

02 über den Einfluss von Säuren und Salzen auf den pH-Wert von Gerbstofflösungen aus dem Jahr 1960

02 über den Einfluss von Säuren und Salzen auf den pH-Wert von Gerbstofflösungen aus dem Jahr 1960

Sonderdruck aus „DAS LEDER,, 1960, Heft 2, Seite 25

(Untersuchungen zur Gerbung mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen I.) Von H. Herfeld und K. Schmidt (Aus der Versuchs* und Forschungsanstalt für Ledertechnik der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen)

Ein Zusatz von Salzen zu Lösungen pflanzlicher Gerbstoffe bewirkt eine je nach Art und Menge des Zusatzes mehr oder weniger stark ausgeprägte Erhöhung des pH-Wertes. Dieser pH-erhöhende Einfluß bleibt auch bei Säurezusatz bestehen, so daß zur Einstellung auf gleichen pH-Wert um so mehr Säure benötigt wird, je mehr Salze gleichzeitig anwesend sind. Mit jedem Säure-Salz-System kann also der gleiche pH-Wert mit geringer Säure- und Salzmenge oder mit hoher Säure- und Salzmenge eingestellt werden, wovon sich ein unterschiedlicher Anioneneinfluß ableitet, der sowohl für die Gerbung wie bei analytischen Untersuchungen von Bedeutung sein kann.

An addition of salts to a Solution of vegetable tannins effects an increase of the pH value according to the properties and quantity of the additive. This tendency to raise the pH is unchanged by the addition of acid in such a way that, for a given pH value, an increase of salt requires an increase of acid. Therefore, for every acid-salt system the same pH value can be obtained with a low or a high acid-salt concentration. This variable influence due to the anions can be of importance for both tanning and analysis.

Une addition de sels a un bain de tannage vegetal provoque une elevation du pH plus ou moins prononcee selon le mode et la valeur de l'addition. Cette influence d'augmentation du pH subsiste meime en cas d'addition d'acide de sorte que pour ajuster au meme pH, il faut d'autant plus d'acide que la quantite de sel presente est importante. Pour chaque Systeme acide-sel la meme valeur pH peut etre obtenue avec de faibles quantites en acide et en sel ou avec de fortes quantite, d'oü une influence bien distincte des anions qui peut etre significative pour le tonnage comme pour les examens analytiques.

Una adición de sales en disolución a baños de curtición vegetal produce (según la clase y cantidad de la adición) un mayor o menor aumento característico en el valor del pH. Este influjo en el aumento del pH se observa también por adición de ácido, ya que por ajuste a un determinado pH, cuanto más ácido sea necesario, tantas más sales están presentes al mismo tiempo en la disolución. También a cualquier sistema ácido — sal se le podrá ajustar el mismo pH con mayor o menor cantidad de ácido y sal, de lo que se deriva un influjo desigual del anión, que puede ser de importancia no solo para la curtición sino también en las investigaciones analíticas.

Über den Einfluß von Säuren und Salzen auf den pHWert

von Gerbstofflösungen

(Untersuchungen zur Gerbung mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen I.) Von H. Herfeld und K. Schmidt

Der eine von uns hat sich kürzlich in einem Vortrag mit der Frage der Gerbbeschleunigung bei der pflanzlichen Gerbung auseinandergesetzt und dabei an Hand der einschlägigen Literatur die verschiedenen Gesetzmäßigkeiten und variablen Faktoren herauszustellen versucht, deren Beachtung für die Lösung dieses Problems wichtig erscheint¹⁾. Dabei wurde auch auf die Bedeutung des Säure-Salz-Verhältnisses in den Gerbbrühen pflanzlicher Gerbstoffe und auf die wichtigsten zu dieser Frage vorliegenden Untersuchungen hingewiesen. Ohne Zweifel ist es sehr wertvoll zu wissen, wie sich die verschiedenen Säure-Salz-Systeme auf den Ablauf der Gerbung und die Ledereigenschaften auswirken, sei es, daß man Säuren und Salze absichtlich zusetzt, um bestimmte Effekte zu erreichen, sei es, daß sie mit den Gerbstoffen in das Gerbsystem gebracht werden oder sich im Fall der Säuren erst während der Verwendung der Brühe durch Gärung aus den Nichtgerbstoffen entwickeln. Salze in Gerbbrühen können bekanntlich aus den verschiedensten Quellen stammen. Die Auszüge pflanzlicher Gerbstoffe enthalten, von Natur aus oder von nachträglichen Behandlungen (Klärung, Sulfitierung, Versüßen) herrührend, wechselnde Mengen an Mineralstoffen, und ebenso weisen synthetische Gerbstoffe von der Herstellung her mehr oder weniger große Mengen an Mineralstoffen (vorwiegend Ammonsulfat) auf, so daß man bei der Entwicklung von Austauschstoffen auf Grund empirischer Erfahrungen frühzeitig den Gehalt an Mineralstoffen begrenzte, um sich vor unliebsamen Einflüssen während der Gerbung zu schützen²⁾. Das gleiche gilt sinngemäß auch für die Mitverwendung von Ligninextrakten.

Als wir vor einiger Zeit mit systematischen Untersuchungen über den Einfluß von Art und Menge zugesetzter Salze auf den Ablauf der Gerbung und die Eigenschaften des Leders begannen, stellten wir fest, daß der pH-Wert der Gerbbrühen durch die zugesetzten Salze mehr oder weniger stark verändert wird, und zwar auch durch Salze starker Säuren, für die eine Pufferwirkung nicht in Betracht kommt, und daß beim Ansäuern von Gerbbrühen zur Erreichung bestimmter pH-Werte - je nach Art und Menge der gleichzeitig vorhandenen Salze ganz unterschiedliche Säuremengen benötigt wurden. Es erschien daher notwendig, zunächst die Beziehungen zwischen Säuregehalt, Salzgehalt und pH-Wert der Gerbbrühen für die verschiedensten Säure-Salz-Systeme zu untersuchen, um festzustellen, wie die Einstellung bestimmter pH-Werte in Gerbbrühen durch Art und Menge der verwendeten Salze und Säuren beinflußt wird und in welchen Grenzen es überhaupt möglich ist, gewünschte pH-Einstellungen bei gleichzeitiger Anwesenheit unterschiedlicher Salze zu erreichen.

