 235 [1929], **25**, 173 [1930].

<sup>16)</sup> R. O. Page, ebenda **28**, 93 [1933]; A. Künzsel, Coll. **1934**, **15**, 1929, 207; H. Phillips, J. S. L. T. C. **18**, 165 [1934].

<sup>17)</sup> E. Elöd u. Th. Schachowskoy, Coll. **1933**, 701, **1934**, 414, diese Ztschr. **46**, 671 [1933]; A. Künzsel, Coll. **1926**, 176.

<sup>18)</sup> R. F. Innes, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **33**, 579 [1914]; Coll. **1914**, 699; W. Schindler u. K. Klanfer, ebenda **1929**, 121.

<sup>19)</sup> A. Künzsel, ebenda **1934**, 518, diese Ztschr. **47**, 774 [1934].

<sup>20)</sup> Vgl. diesbezüglich K. H. Gustavson, J. A. L. C. A. **26**, 635 [1931], Coll. **1932**, 784; C. Schiaparelli u. G. Bussino, J. S. L. T. C. **11**, 531 [1927]; E. Elöd u. W. Siegmund, Coll. **1932**, 135, diese Ztschr. **44**, 981 [1931]; E. Elöd u. Th. Schachowskoy, l. c.; A. Künzsel, C. Rieß, A. Papayannis u. H. Vogl, Coll. **1934**, 261.

wirkenden freien Säuren enthält, deren Anwesenheit sich in einem Weichwerden, in einer mürben Brüchigkeit insbesondere der empfindlichen Narbenschicht, Verminderung der Festigkeitseigenschaften und schließlich einem völligen Zerfall des Leders infolge hydrolytischer Zerstörung der Ledersubstanz äußert. Salzsäure wirkt besonders stark zerstörend, die Wirkung der Schwefelsäure und insbesondere der Oxalsäure erfolgt wesentlich langsamer<sup>21)</sup>. Stark wirkende freie Säuren röhren nur selten vom Gerbprozeß selbst her, sondern meist von einer unsachgemäß durchgeführten Säurebleiche. Von der großen Zahl der vorgeschlagenen Verfahren zur Bestimmung stark wirkender freier Säuren im Leder haben nur wenige Bedeutung erlangt. Von älteren Verfahren wurden insbesondere die von Balland-Maljean<sup>22)</sup> und von Procter-Searle<sup>23)</sup> lange Zeit angewandt; sie sind aber trotz vieler Verbesserungsvorschläge als unbrauchbar zu verwerfen, da hierbei auch der Schwefelgehalt der im Leder vorhandenen sulfonierten Öle, sulfitierten Extrakte, Lignosulfosäuren, auf Sulfobasis aufgebauten synthetischen Gerbstoffen, schwefelhaltigen organischen Farbstoffen usw. zum mindesten teilweise als freie Säure bestimmt wird, obwohl heute die Unschädlichkeit all dieser Stoffe in gebundener Form für das Leder einwandfrei bewiesen ist<sup>24)</sup>. Die heute international offiziell angenommene Methode von Innes-Kubelka<sup>25)</sup> (Bestimmung des p<sub>H</sub>-Wertes eines wässrigen Lederauszuges und seiner zehnfachen Verdünnung) gestattet eine einwandfreie qualitative Feststellung der Gegenwart stark wirkender freier Säuren und erlaubt auch gewisse quantitative Rückschlüsse. Naturgemäß ist mit dieser Methode nur die Säure erfassbar, die im Augenblick der Prüfung noch frei im Leder vorhanden ist. — Von anderen in den letzten Jahren vorgeschlagenen Methoden sei auf die Bestimmung der „Säurezahl“ nach Atkin-Thompson<sup>26)</sup>, die potentiometrische Titration der Lederauszüge und Auswertung der Titrationskurven<sup>27)</sup> und auf die p<sub>H</sub>-Messung der Lederauszüge in teilweise acetonischer Lösung<sup>28)</sup> hingewiesen. — In gleicher Weise wie die Anwesenheit stark wirkender freier Säuren, ist auch die Gegenwart freier Alkalies im Leder von schädlichem Einfluß auf die Lederfaser, ganz abgesehen davon, daß ein Teil des gebundenen Gerbstoffs durch Alkali aus seiner Bindung an Hautsubstanz wieder gelockert wird<sup>29)</sup>. — In diesem Zusammenhang sei auch die oxidative Zerstörung pflanzlich gegerbter Leder kurz erwähnt<sup>30)</sup>, die insbesondere bei Buchbinderleder allbekannt ist. Sie tritt nur bei mit Pyrocatechingerbstoffen gegerbtem Leder ein, da diese Gerbstoffe bei genügendem Licht- und Luftzutritt und Gegenwart von Säuren zu Orthochinonen oxydiert und durch diese wiederum die Oxydation der aus der Luft aufgenommenen schwefeligen Säure zu Schwefelsäure katalytisch beschleunigt werden sollen. Die Forderung, derartige Leder nur mit Pyrogallol-

<sup>21)</sup> V. Kubelka u. K. Ziegler, ebenda **1931**, 876; V. Kubelka u. E. Weinberger, ebenda **1933**, 89.

<sup>22)</sup> Balland u. Maljean, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **119**, 913.

<sup>23)</sup> Procter u. Searle, Leather Trades Rev. **1901**, 9.

<sup>24)</sup> V. Kubelka u. K. Ziegler, Coll. **1932**, 63; L. Pollak, Gerber **56**, 137, 150 [1930], **59**, 63 [1933].

<sup>25)</sup> R. F. Innes, J. S. L. T. C. **12**, 256 [1928], **15**, 303 [1931]; V. Kubelka u. R. Wollmarker, Coll. **1931**, 96; V. Kubelka u. K. Ziegler, ebenda **1931**, 544; L. Jablonski, ebenda **1933**, 523; E. Müller u. A. Luber, ebenda **1933**, 401; Th. Blackadder, J. A. L. C. A. **28**, 532 [1933]; R. C. Bowker u. E. L. Wallace, ebenda **28**, 125 [1933].

