LATVIJAS ŪNIVERSITĀTES RAKSTI
ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

ĶĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA III, 3.

Zur Schwefelsäurebestimmung im Leder.

Von *J. Auškāps (Auschkap).*

Mitteilung aus dem Textilchemischen Laboratorium der Universität Lettlands zu Riga.

Eine der schwierigsten Fragen der Lederprüfung ist die Bestimmung der freien Säuren im lohgaren Leder. Trotz der vielen Untersuchungen und vorgeschlagenen Methoden wird die Frage mit jedem Tage verwickelter, besonders seit der Einführung der sulfitierten Gerbextrakte, der synthetischen Gerbstoffe, der aus Sulfitzellstoffablaugen gewonnenen Produkte, überhaupt schwefelhaltiger Verbindungen in die Praxis der Gerberei. Die Resultate der üblichen Methoden täuschen oft freie Schwefelsäure im Leder vor, wo keine Schwefelsäure, oft auch keine andere Mineralsäure bei den Operationen der Gerbung angewandt wurde, worauf schon von mehreren Seiten hingewiesen worden ist[1].

Trotzdem wird die Schwefelsäurebestimmung besonders bei Lederlieferungen für Armeebedürfnisse verlangt und nach einer der üblichen Methoden ausgeführt. Es ist wohl auch die Meinung ausgesprochen worden, daß der freien Säure im Leder eine zu große Rolle zugeschrieben wird und daß die Mengen freier Säure, die praktisch in der fertigen Ware vorhanden sind, keinen merkbaren Einfluß auf die Qualität und Haltbarkeit des Leders ausüben können[2]. Es wird aber auch von anderer Seite behauptet, und wohl nicht ohne Grund, daß freie Mineralsäure im Leder, besonders wenn es längere Zeit gelagert werden soll, nicht über eine bestimmte Menge zulässig sei[3].

Um nun wenigstens ein Bild zu haben, wie die verschiedenen Gerbverfahren und Gerbmittel die Resultate der Schwefelsäurebestimmung

beeinflussen, haben wir Ledermuster, die im Laboratorium angefertigt waren, deren „Vorgeschichte“ uns daher ganz genau bekannt war, der Analyse nach den Methoden von Balland und Maljean[4], Procter und Searle[5], Immerheiser[6] und der neuesten von van der Hoeven[7] unterworfen. Ledermuster aus dem Großbetrieb konnten zu unseren Zwecken nicht angewandt werden: erstens, weil die Gerbverfahren und Gerbmittel uns nicht genügend gut bekannt und zweitens, weil eine Kollektion auf merklich verschiedene und doch genau bekannte Art gegerbter Muster schwer zusammenzustellen gewesen wäre.

Wir sind daher von einer Rindblöße, die uns freundlichst von der „A. G. Vereinigte Lederfabriken Oskar Wildenberg“ zu Riga überlassen wurde, ausgegangen. Die Haut war gesalzen gewesen, mit Kalk und etwas Natriumsulfid geäschert worden und auf der Fabrik enthaart, gereinigt und gespült. Die Blöße wurde in Stücke geschnitten und im fließenden Wasser 5 Tage lang gewaschen, bis Phenolphtalein keine alkalische Reaktion zeigte.

Es wurden nun im ganzen 7 Muster auf verschiedene Art bearbeitet.

Muster Nr. 1. Ein Teil der neutralgewaschenen Blöße wurde an der Luft getrocknet und dann im hermetisch geschlossenen Gefäß aufbewahrt und nachher analysiert.

