01 Probleme der Technologie der pflanzlichen Gerbung

Sonderdruck aus das Leder 1959 Heft 12 Seite 285

(Aus der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen)

Probleme der Technologie der pflanzlichen Gerbung Von Dr.-Ing. Hans Herfeld

Wenn man die Veröffentlichungen des letzten Jahrzehnts über die Technologie der pflanzlichen Gerbung überblickt, so stellt man fest, daß sie zum größten Teil dem Ziel dienen, die Gerbdauer zu verkürzen, den Ablauf der Gerbung zu vereinfachen und damit einer Mechanisierung und Rationalisierung besser zugänglich zu machen, sie wirtschaftlicher zu gestalten und gleichzeitig die Qualität des Leders möglichst zu verbessern und den vielfach gewandelten modischen Anforderungen anzupassen. Da diese Aufgabe bei den kurzfristigen Gerbungen des Ober und Feinleders, soweit diese Lederarten überhaupt noch rein pflanzlich gegerbt werden, leichter lösbar ist als bei Schwerledern, so ist verständlich, dass sich die meisten Arbeiten auf die letztgenannten Leder beziehen, zumal hier auch Fragen der Verbesserung der Abnutzung und der wasserabstoßenden Eigenschaften im Kampf mit synthetischen Besohlungsmaterialien von entscheidender Bedeutung sind. Inzwischen ist die für Unterleder früher viel diskutierte Frage, ob die Gerbung ohne Bewegung mit ausschließlich dünnen Brühen über eine lange Zeitspanne von 12 Monaten und länger, oder ob sie mit mittlerer Gerbdauer durchgeführt werden soll 1), längst zugunsten der letzteren Gerbart entschieden. Es gibt zwar in den meisten Ländern noch Lohgerber alten Stils, aber ihr Anteil an der Gesamtproduktion ist nur noch sehr gering. Im Vordergrund steht dagegen heute die Frage, wie weit die Gerbung beschleunigt werden kann, ohne eine Qualitätsminderung in Kauf nehmen zu müssen.

1) Vorgetragen am 11. 9.1959 auf dem VI. Kongress der Internationalen Union der Lederchemiker-Verbände in München.

Es ist, eine viel verbreitete aber irrige Auffassung, dass jede Schnellgerbung zwangsläufig die Qualität des Fertigproduktes beeinträchtigen müsse, eine Auffassung, die auf Fehler der Vergangenheit zurückzuführen ist. Diese Fehler haben darin bestanden, dass man, von der Altgerbung ausgehend, die Brühenkonzentration erhöht und das Gerbsystem bewegt hat, im übrigen aber die Gesetzmäßigkeiten der Altgerbung weitgehend beibehielt. Moderne Gerbungen haben aber zweifellos ihre eigenen Gesetzmäßigkeiten, und es wird auch noch weiterhin Aufgabe eingehender Untersuchungen sein, diese Gesetzmäßigkeiten und die gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen variablen Faktoren besser erkennen und anwenden zu lernen. Fragt man sich, wie überhaupt die Ablagerung des Gerbstoffes im Feinbau des Fasergefüges erfolgen muss, um zu qualitätsmäßig bestem Fertigprodukt zu kommen, so ist, wie ich glaube, diese Frage in einer für alle Gerb- und Lederarten gültigen Weise dahingehend zu beantworten, dass die Qualität um so besser wird, je mehr es gelingt, den Gerbstoff möglichst gleichmäßig im Fasergefüge abzulagern. Das gilt nicht nur für die Ablagerung der Gerbstoffe in den Schichten der Haut, sondern ebenso für die Ablagerung in den Fasern und Fibrillen. Der Begriff der Totgerbung betrifft nicht nur den Stillstand des

Eindringens der Gerbstoffe in das gesamte Fasergeflecht der Haut, sondern auch das Eindringen in die einzelnen Faserstrukturen. Auch hier muss eine frühzeitige Umhüllung mit Gerbstoff, bevor deren Inneres richtig durchdrungen ist, zu Verspannungen und Versprödungen und damit zu Qualitätsminderungen führen. Ich habe in früheren Vorträgen als Arbeitshypothese von einer Totgerbung der Fibrille gesprochen, um damit die Forderung nach möglichster Gleichmäßigkeit der Gerbstoffablagerungen bis in das Gefüge der Kollagenfibrille zu charakterisieren. Bei der Altgerbung, die über lange Zeitspannen mit Brühen arbeitet, die sehr kleinteilige und ausgesprochen hydrophile Gerbstoffkomponenten enthalten, bevor man in den Bereich höherer Adstringenz kommt, wird diese Forderung automatisch erreicht, und man kann daher hier schon in den Anfangsstadien mit stark sauren Brühen und während der ganzen Gerbung ohne Beachtung des Temperaturfaktors arbeiten, ohne Gefahr zu laufen, dass gewisse Bereiche im Feinbau der Haut nicht erfasst werden. In dem Maße aber, wie die Konzentration gesteigert und die Gerbdauer verkürzt wird, kommen Gerbstoffanteile mit höherer Adstringenz auch in den Anfangsstadien der Gerbung zur Einwirkung. Dadurch wird die Gefahr einer unrichtigen Ablagerung des Gerbstoffes erhöht. Infolgedessen kommt allen Faktoren, welche die Adstringenz zu beeinflussen und damit eine vorzeitige und unrichtige Ablagerung des Gerbstoffes zu verhindern gestatten, bei moderneren Gerbverfahren eine entscheidende Bedeutung zu. Die Wege, die in den verschiedenen Ländern zur Abkürzung der Gerbdauer beschritten werden, sind von den technischen Möglichkeiten und der Art der verfügbaren Gerbmaterialien abhängig, werden aber auch von den unterschiedlichen Anforderungen bestimmt, die an das Fertigprodukt gestellt werden. Diese wieder hängen von den unterschiedlichen klimatischen Bedingungen ab und damit von der Beanspruchung des Leders in den ·einzelnen Ländern. Tolnai 2) hat gelegentlich eines Vortrages in Wien dargelegt, dass z. B. in den USA Tragfähigkeit und Wasserdichtigkeit nicht so sehr von Bedeutung seien als vielmehr helle Farbe, geschmeidige bis ausgesprochen flexible Beschaffenheit, elastischer Narben und leichte, schnelle Verarbeitbarkeit. In den europäischen Ländern werden die letzteren Forderungen von der Schuhindustrie ebenfalls erhoben; daneben stehen aber Haltbarkeit und gute Wasserdichtigkeit wegen der starken Konkurrenz durch Gummisohlen stark im Vordergrund. Ich will versuchen, nachstehend kurz die Gerbprinzipien der Unterledergerbung einiger Länder gegenüberzustellen, die sich durch besonders unterschiedliche Arbeitsweise auszeichnen, obwohl sich natürlich auch in jedem Lande starke Unterschiede von Betrieb zu Betrieb finden.

Deutschland:

Die Angerbung erfolgt im allgemeinen im Farbengang, in dessen Verlauf die Brühenstärke bis 5-6 ° Bé gesteigert und der pH-Wert auf 4,0-3,8 gesenkt wird. Dann folgen meist 1-2 Versenke von je 4-6 Wochen Dauer und einer Abtränkbrühe von 7-8° Bé oder statt dessen eine reine Brühengerbung mit gleicher Konzentration und schließlich eine Ausgerbung im Fass über 1-3 Tage mit 12-14° Bé und einem pH-Wert von etwa 3,8-4.