Für die durchgeführten Untersuchungen wurde zunächst von einem handelsüblichen Mimosacxtrakt folgender Zusammensetzung ausgegangen:

70,2% Gerbstoff 18,2% Nichtgerbstoff 1,4% Unlösliches 10,2% Wasser =100,0% 79,4 Anteilzahl

Als Säurekomponente wurden Salzsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Milchsäure und Essigsäure verwendet. Als Salze wurden teils Salze starker, teils Salze schwacher Säuren verwendet und jeweils mit gleichen Äquivalenten zum Einsatz gebracht. Nachstehend seien zum besseren Verständnis die Molekular- und die Äquivalentgewichte der verschiedenen Salze (ohne Kristallwasser) angeführt:

	Molekulargewicht	Äquivalentgewicht
Natriumchlorid	58,44	58,44
Ammoniumchlorid	53,50	53,50

	Molekulargewicht	Äquivalentgewicht
Natriumsulfat	142,06	71,03
Ammoniumsulfat	132,14	66,07
Natrium Oxalat	134,00	67,00
Natriumformiat	68,02	68,02
Natriumlactat	112,08	112,08
Natriumacetat	82,06	82,06

Die untersuchten Gerbstofflösungen wurden so hergestellt, daß jeweils doppelt so starke Gerbstofflösungen wie gewünscht bereitet und zentrifugiert, dann mit den zuvor gelösten Salzmengen versetzt und schließlich auf das doppelte Volumen aufgefüllt und durchgeschüttelt wurden. Diese Lösungen blieben 24 Stunden stehen, und dann wurden nach nochmaligem Durchschütteln die pH-Werte elektrometrisch mit der Glaselektrode gemessen.

Setzt man zu einer Gerbbrühe von Mimosaextrakt mit 1g Reingerbstoff/100 ml verschiedene Salze in Mengen von 1, 5, 10 und 25 mÄq/g Reingerbstoff zu, so werden die in Tabelle 1 enthaltenen pH-Werte festgestellt. Mit allen Salzen tritt demgemäß mit zunehmender Salzmenge eine Erhöhung des pH-Wertes ein. Bei den vier Salzen starker Säuren ist dieser Anstieg noch verhältnismäßig gering, aber deutlich erkennbar, und zwar bei gleichem Kation

Tabelle 1

Tabelle 1. Änderung der pH-Werte von Mimosarindenauszügen mit 1 g Reingerbstoff/100 ml bei Zusatz verschiedener Neutralsalze

Art des Salzes	Salzmenge in mg/g Reingerbstoff				
	—	1	5	10	25
Natriumchlorid	4,52	4,61 (0,09)	4,76 (0,24)	4,82 (0,30)	4,90 (0,38)
Ammoniumchlorid	4,52	4,68 (0,16)	4,90 (0,38)	4,98 (0,46)	5,08 (0,56)
Natriumsulfat	4,52	4,70 (0,18)	4,88 (0,36)	4,96 (0,44)	5,12 (0,60)
Ammoniumsulfat	4,52	4,74 (0,22)	4,95 (0,43)	5,02 (0,50)	5,16 (0,64)
Natriumoxalat	4,52	4,84 (0,32)	5,25 (0,73)	5,50 (0,98)	5,98 (1,46)
Natriumformiat	4,52	4,90 (0,38)	5,30 (0,78)	5,64 (1,12)	6,12 (1,60)
Natriumlaktat	4,52	4,98 (0,46)	5,42 (0,90)	5,75 (1,23)	6,19 (1,67)
Natriumacetat	4,52	5,28 (0,76)	6,00 (1,48)	6,37 (1,85)	6,88 (2,36)

Die eingeklammerten Zahlen entsprechen der durch den Salzzusatz bewirkten pH-Steigerung.

bei den Sulfaten stärker als bei den Chloriden, bei gleichem Anion bei den Ammonsalzen stärker als bei den Natriumsalzen ausgeprägt, so daß Natriumchlorid den geringsten, Ammonsulfat den höchsten Anstieg bewirkt. Bei den Salzen organischer Säuren tritt die Erhöhung erwartungsgemäß wesentlich stärker in Erscheinung, da diese Salze infolge der geringen Dissoziationskonstante des Säureanteils alkalische Reaktion besitzen. Sie ist bereits beim Natriumoxalat sehr deutlich ausgeprägt, da die Dissoziationskonstante für die zweite Dissoziationsstufe dieser Säure bereits in der Größenordnung derjenigen schwacher Säuren liegt. Natriumformiat und Natriumlactat verhalten sich verhältnismäßig ähnlich, und Natriumacetat läßt als Folge der sehr geringen Dissoziationskonstante der Essigsäure unter den verglichenen Salzen den stärksten pH-Anstieg erkennen.