<sup>26)</sup> W. R. Atkin u. F. C. Thompson, J. S. L. T. C. **13**, 300 [1929]; **16**, 591 [1932]. Vgl. auch V. Kubelka u. K. Ziegler, Coll. **1931**, 550.

<sup>27)</sup> G. Otto, ebenda **1933**, 586.

<sup>28)</sup> R. F. Innes, J. S. L. T. C. **18**, 457 [1934].

<sup>29)</sup> R. H. Marriott, ebenda **16**, 16 [1932].

<sup>30)</sup> R. W. Frey, L. R. Leinbach u. O. E. Reed, J. A. L. C. A. **24**, 190 [1929]; R. W. Frey u. F. P. Veitch, ebenda **25**, 568 [1930]; R. W. Frey u. J. D. Clarke, ebenda **26**, 461 [1931]; R. W. Frey u. C. W. Beebe, ebenda **29**, 528 [1934]; R. F. Innes, J. S. L. T. C. **14**, 624 [1930], **15**, 480 [1931], **17**, 725 [1933]; D. McCandlish u. W. R. Atkin, ebenda **17**, 510 [1933]; M. C. Lamb u. H. Anderson, J. A. L. C. A. **29**, 159 [1934]; D. Woodroffe, J. S. L. T. C. **18**, 424 [1934].

gerbstoffen (z. B. Sumach) herzustellen, ist daher voll berechtigt.

Bei Chromleder hängt der Säuregrad von der Intensität der jeweils vorgenommenen Neutralisation ab. Die im Chromleder befindlichen Säuren liegen entweder an Chrom gebunden oder frei bzw. an Protein gebunden vor. Die an Chrom gebundene Säure ist praktisch vollkommen komplex gebunden, so daß im Leder im wesentlichen ungeladene Acidochromkomplexe vorhanden sind<sup>31)</sup>. Daß die Chromverbindungen im Leder auch zum mindesten zum Teil in Form von Chromhydroxyd vorliegen, sei nur kurz erwähnt<sup>32)</sup>. Der Neutralisationsvorgang hat die Aufgabe, die frei oder an Protein gebundene Säure möglichst weitgehend zu entfernen, ohne dabei das an die Faser gebundene Chromsalz wesentlich zu verändern<sup>33)</sup>. Vielfach wird auch für Chromleder die berechtigte Forderung der Abwesenheit jedweder stark wirkenden freien Säuren gestellt, zumal auch Chromleder hiergegen recht empfindlich ist<sup>34)</sup>. Andererseits darf aber der Neutralisationsvorgang auch nicht zu weit getrieben werden, da durch Überneutralisation ein bleichiges, hartes Leder mit brüchigem Narben und verminderten Festigkeiteigenschaften erhalten wird. — Man findet im Handel häufig Alaunleder, die infolge Hydrolyse der Aluminiumverbindungen nicht unbeträchtliche Mengen stark wirkender freier Säuren enthalten, und insbesondere bei Eisenleder hat infolge der starken Tendenz der Eisensalze zur Hydrolyse die Entfernung stark wirkender freier Säuren lange Zeit große Schwierigkeiten bereitet. Es ist indessen heute möglich, sowohl Alaun- wie Eisenleder frei von stark wirkenden freien Säuren herzustellen, und entsprechend ist die Forderung der Abwesenheit stark wirkender freier Säuren auch für diese Lederarten im Interesse der Lagerbeständigkeit durchaus berechtigt.

In diesem Zusammenhang seien noch einige Bemerkungen über die Vorgänge beim **Altern** des Leders gestattet. Bei pflanzlich gegerbtem Leder erfolgt während der Lagerung eine Erhöhung des Gehaltes an gebundenem Gerbstoff durch stärkere Bindung der im Leder noch vorhandenen auswaschbaren Gerbstoffe. Diese Zunahme scheint mit dem spezifischen Bindungsvermögen der Gerbmaterialien in Zusammenhang zu stehen und wird durch erhöhte Lagertemperatur verstärkt<sup>35)</sup>. Bei Chromleder erfolgt mit zunehmender Alterung eine Zunahme der Teilchengröße und Erhöhung der Basizität der Chromverbindungen, eine noch festere Bindung der Chromsalze an die Hautsubstanz und damit eine Verringerung eines ev. Gehaltes des Leders an auswaschbaren Chromverbindungen, gleichzeitig aber auch ein Sauerwerden des Leders<sup>36)</sup>.

Wiederholt sind Arbeiten über die Beziehungen zwischen Lederqualität und -zusammensetzung einerseits und den Ergebnissen der **makroskopischen Lederuntersuchung** andererseits veröffentlicht worden<sup>37)</sup>. Erst in jüngster Zeit wurde zu dieser Frage erneut ein umfangreiches Untersuchungsmaterial veröffentlicht<sup>38)</sup>, bei dem an Hand von

<sup>31)</sup> A. Künzsel, C. Riess, A. Papayannis u. H. Vogl, Coll. 1934, 261.

<sup>32)</sup> E. Elöd u. W. Siegmund, ebenda 1932, 135; E. Elöd u. Th. Schachowskoy, ebenda 1934, 414; A. Künzsel, C. Riess, A. Papayannis u. H. Vogl, I. c.

<sup>33)</sup> E. Stiasny, Gerbereichemie, Dresden und Leipzig 1931, S. 490/495. <sup>34)</sup> J. A. Wilson, Ind. Engng. Chem. 18, 47 [1926].

<sup>35)</sup> F. Stather, Coll. 1933, 612; A. N. Michałłow, Ref. Coll. 1933, 370. <sup>36)</sup> Vgl. z. B. K. H. Gustavson, J. A. L. C. A. 22, 102 [1927].