England:

Zumeist wird in reiner Brühengerbung gearbeitet und die Faßgerbung abgelehnt. Nach einem Farbengang mit Schaukelfarben bei Raumtemperatur von 16-21 Tagen, wobei die Brühenstärke bis zu 7-8° Bé ansteigt und der pH-Wert von 3,8 auf 3,2 absinkt, folgen 2-3 Hängegruben von je 10-12 Tagen Dauer mit umgepumpten Brühen von 12° und 15-16° Be und pH-Werten von 3,1-3,3. Die Gerbung in diesen Hängegruben geht ebenfalls bei Raumtemperatur vor sich, in der zweiten Hängegrube vielleicht auch schon bei etwas gesteigerter Temperatur. Dann wird die Gerbung in hotpit- Gruben mit 17-20° Be bei pH 3,1-3,2 und 37-40° C über 3-7 Tage abgeschlossen. Bei flexibleren Leder wird zum

Teil eine leichte Chromvorgerbung gegeben und der pH - Wert nur auf etwa 3,6-3,7 gesenkt 3).

Italien:

Gerbung in reiner Brühengerbung in drei Stadien, davon die beiden ersten ruhend bei Raumtemperatur mit ständiger Brühen - Umpumpung. Im 1. Stadium wird mit abgearbeiteter Brühe mit 2,5-3° Bé und pH 5-5,2 im 2. Stadium mit 7,5-8° Bé und pH 4,5 gearbeitet; ausgegerbt wird entweder im Fass oder im hotpit bei 35 °C mit 12-14° Bé und pH etwa 3,8-4. Je nach der gewünschten Weichheit wird vorwiegend normaler und gesüßter Kastanienextrakt im unterschiedlichen Mischungsverhältnis verwendet.

USA:

Nach Angaben von Tolnai 2) wird in den USA meist 20-28 Tage im Farbengang mit Schaukelfarben und Überlaufsystem angegerbt, wobei die Brühenstärke bis zu etwa 6° Bé ansteigt und der pH-Wert von 5 auf 3,5 absinkt. Die Ausgerbung erfolgt ebenfalls in Gruben von 9-10° Bé bei 32°C und pH 3-3,5 über 15-30 Tage. Die Leder werden nach dem Bleichen noch im Warmluftfass nachgegerbt, dann 30 Minuten in eine 5° Bé starke Brühe bei 35°C eingetaucht und evtl. nochmals im Fass nachgegerbt.

In Australien und Neuseeland

wird, wie Ernst 4) mitgeteilt hat, eine reine Brühengerbung angewendet, und zwar zunächst ein Farbengang mit Schaukelfarben und Überlaufsystem über 8-14 Tage und steigender Brühenstärke bis 4-5° Bé, dann eine weitere Brühengerbung über 8-14 Tage im Bereich von 4,5-7° Bé und abschließend eine hotpit - Gerbung bei 32-40° C und 12-13° Bé über 5-10 Tage.

Aus Südafrika

hat Shuttleworth 5) neuerdings über zwei Verfahren mit reiner Mimosabrühe berichtet. In einem Verfahren wird nach vorherigem Pickel zunächst ruhend 5 Tage mit steigender Konzentration von 3,5-11° Bé bei pH 3-3,3 angegerbt und dann bei 13° Bé und gleichem pH-Bereich entweder im Fass über 2 Tage oder in hotpit - Gerbung über 4 Tage aus gegerbt. Im zweiten Verfahren wird in 2 Farbbrühen mit 2 und 3° Be 1 Tag angegerbt und dann 6 Tage bei 35° C und pH 3-3,2 in geschlossenem System mit stets gleichbleibender Konzentration von 13° Bé ausgegerbt.

In der Sowjetunion

wird dagegen nach leichter Chromvorgerbung mit etwa 0,5 % Cr_2O_3 ohne Zwischenneutralisation in reiner Faßgerbung als 3 - Phasen - Gerbung mit einer Gerbdauer von 4 Tagen und einer Brühenmenge von 160 -180 % gegerbt. Die erste Phase beginnt mit 4-5% Gerbstoff bei 25°C; die pH - Einstellung auf 5,2-5,5 wird regelmäßig überwacht und nachgestellt. In der 2. Phase über 48 Stunden liegt der pH bei 4 - 4,5, die Temperatur bei etwa 34-36°C und die Brühenstärke am Anfang bei 12-13% Reingerbstoff. In der 3. Phase wird 24 Stunden mit frischer Brühe, enthaltend 17-18 % Reingerbstoff bei pH 3,8-4,0 und 38-40°C, ausgegerbt. Die Häute bleiben während der ganzen Gerbung im gleichen

Faß, die Brühe wird im Gegenstromprinzip von Fass zu Fass meist unter Zwischenschaltung von Vorratsgefäßen von der 3. zur 1. Phase weitergepumpt.

In der Tschechoslowakei

wird eine Gerbung erprobt, über die Ferebauer ausführlich berichtet. Zunächst wird in kurzem Farbengang mit 4 Farben mit 1,5-4° Bé und dann mit einer 2 - Phasen - Faßgerbung von 9° und 12° Be gearbeitet.

Mit diesen Beispielen, die ich bewusst nicht aus der großen Zahl mehr oder weniger brauchbarer, aber nicht groß technisch erprobter Vorschläge für Schnellgerbungen entnommen habe, sondern die in den angeführten Ländern laufend im Betrieb durchgeführt werden, will ich einige Extreme gegenüberstellen und zeigen, wie die variablen Faktoren der Gefäße, des pH - Wertes, des Säure - Salz - Verhältnisses, der Vorgerbung, der Temperatur usw. unterschiedlich gehandhabt werden können und tatsächlich gehandhabt werden. Gemeinsam ist allen diesen Verfahren, dass die Konzentration der Brühen verhältnismäßig rasch gesteigert wird, wobei die altbekannte und in vielen Untersuchungen bestätigte Gesetzmäßigkeit zur Geltung kommt, dass mit zunehmender Konzentration Diffusion und Bindung gesteigert werden, und zwar um so mehr, je höher in jedem Gerbstadium der Konzentrationsunterschied innerhalb und außerhalb der Haut ist. Systematische Untersuchungen zu dieser Frage hat neuerdings Dr. Wollenberg 6) angestellt. Wie ich aber bereits dargelegt habe, erhöht sich mit zunehmender Konzentration unter gleichzeitiger Abkürzung der Gerbdauer die Gefahr, dass schon in den Anfangsstadien zu adstringente Teilchen der Haut angeboten werden und dass infolgedessen zum Nachteil für die Lederqualität der Gerbstoff falsch abgelagert wird, wenn nicht die übrigen variablen Faktoren so gewählt werden, dass diese Gefahr einer Übergerbung verhindert wird. Gemeinsam ist allen angeführten Verfahren weiter die Art der Brühenführung, d. h. die Zuführung der frischen Brühe möglichst nur in den Endstadien der Gerbung, und die Ausgerbung im Gegenstromprinzip. Diese Grundregel wird man ohne Zweifel nie außer acht lassen dürfen, und es ist bemerkenswert, dass selbst bei so ausgesprochenen Schnellgerbungen, wie sie in der Sowjetunion und in Südafrika praktiziert werden, die Brühenführung klar nach diesem Prinzip erfolgt. Das ist einmal im Hinblick auf die Restbrühenverwertung erforderlich, und alle Vorschläge für Schnellgerbung, mögen sie sonst noch so verlockend sein, verbieten sich als unwirtschaftlich, wenn nicht die Frage einer klaren Abarbeitung des Gerbstoffes geklärt ist, wobei es immer unerfreulich und vielfach gar nicht durchführbar ist, wenn diese Restbrühenverwertung anderen Lederarten zugeschoben wird. Zum anderen lässt sich aber auf diesem Wege auch die technologische Grundforderung jeder Gerbung am einfachsten realisieren, mit milden Brühen anzugerben und mit adstringenten Brühen auszugerben, um damit eine richtige Gerbstoffablagerung im Sinne der eingangs gegebenen Definition zu erhalten. Roux und Evelyn 7) haben allerdings kürzlich bei Ausgerbung vorgepickelter Blößen im Farbengang mit Mimosaextrakt bei pH 3,3 entgegen allgemeiner Annahme nach der schwächsten Farbe zu ein zunehmendes mittleres Molekulargewicht der Gerbstoffe festgestellt und daraus gefolgert, dass die Auswahl der Gerbstoffe auf Grund ihrer Molekülgröße erfolge. Es steht aber wohl fest, dass die Adstringenz einer Gerbbrühe mit der Dauer ihrer Verwendung durch eine selektive Gerbstoffaufnahme und durch Nichtgerbstoffanreicherung abnimmt, was durch eine Verminderung der Aussalzbarkeit, der Säureflockbarkeit usw. eindeutig nachgewiesen werden kann. Durch Angerbung in bereits teilweise abgearbeiteten Brühen fällt daher die Gerbung milder aus als durch Angerbung in frischen Brühen gleicher Konzentration, die Diffusion wird dabei auf Kosten der Bindung gefördert und damit ein tieferes Eindringen in den Feinbau der Haut erreicht. Ein neuerer Vorschlag von Mezei 8) und Schnoeller 9), bei dem auf die vorchromierte Blöße ein Spezial - Quebrachoextrakt sofort in hochkonzentrierter Form bei höherer Temperatur in 3-4 Stunden eingewalkt und quantitativ