Das gleiche gilt auch für höhere Brühenkonzentrationen. In Tabelle 2 sind für einige Salze die entsprechenden pH-Werte in einer Gerbstofflösung mit 6 g Reingerbstoff/100 ml wiedergegeben, wobei der Salzeinfluß in gleicher Weise schon bei den Salzen starker Säuren zu erkennen ist, und zwar wieder bei

Tabelle 2

Tabelle 2. Änderung der pH-Werte von Mimosarindenauszügen mit 6 g Reingerbstoff/100 ml bei Zusatz verschiedener Neutralsalze

Art des Salzes	Salzmenge in mÄq/g Reingerbstoff				
	—	1	5	10	25
Natriumchlorid	4,61	4,72 (0,11)	4,84 (0,23)	4,88 (0,27)	5,02 (0,41)
Ammoniumsulfat	4,61	4,81 (0,20)	5,08 (0,47)	5,18 (0,57)	5,21 (0,60)
Natriumformiat	4,61	4,92 (0,31)	5,54 (0,93)	5,90 (1,29)	6,30 (1,69)
Natriumacetat	4,61	5,41 (0,80)	6,42 (1,81)	6,78 (2,17)	7,31 (2,70)

Die eingeklammerten Zahlen entsprechen der durch den Salzzusatz bewirkten pH-Steigerung

Natriumchlorid geringer als bei Ammonsulfat, während bei den Salzen organischer Säuren Natriumformiat und insbesondere Natriumacetat eine sehr starke Erhöhung des pH-Wertes der Gerbbrühe bewirken. Dabei muß berücksichtigt werden, daß das Verhältnis von Reingerbstoff zu Salzmenge stets konstant war, die konzentrierten Lösungen also gegenüber den Lösungen der Tabelle 1 auch die sechsfache effektive Salzmenge enthielten, trotzdem sich aber die Steigerung des pH-Wertes mit zunehmender Salzmenge graduell nicht nennenswert stärker auswirkt als in 1%iger Lösung. Tabelle 3 enthält die entsprechenden pH-Werte für die Auszüge der wichtigsten Gerbmaterien, wobei ebenfalls in an Reingerbstoff 1%igen Lösungen einheitlich 10mÄq Neutralsalz/g Reingerbstoff, also je 100 ml der Lösung, zugesetzt wurden. Die Zahlen zeigen, daß grundsätzlich bei allen Gerbmaterien durch Zusatz von Neutralsalzen der pH-Wert gesteigert wird, wobei in allen Fällen in der

Tabelle 3

Tabelle 3. Änderung der pH-Werte verschiedener Gerbstofflösungen mit 1 g Reingerbstoff/100 ml bei Zusatz von 10 m Äq verschiedener Neutralsalze/g Reingerbstoff

		Natriumchlorid	Ammoniumchlorid	Natriumsulfat	Ammoniumsulfat	Natriumformiat	Natriumlaktat	Natriumacetat
Mimosarinde	4,52	4,82 (0,30)	4,98 (0,46)	4,96 (0,44)	5,02 (0,50)	5,64 (1,12)	5,75 (1,23)	6,37 (1,85)
Quebracho unbehandelt	4,45	4,86 (0,41)	4,98 (0,53)	4,89 (0,44)	5,00 (0,55)	5,83 (1,38)	5,92 (1,47)	6,34 (1,89)
Quebracho sulfitiert	6,15	6,57 (0,42)	6,64 (0,49)	6,59 (0,44)	6,64 (0,49)	6,69 (0,54)	6,74 (0,59)	6,98 (0,83)
Eichenholz	3,62	3,88 (0,26)	3,97 (0,35)	3,94 (0,32)	4,02 (0,40)	4,87 (1,25)	5,02 (1,40)	5,70 (2,08)
Kastanienholz	3,10	3,37 (0,27)	3,49 (0,39)	3,50 (0,40)	3,62 (0,52)	4,79 (1,69)	4,96 (1,86)	5,69 (2,58)
Kastanienholz gesüßt	4,12	4,44 (0,32)	4,51 (0,39)	4,48 (0,36)	4,57 (0,45)	5,13 (1,01)	5,30 (1,18)	5,89 (1,77)
Myrobalanen	3,20	3,39 (0,19)	3,51 (0,30)	3,48 (0,28)	3,60 (0,40)	4,50 (1,30)	4,64 (1,44)	5,31 (2,11)
Sumach	3,76	4,07 (0,31)	4,18 (0,42)	4,12 (0,36)	4,26 (0,50)	4,66 (0,90)	4,83 (1,07)	5,52 (1,76)

Die eingeklammerten Zahlen entsprechen der durch den Salzzusatz bewirkten pH-Steigerung.

Reihe der untersuchten Salze der Einfluß bei Natriumchlorid am geringsten, bei Natriumacetat am größten ist. Ebenso bestätigt sich bei allen Gerbstoffen die Gesetzmäßigkeit, daß bei gleichem Kation Sulfate eine stärkere Erhöhung als Chloride, bei gleichem Anion Ammoniumsalze eine etwas stärkere Erhöhung als Natriumsalze ergeben und daß bei den untersuchten organischen Salzen die Steigerung in der Reihenfolge Formiat, Lactat, Acetat, also mit abnehmender Dissoziationskonstante der Säure, zunimmt. Graduell ist die pH-Erhöhung bei den verschiedenen Gerbmaterialeinrichtungen allerdings unterschiedlich ausgeprägt. Mit den Salzen starker Säuren ist sie bei den Pyrokatechingerbstoffen meist etwas größer als bei den Pyrogallolgerbstoffen, während beim Zusatz der organischen Salze diese Gesetzmäßigkeit nicht mehr grundsätzlich gilt. Die Steigerung tritt bei den behandelten Extrakten (sulfittierter Quebracho-extrakt, den wir aus dem unbehandelten Extrakt selbst hergestellt hatten, bzw. gesüßter Kastanienholzextrakt), insbesondere bei Verwendung organischer Säuren, bei Zusatz gleicher Salzmengen geringer aus als bei den entsprechenden unbehandelten Extrakten, wobei zu berücksichtigen ist, daß diese ohne Salzzusatz in beiden Fällen einen höheren pH-Wert als die unbehandelten Produkte zeigten.