<sup>37)</sup> L. Jabłonki, Coll. 1922, 96; 1925, 620; J. A. Wilson u. G. Daub, J. A. L. C. A. 21, 193 [1926]; M. Kaye, J. S. L. T. C. 13, 73, 118 [1929]; A. Colin-Russ, ebenda 13, 443 [1929]; D. J. Lloyd, Cuir techn. 27, 214 [1934]; E. Belavsky u. K. Fiksl, Coll. 1932, 59; D. J. Lloyd u. R. H. Marriott, J. S. L. T. C. 16, 57 [1932]. Vgl. auch Wilson-Stather-Gierth: Die Chemie der Leder-fabrikation, Wien 1931, Band II, S. 478 ff., 570 ff., 908 ff.; A. Künzsel, Coll. 1931, 381.

<sup>38)</sup> R. H. Marriott, J. S. L. T. C. 18, 22, 68, 307 [1934]; R. H. Marriott u. E. W. Merry, ebenda 18, 562, 600 [1934]. Vgl. auch die kritischen Bemerkungen von A. T. McKay, ebenda 18, 433 [1934].

Mikrophotographien die Dicke der Einzelfasern, die Dichte bzw. Auflockerung des Fasergeflechts, der Grad der Aufspaltung der Faserbündel in Fasern und Fibrillen, der Verwebungswinkel, d. h. der Winkel, den die Fasern gegenüber der Narbenbegrenzung einzunehmen scheinen usw. an verschiedenen Lederarten festgestellt und zu deren analytischen Daten in Beziehung gesetzt wurden. Es wird jedoch noch eingehender Nachprüfungen auf diesem Gebiet bedürfen, bevor die mikroskopische Lederuntersuchung zur Qualitätsbeurteilung des Leders praktisch in größerem Umfange herangezogen werden kann.

## II. Physikalische Eigenschaften des Leders.

Über die Eignung eines Leders für einen bestimmten Verwendungszweck gibt in oft noch stärkerem Maße als die Kenntnis seiner chemischen Zusammensetzung die zahlenmäßige Erfassung seiner physikalischen Eigenschaften wertvolle Aufschlüsse. Es ist daher erforderlich, das Leder auch nach dieser Richtung hin zu untersuchen, wobei je nach der praktischen Beanspruchung die eine oder andere Eigenschaft besonders zu betonen ist, während anderen in diesem Falle nur sekundäre Bedeutung zukommt.

Dem **spezifischen Gewicht** wird für die Qualitätsbeurteilung des Leders häufig ein viel zu großer Platz eingeräumt. Rückschlüsse von der Dichte eines Leders auf seine Beschaffenheit sind in der Mehrzahl der Fälle nicht einwandfrei, da das spezifische Gewicht von einer Vielzahl von Faktoren, nicht nur von Gerbart, Auswaschverlust und Fettgehalt, sondern auch vom jeweiligen Feuchtigkeitsgehalt, der mechanischen Bearbeitung, insbesondere stärkerem Walzen und Klopfen usw., beeinflußt wird. Bei der verhältnismäßig starken Abhängigkeit des spezifischen Gewichts des Leders von dessen Wassergehalt<sup>39)</sup> ist für eine einwandfreie Bestimmung eine gleichzeitige Wasserbestimmung unerlässlich. — Das spezifische Gewicht beträgt bei pflanzlich gegerbtem Leder etwa 0,8—1,0, bei grubengarem Leder bis zu 1,2, während die Werte für Chromleder etwa zwischen 0,6 und 0,85 liegen. Hierbei handelt es sich um die „scheinbare“ Dichte, bei der das Volumen des Leders einschließlich der in den Poren enthaltenen Luft ermittelt wird. Die „wahre“ Dichte, bei der nur das von den Lederfasern eingenommene Volumen berücksichtigt wird, liegt weitgehend unabhängig von Hautstelle, Art, Gerbung und Zurichtung des Leders etwa zwischen 1,3 und 1,5<sup>40)</sup>.

Unter den **Festigkeitseigenschaften** des Leders sei an erster Stelle dessen Reißfestigkeit und Dehnbarkeit behandelt. Die Bestimmung der Reißfestigkeit hat für die Beurteilung von auf Zug beanspruchten Ledern (Riemen-, Geschirr- und techn. Leder) eine gewisse direkte Bedeutung, doch ist stets zu bedenken, daß die tatsächliche Betriebsbelastung dieser Leder, vielleicht abgesehen vom Geschirrleder, nur einen Bruchteil der Reißbelastung ausmacht und daher über das Normale hinausgehende Reißfestigkeitswerte noch keine Gewähr für größere Haltbarkeit und bessere Lederqualität geben. Andererseits ist die Bestimmung der Reißfestigkeit bei allen Lederarten insofern von Wert, als aus einer normalen Reißfestigkeit gefolgert werden kann, daß das Leder bei seiner Herstellung bzw. Verwendung keinen die Hautfaser schädigenden Einflüssen ausgesetzt war. Durch die Gerbung wird die Reißfestigkeit gegenüber der Haut vermindert, und es ist bekannt, daß besonders satt ausgegerbte Leder keineswegs die beste Reißfestigkeit aufweisen. Ungefettete pflanzlich gegerbte Leder besitzen eine durchschnittliche Reißfestigkeit von etwa

<sup>39)</sup> Vgl. diesbezüglich z. B. R. S. Edwards, ebenda 16, 292 [1932].

<sup>40)</sup> A. Reisnek, Ref. Coll. 1925, 167; R. W. Frey u. J. D. Clarke, U. S. Dept. Agr. Bul. 169 [1930]; J. D. Clarke, Ind. Engng. Chem. 23, 62 [1931]; W. Ackermann, Coll. 1932, 613; R. S. Edwards, J. S. L. T. C. 17, 358 [1933].