eingelagert wird, würde allerdings das angeführte Prinzip der Brühenführung von abgearbeiteten zu immer konzentrierteren und frischeren Brühen verneinen, da hier der Gerbstoff in der konzentriertesten Form angeboten wird; doch wird man zunächst weitere Großversuche zu diesem Vorschlag abwarten müssen. Gemeinsam ist schließlich allen Verfahren, dass die Entwicklung immer mehr zur reinen Brühengerbung verläuft und die Mitverwendung von Versenken und Versätzen mit Einstreuen von Lohe, die in Deutschland noch relativ häufig ausgeübt wird, immer mehr verschwindet. Braybrooks und Mitton 10) haben 1954 noch Versuche mit verschiedenen Versatzgerbungen durchgeführt und dabei gezeigt, in welch starkem Maße diese Gerbung von der Art des Streumaterials abhängig ist, wobei die Mitverwendung von Valonea eine wesentliche Abkürzung der Gerbdauer gegenüber reiner Eichenlohgerbung ergibt. Es ist aber nicht so sehr die Gerbdauer, die gegen die Lohversenke spricht, als vielmehr in erster Linie die Tatsache, dass sich dieser Prozess der Mechanisierung widersetzt und viel zu arbeitsaufwendig ist und dass die Mitverwendung von Lohe, die bei der Altgerbung mit nur dünnen Abtränkbrühen ein Gerbstoffreservoir liefern sollte, in dem Maße diese Bedeutung verliert, wie die Konzentration der Abtränkbrühe gesteigert und damit ein solches Reservoir überflüssig wird. Dagegen zeigen sich starke Unterschiede in der Einstellung zur Verwendung des Gerbfasses zur Gerbbeschleunigung. Ohne Zweifel wird durch die starke mechanische Walkwirkung des ganzen Gerbsystems bei der Faßgerbung die Diffusion des Gerbstoffes wesentlich gefördert. Von vielen Gerbern, insbesondere in England, wird trotzdem die Verwendung von Gerbfässern abgelehnt, um eine unerwünschte Auflockerung des Fasergefüges mit den damit verbundenen nachteiligen Auswirkungen auf die Lederqualität zu vermeiden, während im Gegensatz dazu in der Sowjetunion ausschließlich im Fass gegerbt wird.

Bei der Beurteilung dieser Frage muss unterschieden werden, ob die Behandlung im Fass erst gegen Ende der Gerbung erfolgt, nachdem das Fasergefüge schon im ruhenden Zustand von Gerbstoff durchdrungen worden ist und nur noch eine satte Ausgerbung angestrebt wird, oder ob entsprechend der sowjetischen Gerbweise bereits vom Beginn an eine Faßbehandlung und zudem mit einer relativ geringen Flottenmenge von nur 160-180% erfolgt. Im ersteren Fall ist der nachteilige Einfluss auf die Qualität verhältnismäßig gering, namentlich wenn das Gerbsystem durch höhere Brühenmengen von 300 bis 400% schwimmend gehalten und ein stärkeres Schlagen der Haut vermieden wird. Für die Beurteilung des letzteren Falles kann ich die Ergebnisse eigener Vergleichsuntersuchungen mitteilen, bei denen 28 verschiedene Vorgerbungen verglichen und die Ausgerbung einheitlich einerseits in reiner Faßgerbung über 5 Tage ähnlich der sowjetischen Arbeitsweise und zum anderen in rein ruhender Brühengerbung mit abschließender hotpit - Behandlung über eine Gesamtgerbdauer von etwa 30 Tagen erfolgte 11). Dabei konnten wir im Durchschnitt aller Versuche, also von 84 halbtechnischen Partien, an vergleichbarem Hautmaterial bei der reinen Faßgerbung eine dunklere Farbe, geringere Dicke (4,4 gegen 4,7 mm), geringeres Raumgewicht (1,03 gegen 1,07), geringere Zugfestigkeit (217 gegen 237 kg/ cm2), geringere Stichausreißfestigkeit (137 gegen 156 kg/cm), höhere Wasseraufnahme (33% gegen 26% nach 2 Stunden) und etwas verringerten Abnutzungswert (0,73 gegen 0,52) feststellen. Es werden praktische Tragversuche abzuwarten sein, um zu beurteilen, wie sich diese Unterschiede im Gebrauchswert auswirken. Alle Prüfungen deuten aber auf eine Qualitätsverschlechterung bei der Faßgerbung hin, was eindeutig zugunsten einer ruhenden Gerbung, zum mindesten in den Anfangsstadien, spricht. Erhebliche Unterschiede bestehen zwischen den verschiedenen Ländern in der Frage der Aziditätseinstellung der Gerbbrühen, deren Bedeutung im Laufe der Entwicklung moderner Gerbverfahren eine völlige Wandlung erfahren hat. Bei Gerbungen mit dünnen Brühen und langer Gerbdauer hatte die Azidität in erster Linie den Zweck, einen bestimmten Schwellungszustand des Fasergefüges einzustellen und so lange aufrecht zu erhalten, bis er durch die Gerbung fixiert war. Bei den hierbei in den Anfangsstadien angewandten, stark abgearbeiteten, wenig adstringenten Brühen können relativ hohe Säuremengen verwendet werden, ohne daß eine Übergerbung des Narbens zu befürchten ist. Bei der heutigen Arbeitsweise einer schnellen Steigerung der Brühenkonzentration wäre das unmöglich, ohne eine falsche Gerbstoffablagerung zu erhalten. Die heute angewandte Art der Säureführung hat vielmehr in erster