Nachdem die bisher behandelten Feststellungen sich auf Salzzusätze ohne gleichzeitigen Säurezusatz bezogen, war weiter zu klären, ob die durch den Salzzusatz bewirkte pH-Steigerung auch bestehen bleibt, wenn gleichzeitig Säuren zugesetzt werden. Die diesbezüglichen Versuche wurden so

durchgeführt, daß ein aliquoter Teil der mit den verschiedenen Salzmengen versetzten Lösungen nach 24stündigem Stehenlassen mit $n/10$ Salzsäure bzw. $n/1$ Ameisen-, Milch- und Essigsäure bis auf pH 2 titriert und für die verschiedenen Säurezugaben elektrometrisch der pH-Wert ermittelt wurde. Aus der Fülle des dabei erhaltenen Materials sind in Tabelle 4 für Mimosaextrakt diejenigen Säuremengen angegeben, die in einer Lösung mit 1 g Reingerbstoff/ 100 ml bei Zusatz von 2 bzw. 20 ml Säure/g Reingerbstoff = 100 ml Lösung erhalten wurden. Beim Vergleich der Zahlen muß berücksichtigt werden, daß sich die Werte bei Salzsäure auf $n/10$ Säure, bei allen anderen Säuren auf $n/1$ Säure beziehen, und wenn z. B. bei Salzsäure und Essigsäure bei Zusatz von 2 ml Säure/g Reingerbstoff in der Größenordnung etwa gleichartige Werte erhalten wurden, so zeigt das, daß zur Einstellung auf gleichen pH-Wert mit Salzsäure rund Vio der Säuremenge wie mit Essigsäure benötigt wird. Im übrigen lassen die angeführten Zahlen erkennen, daß bei Zusatz gleicher Mengen organischer Säuren Ameisensäure und Milchsäure etwa die gleiche pH-Erniedrigung bewirken, während die mit gleichen Mengen Essigsäure versetzten Lösungen einen wesentlich höheren pH-Wert zeigen. In allen Fällen bleibt aber selbst bis auf die teilweise erreichten pH-Bereiche von etwa 2 herunter, also pH-Bereiche, die gerberisch schon nicht mehr interessant sind, der Einfluß der Salze eindeutig erkennbar, daß bei gleichem Säurezusatz der pH-Wert in den Lösungen ohne Salzzusatz am niedrigsten lag und mit zunehmender Salzzugabe in höheren Bereichen anstieg, wobei die Differenz in der untersuchten Spanne bis zur Zugabe von 25 mÄq der Salze/g Reingerbstoff wieder bei Natriumchlorid am geringsten ist, über Ammoniumchlorid und Natriumsulfat bis zum Ammoniumsulfat ansteigt und besonders starke Erhöhungen bei den vier verschiedenen Salzen mit schwächeren organischen Säuren festzustellen sind und sich am stärksten bei Natriumacetat auswirken.

Diese gegenseitige Beeinflussung von Säuremenge, Salzmenge und pH-Wert wird besonders deutlich durch die Kurvenbilder 1-8, bei denen für Mimosa-gerbbrühe mit 1g Reingerbstoff/100 ml jeweils die Mengen Salz und Säure in mÄq/g Reingerbstoff aufgetragen und die Punkte gleichen pH-Wertes miteinander verbunden sind. Die Kurvenbilder zeigen, daß bei zunehmendem Salzzusatz bis zu 25 mÄq/g Reingerbstoff in steigendem Maße auch höhere Mengen an Säure zur Einstellung des gleichen pH-Wertes benötigt werden. Dieser Einfluß ist, wie die Werte der Tabelle 4 zeigen, schon im System NaCl/HCl vorhanden, aber noch so gering, daß er im Kurvenbild fast nicht zum Ausdruck kommt. Deutlicher ist der Einfluß des Kochsalzzusatzes schon bei der Verwendung von Ameisensäure und Milchsäure zu erkennen, und besonders stark macht er sich bei Verwendung von Essigsäure bemerkbar. Entsprechend den früheren Feststellungen nimmt dieser Einfluß nun in der Reihenfolge Ammoniumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Natriumoxalat, Natriumformiat, Natriumlactat (die sich etwa gleichartig verhalten) zum Natriumacetat zu, was sich darin auswirkt, daß die pH-gleichen Linien immer mehr nach rechts verschoben sind und flacher verlaufen. Mit zunehmender Salzmenge steigt die Säuremenge, die zur Einstellung eines bestimmten pH-Wertes erforderlich ist, an, man kann also in jedem Säure-Salz-System den gleichen pH-Wert einer Gerbbrühe mit geringen Salz- und Säuremengen und mit hohen Salz- und Säuremengen einstellen. Dabei hängt der Grad der gegenseitigen Beeinflussung der erforderlichen Salz- und Säuremenge für die Einstellung eines bestimmten pH-Wertes von der Art der verwendeten Säure und des verwendeten Salzes ab. Er ist um so stärker ausgeprägt, je schwächer dissoziiert die verwendete Säure ist und je mehr im Falle der Salze schwacher Säuren das Anion dieser Salze einer schwachen Säure angehört, je größer damit auch das Pufferungsvermögen ist. Im Falle der Salze starker Säuren zeigen auch die Kurvenbilder erneut, daß bei gleichem Kation die Sulfate stärkere pH-Verschiebungen als die Chloride und im Falle gleichen Anions die Ammonsalze eine stärkere Verschiebung als die Natriumsalze bewirken. Entsprechend ist der Einfluß im System HCl/NaCl am geringsten, im System Natriumacetat/Essigsäure am größten.

