

# 08 Über die Gerbbeschleunigung bei der pflanzlichen Gerbung unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses verschiedener Vorgerbmittel aus dem Jahre 1960

## 08 Über die Gerbbeschleunigung bei der pflanzlichen Gerbung unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses verschiedener Vorgerbmittel aus dem Jahre 1960

Vorgetragen auf der internen Diskussionstagung der Firma Jon. A. Benckiser GmbH, Ludwigshafen/Rh., in Bad Dürkheim am 19. März 1960

Über die Gerbbeschleunigung bei der pflanzlichen Gerbung unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses verschiedener Vorgerbmittel

Dr. Ing. Hans Herfeld

(Aus der Versuchs- und Forschungsanstalt für Ledertechnik der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen)

Dr. Ing. Hans Herfeld, Reutlingen

## Wenn auch das Thema der Gerbbeschleunigung

bei der pflanzlichen Gerbung in den letzten Jahren häufig, zuletzt auf dem internationalen Kongreß in München, Gegenstand von Referaten gewesen ist, so ist es doch andererseits außerordentlich dringlich und wir sehen, wie auf der ganzen Welt an diesem Problem gearbeitet wird. Ich habe in meinem Vortrag in München 1) für eine Reihe von Ländern solche Arbeitsverfahren angeführt, die in der Praxis tatsächlich angewendet werden, also über das Versuchsstadium längst hinausgewachsen sind. Das Problem der Einsparung an Menschen und Material, der Preisdruck von Seiten der Ersatzstoffe und die Notwendigkeit, die pflanzliche Gerbung auch bei Schwerledern beweglicher zu machen und damit den ständig wechselnden Anforderungen von der Rohhautseite wie vom Fertigfabrikat aus rascher anpassen zu können, zwingen dazu, die Gerbdauer weitestmöglich abzukürzen. Das ist andererseits nur unter Aufrechterhaltung der Qualität möglich, wenn diese Lederarten, zu denen neben Unterleder auch andere Schwerleder wie Rahmenleder, Blankleder, Treibriemenleder und technische Leder der verschiedensten Art zu rechnen sind, auf die Dauer wirksam mit den Ersatzstoffen konkurrieren sollen. Die viel vertretene Auffassung, daß nur mit langsamen Gerbverfahren gute Qualitäten erreichbar seien, ist ohne Zweifel nicht zutreffend, vielmehr gestatten auch moderne Gerbungen ein qualitätsmäßig einwandfreies Fertigfabrikat zu erzeugen, wenn die Fabrikationsbedingungen sachgemäß abgestimmt sind. Eine einwandfreie Lederqualität läßt sich allerdings nur erreichen, wenn die Gerbstoffablagerung in der Haut an der richtigen Stelle erfolgt und eine genügende Tiefenwirkung der Gerbung bis in die Fibrille hinein vorhanden ist. Wir haben bei jeder Gerbung drei Stadien zu unterscheiden, die Einlagerung des