Muster Nr. 2. 250 g der gewaschenen Blöße wurden im 1300 ccm Wasser und 3 ccm Salzsäure (1,19) 12 Stunden lang gesäuert und darauf 1 Stunde im reinen Wasser stehen gelassen. Darauf wurde durch Einlegen in eine Gerbbrühe aus ungefähr gleichen Teilen Mangrove-, Fichten- und Mimosaextract (Brühe I) vorgegerbt. Die Konzentration wurde allmählich von anfänglich 3,5° Ba auf 16° Ba am sechsten Tage gebracht. Die weitere Verstärkung der Brühe erfolgte durch Zufügen einer Lösung, bestehend aus 60% Mangroveextrakt und 40% Mimosaextrakt (Brühe II) und erreichte am 10. Tage, beim Abbrechen der Vorgerbung, 28° Ba. — Eine vollständige Ausgerbung dieses Musters erfolgte im Laboratoriumsgerbefaß mit einer Mischung aus gleichen Teilen von nichtsulfitierten Quebrachoextrakt 25° Bé und Kastanienextrakt 23° Bé. Die Konzentration der Brühe (III) wurde auf 10° Bé gehalten. Das Gerbefäßchen arbeitete am Tage 6 Stunden, und das Muster blieb während der Nacht in der Brühe. Nach 35 Stunden war die Gerbung beendet.

Das Leder wurde abgepreßt und dann an der Luft langsam getrocknet.

Muster Nr. 3. Die Vorbereitung, Absäuern (mit HCl) und Vorgerben (mit I und II) wurden wie bei Nr. 2 ausgeführt. Die vollständige Ausgerbung dieses Musters wurde aber mit sulfitiertem Quebrachoextrakt (27° Bé) und Kastanienextrakt (23° Bé) im Verhältnis 1:1 und bei der Konzentration von 10° Bé (Brühe IV) unter sonst gleichen Bedingungen wie bei Nr. 2 ausgeführt. Dauer der Gerbung 24 Stunden.

Muster Nr. 4. Vorbereitung wie bei Nr.Nr. 1—3. Abgesäuert wurde durch Einlegen von etwa 200 g Blöße auf 12 Stunden in 1500 ccm Wasser, das mit 2 ccm Schwefelsäure (1,84) angesäuert war. Vorgerbung und Ausgerbung wie bei Nr. 2.

Muster Nr. 5. Vorbereitung wie Nr.Nr. 1—4. Abgesäuert wie Nr. 4. Vorgerbung wie Nr.Nr. 2—4, Ausgerbung wie Nr. 3.

Muster Nr. 6. Vorbereitung und Absäuern — wie Nr. 2. Die Vorgerbung wurde in diesem Falle mit einer Mischung aus 40% einer Lösung von Ordoval 2 G 23° Bé und 60% Kastanienextrakt 23° Bé (Brühe V) ausgeführt. Angefangen wurde bei 3,5° Ba und abgeschlossen bei 20° Ba am 10. Tage. Ausgegerbt wurde mit einer Brühe (VI) aus 30% Quebrachoextrakt 23° Bé, 30% Gerbstoff F 17° Bé und 40% Kastanienextrakt 23° Bé. Die Ausgerbung dauerte 12 Stunden.

Muster Nr. 7. Vorbereitung wie oben. Abgesäuert wurde mit Ameisensäure durch Einlegen von 185 g Blöße auf 12 Stunden in 1000 ccm Wasser mit 2 g Ameisensäure. Ausgegerbt wurde wie Nr. 6.

Alle angewandten Gerbmaterialien wurden auf Schwefelgehalt geprüft, indem der Trockenrückstand der eingedampften Extrakte im Tigel mit Natriumkarbonat und Natriumnitrat verbrannt, und die Schmelze nach Auflösung in verdünnter Salzsäure auf SO_4'' geprüft wurde.

Die Brühe I (schwache Lösung von Mangrove-, Mimosa- und Fichtenextrakt) zeigte nur Spuren von SO_4'' an. Die Brühe II gab nach der Oxydation einen merklichen Niederschlag mit $BaCl_2$. Die Brühe III ergab keine Spur von Schwefel, während alle anderen Präparate größere Mengen von Schwefelverbindungen enthielten.

Es ist nun klar, daß wir sowohl durch Bearbeitung mit Schwefelsäure, als auch mit den Gerbstoffen Schwefelverbindungen in die

Latv. Valsts 2

Blöße eingeführt haben, deren Menge natürlich nicht vorausgesagt werden kann. Wir haben ein Untersuchungsmaterial mit ansteigendem Schwefelgehalt erhalten, wobei verschieden gebundener Schwefel im Leder vorlag. Die möglichen Schwefelquellen in unseren Mustern zerfallen in 1) Schwefel der Hautsubstanz, 2) Sulfate, die unter Umständen dem Kochsalz beigemischt sein konnten, 3) Spuren von Natriumsulfid oder von seinen Oxydationsprodukten, 4) Spuren von Schwefelverbindungen aus den Brühen I und II, 5) Schwefelverbindungen aus den Brühen IV—VI und 6) Schwefelsäure, mit welcher die Muster Nr.Nr. 4—5 bearbeitet wurden. Somit wurde freie Schwefelsäure nur in die Muster Nr.Nr. 4—5 eingeführt.