Tabelle 4

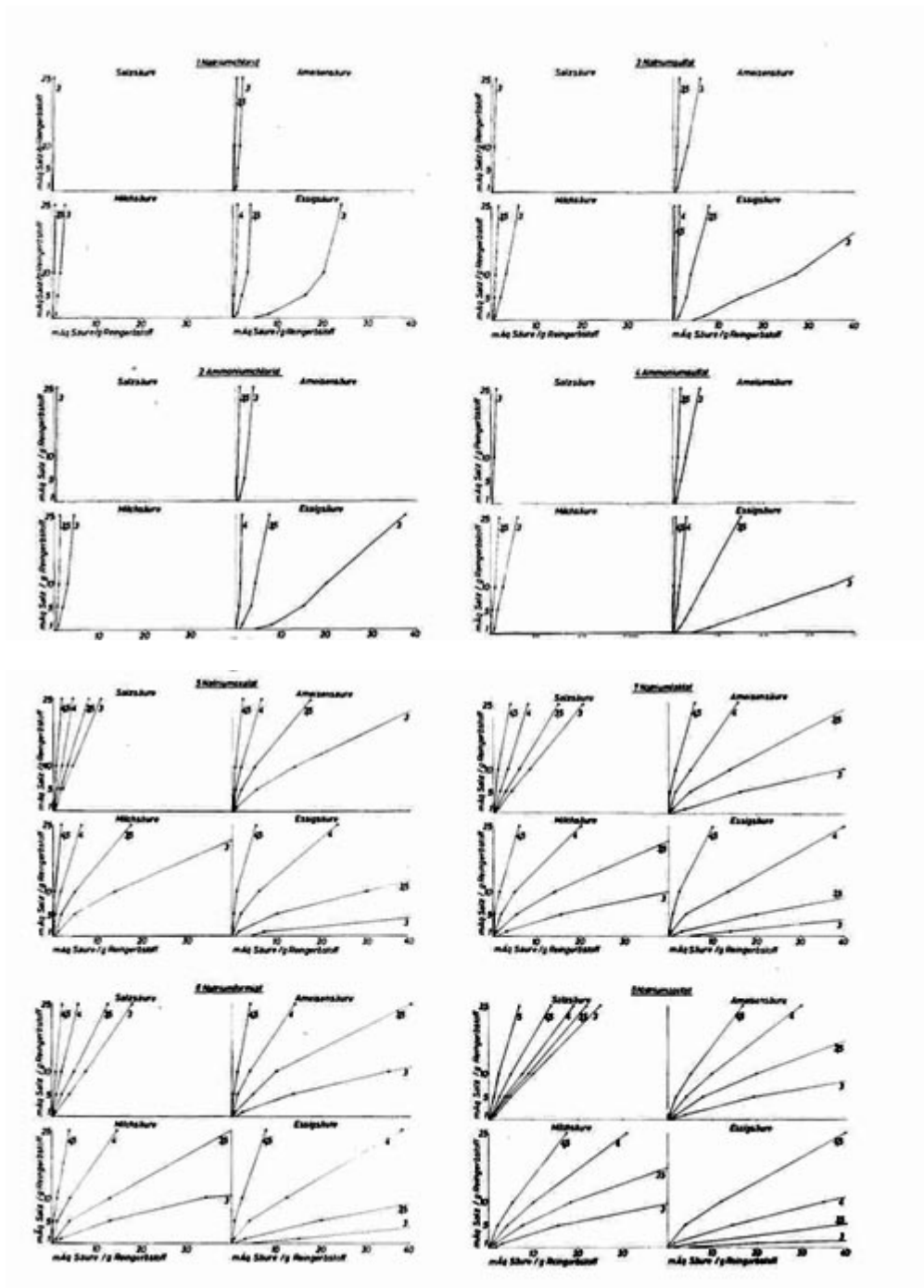


Tabelle 4. pH-Wert von Alimosagerbrühen mit 1 g Reingerbstoff/100 ml bei Zusatz verschiedener Neutralsalze und Säuren

Art der Säure	n/10 Salzsäure					n/1 Ameisensäure					n/1 Milchsäure					n/1 Essigsäure					
	mÄq Salz/g Reingerbstoff	—	1	5	10	25	—	1	5	10	25	—	1	5	10	25	—	1	5	10	25
Zusatz von 2 ml Säure / 1 g Reingerbstoff																					
Natriumchlorid	3,15	3,26	3,40	3,60	3,64	2,61	2,73	2,86	2,95	3,01	2,67	2,76	2,87	2,99	3,06	3,20	3,32	3,50	3,65	3,72	
Ammoniumchlorid	3,15	3,34	3,48	3,67	3,74	2,61	2,75	2,94	3,03	3,11	2,67	2,81	2,92	3,06	3,11	3,20	3,40	3,59	3,71	3,86	
Natriumsulfat	3,15	3,41	3,56	3,76	3,84	2,61	2,77	2,94	3,07	3,20	2,67	2,84	2,96	3,11	3,22	3,20	3,44	3,62	3,75	3,90	
Ammoniumsulfat	3,15	3,53	3,67	3,84	3,95	2,61	2,84	3,01	3,18	3,33	2,67	2,86	3,03	3,16	3,27	3,20	3,49	3,78	3,89	4,08	
Natriumoxalat	—	—	—	—	—	2,61	3,02	3,50	3,98	4,40	2,67	3,01	3,50	3,93	4,52	3,20	3,57	4,00	4,38	4,72	
Natriumformiat	—	—	—	—	—	2,61	3,18	3,82	4,33	4,84	2,67	3,12	3,80	4,29	4,86	3,20	3,60	4,24	4,63	5,18	
Natriumlactat	—	—	—	—	—	2,61	3,22	3,93	4,41	5,00	2,67	3,15	3,90	4,40	5,00	3,20	3,60	4,22	4,53	5,10	
Natriumacetat	—	—	—	—	—	2,61	3,39	4,59	5,12	5,83	2,67	3,31	4,50	5,08	5,73	3,20	3,96	4,70	5,21	5,83	
Zusatz von 20 ml Säure / 1 g Reingerbstoff																					
Natriumchlorid	1,75	1,81	1,97	2,00	2,04	2,04	2,12	2,22	2,29	2,36	2,09	2,17	2,26	2,30	2,39	2,57	2,72	2,90	3,00	3,03	
Ammoniumchlorid	1,75	1,94	2,04	2,09	2,16	2,06	2,13	2,27	2,39	2,49	2,09	2,15	2,24	2,39	2,47	2,57	2,70	2,94	3,09	3,20	
Natriumsulfat	1,75	1,98	2,11	2,18	2,35	2,06	2,15	2,31	2,46	2,58	2,09	2,17	2,29	2,41	2,53	2,57	2,74	2,97	3,15	3,28	
Ammoniumsulfat	1,75	2,03	2,20	2,35	2,50	2,06	2,19	2,36	2,52	2,67	2,09	2,21	2,31	2,46	2,59	2,57	2,78	3,03	3,24	3,40	
Natriumoxalat	1,75	—	3,34	3,98	4,30	2,06	2,32	2,60	2,80	3,42	2,09	2,28	2,62	2,80	3,43	2,57	2,85	3,28	3,65	4,09	
Natriumformiat	1,75	—	3,66	4,11	4,58	2,06	2,39	2,83	3,26	3,82	2,09	2,38	2,78	3,28	3,86	2,57	2,92	3,52	3,88	4,30	
Natriumlactat	1,75	—	3,89	4,29	4,75	2,06	2,40	2,90	3,33	3,90	2,09	2,39	2,87	3,32	3,93	2,57	2,88	3,48	3,86	4,23	
Natriumacetat	1,75	—	4,72	5,18	5,70	2,06	2,49	2,95	3,48	4,40	2,09	2,49	2,83	3,40	4,39	2,57	3,01	3,80	4,58	4,90	