Gerbstoffs in den ungeordneten Bereichen der Fibrille selbst und damit eine Gittervernetzung zwischen den verschiedenen Polypeptidketten innerhalb der Fibrille, eine Ablagerung und Bindung des Gerbstoffes um die Fibrillen herum mit entsprechender Verbindung zwischen den einzelnen Fibrillen und schließlich eine Umlagerung der Micellen. Fasern und Faserbündel mit Gerbstoff. Die beiden ersten Teilprozesse sind als eigentliche Gerbung im Sinne einer Gittervernetzung und Erhöhung der Schrumpfungstemperatur anzusprechen, der dritte Teilprozeß ist dagegen mehr einer Imprägnierung gleichzusetzen, ihm kommt aber für das Fertigprodukt nicht minder«; Bedeutung zu, da durch diese zusätzliche Ablagerung von Gerbstoff wesentliche Eigenschaften des Leders wie Fülle, Griff und Widerstandsfähigkeit gegenüber äußeren Einflüssen weitgehend beeinflußt werden. Nur wenn diese drei Stadien richtig aufeinander abgestimmt sind und vor allem in der angeführten Reihenfolge vor sich gehen und nicht durch ein zu frühes Umhüllen der Micellen und Fasern eine „Totgerbung der Fibrille,“ eintritt, bevor die Gittervernetzung im Feinbau abgeschlossen ist, kann ein qualitätsmäßig einwandfreies Leder erwartet werden. Dieses Prinzip des zunächst Durchreagierens und dann Umhüllens gilt für alle Gerbarten, nur sind die Schwierigkeiten, dieses Ziel zu erreichen, unterschiedlich ausgeprägt. Bei der Chromgerbung gehen wir von kleinen, molekulardispers gelösten Teilchen aus und haben es in der Hand, durch Pickel, Basizität, Maskierung und Abstumpfen selbst zu bestimmen, zu welchem Zeitpunkt und in welchem Maße eine Teilchenvergrößerung eintreten soll. Bei den pflanzlichen Gerbstoffen wird dagegen dem Gerber von Natur aus ein polydisperses System von Teilchen vom molekulardispersen bis zum grobdispersen Zustand geliefert, er kann gar nicht die Teilchengröße beeinflussen, sondern lediglich durch die richtige Führung des Gerbprozesses dafür sorgen, daß die größeren Teilchen durch selektive Adsorption an die Haut rechtzeitig entfernt werden, so daß die Angerbrühen nur noch kleine Teilchen enthalten, die genügend tief in das Innere des Feinbaus eindringen können.

Dieses Ziel der Gerbung läßt sich bei langdauernden Gerbverfahren mit dünnen, stark kleinteiligen hydrophilen Brühen verständlicherweise leicht erreichen, so daß hierbei die Gefahr einer Totgerbung der Fibrille praktisch nicht gegeben ist. Damit ist auch verständlich, daß bei diesen Gerbungen beispielsweise am Anfang mit relativ sauren Brühen gearbeitet werden kann, ohne daß eine unerwünschte Steigerung der Adstringens zu befürchten wäre und daß dem Temperaturfaktor kaum Beachtung geschenkt zu werden braucht. Je mehr aber die Gerbdauer abgekürzt und die Konzentration der Brühen gesteigert wird, um so größer wird die Gefahr, daß gröbere, hydrophobere Teilchen schon in die Anfangsstadien der Gerbung gelangen und damit die Faser umhüllen, bevor eine genügende Durchdringung im Feinbau erreicht ist. Damit ist das Problem der Schnellgerbung umrissen, die Gerbung so zu lenken, daß diese Fehlermöglichkeit einer vorzeitigen und unrichtigen Ablagerung des Gerbstoffes, die stets zu qualitätsmäßig schlechterem Leder führen muß, vermieden wird.

Ich hatte in München bereits eine Übersicht über die verschiedenen Faktoren gegeben, die zur Erreichung dieses Zieles eine Rolle spielen: Steigerung der Konzentration, wodurch die Diffusion, aber gleichzeitig auch die Bindung der Gerbstoffe erhöht wird, sachgemäße Führung der Brühen im Gegenstromprinzip sowohl aus wirtschaftlichen wie aus technologischen Gründen, ruhende oder bewegte Gerbung, richtige Aziditätseinstellung, Einfluß des Salzgehaltes der Gerbbrühe, Einfluß der Temperatur auf den Ablauf der Gerbung und Vorschaltung einer sachgemäßen Vorgerbung. Alle diese Faktoren sind in ihrer Auswirkung bekannt, aber sie werden vielfach nicht oder nicht genügend oder nicht richtig beachtet und die Aufgabe unserer neueren Forschungsarbeiten ist es, ihre gegenseitige Abhängigkeit richtig erkennen und einstellen zu können. Ich will mich bei meinen folgenden Ausführungen lediglich auf einige der obigen Faktoren beschränken, über die wir inzwischen neuere Untersuchungsergebnisse vorliegen haben:

Vorgetragen auf der internen Diskussionstagung der Firma Jon. A. Benckiser GmbH,  
Ludwigshafen/Rh., in Bad Dürkheim am 19. März 1960

## Über die Gerbbeschleunigung bei der pflanzlichen Gerbung unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses verschiedener Vorgerbmittel

Dr. Ing. Hans Herfeld

(Aus der Versuchs- und Forschungsanstalt für Ledertechnik der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen)

Dr. Ing. Hans Herfeld, Reutlingen

### **Wenn auch das Thema der Gerbbeschleunigung**

bei der pflanzlichen Gerbung in den letzten Jahren häufig, zuletzt auf dem internationalen Kongreß in München, Gegenstand von Referaten gewesen ist, so ist es doch andererseits außerordentlich dringlich und wir sehen, wie auf der ganzen Welt an diesem Problem gearbeitet wird. Ich habe in meinem Vortrag in München 1) für eine Reihe von Ländern solche Arbeitsverfahren angeführt, die in der Praxis tatsächlich angewendet werden, also über das Versuchsstadium längst hinausgewachsen sind. Das Problem der Einsparung an Menschen und Material, der Preisdruck von Seiten der Ersatzstoffe und die Notwendigkeit, die pflanzliche Gerbung auch bei Schwerledern beweglicher zu machen und damit den ständig wechselnden Anforderungen von der Rohhautseite wie vom Fertigfabrikat aus rascher anpassen zu können, zwingen dazu, die Gerbdauer weitestmöglich abzukürzen. Das ist andererseits nur unter Aufrechterhaltung der Qualität möglich, wenn diese Lederarten, zu denen neben Unterleder auch andere Schwerleder wie Rahmenleder, Blankleder, Treibriemenleder und technische Leder der verschiedensten Art zu rechnen sind, auf die Dauer wirksam mit den Ersatzstoffen konkurrieren sollen. Die viel vertretene Auffassung, daß nur mit langsamen Gerbverfahren gute Qualitäten erreichbar seien, ist ohne Zweifel nicht zutreffend, vielmehr gestatten auch moderne Gerbungen ein qualitätsmäßig einwandfreies Fertigfabrikat zu erzeugen, wenn die Fabrikationsbedingungen sachgemäß abgestimmt sind. Eine einwandfreie Lederqualität läßt sich allerdings nur erreichen, wenn die Gerbstoffablagerung in der Haut an der richtigen Stelle erfolgt und eine genügende Tiefenwirkung der Gerbung bis in die Fibrille hinein vorhanden ist. Wir haben bei jeder Gerbung drei Stadien zu unterscheiden, die Einlagerung des Gerbstoffs in den ungeordneten Bereichen der Fibrille selbst und damit eine Gittervernetzung zwischen den verschiedenen Polypeptidketten innerhalb der Fibrille, eine Ablagerung und Bindung des Gerbstoffes um die Fibrillen herum mit entsprechender Verbindung zwischen den einzelnen Fibrillen und schließlich eine Umlagerung der Micellen. Fasern und Faserbündel mit Gerbstoff. Die beiden ersten Teilprozesse sind als eigentliche Gerbung im Sinne einer Gittervernetzung und Erhöhung der Schrumpfungstemperatur anzusprechen, der dritte Teilprozeß ist dagegen mehr einer Imprägnierung gleichzusetzen, ihm kommt aber für das Fertigprodukt nicht minder«; Bedeutung zu, da durch diese zusätzliche Ablagerung von Gerbstoff wesentliche Eigenschaften des Leders wie Fülle, Griff und Widerstandsfähigkeit gegenüber äußeren Einflüssen weitgehend beeinflußt werden. Nur wenn diese drei Stadien richtig aufeinander abgestimmt sind und vor allem in der angeführten Reihenfolge vor sich gehen und nicht durch ein zu frühes Umhüllen der Micellen und Fasern eine „Totgerbung der Fibrille“ eintritt, bevor die Giffvernetzung im Feinbau abgeschlossen ist, kann ein qualitätsmäßig einwandfreies Leder erwartet werden. Dieses Prinzip des zunächst Durchreagierens und dann Umhüllens gilt für alle Gerbarten, nur sind die Schwierigkeiten, dieses Ziel zu erreichen, unterschiedlich ausgeprägt. Bei der Chromgerbung gehen wir von kleinen, molekulardispers gelösten Teilchen aus und haben es in der Hand, durch Pickel, Basizität, Maskierung und Abstumpfen selbst zu bestimmen, zu welchem Zeitpunkt und in welchem Maße eine Teilchenvergrößerung eintreten soll. Bei den pflanzlichen Gerbstoffen wird dagegen dem Gerber von Natur aus ein polydisperses System