Um den Ursprung des Schwefels in den einzelnen Mustern leicht übersichtlich zu machen, fassen wir das Gesagte in der Tabelle A zusammen.

Tabelle A.

Nr.Nr. der Muster	1	2	3	4	5	6	7
Schwefel der Hautsubstanz	+	+	+	+	+	+	+
Sulfate im Konservierungsmittel (möglich)	+	+	+	+	+	+	+
Schwefel (-verbindungen) aus Natriumsulfid	+	+	+	+	+	+	+
Kleine Mengen von Schwefelverbindungen aus den Br. I+II	—	+	+	+	+	—	—
Größere „ „ „ „ der Br. IV	—	—	+	—	+	—	—
Bedeutende „ „ „ „ den Br. V u. VI	—	—	—	—	—	+	+
Freie Schwefelsäure	—	—	—	+	+	—	—
Freie Salzsäure	—	+	+	—	—	+	—

+ . . vorhanden, — . . nicht vorhanden.

Aus dem Verlauf der Bearbeitung einzelner Muster konnte man voraussehen, daß alle außer Nr. 1 freie Säure enthalten würden, und zwar das Muster Nr. 7 eine organische, die übrigen dagegen freie Mineralsäure. Bei der Probe mit Kongorot erwies sich diese Voraussetzung als richtig: nur bei Nr. 1 fiel die Probe negativ aus.

Nun wurde in jedem der so vorbereiteten Muster die Schwefelsäure nach den vier früher aufgezählten Methoden bestimmt. Um ein Maß der Anhäufung des Schwefels überhaupt (abgesehen von der Art der Bindung) in den einzelnen Proben zu haben, führten wir auch noch eine Schwefelbestimmung nach Barlow[8] in jedem Muster aus. Diese Methode wird für schwefelhaltige Naturstoffe, z. B. Eiweisstoffe, empfohlen und besteht in der Verkohlung des zu untersuchenden Stoffes im Verbrennungsrohr im CO_2-Strom, wobei

die Produkte der trockenen Destillation weiter im Rohr im Sauerstoffstrom verbrannt werden, und die sauren Verbrennungsprodukte von einer mit Natriumkarbonat bedeckten Quarzsandschicht aufgefangen werden. Zuletzt wird auch die verkohlte Masse im Sauerstoff verbrannt und im Inhalt des Rohres SO_4'' gewichtsanalytisch bestimmt.

Durch blinde Versuche wurde zuerst festgestellt, daß weder die angewandten CO_2, O, Na_2CO_3 noch der Quarzsand S enthielten. Weiter wurde die Apparatur durch Verbrennen eines chemisch reinen Stoffes (Sulfanilsäure) geprüft. Die Resultate stimmten gut überein.

Die Apparatur zur Schwefelsäurebestimmung nach van der Hoeven wurde etwas abgeändert, indem an Stelle des umgekippten Kolbens zwei Flaschen, jede mit Abflußrohr und Kran, über die Verdrängungshülse aufgestellt wurden. Eine von den Flaschen enthielt Natriummonophosphatlösung, die andere destilliertes Wasser. Nachdem aus der ersten 500 ccm der Phosphatlösung abgelassen waren, wurde auf die zweite umgeschlossen und mit Wasser (200 ccm) gespült.

Die übrigen Methoden wurden in üblicher Weise ausgeführt.

Alle Analysenresultate sind auf absolut trockenes Leder berechnet und der Schwefelgehalt resp. die Schwefelsäure in % SO_3 vom Leder ausgedrückt.