Diese Gesetzmäßigkeiten gelten in gleicher Weise auch bei höheren Gerbstoffkonzentrationen. Tabelle 5 gibt die entsprechenden Zahlen bei Zusatz von 2 ml Säure/g Reingerbstoff für Lösungen wieder, die 3 g bzw. 6 g Reingerbstoff/100 ml enthalten. Vergleicht man diese Zahlen mit den entsprechenden Werten der Tabelle 4, so zeigen sich hier grundsätzlich die gleichen Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Einflusses der Säuren und der Art und Menge der gleichzeitig anwesenden Salze auf den pH-Wert, die oben für 1%ige Lösungen dargelegt wurden. Bei höheren Konzentrationen liegen die pH-Werte höher, es wird also zur Einstellung des gleichen pH-Wertes bei höherkonzentrierten Brühen mehr Säure benötigt als in verdünnten Gerbstofflösungen.

Aus den vorstehenden Angaben ergeben sich zunächst eine Reihe analytischer Folgerungen. Burton³⁾ hat vorgeschlagen, die Gesamtsäuren in Gerbbrühen durch elektrometrische Titration mit n/10 NaOH zu bestimmen, wobei der Endpunkt der Titration auf pH 6,5, später auf pH 5,8 festgelegt wurde.

Tabelle 5

Tabelle 5. pH-Wert von Alimosagerbrühe mit 3 und 6 g Reingerbstoff/100 ml bei Zusatz verschiedener Neutralsalze und 2 ml Säure/g Reingerbstoff

Art der Säure	n/10 Salzsäure					n/1 Ameisensäure					n/1 Milchsäure					n/1 Essigsäure					
	mÄq Salz/g Reingerbstoff	—	1	5	10	25	—	1	5	10	25	—	1	5	10	25	—	1	5	10	25
3 g Reingerbstoff / 100 ml																					
Natriumchlorid	3,43	3,52	3,72	3,84	3,93	2,87	2,97	3,02	3,10	3,18	2,90	3,01	3,06	3,14	3,25	3,46	3,57	3,74	3,88	3,98	
Ammoniumsulfat	3,43	3,68	3,83	4,02	4,21	2,87	3,02	3,20	3,32	3,50	2,90	3,11	3,25	3,32	3,40	3,46	3,62	3,86	4,02	4,32	
Natriumformiat	3,43	4,17	4,89	5,28	5,76	2,87	3,33	4,03	4,47	5,06	2,90	3,29	4,04	4,47	5,02	3,46	3,82	4,44	4,80	5,28	
Natriumacetat	3,43	4,92	5,70	6,11	6,46	2,87	3,54	4,75	5,27	6,02	2,90	3,50	4,80	5,32	6,00	3,46	4,10	4,97	5,45	6,08	
6 g Reingerbstoff / 100 ml																					
Natriumchlorid	3,59	3,73	3,90	3,98	4,06	2,96	3,10	3,19	3,25	3,36	2,99	3,10	3,22	3,29	3,40	3,58	3,77	3,88	3,97	4,08	
Ammoniumsulfat	3,59	3,80	4,03	4,18	4,30	2,96	3,16	3,31	3,42	3,62	2,99	3,14	3,32	3,43	3,53	3,58	3,78	4,00	4,19	4,32	
Natriumformiat	3,59	4,32	5,06	5,45	5,95	2,96	3,50	4,19	4,58	5,18	2,99	3,54	4,12	4,57	5,13	3,58	3,96	4,54	4,97	5,43	
Natriumacetat	3,59	5,11	5,90	6,38	6,56	2,96	3,61	4,90	5,44	6,15	2,99	3,66	5,02	5,49	6,15	3,58	4,29	5,19	5,76	6,36	