2,5 kg/mm<sup>2</sup> Querschnitt und eine Dehnung im Augenblick des Reißens bis zu 30% der Länge der Versuchsstreifen. Bei Chromleder beträgt die mittlere Reißfestigkeit und Dehnbarkeit im Durchschnitt etwa das Anderthalb- bis Zweifache der pflanzlich gegerbter Leder; fettigere Leder weisen häufig noch höhere Werte auf. Kombiniert chrom-pflanzlich gegerbte Leder besitzen eine geringere Reißfestigkeit und eine größere Dehnbarkeit als pflanzlich gegerbte Leder<sup>41</sup>). Von Einfluß auf die Reißfestigkeit ist auch das verarbeitete Rohhautmaterial, auch hinsichtlich Alter, Geschlecht, Provenienz, Lebensbedingungen usw. Schafleder weisen allgemein verhältnismäßig geringe Reißfestigkeiten auf; Ziegenleder besitzt infolge seiner loseren Struktur ein stärkeres Dehnungsvermögen als Kalbleder<sup>42</sup>). — Reißfestigkeit und Dehnbarkeit eines Leders werden weitgehend von dessen Wasser- und Fettgehalt beeinflußt. Sie nehmen mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt des Leders zu, und zwar bei Chromleder in wesentlich stärkerem Maße als bei pflanzlich gegerbtem Leder<sup>43</sup>), und steigen ferner mit zunehmendem Fettgehalt an, wobei die Reißfestigkeit schließlich ein Maximum erreicht, darüber hinaus eine Steigerung des Fettgehaltes keine nennenswerte Reißfestigkeitszunahme mehr bewirkt<sup>44</sup>). Durch eingelagerte Stoffe wird die Reißfestigkeit bei allen Lederarten vermindert<sup>44a</sup>). Von Einfluß auf die Ergebnisse der Reißfestigkeitsbestimmung ist auch die Abmessung des untersuchten Ledermusters, insbesondere seine Breite, und zwar sinkt die Reißfestigkeit mit Verminderung der Breite infolge des pro Flächeninhalt steigenden Anteils an in der Schnittfläche beschädigten Fasern<sup>45</sup>). Aus dem gleichen Grunde ist auch die Summe der Reißfestigkeitswerte von Lederspalten geringer als die Reißfestigkeit des ungespaltenen Leders<sup>46</sup>). Der Narbenspalt besitzt zumeist gegenüber dem Fleischspalt eine geringere Reißfestigkeit und eine höhere Dehnbarkeit<sup>47</sup>). — Mitunter lassen sich Leder bei günstiger Reißfestigkeit, wenn sie zuvor angeschnitten sind, doch leicht weiter reißen. Zur zahlenmäßigen Erfassung dieser Tatsache dient die Bestimmung der Ausreißfestigkeit, die bei einem Ausreißdorn von 10 mm Durchmesser bei pflanzlich gegerbtem Leder etwa zwischen 1,2 und 2,5, bei Chromleder zwischen 2,5 und 3,8 kg/mm<sup>2</sup> schwankt<sup>48</sup>). Bei Riemenleder hat auch die Feststellung der Reißfestigkeit nach länger andauerndem Biegen des Leders praktischen Wert<sup>49</sup>).

Für die Bestimmung der Abnützbarkeit von Unterleder sind zahlreiche Apparate empfohlen worden, von denen der von Thuau der bekannteste ist<sup>50</sup>). Im allgemeinen weisen Chromohlleder die höchste Widerstandsfähigkeit auf, und auch chrom-pflanzlich gegerbte Leder sollen haltbarer als rein pflanzlich gegerbte sein<sup>51</sup>). In den Kernpartien ist das Leder am haltbarsten, und zwar ist die

<sup>41</sup>) R. W. Frey u. J. D. Clarke, I. c.; R. W. Frey, J. D. Clarke u. L. R. Leinbach, J. A. L. C. A. **23**, 430 [1928].

<sup>42</sup>) J. A. Wilson u. A. F. Gallun jr., J. S. L. T. C. **9**, 123 [1925].

<sup>43</sup>) Vgl. W. D. Evans u. C. L. Critchfield, Bur. Standards J. Res. **11**, 147 [1933].

<sup>44a</sup>) R. C. Bowker u. J. B. Churchill, Bur. Stand. Techn. Paper 1920, Nr. 160.

<sup>44a</sup>) F. Stather u. H. Sluyter, Ledertechn. Rdsch. **24**, 49 [1932]; F. Stather u. H. Herfeld, Coll. **1935**, 123 ff.

<sup>45</sup>) A. S. Gubarew, E. A. Gorjunowa u. F. P. Ladik, Ref. Coll. **1938**, 431; J. P. Sybin, Coll. **1932**, 17.

<sup>46</sup>) J. A. Wilson u. E. J. Kern, Ind. Engng. Chem. **18**, 312 [1926].

<sup>47</sup>) R. C. Bowker u. E. S. Olson, J. A. L. C. A. **25**, 275 [1930].

<sup>48</sup>) Vgl. auch J. Paeßler, Coll. **1909**, 45.

<sup>49</sup>) L. Balderston, J. A. L. C. A. **23**, 221 [1928].

<sup>50</sup>) U. J. Thuau, J. S. L. T. C. **12**, 505 [1928], **15**, 426 [1931], Coll. **1931**, 79; J. G. Parker, J. S. L. T. C. **17**, 111 [1933], diese Ztschr. **46**, 672 [1933]; E. W. Merry, J. S. L. T. C. **18**, 558 [1934].

<sup>51</sup>) E. Baumgartner, Schweiz. Chem. Ztg. **1930**, 5; R. W. Frey u. J. D. Clarke, U. S. Dept. Agr. Bul. **169** [1930]; U. J. Thuau, Coll. **1931**, 79.

mittlere Lederschicht normalerweise widerstandsfähiger als die Narben- und die Fleischschicht<sup>52</sup>). Die Haltbarkeit der Leder ist in feuchtem Zustand geringer<sup>53</sup>), namentlich bei Ledern mit hohem Auswaschverlust. Sie kann durch Walzen und Klopfen insbesondere in den Außenschichten erheblich erhöht werden<sup>54</sup>), doch wird dieser Effekt beim Feuchtwerden des Leders teilweise wieder aufgehoben, und sie soll auch durch entsprechende Fettung verbessert werden<sup>55</sup>). Die Widerstandsfähigkeit eines Leders ist aber auch weitgehend von der Bodenbeschaffenheit und dem Klima abhängig<sup>56</sup>).