Tabelle B. **Methode von *Balland und Maljean*.**

Nr.Nr. der Muster	1		2		3		4		5		6		7	
	ges.	geb.	ges.	geb.	ges.	geb.	ges.	geb.	ges.	geb.	ges.	geb.	ges.	geb.
Analyse I . . .	0,24	0,05	0,50	0,04	0,75	0,18	0,60	0,08	0,90	0,22	3,48	0,70	3,30	0,52
Analyse II . . .	0,22	0,05	0,44	0,05	0,80	0,18	0,63	0,08	0,88	0,17	3,38	0,75	3,20	0,61
Mittel	0,23	0,05	0,47	0,05	0,77	0,18	0,62	0,08	0,89	0,19	3,43	0,72	3,24	0,57
freie Säure (SO_3)	0,18		0,42		0,59		0,54		0,70		2,71		2,67	
S der Hautsubstanz abgezogen	0,00		0,24		0,41		0,36		0,52		2,53		2,49	

Tabelle C. **Methode von *Procter u. Searle*.**

Nr.Nr. der Muster	1	2	3	4	5	6	7
Analyse I	—	0,37	0,30	0,35	0,23	2,08	2,10
Analyse II	—	0,33	0,27	0,36	0,24	2,12	1,94
Mittel	—	0,35	0,28	0,35	0,24	2,10	2,02
S der Hautsubstanz abgezogen . .	—	0,17	0,10	0,17	0,06	1,92	1,84

Tabelle D. **Methode von *Immerheiser*.**

Nr.Nr. der Muster	1	2	3	4	5	6	7
Im Ätherauszug	—	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00
„ Wasser	—	0,08	0,13	0,14	0,19	0,74	0,65
Schwefelsäure und lösl. Sulfate .	—	0,09	0,14	0,14	0,21	0,74	0,65

Tabelle E. **Methode von *van der Hoeven*.**

Nr.Nr. der Muster	1	2	3	4	5	6	7
Analyse I	—	0,13	0,18	0,24	0,32	0,99	0,79
Analyse II	—	0,15	0,20	0,22	0,25	0,91	0,77
Mittel	—	0,14	0,19	0,23	0,28	0,95	0,78
Geb. Säure (Tab. B) abgezogen .	—	0,09	0,01	0,15	0,09	0,23	0,21

Tabelle F. **Gesamtschwefel nach *Barlow*.**

Nr.Nr. der Muster	1	2	3	4	5	6	7
Analyse I	0,68	0,91	1,40	1,02	2,04	4,73	4,60
Analyse II	0,67	0,92	1,34	0,94	1,95	4,78	4,77
Mittel	0,68	0,92	1,37	0,98	1,99	4,75	4,69

Tabelle G. **Zusammenfassung.**

Nr.Nr. der Muster		1	2	3	4	5	6	7
S nach Barlow in SO_3 ausgedrückt		0,68	0,92	1,37	0,98	1,99	4,75	4,69
Nach Balland und Maljean	Gesamtschwefelsäure . . .	0,23	0,47	0,77	0,62	0,89	3,43	3,24
	freie Schwefelsäure	0,00	0,24	0,41	0,36	0,52	2,53	2,49
Nach Procter	freie Schwefelsäure	—	0,17	0,10	0,17	0,06	1,92	1,84
Nach Immerheiser	freie Schwefelsäure	—	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00
	Schwefelsäure und lösl. Sulfate	—	0,09	0,14	0,14	0,21	0,74	0,65
Nach van der Hoeven	Gesamtschwefelsäure . . .	—	0,14	0,19	0,28	0,28	0,95	0,78
	freie Schwefelsäure	—	0,09	0,01	0,15	0,09	0,23	0,21

Die Resultate der Tabellen A—F zeigen gute Übereinstimmung der einzelnen Bestimmungen.

Die Zusammenfassung der Resultate in der Tabelle G zeigt nun, daß nach der Methode von Barlow in allen Mustern ein größerer Schwefelgehalt gefunden wurde, als nach der Methode von Balland und Maljean für die Gesamtschwefelsäure, was befremdend erscheinen könnte. Der Unterschied wird dadurch zu erklären sein, daß beim starken Glühen nach Balland ein Teil

der Schwefelverbindungen verdampft, worauf schon öfters hingewiesen worden ist.