Linie den Zweck, den Ablauf der Gerbung in Bezug auf Diffusion und Bindung richtig zu steuern, durch höhere pH-Einstellung in den Anfangsstadien die Diffusion zu fördern und durch tiefere Werte gegen Ende der Gerbung eine genügend satte Bindung des Gerbstoffes an die Haut zu erreichen. Die Aufgabe der Fixierung eines bestimmten Schwellungszustandes wird der Vorgerbung zugewiesen. Dieses Grundprinzip kommt in allen oben angeführten Gerbmethoden eindeutig zum Ausdruck, unabhängig davon, daß die pH-Bereiche in den verschiedenen Ländern unterschiedlich sind. Das Verfahren der Sowjetunion beginnt bei pH 5-5,5, also etwa im Bereich des isoelektrischen Punktes der Blößen, und führt zu einer Senkung auf etwa pH = 3,8 und ist wohl als Weiterentwicklung früherer Vorschläge von Pawlowitsch anzusehen, der erstmalig den Gedanken einer möglichst weitgehenden Trennung von Diffusion und Bindung durch pH - Variation darlegte. In einem ähnlichen Bereich liegt auch die italienische Arbeitsweise, während die englische Gerbung, worauf Humphrey 12) schon vor einigen Jahren eingehend hingewiesen hatte, im ganzen saurer liegt, sie beginnt bei pH 4,0-3,8 und endet bei pH 3,0-3,3. Diese Angaben können aber nicht verglichen oder übertragen werden, ohne nicht gleichzeitig die Art der eingesetzten Gerbstoffe zu berücksichtigen. In England wird vornehmlich mit dem von Natur aus weicher gerbenden Mimosaextrakt und mit sulfitiertem und unbehandeltem Quebrachoextrakt gearbeitet.

Nach Humphrey 3) betrug der Anteil an Mimosaextrakt in England 1950 61 %. Diese ausgesprochen „süßen“ Extrakte vertragen natürlich oder sie bedürfen sogar höherer Säuremengen, um eine höhere Gerbstoffixierung und Leder mit festerem Charakter zu erhalten, wie er sonst beispielsweise mit Kastanienextrakt erreicht wird. In Italien wird dagegen vorwiegend mit Kastanienextrakt und in der Sowjetunion neben relativ geringen Anteilen von Weidenrinde, synthetischen Gerbstoffen und Fichtenrindenextrakt vorwiegend mit Eichenholzextrakt gearbeitet, und bei diesen an und für sich sehr fest gerbenden Gerbmaterialien muss die Säureeinstellung wesentlich vorsichtiger gehandhabt werden. In diesem Zusammenhang sei an die zahlreichen Veröffentlichungen erinnert, die sich mit dem Ansüßen, also mit der Steigerung des pH-Wertes bei Kastanienholzextrakt befassen, um eine mildere Gerbung zu erreichen. Besondere Bedeutung kommt neben der Säuremenge auch der Art der verwendeten Säuren zu. Die vielfach vertretene Auffassung, daß die billige Salz- und Schwefelsäure gefährlich seien und das Leder zerstören könnten, ist für das fertige Leder richtig, nicht aber für die Gerbung, wenn man mit den Mineralsäuren auf den gleichen pH- Wert ansäuert, den man auch mit organischen Säuren einzustellen gewohnt ist. Nachteilig bei ihrer Anwendung ist nur, daß infolge der nahezu vollständigen Dissoziation der starken Säuren die zur Einstellung des pH-Wertes erforderliche Säuremenge sehr gering ist. Im Gegensatz zu organischen Säuren sind keine Reserven an undissoziierten Säuremolekülen im Gerbsystem vorhanden, so daß sich im ganzen Gerbgang in dem Maße, wie Säure von der Haut aufgenommen wird, stärkere pH - Verschiebungen ergeben. Außerdem sind Salz- und Schwefelsäure wegen ihrer Begünstigung der Schlammbildung weniger geeignet als organische Säuren, die zwar auch Säureflockungen des Gerbstoffes bewirken, bei höherer Anionenkonzentration aber wieder peptisierend wirken 13). Für die verschiedenen organischen Säuren hatten schon vor 20-30 Jahren Thomas und Kell y 14) und Aabye und Rasmussen 15) festgestellt, daß mit abnehmender Dissoziationskonstante der zum Ansäuern verwendeten Säure die Gerbstoffbindung unter sonst gleichen Bedingungen ansteigt, so daß in der Reihenfolge Salzsäure, Ameisensäure, Milchsäure und Essigsäure die Zeit bis zur Durchgerbung zwar zunimmt, andererseits aber die Durchgerbungszahl ansteigt und Leder mit höherem Gerbgrad zugleich fester wird. Diese Befunde sind von Humphrey 12) in Bezug auf die Festigkeit der Leder bestätigt worden und auch in Bezug auf die Gerbintensität, wenn mit höherer Temperatur gearbeitet wurde. Das ist darauf zurückzuführen, daß mit zunehmender Konzentration an undissoziierten Säuren deren hydrotrope Wirkung zur Auswirkung kommt, wodurch Peptitgruppen aus ihrer gittermäßigen Bindung freigelegt und zusätzlich für die Gerbstoffbindung zur Verfügung gestellt werden. Das kann bis zu einem gewissen Grad unbedenklich sein. Die Untersuchungen von Humphrey 12) über die Auswahl der Säuren bei der hotpit -Gerbung bei pH 3-3,3 haben aber gezeigt, daß das Leder bei Anwendung von

Milchsäure kurzfaserig wurde und bei Essigsäure völlig denaturiert war, was sich dadurch erklären lässt, daß bei höherer Temperatur die stark hydrotrope Wirkung des undissoziierten Anteils dieser Säuren eine Lockerung des Proteingitters und damit eine mehr oder weniger starke Schädigung der Faserstruktur bewirkt. In England wird daher zumindest bei Warmgerbungen - zumeist Ameisensäure mit ihrer graduell höheren Dissoziationskonstante eingesetzt oder ein Gemisch von Ameisen-und Essigsäure, indem man zunächst mit Essigsäure auf etwa pH 4–3,8 und dann mit Ameisensäure auf pH 3,0 bis 3,3 einstellt 12).