Im Zusammenhang der Festigkeitseigenschaften des Leders seien auch seine Narbenfestigkeit, Biege- und Knitterfestigkeit und seine Elastizität (Formänderung bei gegebener Belastung durch Zug, Biegung usw. und Rückgang der Formänderung nach beendeter Belastung) erwähnt, Eigenschaften, die insbesondere bei Ober- und Feinleder entsprechend der praktischen Beanspruchung eine wichtige Rolle für die Qualitätsbeurteilung spielen. Zur zahlenmäßigen Erfassung dieser Eigenschaften sind zahlreiche Untersuchungen durchgeführt und Methoden veröffentlicht worden<sup>57</sup>), die vielerlei zahlenmäßige Vergleiche ermöglicht haben, doch haben sich diese Verfahren für die praktische Qualitätsbewertung noch wenig eingeführt und vor allem die bisher übliche rein gefühlsmäßige Bewertung noch nicht zu ersetzen vermocht. — Die verschiedenen Lederarten des Handels besitzen eine sehr unterschiedliche, sowohl von der verschiedenartigen Struktur des Rohhautmaterials, wie auch von Gerbart, Fettgehalt und Art der Fette, mechanischer Zurichtung und schließlich vom Feuchtigkeitsgehalt abhängige Elastizität. Bei dem gleichen Leder ist durchweg die Biegsamkeit im Kern geringer als in den Seitenteilen, während die Elastizitätswerte keine großen Unterschiede zeigen. Durch Spalten wird die Biegsamkeit des Leders sehr stark, die Elastizität dagegen nur wenig beeinflußt. Im allgemeinen ist der Narbenspalt am härtesten, und die Spalte werden nach der Fleischseite hin immer weicher.

Bezüglich des Verhaltens des Leders gegenüber Wasser sei zunächst der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Flächenausbeute erwähnt. Trockenes Leder absorbiert aus feuchter Luft eine gewisse Wassermenge und dehnt sich dabei in der Fläche aus. Feuchtigkeitsaufnahme und Flächenausdehnung sind unter vergleichbaren Bedingungen bei Chromleder erheblich größer als bei pflanzlich gegerbtem Leder<sup>58</sup>), wie ja, was in diesem Zusammenhang erwähnt sei, Chromleder auch hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften von der relativen Luftfeuchtigkeit viel abhängiger ist als pflanzlich gegerbtes Leder<sup>59</sup>). Feuchtigkeitsaufnahme und Flächenausdehnung des Leders ist bei Einbringen in trockenere Luft wieder reversibel, jedoch führen Adsorption und Desorption nicht zu demselben Gleichgewicht bei gegebenem Feuchtigkeitsgehalt der Luft, die Kurven zeigen vielmehr für Wassergehalt wie für Flächenausdehnung des

<sup>52</sup>) R. W. Hart u. R. C. Bowker, J. A. L. C. A. **15**, 71 [1920]; R. W. Frey u. J. D. Clarke, I. c.; U. J. Thuau, J. S. L. T. C. **12**, 505 [1928]; U. J. Thuau u. A. Goldberger de Buda, Cuir techn. **20**, 114 [1931].

<sup>53</sup>) U. J. Thuau, Coll. **1931**, 79.

<sup>54</sup>) F. P. Veitch, R. W. Frey u. J. D. Clarke, J. A. L. C. A. **18**, 679 [1923]; U. J. Thuau, Coll. **1931**, 79; J. G. Parker, I. c.

<sup>55</sup>) P. Pawlowitsch, Coll. **1925**, 455.

<sup>56</sup>) A. Goldberger, Cuir techn. **22**, 414 [1929].

<sup>57</sup>) Vgl. z. B. J. A. Wilson, J. A. L. C. A. **20**, 576 [1925], **21**, 399 [1926], **24**, 112 [1929]; F. English, Coll. **1931**, 201, **1932**, 917, diese Ztschr. **45**, 776 [1932]; L. Jablonski u. F. Waigand, Coll. **1932**, 416; A. Dawydow, Ref. Coll. **1929**, 666.

<sup>58</sup>) J. A. Wilson u. E. J. Kern, J. A. L. C. A. **21**, 351 [1926]; J. A. Wilson u. A. F. Gallun jr., J. S. L. T. C. **8**, 271 [1924].

<sup>59</sup>) Vgl. z. B. W. D. Evans u. C. L. Critchfield, Bur. Standards J. Res. **11**, 147 [1933].