Vergleicht man nun die Zahlen für freie Schwefelsäure nach Balland und Maljean, so sieht man, daß dem Ansteigen des allgemeinen Schwefelgehaltes auch ein Ansteigen dieser Zahlen entspricht, welche also durchaus nicht den Gehalt an freier Schwefelsäure ausdrücken. Somit ist diese Methode bei der Anwendung der sulfitierten Extrakte sowie synthetischer Gerbstoffe nicht mehr brauchbar.

Nach der Procter-Searle'schen Methode findet man auch freie *Schwefelsäure,* wenn überhaupt anorganische Säure vorhanden ist, abgesehen davon, ob im Gange der Gerbung eine Bearbeitung mit Salzsäure (Nr.Nr. 2, 3, 6) oder Schwefelsäure (Nr.Nr. 4, 5) stattgefunden. Die Zahlen sind aber kleiner, als nach Balland, und da beide Säuren dem Leder gleich schädlich sein könnten, so entspricht diese Methode den praktischen Bedürfnissen, solange keine synthetischen Gerbstoffe angewandt werden. Im letzteren Falle finden wir übertrieben große Zahlen.

Die Methode von Immerheiser weist nun keine freie Schwefelsäure nach, obwohl sie zweifellos vorhanden ist (Nr. 4); somit ist die Methode nicht zuverlässig, worauf schon von mehreren Seiten hingewiesen wurde.

Was nun schließlich die Methode von C. van der Hoeven anbelangt, so wird auch hier ein Anwachsen von freier Schwefelsäure mit dem Ansteigen des Schwefelgehaltes gefunden, auch in Fällen (Nr. 6 und 7), wo keine Bearbeitung mit Schwefelsäure vorausgegangen war. Jedoch sind die gefundenen Zahlen auch bei sehr hohem Schwefelgehalt kleiner, als der gewöhnliche zulässige Gehalt an freier Schwefelsäure 0,3—0,5%; somit würde die Methode auch bei Anwendung moderner Gerbmittel zur Zeit am besten den praktischen Bedürfnissen entsprechen.

Die Versuche wurden von Herrn Dipl. Ingenieur-Chemiker A. Dahlberg ausgeführt.

Literatur.

1. *Paessler:* Collegium, **1914,** 509; *Moeller,* Collegium **1919,** 111.

2. *Eitner,* der Gerber, **1907,** 267; *Jalade,* Collegium, **1924,** 477.

3. *Paessler,* Collegium, **1914,** 509.

4. *Balland* u. *Maljean,* Compt. rend. **119,** 913; *Paessler-Sleyter,* Collegium, **1901,** 132.

5. *Procter* u. *Searle,* Leather Trades Review **1901,** 9.

6. *Immerheiser,* Collegium, **1918,** 293.

7. *C. van der Hoeven,* Collegium, **1921,** 458; **1922,** 282; **1923,** 159; **1924,** 251, 281. *Jablonski,* Collegium, **1925,** 132.

8. *Barlow,* C. **1904,** I, 118.

Der Fakultät vorgelegt den 29. Januar 1936.

Par sērskābes noteikšanu ādās.

J. Auškāps.

No L. Ū. Ķīm. šķiedrvielu technoloģijas laborātorijas.

Jautājums par brīvās skābes noteikšanu veģetābili miecētās ādās palicis sevišķi sarežģīts ar sulfītēto miecekstraktu un sintetisko miecvielu ievešanu ādu miecēšanā. Praktiski lietājamas metodes bieži uzrāda brīvu skābi pat tad, kad ādu apstrādāšanai nemaz nav lietāta ne sērskābe, ne cita neorganiska skābe. Lai noskaidrotu, kā dažādas miecēšanas metodes un dažādi miecēšanas līdzekļi ietekmē analizes rezultātus, kas dabūti ar dažādām metodēm, laborātorijā tika pagatavoti ādas paraugi, kuŗu iepriekšējā apstrādāšana bij pilnīgi skaidri zināma, un tad analizēti ar Balāna un Malžāna, Proktera un Serla, Immerheizera un van der Hevena metodēm. Tika pagatavoti 7 dažādi paraugi:

1. nr. Izmazgāta nemiecēta kailāda līdz neutrālai reakcijai un izžāvēta.