von Teilchen vom molekulardispersen bis zum grobdispersen Zustand geliefert, er kann gar nicht die Teilchengröße beeinflussen, sondern lediglich durch die richtige Führung des Gerbprozesses dafür sorgen, daß die größeren Teilchen durch selektive Adsorption an die Haut rechtzeitig entfernt werden, so daß die Angerbrühen nur noch kleine Teilchen enthalten, die genügend tief in das Innere des Feinbaus eindringen können.

Dieses Ziel der Gerbung läßt sich bei langdauernden Gerbverfahren mit dünnen, stark kleinteiligen hydrophilen Brühen verständlicherweise leicht erreichen, so daß hierbei die Gefahr einer Totgerbung der Fibrille praktisch nicht gegeben ist. Damit ist auch verständlich, daß bei diesen Gerbungen beispielsweise am Anfang mit relativ sauren Brühen gearbeitet werden kann, ohne daß eine unerwünschte Steigerung der Adstringens zu befürchten wäre und daß dem Temperaturfaktor kaum Beachtung geschenkt zu werden braucht. Je mehr aber die Gerbdauer abgekürzt und die Konzentration der Brühen gesteigert wird, um so größer wird die Gefahr, daß gröbere, hydrophobere Teilchen schon in die Anfangsstadien der Gerbung gelangen und damit die Faser umhüllen, bevor eine genügende Durchdringung im Feinbau erreicht ist. Damit ist das Problem der Schnellgerbung umrissen, die Gerbung so zu lenken, daß diese Fehlermöglichkeit einer vorzeitigen und unrichtigen Ablagerung des Gerbstoffes, die stets zu qualitätsmäßig schlechterem Leder führen muß, vermieden wird.

Ich hatte in München bereits eine Übersicht über die verschiedenen Faktoren gegeben, die zur Erreichung dieses Zieles eine Rolle spielen: Steigerung der Konzentration, wodurch die Diffusion, aber gleichzeitig auch die Bindung der Gerbstoffe erhöht wird, sachgemäße Führung der Brühen im Gegenstromprinzip sowohl aus wirtschaftlichen wie aus technologischen Gründen, ruhende oder bewegte Gerbung, richtige Aziditätseinstellung, Einfluß des Salzgehaltes der Gerbbrühe, Einfluß der Temperatur auf den Ablauf der Gerbung und Vorschaltung einer sachgemäßen Vorgerbung. Alle diese Faktoren sind in ihrer Auswirkung bekannt, aber sie werden vielfach nicht oder nicht genügend oder nicht richtig beachtet und die Aufgabe unserer neueren Forschungsarbeiten ist es, ihre gegenseitige Abhängigkeit richtig erkennen und einstellen zu können. Ich will mich bei meinen folgenden Ausführungen lediglich auf einige der obigen Faktoren beschränken, über die wir inzwischen neuere Untersuchungsergebnisse vorliegen haben:

## 1. Einfluß des Salzgehaltes in Gerbbrühen 2) 3)

Durch den Zusatz von Salzen wird der pH-Wert in Gerbbrühen erhöht. Tabelle 1 und 2 verdeutlichen diese Erhöhung in Mimosarindenauszügen von 1 und 6% Reingerbstoff und zeigen, daß dieser Einfluß schon bei Salzen starker Säuren eindeutig in Erscheinung tritt und zwar bei gleichem Kation bei Sulfaten stärker als bei Chloriden, bei gleichem Anion bei Ammonsalzen stärker als bei Natriumsalzen. Eine stärkere Erhöhung bewirkt das Natriumoxalat, da die Oxalsäure in ihrer zweiten Dissoziationsstufe schon einer schwachen Säure entspricht, und die angeführten Salze schwacher Säuren ergeben erwartungsgemäß die stärkste pH-Erhöhung, die in der Reihenfolge Formiat, Laktat, Acetat, also mit abnehmender Dissoziationskonstante der zugehörigen Säure ansteigt.

---

### 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 mÄq/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

## 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.

Tabelle 3 zeigt schließlich, daß dieser Salzeinfluß auf den pH-Wert bei allen Gerbmaterien zu erwarten ist, wenn auch bei den verschiedenen Gerbstoffen in unterschiedlicher Intensität.

### 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.

Dieser Salzeinfluß bleibt auch bei Säurezusatz bestehen. Daraus ergibt sich die Folgerung, daß je höher die pH-Steigerung durch Salzzusätze ist, um so mehr Säure andererseits benötigt wird, um die Brühe wieder auf gleichen pH-Wert einzustellen. Ich verweise diesbezüglich auf die in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit 2) wiedergegebenen Kurvenbilder, in denen jeweils die Punkte gleichen pH-Werts bei unterschiedlichen Säure-Salz-Verhältnissen verbunden sind. Diese Feststellungen, die für zahlreiche Säure-Salz-Systeme bestätigt wurden, zeigen, daß jeder pH-Wert entweder mit niederem Salz- und Säuregehalt oder mit höheren Salz- und Säuremengen eingestellt werden kann, wobei der Grad der gegenseitigen Beeinflussung um so stärker ausgeprägt ist,

1. je schwächer dissoziiert die verwendete Säure ist,
2. je mehr das Anion der verwendeten Salze einer schwach dissoziierten Säure angehört.

Er kommt entsprechend bei den untersuchten Systemen bei HCl/NaCl am geringsten, bei Essigsäure / Natriumacetat am stärksten zum Ausdruck. Aus diesen Feststellungen, daß der gleiche pH-Wert bei der Gerbung mit unterschiedlichen Säure-Salz-Verhältnissen, also mit unterschiedlichem Anionengehalt eingestellt werden kann, ergibt sich für den Praktiker die Frage, wie sich dieser Anioneneinfluß bei gleichem pH-Wert auf den Ablauf der Gerbung in Bezug auf Diffusion und Bindung und auf die Ledereigenschaften auswirkt. Umfangreiche Untersuchungen, die zu dieser Frage bei konstantem pH-Wert, aber unterschiedlichem Anionengehalt bei Mimosarindengerbstoff durchgeführt wurden 3), haben gezeigt, daß mit zunehmendem Salzgehalt zunächst die Schwellung der Brühe vermindert und damit ein günstiger Einfluß auf Weichheit und Flexibilität des Leders ausgeübt wird