Die Betrachtungen über den pH-Wert allein reichen nicht aus, um den Einfluss der Säuren auf den Ablauf der Gerbung und die Ledereigenschaften zu charakterisieren, wenn nicht zugleich auch die Wirkung anwesender Salze und deren puffernde oder pickelnde Wirkung und damit das Säure - Salz - Verhältnis berücksichtigt wird. Insbesondere seitens englischer Autoren ist in den letzten Jahrzehnten eingehend über den Einfluss von Salzen auf den Ablauf der Gerbung und die Ledereigenschaften gearbeitet, und dabei grundsätzlich zwischen dem Verhalten von Salzen starker und schwacher Säuren unterschieden worden. Bei den Salzen starker Säuren wird nach Untersuchungen von Burton und Mitarbeitern 16) mit steigender Salzmenge bei gleichem pH - Wert die Eindringgeschwindigkeit des Gerbstoffes erhöht, die Bindung dagegen nicht beeinflusst und gleichzeitig mit zunehmender Salzmenge die Festigkeit des Leders herabgesetzt. Anderson und Daniel 7) haben demgegenüber festgestellt, daß die Bindung mit steigender Salzmenge vermindert würde. Sie weisen darauf hin, daß der Einfluss des Säure -Salz - Verhältnisses auf die Beschaffenheit der Leder besonders deutlich in den Anfangsstadien der Gerbung zur Auswirkung käme, und sie empfehlen daher, die Blößen schon vor der Gerbung mit Lösungen von gleichem Säure-Salz- Verhältnis zu behandeln. Ebenso hat Anderson in einer späteren Arbeit 18) nochmals betont, daß mit zunehmendem Neutralsalzgehalt der Gerbbrühe der Stand des Leders vermindert und die Schwellung des Leders unterdrückt würde, daß aber für die Flexibilität des Leders insbesondere der Salzgehalt in der Angerbung maßgebend sei, da die Festigkeit des Leders bereits in der Angerbung festgelegt würde und durch die weitere Gerbung nicht mehr beeinflusst werden könne. Ebenso konnten Cooper und Newton 19) zeigen, daß der Einfluss des Säure - Salz - Verhältnisses auf die Quellung sich während der Gerbung selbst nicht genügend auswirken könne, da die gleichzeitige Bindung des Gerbstoffes die Quellung behindere, so daß einem vorherigen Pickel der Vorzug zu geben sei. Mit zunehmender Salzmenge würde andererseits die Bindung des Gerbstoffes vermindert. Ich habe in Gemeinschaft mit Schmidt bei zahlreichen Untersuchungen diese Tatsache voll bestätigen können 20), und wir haben festgestellt, daß der Einfluss auf den Ablauf der Gerbung verhältnismäßig gering ist, wenn die Salze erst in späteren Stadien voll zur Auswirkung kommen, während bei ihrem Vorhandensein schon in den Anfangsstadien mit zunehmendem Salzgehalt die Diffusion in gewissen Grenzen beschleunigt, die Bindung dagegen stark vermindert wird. Dieses Defizit ließ sich auch innerhalb von zwei Monaten nicht aufholen, so daß eine weniger satte Gerbung als ohne Salzzusatz erreicht wurde. Dabei ergaben sich in Bezug auf die Eigenschaften der Fertigleder mit zunehmender Salzmenge neben erhöhter Flexibilität eine Aufhellung der Lederfarbe, geringere Dicke des Leders und vor allem eine Steigerung der Benetzung und Wasseraufnahme, die um so höher lag, je mehr Salz bei der Gerbung anwesend war, auch wenn dieses nach der Gerbung wieder ausgewaschen wurde. Das hängt vermutlich mit der geringeren Gerbintensität zusammen. Daraus ergibt sich, daß sich höhere Gehalte der Salze starker Säuren sowohl auf eine satte Ausgerbung und damit auf eine Gerbbeschleunigung, wie auf das Verhalten gegen Wasser ungünstig auswirken und damit den Bestrebungen nach schnellerer Gerbung mit besseren Ledereigenschaften entgegenlaufen. Zumindest bei der Angerbung sollten größere Mengen anorganischer Salze vermieden werden. Diese Feststellungen rechtfertigen auch die für die Entwicklung von Austauschgerbstoffen früher erhobene Forderung nach möglichster Begrenzung ihres Mineralstoffgehaltes 20a).

Bei den Salzen schwacher Säuren kommt bei größeren Mengen noch zusätzlich deren hydrotrope Wirkung hinzu, so daß zunächst eine höhere Gerbstoffbindung zu erwarten gewesen wäre. Auf die

Wirkung hydrotroper Stoffe habe ich bereits hingewiesen, und ebenso haben Lee und Wollenberg 21) für die Wirkung von Hydrotropika (NaBr und CaCl2) insbesondere bei der hotpit-Gerbung gezeigt, daß die Bindung gesteigert und die Festigkeit der Leder erhöht, gleichzeitig aber die Schrumpfungstemperatur erniedrigt wird. Burton und Mitarbeiter 16) fanden bei Zusatz steigender Mengen von Salzen organischer Säuren zunächst eine Erhöhung der Diffusion und Verminderung der Bindung, was durch die Erhöhung des pH -Wertes infolge der mehr oder weniger alkalischen Reaktion dieser Salze verständlich wird. Bei Einstellung auf gleichen pH-Wert wurde dagegen bei mittlerer Salzmenge ein Optimum der Gerbung erhalten. In Übereinstimmung damit haben auch wir 20) bei unseren Untersuchungen festgestellt, daß mit Zusatz der Salze organischer Säuren, wenn keine pH-Korrektur vorgenommen wird, die Diffusion des Gerbstoffs durch die pH-Erhöhung zwar gesteigert wird, die Bindung sich dagegen erheblich verringert und auch bei längerer Einwirkung nicht mehr eingeholt werden kann. Bei jeweils gleichem pH - Wert steigt dagegen die Bindung des Gerbstoffes mit zunehmender Salzmenge bis zu mittleren Salzkonzentrationen eindeutig an, und erst bei höheren Salzkonzentrationen tritt wieder ein meist beträchtlicher Abfall der Bindung ein. Diese Steigerung bei geringen Salzzusätzen, die um so eindeutiger war, je niedriger der pH-Wert lag, dürfte auf die hydrotrope Wirkung der Anionen und die Freilegung von neuen gerbaktiven Gruppen für die Bindung pflanzlicher Gerbstoffe zurückzuführen sein, während bei höheren Salzkonzentrationen ·deren hemmender Einfluss auf die Bindung, der sich bei den Salzen starker Säuren eindeutig zeigte, auch hier in Erscheinung tritt und den .Einfluss der hydrotropen Wirkung überkompensiert. Durch den Zusatz der Salze organischer Säuren werden, wenn man den gleichzeitigen pH - Einfluss bei der Gerbung nicht ausgleicht, die Benetzbarkeit und die Wasseraufnahme der Leder verringert,„ auch wenn man die Salze nachträglich wieder auswäscht. Bei konstantem pH-Wert werden hingegen mit zunehmender Salzmenge Benetzbarkeit und Wasseraufnahme erhöht, das Verhalten des Leders gegen Wasser wird also ungünstiger. Im Zusammenhang mit der Gerbbeschleunigung muss auch der Einfluss der Temperatur auf den Ablauf der Gerbung berücksichtigt werden, wobei zu unterscheiden ist, ob man höhere Temperaturen nur in den Endstadien der Gerbung oder bereits in den Anfangsstadien anwendet. Im ersteren Falle ist die günstige Wirkung höherer Temperaturen auf eine satte Ausgerbung schon von der Faßgerbung her ebenso bekannt wie von der Praktizierung der hotpit - Gerbung bei Temperaturen bis zu 40° C. Daß dadurch die Ausgerbung erheblich beschleunigt und auch die Intensität der Gerbstoffbindung gesteigert wird, ist zu bekannt, um hierüber weitere Ausführungen zu machen. Zu wenig beachtet scheinen indessen in der Praxis die Feststellungen zu sein, die über die Anwendung höherer Temperaturen auch bei der Angerbung von Stather und Herfeld 22), Pothier 23) und neuerdings von Holmes und Wollenberg 24) und von Shuttleworth 5) vorliegen. Diese Autoren haben gezeigt, daß mit zunehmender Temperatur innerhalb der durch die Temperaturempfindlichkeit der Haut gegebenen Begrenzung der gesamte Gerbprozess beschleunigt, Schlammbildung vermieden, das Rendement erhöht, die Bindungsfestigkeit der Gerbstoffe gesteigert und die Ausnutzung der Brühe verbessert wird. Dabei erscheinen mir die Feststellungen wichtig 22),daß mit zunehmender Temperatur der Gehalt der Brühe an Unlöslichem vermindert, das Verhältnis von Gerbstoffen zu Nichtgerbstoffen zugunsten der letzteren verschoben, die Aussalzbarkeit herabgesetzt und die Gerb- und Bindungswerte erhöht werden, alles Feststellungen, die auf eine generelle Teilchenverkleinerung hinweisen, welche die Folge einer Temperatursteigerung ist. Wenn aber das Wesen richtiger Gerbung in einer möglichst guten Durchdringung der Haut bis in die kleinsten Feinelemente anzusehen ist, dann wird verständlich, warum bei Nichtbeachtung des Temperaturfaktors die Leder so häufig im Winter härter und spröder, im Sommer elastischer ausfallen, ohne daß man diese Unterschiede durch eine einfache Verlängerung der Gerbdauer beheben könnte. Bei niederer Temperatur diffundieren die Gerbstoffe nicht nur langsamer, sondern sie binden sich auch an der falschen Stelle, die Fasern oder Fibrillen werden schon zu einem Zeitpunkt vom Gerbstoff umhüllt, bevor das Innere genügend durchgegerbt ist. Damit wird andererseits auch verständlich, warum mit steigender Temperatur nicht nur die Geschwindigkeit der Diffusion und der Bindung erhöht wird, sondern auch Bindungswert und Bindungsfestigkeit insofern gesteigert werden,