Leders eine gewisse Synaereze<sup>60</sup>). Die Abgabe bzw. Aufnahme von Feuchtigkeit erfolgt mengenmäßig zum größten Teil bereits innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit. — Bei der beim Einlegen von Leder in Wasser erfolgenden Wasseraufnahme muß unterschieden werden zwischen der sog. capillaren Wasseraufnahme in die Faserzwischenräume, die rasch innerhalb 2—3 h erfolgt, und der langsam verlaufenden molekularen Wasseraufnahme, die durch die Quellung der Fasern infolge Bindung des Wassers durch die polaren Proteingruppen verursacht wird<sup>61</sup>). Entsprechend wird beim Trocknen das capillar aufgenommene Wasser rasch wieder abgegeben, während der molekular aufgenommene Anteil verhältnismäßig fest gebunden ist. Leder unterscheidet sich von der ungegerbten Haut durch größere Indifferenz gegen Wasser; je gründlicher das Leder durchgerbt ist, um so weniger Wasser nimmt es auf und um so geringer ist seine Quellung<sup>61</sup>). — Die Wasseraufnahme ist insbesondere für die Beurteilung von Bodenleder von Wert. Sie soll bei pflanzlich gegerbtem, ungefettetem Unterleder normalerweise nach 2 h nicht über etwa 20% und die nach 24—48 h erreichte maximale Wasseraufnahme nicht über 40% betragen. Leder mit gutem Wasseraufnahmevermögen besitzt naturgemäß auch ein gutes Aufsaugevermögen für die feuchten Fußausdünstungen; andererseits aber geht in vielen Fällen einer hohen Wasseraufnahme auch eine große Wasserdurchlässigkeit parallel, wenngleich direkte Beziehungen zwischen diesen beiden Daten bisher nicht ermittelt werden konnten<sup>62</sup>). Auf die Vor- und Nachteile der zur Prüfung der Wasserdichtigkeit zahlreich vorgeschlagenen Apparaturen kann hier nicht näher eingegangen werden. Bei einer neueren Methode<sup>63</sup>) wird das Leder einem langsam kontinuierlich ansteigenden Wasserdruk ausgesetzt, der Druck, bei dem ein erstes Durchschlagen von Feuchtigkeit durch das Leder zu beobachten ist, festgestellt und durch Division dieses Druckes durch die Lederdicke ein „Wasserdurchlässigkeitsquotient“ errechnet. Praktisch wasserdichte Unterleder weisen Wasserdurchlässigkeitsquotienten von über 0,6 auf. — Wasserdurchlässigkeit und Wasseraufnahme sind naturgemäß weitgehend von der Beschaffenheit des Fasergefüchtes der untersuchten Lederprobe abhängig, und demgemäß zeigen die abfälligen Hautteile gegenüber den Kernpartien höhere Wasseraufnahme<sup>64</sup>) und geringere Wasserdichtigkeit. Die Wasserdurchlässigkeit ist durch die Prozesse der Lederherstellung<sup>65</sup>) und durch mechanische Bearbeitung (Walzen usw.) zu beeinflussen und kann durch Füllung mit Fettstoffen, Gerbstoffen, Salzen und durch Auftrag von Appreturen vermindert werden, jedoch ist diese Verminderung häufig infolge der Wiederauswaschbarkeit der eingelagerten Stoffe beim Gebrauch eine nur scheinbare. Die Wasserdurchlässigkeit ist bei lohgarem, unzugerichtetem Leder von der Fleischseite größer als von der Narbenseite; bei Spalten weist der Narbenspalt die größere Wasserdurchlässigkeit auf<sup>66</sup>).

In vielen Fällen ist für die Beurteilung eines Leders auch sein Verhalten gegenüber heißem Wasser von Interesse. Als Maß hierfür dient die Bestimmung der Heißwasserbeständigkeit<sup>67</sup>) (insbesondere bei pflanzlich gegerbtem Leder), die Kochprobe bzw. die Bestim-

mung der Schrumpfungstemperatur<sup>68</sup>). Pflanzlich gegerbtes Leder ist gegen heißes Wasser nicht beständig; es beginnt bei etwa 70—85° zu schrumpfen, und bei längerem Kochen in Wasser werden beträchtliche Mengen bis zu 25—30% (berechnet auf Hautsubstanz) infolge Hydrolyse in Lösung gebracht. Aluminium- und Eisenleder beginnen etwa bei 70—75°, Aldehydleder bei etwa 85—90° und Sämisleder schon bei etwa 65—70° zu schrumpfen. Chromleder dagegen ist gegen heißes Wasser erheblich beständiger, und zahlreiche Fabrikate können ohne wesentliche Schrumpfung und Verlust ihrer lederartigen Beschaffenheit einige Zeit in kochendes Wasser eingetaucht werden. Im allgemeinen wird bei Chromleder diese Kochbeständigkeit als Maß für satte Gerbung und gute Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse angesehen, doch finden sich im Handel auch Chromleder von guter Qualität, insbesondere Zweibadleder, die nicht kochbeständig sind, und andererseits ist in neuerer Zeit auf den nur bedingten Wert der Kochprobe hingewiesen worden, da bei manchen Ledern die zur Gerbung notwendige Labilität der Chromverbindungen und damit die Kochgare erst während der Kochprobe selbst ausgelöst wird<sup>69</sup>). In Übereinstimmung damit sind manche Chromleder bei Einbringen in kochendes Wasser nicht kochbeständig, wohl aber, wenn das Wasser erst nach Einlegen des Leders langsam zum Kochen erhitzt wird.

Entsprechend ihrem Verhalten in heißem Wasser verhalten sich auch lufttrockene Leder gegenüber **Hitze-einwirkung** unterschiedlich. Während Chromleder gegen höhere Wärmegrade verhältnismäßig recht beständig sind, zeigen pflanzlich gegerbte Leder schon bei Temperaturen von etwa 50° aufwärts Verbrennungserscheinungen, die sich in einem Dunkel-, Hart- und Mürbewerden, einer Vermindeung der Reißfestigkeit und schließlich einem völligen Verlust der Faserstruktur äußern. Die Verbrennungsschäden nehmen zu mit Einwirkungsdauer, steigender Temperatur, steigender Feuchtigkeit des Leders, stärkeren Einlagerungen organischer und anorganischer Stoffe und insbesondere der Anwesenheit stark wirkender freier Säuren<sup>70</sup>).

Für die Beurteilung der **Porosität** eines Leders gibt die Wasserdurchlässigkeit bereits gewisse Anhaltspunkte; weitere Ermittlungen nach dieser Richtung sind durch Bestimmung der **Luft- und Dampfdurchlässigkeit**<sup>71</sup>) möglich. Für Schuhoberleder ist eine gute Durchlässigkeit für Luft und Wasserdampf erwünscht, damit die feuchten Ausdünstungen des Fußes durch das Leder nach außen diffundieren können und so ein Heißwerden der Füße und dadurch verursachtes Unbehagen vermieden werden. Die Durchlässigkeit des Leders für Dampf und Luft nimmt mit steigender Temperatur und steigendem Druck zu, mit zunehmender Feuchtigkeit des Leders infolge Änderung des Quellungszustandes ab<sup>72</sup>). Durch Appreturmittel, Lackschichten usw. und zumeist auch mit zunehmendem Fettgehalt wird die Porosität des Leders vermindert; die Größe der Abnahme ist allerdings stark von der Art des Fettes, Appreturmittels usw. abhängig. Die Luft- und Dampfdurchlässigkeit ist bei unzugerichteten Ledern bei Durchströmung von der Narben- und von der Fleischseite her etwa gleich groß<sup>71</sup>). Auf der Grundlage des *Poisson*-schen Gesetzes ist ein Luftpurchlässigkeitsskoeffizient ab-

<sup>60</sup>) H. Bradley, J. S. L. T. C. **14**, 516 [1930]; W. D. Evans u. C. L. Critchfield, I. c.; M. Hirsch, Coll. **1927**, 403.