Nun bewirkt schon jeder Salzgehalt eine mehr oder weniger starke Erhöhung des pH-Wertes, und wenn man beispielsweise in Tabelle 1 den Zusatz von Natriumacetat verfolgt, so würde bei Zugabe von 5, 10 und 25 mÄq der pH-Wert bereits von 4,5 über 5,8 gesteigert sein. Das würde nach Burton bedeuten, daß diese Lösungen bei einer Titrationsbegrenzung von pH 5,8 keine Gesamtsäure mehr enthalten, obwohl die pH-Erhöhung nicht auf eine Neutralisation vorhandener Säuren, sondern auf eine Zurückdrängung der Dissoziation dieser Säuren bzw. auf einen Austausch stärker dissoziierter Säuren gegen weniger stark dissoziierte Säuren zurückzuführen ist. Es werden also lediglich die Dissoziationsverhältnisse verschoben, während der Gesamtsäuregehalt bei Zusatz von Neutralsalzen in keiner Weise verändert werden kann. Wir haben wiederholte Titrations durchgeföhrt, bei denen diese Feststellung bestätigt wurde. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse für verschiedene Zusätze von Natriumacetat zu einem Mimosarindenauszug wiedergegeben, wobei mit steigenden Mengen n/10 Natronlauge titriert und die erreichten pH-Werte bestimmt wurden. Selbst wenn man die ursprüngliche pH-Begrenzung von 6,5 beibehielte, würde der zur Erreichung dieses Wertes benötigte Verbrauch an n/10 NaOH ohne Salzzusatz etwa 1 ccm, bei Zusatz von 1 mÄq etwa 0,7 ccm, bei Zusatz von 5 mÄq 0,4 ccm, bei Zusatz von 10 mÄq 0,2 ccm betragen und bei 25 mÄq eine Titration überhaupt nicht mehr möglich sein.

Tabelle 6

Tabelle 6. Änderung der pH-Werte bei Titration von Mimosarindenauszügen mit 1 g Reingerbstoff/100 ml und steigenden Zusätzen von Natriumacetat mit n/10 NaOH

ccm n/10 NaOH	Salzmenge mÄq Salz / g Reingerbstoff				
	—	1	5	10	25
—	4,52	5,28	6,00	6,32	6,88
0,2	4,75	5,68	6,26	6,52	6,94
0,4	5,14	6,01	6,49	6,67	6,99
0,6	5,72	6,32	6,68	6,80	7,06
0,8	6,18	6,68	6,90	6,97	7,12
1,0	6,61	6,90	7,04	7,10	7,22

In allen Fällen ist aber effektiv die gleiche Säuremenge in der Lösung vorhanden, wenn auch in unterschiedlich dissoziiert Form. Dieses Beispiel erhellt deutlich, daß die Methode bei höheren Salzzusätzen, namentlich bei Salzen schwacher Säuren, nicht geeignet ist, um die Gesamtsäure zu bestimmen.

Burton 3) hat weiter vorgeschlagen, den Gehalt an Salzen schwacher Säuren (Puffersalzen) so zu bestimmen, daß mit n/1 Salzsäure auf pH-Wert 2,0 titriert wird. Indessen scheint auch diese Methode

nicht gangbar zu sein, wenn gleichzeitig größere Mengen an Salzen anorganischer Säuren vorhanden sind. Wir verweisen diesbezüglich auf die Angaben der Tabelle 4, wo z. B. im Falle der Anwesenheit von Ammonsulfat bei Zusatz von 20 ml n/10 Salzsäure ohne Salzzusatz ein pH-Wert von 1,75, bei Zusatz von 25 mÄq Salz dagegen ein pH-Wert von 2,50 erhalten wurde. Schon diese Zahlen zeigen, daß bei Anwesenheit größerer Mengen solcher Salze das Titrationsergebnis falsch sein muß, da auch diese Salze die benötigte Salzsäuremenge zur Erreichung von $\text{pH} = 2$ beeinflussen. Entsprechende Untersuchungen ergaben bei alleinigem Zusatz von Salzen schwacher Säuren etwa die richtigen Werte. Bei Zusatz von 25 mÄq/100 ml betrug der Verbrauch an n/1 Salzsäure bei den verschiedenen Salzen organischer Säuren, wenn man den Titrationswert der Gerbstofflösung ohne Salzzusatz abzog, zwischen 24 und 26 ml, entsprach also der Erwartung. Im Falle des Natriumoxalats wurde ein niedriger Wert von nur 15 ml erhalten, was verständlich ist, da die erste Dissoziationsstufe dieser Säure als starke Säure und nur die zweite als schwache Säure fungiert. Gaben wir dagegen 25 mÄq von Salzen starker Säuren zu, so war der Einfluß im Falle des Kochsalzes nur verhältnismäßig gering, im Falle des Ammoniumsulfats wurde aber ein Wert von 2,5 erhalten, was eine Fehlerquelle von 10% im Vergleich zu den bei Salzen schwacher Säuren zu erwartenden Werten bedeuten würde, so daß die Anwesenheit von Salzen schwacher Säuren vorgetäuscht wird. Das stimmt mit Angaben von Burton, Harrison und Turner 4) überein, daß Kochsalz das Ergebnis nicht nennenswert beeinflusst, Natriumsulfat aber zu hohe Werte verursacht. Auch hier ist also die Methode bei Anwesenheit großer Mengen der Salze starker Säuren je nach der Art dieser Salze mit mehr oder weniger großen Fehlerquellen behaftet.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchungen ergeben sich weiter für die praktische Gerbung eine Reihe von Folgerungen: Einmal bestätigen die Ergebnisse, daß bei Verwendung von starken Säuren erwartungsgemäß wesentlich geringere Säuremengen zur Einstellung des gleichen pH-Wertes als bei organischen Säuren benötigt werden, da die stark wirkenden Säuren völlig, die schwachen dagegen nur teilweise dissoziiert sind. Das läßt befürchten, daß bei Verwendung starker Säuren zur pH-Einstellung in Gerbbrühen der pH-Wert bei der Gerbung verhältnismäßig rasch ansteigt, wenn durch die Blößen Säure aufgenommen wird, so daß die pH-Einstellung relativ labil sein dürfte, was die Verwendung von stark wirkenden Säuren zur pH-Regulierung von Gerbbrühen verbieten würde. Organische Säuren bringen dagegen bei gleichem pH-Wert infolge der geringeren Dissoziation dieser Säuren eine erheblich größere Reserve an undissoziiertem Säureanteil mit, und zwar um so mehr, je geringer die Dissoziation der Säure ist. Diese hohe Reserve an undissoziiertem Säureanteil gestattet eine viel konstantere pH-Einstellung der Brühe, da im Falle der Entnahme von Säure durch die Blöße aus dem Gerbsystem die pH-Verschiebung durch Nachdissoziation teilweise ausgeglichen wird und daher nur eine relativ geringe pH-Verschiebung eintreten dürfte.