als infolge geringerer Teilchengröße der Gerbstoffe gerbaktive Gruppen der Haut für die Bindung zugänglich werden, die bei niederer Temperatur nicht oder nur ungenügend erreichbar sind. Dass dieser Temperatureinfluß bei ausgesprochenen Altgerbungen kaum eine Rolle spielt, ist bei der großen Stabilität der Angerbbrühe verständlich, während er bei Schnellgerbungen ein wesentliches Hilfsmittel zur Beeinflussung von Diffusion und Bindung darstellt. Im Zusammenhang mit den Fragen der Gerbbeschleunigung kommt auch dem Einsatz von Vorgerbmitteln steigende Bedeutung zu, wobei einmal eine raschere Steigerung der Brühenkonzentration ohne Narbenzug oder Übergerbung des Narbens erreicht werden soll und zum anderen den Vorgerbungen die Aufgabe der Einstellung und Fixierung des richtigen Schwellungsgrades übertragen wird, um dann die pH-Einstellung während der pflanzlichen Gerbung ausschließlich auf die Beeinflussung von Diffusion und Bindung abstimmen zu können. Natürlich spielt die Art des Vorgerbmittels eine entscheidende Rolle, und ich kann Ihnen über die Ergebnisse von Versuchen berichten, bei denen wir 28 verschiedene Vorgerbungen verglichen und die Leder dann einheitlich teils in fünftägiger Faßgerbung, ähnlich dem sowjetischen Verfahren, und zum andern in ruhender Gerbung mit Farbengang und hotpit - Gerbung über eine Gerbdauer von einem Monat ausgegerbt haben, wobei der pH in beiden Fällen von 5,2 auf 3,6 gesenkt wurde 11). In den meisten Ländern wird heute der Chromvorgerbung der Vorzug gegeben. Sie hat ohne Zweifel wesentliche Vorteile insofern, als die Flexibilität, der Abnutzungswiderstand, die Schweißbeständigkeit und die Hitzebeständigkeit des Leders gesteigert werden. Dem steht als Nachteil einmal gegenüber,

dass die Leder grundsätzlich dunkler werden, und zwar tritt dieser Faktor um so stärker in Erscheinung, je mehr nach der Chromvorgerbung neutralisiert wird. Daher ist ,es im Hinblick auf die Forderung nach heller Farbe zweckmäßig, auf eine Neutralisation überhaupt zu verzichten und die pH-Einstellung erst während der pflanzlichen Gerbung vorzunehmen. Außerdem wird durch die Chromvorgerbung das Verhalten gegen Wasser verschlechtert, was bei intensiven Chromvorgerbungen deutlich zu bemerken ist, sich aber auch schon bei geringen Chrommengen andeutet. Grundsätzlich muss in diesem Zusammenhang die Frage aufgeworfen werden, ob es überhaupt zweckmäßig ist, auf eine kationische Vorgerbung anschließend ,eine anionische Ausgerbung folgen zu lassen. In einer Vielzahl älterer und neuerer Arbeiten ist festgestellt worden, daß durch die Chromvorgerbung die pflanzlichen Gerbstoffe rascher und intensiver gebunden werden, so daß im Sinne der eingangs gegebenen Definition über die zweckmäßigste Ablagerung des Gerbstoffes immer die Gefahr einer Übergerbung und falschen Gerbstoffeinlagerung im Feinbau des kollagenen Fasergefüges besteht. Durch die raschere Bindung des Gerbstoffes wird die Diffusion in das Innere der Haut verzögert, und dementsprechend war bei allen unseren Versuchen unter gleichen Konzentrationsbedingungen der Hauptgerbung der Gerbvorgang verlangsamt, wenn zuvor mit kationischen Stoffen vorgegerbt worden war. Das gilt nicht nur für die Chromvorgerbung, sondern auch für die Vorgerbung mit Zirkonsalzen, die in Frankreich und Amerika in den letzten Jahren stark propagiert wurde und die zu Ledern mit heller Farbe führt. Günstiger waren demgegenüber alle anionischen Vorgerbungen, die in den meisten Fällen eine helle Lederfarbe,ein besseres Verhalten gegenüber Wasser und eine schnellere und gleichmäßigere Durchgerbung in der Gesamtstärke des Leders ergaben. Ich möchte dabei an erster Stelle die Vorgerbung mit polymeren Phosphaten erwähnen, die auch in den Arbeiten von Shuttleworth 5) besonders herausgestellt wurde. Man erhält bei dieser Gerbung Leder von guter Wasserdichtigkeit und gutem Abnutzungswiderstand. Als weiterer Vorteil der Phosphatgerbung ist zu erwähnen, daß die Leder hell ausfallen, da Eisenspuren, die sonst einen Grauschimmer verursachen, von Polyphosphat gebunden werden. In diesem Zusammenhang sei auch die Formalinvorgerbung erwähnt, die bei Anwendung in verhältnismäßig geringen Mengen von 0,5-10/0 Formalin die Wasserzügigkeit noch nicht nachteilig beeinflusst und andererseits bei guter Gerbbeschleunigung und gleichmäßiger Gerbstoffablagerung durch die ganze Dicke hindurch zu ebenfalls hellen Ledern führt. Wenn allerdings zu viel Formalin angewendet wird, wirkt sich das auf das Verhalten des Leders gegen Wasser ungünstig aus. Seligsberger, Mann und Playton 25) stellten auch bei ihrem Schnellgerbverfahren von Unterleder unter Vorgerbung mit Formaldehyd und Glyoxal

und Ausgerbung mit Ligninextrakten eine wesentlich erhöhte Wasseraufnahme fest. Diese gesteigerte Wasseraufnahme kann allerdings auch auf der stärkeren Mitverwendung von Ligninextrakten beruhen, denn auch unsere Versuche ergaben bei Vorgerbungen mit Ligninextrakten durchweg eine wesentliche Steigerung des Wasseraufnahmevermögens. Dagegen konnten günstige Ergebnisse bei der Verwendung von anionisch -synthetischen Vorgerbstoffen, wie Tanigan CH und CM und Basyntan P, erhalten werden; ebenso wurden bei der Verwendung von anionischen Harzgerbstoffen bei gleichzeitig heller Lederfarbe gute und gleichmäßige Durchgerbungen erreicht. Wir glauben daher im Hinblick auf Gerbbeschleunigung und richtige Gerbstoffablagerung auch im Feinbau der Fibrille den anionischen vor den kationischen Vorgerbmitteln einen grundsätzlichen Vorzug einräumen zu müssen. Die Übersicht über die Probleme der pflanzlichen Gerbung wäre nicht vollständig, würde ich nicht die Frage der Lösungsmittelgerbung, kurz anschneiden. O' Flaherty 26) hat vor einigen Jahren in einer Übersicht über die Lösungsmittelgerbung alle Patente zusammengestellt, die seit dem ersten Patent im Jahre 1910 zu dieser Frage genommen wurden, ohne zumeist zu einer praktischen Auswertung zu kommen. Chambard und Mezey 27) hatten schon 1925 über Gerbungen mit Quebracho und Tannin in rein alkoholischer Lösung berichtet und Stather, Lauffmann und Bau Miau 28) hatten 1936 mit den verschiedensten Gerbstoffen in Methyl- und Äthylalkohol, teilweise auch in Aceton gegerbt und dabei gezeigt, dass in wasserfreien Lösungen der Gerbstoff von der Haut nicht gebunden wird. Zur Bindung ist vielmehr Wasser erforderlich. Auf diese Weise lassen sich Diffusion der Gerbstoffe in die Haut und eigentliche Bindung voneinander trennen. Roddy 29) hatte 1943 gezeigt, daß Quebracho aus acetonischer Lösung schneller diffundiert als aus wässriger Lösung und vorgeschlagen, die Blößen, allerdings ohne vorherige Entwässerung, mit acetonischen Lösungen der Gerbstoffe zu durchtränken und dann durch Nachbehandlung mit Wasser die Bindung herbeizuführen. Im gleichen Jahre wurde ein von Ushakov entwickeltes Verfahren patentiert, bei dem Blößen in geschlossener Anlage mit Aceton entwässert und getrocknet und dann mit alkoholischen Gerbstofflösungen behandelt wurden.