<sup>61</sup>) E. Belavsky u. G. Wanek, Gerber **57**, 135 [1931]; V. Kubelka u. V. Nemeč, Coll. **1933**, 311. Vgl. auch M. Bergmann u. A. Miekeley, ebenda **1934**, 117.

<sup>62</sup>) Vgl. F. P. Ladik, Ref. Coll. **1933**, 303.

<sup>63</sup>) F. Stather u. H. Herfeld, Coll. **1935**, 13.

<sup>64</sup>) M. Bergmann u. A. Miekeley, I. c.

<sup>65</sup>) Vgl. z. B. M. Bergmann u. W. Vogel, Ledertechn. Rdsch. **24**, 13 [1932].

<sup>66</sup>) M. Bergmann, St. Ludewig, F. Stather u. M. Gierth, Coll. **1927**, 571.

<sup>67</sup>) Vgl. O. Gerngross u. R. Gorges, ebenda **1926**, 391.

<sup>68</sup>) C. Schiaparelli u. L. Careggio, Cuir techn. **13**, 70, 134 [1924]; P. Chambard u. L. Michallet, J. S. L. T. C. **11**, 559 [1927]; W. J. Chaters, ebenda **12**, 544 [1928].

<sup>69</sup>) E. Elöd u. T. Cantor, Coll. **1934**, 568, diese Ztschr. **47**, 774 [1934]; E. Belavsky u. J. Makarius, Coll. **1934**, 87. Vgl. auch E. Stiasny, Gerbereichemie, Dresden und Leipzig 1931, S. 487 ff.

<sup>70</sup>) F. Stather u. H. Herfeld, Coll. **1935**, 118.

<sup>71</sup>) M. Bergmann, St. Ludewig, F. Stather u. M. Gierth, I. c.; J. A. Wilson u. G. O. Lines, Ind. Engng. Chem. **17**, 570 [1925]; J. A. Wilson u. R. O. Guettler, J. A. I. C. A. **21**, 241 [1926].

<sup>72</sup>) M. Bergmann u. St. Ludewig, Coll. **1928**, 343; R. S. Edwards, J. S. L. T. C. **16**, 439 [1932].

geleitet werden, der z. B. für Fahlleder etwa 100—170, für lohgare Unterleder etwa 5—35 beträgt. Ebenso ist auch für die Wasserdampfdurchlässigkeit eine Durchlässigkeitskonstante abgeleitet worden<sup>73).</sup>

Erhebliche Ansprüche werden heute auch an die **Farbechtheit** des Leders gestellt. Hierher gehört einmal die **Lichtbeständigkeit**, die durch Bestrahlung des Leders im Sonnenlicht oder im Ultraviolettslicht der Quarzquecksilberlampe geprüft wird. Sauerziehende Farbstoffe sind allgemein lichtechter als die meisten basischen Farbstoffe und noch größer ist die Lichtechntheit der allerdings wenig durchfärbenden substantiven Farbstoffe. Voraussetzung für gute Lichtechntheit des Leders ist natürlich, daß auch das ungefärbte Leder genügend lichtecht ist. Insbesondere die pflanzlich gegerbten Leder dunkeln unter dem Einfluß des Lichtes nach, und zwar ist diese Empfindlichkeit gegen Licht bei mit Pyrocatechingerbstoffen gegerbtem Leder wesentlich größer als bei mit Pyrogallolgerbstoffen gegerbtem Leder und steigt ferner mit der Erniedrigung des pH-Wertes der verwendeten Gerbbrühen<sup>74).</sup> Sumach liefert das hellste und lichtbeständigste pflanzlich gegerbte Leder, und auch gewisse synthetische Gerbstoffe vermögen sehr helle und lichtbeständige Leder zu geben<sup>75).</sup> — Zur Farbechtheit gehört ferner, daß die Färbung eine der praktischen Beanspruchung des Leders jeweils angepaßte gewisse Reibechtheit gegen trockenes und feuchtes Reiben besitzt, die allerdings bei normaler Färbung mit Anilinfarbstoffen nie vollkommen ist, durch Auftrag von Lackschichten und Appreturen aber sehr verbessert werden kann. Je nach Art und Beanspruchung des Leders muß ferner auch eine gewisse Beständigkeit

<sup>73)</sup> H. Bradley, A. T. McKay u. B. Worswick, ebenda **18**, 87 [1929].

<sup>74)</sup> M. C. Lamb u. J. A. Gilman, ebenda **16**, 355 [1932]; M. C. Lamb u. L. Goldman, Hide and Leather **86**, 18 [1933]; J. Dyers a. Colours **49**, 257 [1933]; R. O. Page u. A. W. Page, Ind. Engng. Chem. **21**, 584 [1929]; F. Stather u. R. Schubert, Coll. **1934**, 609.

<sup>75)</sup> F. Stather u. K. Löchner, ebenda **1934**, 374; F. Stather u. R. Schubert, 1. c.

keit der Färbung gegen saure und alkalische Einflüsse, gegen Seife und Fett, ferner Zwickeltheit und Schweißechtheit verlangt werden. — Bei mit Celluloseester- und Caseindeckfarben nachbehandelten Ledern und bei Lackleder sind an die Deckschichten naturgemäß die gleichen Anforderungen zu stellen. Darüber hinaus ist aber von diesen Schichten auch eine genügende Deckkraft und gute Haftfestigkeit an das Leder auch bei stärkerem Biegen, Knicken und Dehnen zu fordern, die Deckschichten müssen sich hinsichtlich Elastizität, Geschmeidigkeit, Dehnbarkeit und Zugfestigkeit den Anforderungen an die jeweilige Lederart anpassen, das Narbenbild und der Ledergriff dürfen nicht wesentlich beeinflußt werden, das Aussehen soll nicht wachstuchartig werden und auch die Porosität des Leders soll nicht zu stark vermindert werden.