2. nr. Kailāda atsārmota ar sālsskābi, apmiecēta mangroves, egļu mizu un mimōzas ekstraktu maisījumā un galīgi izmiecēta nesulfītēta kvebrachoekstrakta un kastāņu ekstrakta šķīdinājumā, nospiesta un gaisā izžāvēta.

3. nr. Tāpat kā 2. nr. sagatavotā un apmiecētā āda izmiecēta ar sulfītētu kvebracho- un kastāņu ekstraktu maisījumu.

4. nr. Kailāda atsārmota ar atšķaidītu sērskābi un izmiecēta kā 2. nr.

5. nr. Kailāda atsārmota ar sērskābi, izmiecēta kā 3. nr.

6. nr. Kailāda atsārmota ar sālsskābi, apmiecēta ar ordovala 2 G un kastāņu ekstrakta maisījumu, izmiecēta ar kvebrachoekstraktu, miecvielas F un kastāņu ekstrakta maisījumu.

7. nr. Kailāda atsārmota ar skudru skābi, izmiecēta kā 6. nr.

Visi lietātie miecējamie materiāli pārbaudīti sēra satura ziņā, pie kam noskaidrojās, ka tikai nesulfītētie ekstrakti nesatur sēra.

Sērs tā tad mūsu paraugos var rasties no 1) jēlādvielas, sulfātiem, kas varētu būt piemaisīti vārāmai sālij, 3) natrija sulfida atliekām vai

to oksidēšanās produktiem, 4) sēra savienojumiem miecējamos materiālos un 5) sērskābes, ar kuŗu atsārmoti 4. un 5. nr. nr. paraugi. Tā tad brīva sērskābe ievesta tikai šais pēdējos 4. un 5. nr. nr. paraugos. Sēra izcelšanās pārskatāmības labā sakopota tabulā A. Varēja paredzēt, ka visi paraugi, izņemot 1. nr., saturēs brīvu skābi, pie kam 7. nr. paraugs organisko, bet citi brīvu minerālskābi. Mēģinājums ar kongosarkano to apstiprināja.

Lai varētu spriest vispār par sēra saturu paraugos (neatkarīgi no tā saistības veida), tas tika noteikts ar Barlova metodi.

Analižu rezultāti aplēsti absolūti sausai ādai un sēra resp. sērskābes saturs izteikts tabulās B, C, D, E un F SO_3% no ādas svara. Tabulā G dots rezultātu kopsavilkums.

Rezultāti rāda, ka ar Barlova metodi atrasts lielāks kopējas sērskābes saturs kā ar Balāna un Malžāna, kas gan izskaidrojams ar to, ka pēdējā gadījumā stiprā karsēšana rada dažu sēra savienojumu izgarošanu. Balāna un Malžāna metodes skaitļi aug parallēli sēra pieaugumam paraugos un tā tad nemaz neatbilst brīvās sērskābes saturam. Šī metode tā tad neder, ja lietāti sulfītētie ekstrakti vai sintetiskās miecvielas.

Proktera-Serla metode arī dod brīvas sērskābes saturu neatkarīgi no tā, vai lietāta sērskābe jeb sālsskābe. Bet skaitļi mazāki un tā kā kaitīga katra brīva minerālskābe, tad šī metode dod praktiski derīgus rezultātus, kamēr nav lietātas sintetiskās miecvielas: šai gadījumā rezultāti pārāk lieli.

Immerheizera metode nav droša, jo ar to nav atrasta brīvā sērskābe (4. nr.), kur tā neapšaubāmi ir. Uz to jau aizrādījuši arī citi autori.

Van der Hevena metode arī dod skābes pieaugumu ar sēra satura palielināšanos, bet paši skaitļi ievērojami mazāki un neiziet no pielaižamā brīvās sērskābes satura. Šī metode tā tad dod arī modernos miecēšanas līdzekļus lietājot praktiski vislabākos rezultātus.

Mēģinājumus izdarīja inž.-ķīm. A. Dālbergs.