Weiter gestatten die durchgeführten Untersuchungen, die drei für die Gerbung wichtigen Faktoren Säuremenge, Salzmenge und pH-Wert für jedes Säure-Salz-System klar gegeneinander abgrenzen zu können. Sie zeigen, daß man den gleichen pH-Wert in Brühen pflanzlicher Gerbstoffe mit ganz unterschiedlichem Säure-Salz-Verhältnis, also mit niedrigem Salzgehalt und geringen Säuremengen ebenso wie mit hohem Salzgehalt und hohen Säuremengen erreichen kann. Das gestattet also, bei gleichem pH-Wert mehr oder weniger große Mengen an Anionen in das Gerbsystem einzubauen. Damit ergibt sich die Frage, ob im zweiten Falle, wobei bei gleichem pH-Wert der Anionenanteil wesentlich größer ist, ein Anioneneinfluß auf die Gerbung erfolgt. Daß durch Salzzusätze die Quellung des Hautmaterials bei der Gerbung zurückgedrängt werden kann und flexiblere Leder resultieren, ist bekannt. Es ist aber möglich, daß die Anionen gleichzeitig neben der bekannten Pickelwirkung auch einen Einfluß auf den Ablauf der Gerbung in bezug auf Diffusion und Bindung und auf die Farbe und die Eigenschaften des Leders ausüben. Auf Grund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse haben wir entsprechende Gerbversuche durchgeführt, über die in den folgenden Veröffentlichungen berichtet wird. Schließlich gestatten Salzzusätze bei Entstehung von Gärungssäure, deren schwellende Wirkung auf das Fasergefüge der Haut abzufangen, wenn milde Gerbungen ohne

nennenswerte pH-Senkung gewünscht werden. Sie begrenzen nach Art und Menge in mehr oder weniger starkem Maße den überhaupt durch Säurezusatz erreichbaren pH-Bereich.

Zusammenfassung

1. Ein Zusatz von Salzen zur Lösung pflanzlicher Gerbbrühen erhöht den pH-Wert. Dieser Einfluß gilt für alle Gerbstoffauszüge unabhängig von der Gerbstoffkonzentration. Er ist bei Salzen starker Säuren bei gleichem Kation bei Sulfaten stärker als bei Chloriden, bei gleichem Anion bei Ammoniumsalzen stärker als bei Natriumsalzen ausgeprägt, so daß Natriumchlorid den geringsten, Ammoniumsulfat den höchsten Anstieg bewirkt. Bei Salzen organischer Säuren tritt dieser Einfluß wegen deren alkalischer Reaktion wesentlich stärker in Erscheinung und nimmt in der Reihenfolge Oxalat, Formiat, Laktat, Acetat zu.

2. Dieser Salzeinfluß bleibt auch bei Säurezusatz erhalten, so daß bei Einstellung auf gleichen pH-Wert um so mehr Säure benötigt wird, je mehr Salz gleichzeitig vorhanden ist. Die benötigte Säuremenge ist von Art und Menge des Salzes in obigem Sinne und von der Art der Säure abhängig, sie ist entsprechend bei den untersuchten Säure-Salz-Systemen im System Kochsalz-Salzsäure am geringsten, im System Natriumacetat-Essigsäure am größten.

3. Die Ergebnisse zeigen, daß mit jedem Säure-Salz-System der gleiche pH-Wert mit geringer Salz- und Säuremenge und mit hoher Salz- und Säuremenge eingestellt werden kann. Es ist zu erwarten, daß im letzteren Falle neben dem pH-Einfluß auch ein stärkerer Einfluß des Anions auf den Ablauf der Gerbung und die Eigenschaften des Leders zum Ausdruck kommt. Darüber werden noch weitere Untersuchungen Auskunft geben.

4. Die Untersuchungsergebnisse lassen erkennen, daß die von Burton vorgeschlagenen Methoden der Bestimmung der Gesamtsäure durch Titration auf pH 6,5 bzw. 5,8 und der Salze schwacher Säuren durch Titration auf pH 2,0 nicht zu einwandfreien Ergebnissen führen, wenn im ersteren Fall größere Salzmengen überhaupt, im zweiten Fall größere Mengen Salze starker Säuren gleichzeitig in den Gerbbrühen vorhanden sind.

Wir danken dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Weiter danken wir Fräulein Ingrid Hertzsch für ihre verständnisvolle Mitarbeit.

Literaturverzeichnis

1) H. Herfeld, Das Leder 10, 285 (1959). 2) F. Stather u. H. Herfeld, Ges. Abhandl. d. Deutsch. Leder inst. Heft 8, 21 (1952). 3) D. Burton, Das Leder 5, 261 (1954). 4) D. Burton, J. M. Harrison u. T. Turner, JSLTC 1951, 170.

Kategorien:

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

Quellenangabe:

[Quellenangabe zum Inhalt](#)

Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

Bei der Verwendung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) besteht eine Zitierpflicht gemäß Lizenz [CC Attribution-Share Alike 4.0 International](#). Informationen dazu finden Sie hier [Zitierpflicht bei Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de](#). Für die kommerzielle Nutzung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) muss zuvor eine schriftliche Zustimmung ([Anfrage via Kontaktformular](#)) zwingend erfolgen.

[www.Lederpedia.de](#) - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

Eine freie Enzyklopädie und Informationsseite über Leder, Ledertechnik, Lederbegriffe, Lederpflege, Lederreinigung, Lederverarbeitung, Lederherstellung und Ledertechnologie

From:
<https://www.lederpedia.de/> - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

Permanent link:
https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/02_ueber_den_einfluss_von_saeuren_und_salzen_auf_den_ph-wert_von_gerbstoffloesungen_aus_dem_jahr_1960

Last update: 2019/04/28 13:57