Zum Schluß sei noch auf die Möglichkeit der Anwesenheit **gesundheitsschädlicher Stoffe** im Leder hingewiesen, die bei allen mit der Haut von Mensch und Tier in Berührung kommenden Lederarten zu berücksichtigen ist<sup>76).</sup> An derartigen Stoffen im Leder, die zu Hautreizungen und Entzündungen Veranlassung geben können, seien insbesondere die Chromsäure und deren Salze erwähnt. Hierher gehören ferner eine Reihe von Zwischenprodukten aus der Farbstoffherstellung, namentlich Diamine und Aminophenole, Formaldehyd in freier Form, Pyridin und Phenole und unter Umständen auch synthetische Gerbstoffe und Sulfitcelluloseablauge, soweit sie im Leder in freier Form vorhanden sind. Auch eine Sumachart, *Rhus toxicodendron*, wird als Ursache für Hautentzündungen angeführt. Unter Umständen verursachen auch stark wirkende freie Säuren und freie Fettsäuren Eczembildung, und bei empfindlichen Personen soll schon ein höherer Auswaschverlust Hautreizungen veranlassen können.

[A. 57.]

<sup>76)</sup> Vgl. diesbezüglich P. Galewsky, diese Ztschr. **33**, 305 [1920]; A. Mayrhofer, Chemiker-Ztg. **45**, 742 [1921]; F. E. Humphreys, Hide and Leather **85**, Nr. 6, 16 [1933], Cuir techn. **26**, 84 [1933]; D. J. Lloyd, Leather World **24**, 20, 98 [1932]; R. Chesneau, Cuir techn. **27**, 41, 52 [1934]; W. Mather u. W. J. Shanks, J. S. I. T. C. **18**, 512 [1934].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Göttinger Chemische Gesellschaft.

210. Sitzung am 22. Juni 1935.

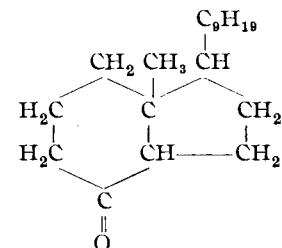
Dr. W. Krings, Göttingen: „Die Sauerstoffdrucke flüssiger Eisenoxydmischungen“. (Gemeinsam mit H. Schackmann.)

In einer nach dem Prinzip des Hüttig-Bilz'schen Tensiometeren entworfenen Apparatur wurde aus Eisenoxyd bei Temperaturen von 1550—1600° isotherm der Sauerstoff abgebaut; gleichzeitig wurden die zugehörigen Sauerstoffdrucke gemessen. Auf diese Weise erhielt man Isothermen, die den Sauerstoffdruck in Abhängigkeit von dem Sauerstoffgehalt des flüssigen homogenen Bodenkörpers angeben. Diese Isothermen sind in der Form den üblichen p-T-Dampfdruckkurven sehr ähnlich, und es ergibt sich auch in erster Annäherung eine gerade Linie, wenn man  $\ln pO_2$  gegen den Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers aufträgt. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes läßt sich  $\ln pO_2$  als Funktion des freien Sauerstoffs im Bodenkörper (unter gewissen plausiblen Annahmen) berechnen. Entgegen der Erwartung ergibt sich keine Proportionalität, wie es das Henrysche Gesetz verlangen würde. Über die Konzentration  $Fe_3O_4$  gehen alle Kurven ohne merkbaren Knick hinweg, diese Molekülart scheint also in der Schmelze in nur geringer Konzentration anwesend zu sein, was der sehr geringen Bildungswärme entspricht. Als dann wurden dem Eisenoxyd gemessene Mengen  $CaO$  und  $SiO_2$  zugesetzt und die Veränderung des Sauerstoffdruckes in Abhängigkeit von diesem Zusatz untersucht. Es ergab sich in Übereinstimmung mit früheren qualitativen Untersuchungen, daß  $CaO$  den Sauerstoffdruck erniedrigt, also die Affinität des Sauerstoffs zur Schmelze erhöht, während  $SiO_2$  umgekehrt wirkt. Die Affinitätsänderung wird zahlenmäßig angegeben.

Aussprache: v. Wartenberg, Goldschmidt, Tammann. —

W. Thiele, Göttingen: „Zur Konstitution des antirachitischen Vitamins.“

Aus dem Maleinsäureanhydrid-Anlagerungsprodukt an Vitamin D werden zwei Isomere in Form des Acetat-dimethylesters isoliert. Der Ozonabbau der Dihydroderivate führt zu einem Keton  $C_{19}H_{34}O$ , dem sehr wahrscheinlich folgende Konstitution zukommt:



Der andere Teil des Moleküls ist bisher nicht in reiner Form gefaßt worden. Bei der Selendehydrierung des Anlagerungsproduktes wird 2,3-Dimethylnaphthalin erhalten, während die Dehydrierung mit Platin Naphthalin und  $\beta$ -Naphthoesäure liefert. Es wird eine sich aus diesen Befunden ergebende Formel für das Vitamin D diskutiert.

Aussprache: Windaus, Tschesche, Micheel, Goldschmidt. —

Prof. Dr. V. M. Goldschmidt: *Geochemie von Vanadium, Chrom, Kobalt und Nickel.* (Nach Untersuchungen gemeinsam mit den Herren Dr. H. Bauer, Dr. Th. Ernst, Dr. H. Hörmann, Dr. H. Witte.)

Im Rahmen der Untersuchungen über Mengenverhältnisse und Verteilungsgesetze der chemischen Elemente, welche seit etwa 18 Jahren an den Mineralogischen Instituten der Universitäten Oslo und Göttingen durchgeführt worden sind, ist die