Nach dem Kriege hat Kremen 30) über eingehende Untersuchungen berichtet, wonach die Blößen zunächst mit Aceton entwässert, dann in organischen Lösungsmitteln mit Gerbstoff behandelt, die mit Gerbstoff durchtränkten Häute zur Rückgewinnung des Acetons aufgetrocknet und dann wieder in Wasser eingebracht werden, um die eigentliche Gerbstoffbindung zu erreichen. Beebe, Rogers und Hannigan 31) haben schließlich vorgeschlagen, die Blößen nicht vorher zu entwässern, sondern mit einer Aufschlemmung des Gerbmittels (z. B. Mimosarinde oder Canaigrewurzel) in Aceton zu gerben. Dabei sollen die Blößen genügend Wasser liefern, um ein Aceton Wasser - Gemisch entstehen zu lassen, in dem in einem Arbeitsgang Auslaugung des Gerbstoffs und Gerbung möglich seien. Damit würden die Lösungsmittelentwässerung der Blößen und die Herstellung einer Gerbstofflösung in organischen Lösungsmitteln überflüssig. Die Haut soll nach 16 Stunden durchgebissen sein, muss dann aber noch in wässriger Extraktlösung nachgegerbt werden, da sonst die Gerbintensität zu gering sei. Schließlich hat auch Weber 32) über Gerbversuche mit synthetischen Gerbstoffen in alkoholischer Lösung berichtet. Als Vorteile der Lösungsmittelgerbung werden einfache Durchführung, Arbeitseinsparung, gute Kontrolle des Vorganges, wesentliche Abkürzung der Gerbdauer und gleichmäßige Verteilung des Gerbstoffs angeführt. Man erhält Leder von elastischem Narben, vermeidet Verhärtungen und Totgerbungen, verbraucht weniger Gerbstoff und erhält ein niedriges spezifisches Gewicht. Als Nachteile stehen dem die hohen Investitionskosten, die notwendigen Anlagen zur Rückgewinnung der Lösungsmittel und zum Auflösen der Gerbstoffe, ferner Lösungsmittelverluste und hohe Aufwendungen für Sicherheitsmaßnahmen entgegen. Über irgendwelche großtechnischen Versuche liegen leider bisher noch keine Angaben vor. Die neuerdings veröffentlichten Angaben über das sogenannte Secotan - Verfahren 33) beziehen sich nicht auf eine eigentliche Lösungsmittelgerbung, sondern beschränken sich auf eine Entwässerung des Leders durch Aceton und anschließende Lösungsmittelfettung, während die eigentliche Gerbung in konventioneller Weise in wässriger Lösung durchgeführt wird. Die Lösungsmittelgerbung ist des öfteren als

Gerbmethode der Zukunft bezeichnet worden, doch lässt sich ein wirklich endgültiges Urteil erst dann gewinnen, wenn die Durchführung der Gerbung und die Eigenschaften der erhaltenen Leder aus größeren Versuchsreihen beurteilt werden können, um festzustellen, ob die hohen Investierungskosten durch entsprechende Vorteile in der Durchführung oder in der Qualität des Fertigproduktes gerechtfertigt sind.

Literaturverzeichnis

1) Vgl. z. B. F. Stather und H. Herfeld, Ges. Abhandl. d. Deutsch. Lederinst. Heft 2 (1949), S.31, Heft 4 (1950), S.39. F. Stather und R. Schubert, ebenda, Heft 3 (1950), S. 31. F. Stather, ebenda, Heft 4 (1950), S. 45, Heft 8 (1952), S. 45. F. O'Flaherty und F. F. Marshall, JALCA 1950,778, A. Küntzel, Das Leder 2, 32, 59, 83 (1951). 2) G. Tolnai, Österreich. Lederztg., Festnummer 1954. 3) G. H. W. Humphreys, Österreich. Lederztg. 1953, 123. 4) R. L. Ernst, Das Leder 3, 230 (1952). 5) S. G. Shuttleworth, Rev. Techn. des Ind. du Cuir 1957, 243, Das Leder 10, 97 (1959). 6) N. L. Holmes und H. G. Wollenberg, JSLTC 1958, 251. 7) D. G. Roux und S. R. Evelyn, JALCA 1957, 58. 8) E. Mezei, Das Leder 9, 155 (1958)., 9) D. Schnoeller, Das Leder 10, 12 (1959). 10) E. Braybrooks und R. G. Mitton, JSLTC 1954, 233; ref. Leder 6, 16 (1955). 11) H. Herfeld und K. Härtewig, noch unveröffentlichte Untersuchungen. 12) G. H. W. Humphreys, Das Leder 4, 97 (1953). 13) O. Gerngroß und H. Herfeld, Collegium 1932, 679; P. J. van Vlimmeren, Österreich. Lederztg. 1954, B 3. 14) A. W. Thomas und M. W. Kelly, Ind. Chem. 1929, 697. 15) J. S. Aabye und O. V. Rasmussen, Stiasny - Festschrift 1937, 9. 16) Vgl. z. B. D. Burton und J. M. Harrison, JSLTC 1950, 21, 1951, 170; D. Burton, J. M. Harrison und T. Turner, JSLTC 1952, 342. 17) H. Anderson und 1. Daniel JSLTC 1952, 259. 18) H. Anderson, JSLTC 1957,2. 19) G. Cooper und R. B. Newton, JSLTC 1956, 279. 20) H. Herfeld und K. Schmidt, noch unveröffentlichte Untersuchungen. 20a) F. Stather und H. Herfeld, Ges. Abhandl. d. Deutsch. Lederinst. Heft 8 (1952), S. 21.

21) H. Lee und H. G. Wollenberg, JSLTC 1952,59. 22) F. Stather und H. Herfeld, Ges. Abhandl. d. Deutsch. Lederinst. Heft 3 (1950), S. 3. 23) F. Pothier, BAFCIC 1953, 123. 24) N. 1. Holmes und H. G. Wollenberg, JSLTC 1958,268. 25) L. Seligsberger, C. W. Mann und H. Playton, JALCA 1958, 687. 26) F. O'Flaherty, Leather Manufacturer 1953, Heft 12. 27) P. Chambard und E. Mezei, JSLTC 1925, 57. 28) F. Stather, R. Lauffmann und T. Bau Miau, Collegium 1936, 66. 29) W. T. Roddy, JALCA 1943, 184. 30) S. S. Kremen, JALCA 1955, 204. 31) C. W. Beebe, J. S. Rogers und M. V. Baiinigan, JALCA 1956, 245. 32) H. Weber, Österreich. Lederztg. 1957, 33) A. E. Ushakoff, JALCA 1958, 314; siehe auch A. Brill, Das Leder 9, 209 (1958).

Diskussion

Herr Stather. Das ausgezeichnete Übersichtsreferat hat die ganze Komplexität der Fragen aufgezeigt, die mit der pflanzlichen bzw. pflanzlich-synthetischen Gerbung zusammenhängen. Im Grundsätzlichen stimme ich, wie nach jahrelanger gemeinsamer Arbeit nicht anders zu erwarten, mit allen Ausführungen Herrn Dr. Herfelds überein. Das alte Problem der pflanzlichen Gerbung, langsame Gerbung in schwach konzentrierten Brühen und Lohversenken oder schnellere Gerbung mit Extrakten im Fass, so oft in diesem Kreise diskutiert, ist auch heute noch nicht gelöst, die Problemstellung nur dahingehend verschoben, wie kann bei der schnellen Extraktgerbung die gleiche Gerbwirkung, der gleiche vernetzende Effekt auf die Eiweißmizelle wie bei der langsamen Lohgerbung erhalten werden? Sicherlich ist die Zeit der extrem langsamen Gerbung unter Verwendung von Lohe vorbei, weil mit der Verwendung heiß extrahierter Gerbextrakte und deren Anwendung in stark erhöhter Konzentration und in der Wärme das Grundprinzip der alten Gerbung sowieso verlassen ist, vornehmlich in kalter

Extraktion gewonnene, wirklich lederbildende Substanzen auf die Haut einwirken zu lassen und deren übrigen Ballast in der Lohe zu belassen. Sie wird vorbei sein, weil sie dem .zwangsläufigen Streben nach Beschleunigung, Mechanisierung und Automatisierung der Ledererzeugung in gewissem Sinne im Wege steht.

Ist diese grundsätzliche Entwicklung aber unter allen Umständen richtig? Nur, wenn sie eine einwandfreie Qualität des erzeugten Leders gewährleistet! Welcher Fachgenosse kann aber heute sagen, was ist Qualität, was ist vom Standpunkt des Verarbeiters, was vom Standpunkt des Verbrauchers ein gutes Bodenleder, was ein schlechtes Bodenleder? Flexibel oder hart, wenig intensiv oder stark ausgegerbt, wenig eingelagerte Stoffe oder viel, fixiert oder nicht fixiert? So viel Befragte, so viel unterschiedliche Meinungen über ein und dieselbe Lederbeschaffenheit! Gewiss stehen gewisse Grundforderungen für die Bodenlederqualität, Abnutzungswiderstand, Wasserdichtigkeit, ein gewisser Stand usw. fest, aber die Feinheiten der Qualitätsabstufung können nicht erfasst werden und erst recht nicht mit den Unterschieden der Gerbweise einwandfrei in Beziehung gesetzt werden; selbst bei praktischen Trageversuchen werden sie durch die Faktoren des Trageversuches überdeckt.

Im Zusammenhang mit der Qualität ist die auch von Dr. Herfeld besprochene gleichmäßige Ablagerung des Gerbstoffs in der Faser oder noch besser in der Mizelle durch die gesamte Hautdicke von besonderer Wichtigkeit. Dabei drängt sich immer mehr die Frage auf: Ist der Gerbvorgang überhaupt etwas Einheitliches, oder liegen die Dinge nicht so, daß für eine Gerbung eine gewisse, wahrscheinlich nur sehr kleine Minimalmenge wirklich lederbildender Substanzen aus den insgesamt angewandten Gerbstoffen eine Vernetzung der Kollagenmizelle herbeiführt, also eine echte Gerbung, die die Hydrostabilität des Leders bedingt, ohne handelsmäßige Leder zu liefern, und daß dann in einer sekundären Phase die Wirkung der restlichen Substanzen in den Gerblösungen durch Adsorption an die Fasern, einfache Ablagerung usw. die üblichen physikalischen Eigenschaften des Fasernetzes als Ganzes im wesentlichen bestimmt. Wenn eine solche Auffassung richtig ist, müssen die Ansichten über die zweckmäßigste Durchführung des pflanzlich-synthetischen Gerbprozesses stark revidiert werden, dann ist die Entwicklung von Vorgerbmethoden vor der pflanzlichsynthetischen Gerbung zweifellos eine Möglichkeit, der „Zwei-Phasigkeit“ des Gerbprozesses besser gerecht werden zu können. Zu den Ausführungen Dr. Herfelds über Hängegerbung und Faßgerbung sei darauf hingewiesen, daß bei der sowjetischen Ein- oder Mehrphasengerbung infolge veränderter Flottenverhältnisse und stärkerer Füllung des Fasses zu drei viertel über die Achse eine in der Wirkung andere Art Faßgerbung vorgenommen wird und die das Lederfasergefüge stabilisierenden Vorgerbmethoden hierauf besonders abgestimmt sein müssen. Nicht angeschnitten wurden im Referat die völlig andersartigen Verhältnisse im ganzen Gerbsystem bei Mitverwendung höherer Anteile synthetischer Gerbstoffe (50% RG), wie sie für die Gerbung in der DDR charakteristisch sind. Diffusion, Aufnahme und Bindung dieser Syntane und damit die ganze Abarbeitung der Gerbbrühen verläuft anders, man kommt zu der etwas überraschenden Erkenntnis, daß zwangsläufig gerade für synthetische Gerbstoffe in Grube und Fass der Übergang zu schnelleren Gerbmethoden notwendig ist, um eine vernünftige Lederqualität zu erreichen. Leider müssen eine Vielzahl wichtiger Fragen zur pflanzlichsynthetischen Gerbung infolge Zeitmangels ohne weitere Erörterung bleiben. Ein ausgedehnteres Symposium über pflanzlich-synthetische Gerbung würde sicherlich allseitig begrüßt. Herr Mezei : Den Ausführungen der Herren Dr. Herfeld und Professor Stather über die moderne Schnellgerbung stimme ich mit Ausnahme von zwei Punkten zu: Nach meiner Meinung ist bei der modernen Einbadgerbung der Schwellungsgrad der Blöße während der Vorgerbung belanglos. Wir können heute ein Leder mit Chrom vorgerben und dieses danach zwecks Entwässerung ganz zusammenquetschen, so daß die vorgegerbte Haut papierdünn erscheint, und doch erhält man bei entsprechender Ausgerbung ein vollschweres Leder. Dieses Leder sieht so aus, als ob man es in der Vorgerbung geschwellt hätte. Weiterhin möchte ich bemerken, daß bei der vegetabilischen Einbadgerbung, wie wir sie in Südamerika durchführen, der Ausdehnungscharakter des vorgegerbten

Leders keine Rolle spielt. Es ist gleichgültig, ob man mit anionischen oder kationischen Gerbmitteln die Vorgerbung durchführt.

Herr Reich: Wir haben in Freiberg auch Versuche zum Problem der Lösungsmittelgerbung gemacht, in Anlehnung an die Vorschläge von Weber in der CSR, in wässerig-alkoholischer Lösung mit Brenzkatechinkondensaten zu gerben. Wir kamen zu dem Ergebnis, daß die Herstellung von Unterleder durch Lösungsmittelgerbung dieser Art prinzipiell sehr schwierig sein dürfte. Erst bei Blankleder fangen nach unseren Erfahrungen die Möglichkeiten hierfür an, weil die erhaltenen Leder stets äußerst weich sind.

Kategorien:

Alle-Seiten, Gesamt, Lederherstellung, ledertechnik, Sonderdrucke, Gerbung, vorgerbung

---

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/01_probleme_der_technologie_der_pflanzlichen_gerbung

Last update: **2019/05/09 13:58**