unter der Voraussetzung, daß diese höheren Salzmengen bereits in den Anfangsstadien der Gerbung anwesend sind, solange der Schwellungsgrad der Haut noch nicht durch die Gerbung fixiert ist. Zum anderen haben diese Untersuchungen deutlich gemacht, daß mit zunehmendem Salzgehalt die Diffusion des Gerbstoffs in die Haut beschleunigt wird, wobei auch dieser Einfluß um so stärker ist, je höhere Salzmengen schon in den Anfangsstadien der Gerbung vorliegen und je niedriger andererseits der pH-Wert der Gerbbrühe liegt. Es ist bekannt, daß mit niederem pH-Wert an und für sich die Diffusion verzögert wird. Die Beschleunigung mit steigendem Salzzusatz ist nicht mit pH-Verschiebungen zu erklären, da der pH-Wert bei gleicher Reihe immer konstant gehalten wurde. Die durchgeführten Untersuchungen haben vielmehr gezeigt, daß sie in erster Linie auf die gleichzeitige Unterdrückung der Schwellung des Fasergefüges zurückzuführen ist. Dieser gesteigerten Diffusion steht andererseits mit zunehmendem Salzgehalt eine steigende Verminderung der Gerbstoffbindung gegenüber, die selbst bei einer Gerbdauer von 2 Monaten nicht eingeholt werden konnte und die nicht durch langsamere Diffusion bewirkt sein kann und ebenso nicht durch unterschiedliche pH-Werte, nachdem die pH-Werte aller Gerbbrühen immer wieder auf gleiche Höhe nachgestellt wurden. Auch dieser Einfluß zeigte sich um so deutlicher, je niedriger die pH-Einstellung war. Es muß sich hierbei um einen spezifischen Salzeinfluß handeln, der bei allen Salzen festzustellen war, wenn auch bei den verschiedenen Säure-Salz-Systemen graduell in unterschiedlichem Maße.

Die bei diesen Vergleichsgerbungen erhaltenen Leder zeigten mit zunehmendem Salzgehalt eine geschmeidigere und flexiblere Beschaffenheit und damit stieg auch die Dehnbarkeit des Leders an. Bei manchen Gerbstoffen wie Mimosarinde und Quebracho wurde zugleich auch mit zunehmendem Salzgehalt die Lederfarbe günstig beeinflusst, während dieser Einfluß bei Sumach und Myrobalanen sich nur wenig bemerkbar machte und bei Eichenholz- und Kastanienholzextrakt im Gegensatz dazu die Lederfarbe sogar dunkler und schmutziger wurde. Vor allem aber stiegen mit zunehmendem Salzgehalt Benetzbarkeit und Wasseraufnahme in starkem Maße an, und zwar mit abnehmendem pH-Wert bei der Gerbung in steigendem Maße, obwohl die Salze vor der Prüfung wieder restlos aus dem Leder ausgewaschen worden waren, eine hygroskopische Wirkung der Salze selbst also nicht als Ursache der stärkeren Wasserzügigkeit in Betracht kommen kann. Wir glauben, daß diese höhere Wasseraufnahme in erster Linie mit der schlechteren Gerbstoffbindung in Zusammenhang steht. Die Festigkeit des Leders schließlich wurde bei Gerbungen bei normaler Temperatur praktisch nicht beeinflusst, bei höheren Temperaturen zeigte sich dagegen bei organischen Säuren, insbesondere bei Verwendung von Essigsäure eine beträchtliche Verminderung der Festigkeit, die auch Humphreys 4) bereits beobachtete und auf die hydrotrope Wirkung des hohen Anteils an undissoziierten Säuremolekülen bei schwachen organischen Säuren zurückführte.

Die Untersuchungen haben also gezeigt, daß bei Anwesenheit größerer Mengen an Salzen während der Gerbung erhebliche Nachteile (schlechtere Gerbstoffbindung, höhere Wasserzügigkeit, evtl. schlechtere Zugfestigkeit) auftreten, die den Bestrebungen einer Gerbbeschleunigung und einer Qualitätsverbesserung entgegenlaufen. Daraus ergibt sich die Forderung, daß bei Schnellgerbungen mit möglichst geringem Salzgehalt der Brühen gearbeitet werden sollte und daß auch synthetische Gerbstoffe, Ligninextrakte und umgestellte pflanzliche Gerbstoffe keine zu hohen Gehalte an Mineralstoffen aufweisen dürfen, wobei auch Ammonsalze entsprechend berücksichtigt werden müssen. In diesem Zusammenhang sind neuere Untersuchungen von Stather, Reich und Ueberla 5) über die Gerbung unter hohem Einsatz synthetischer Gerbstoffe zwischen 60 und 100% von Interesse, bei denen selbst bei Gerbdauern zwischen 113-141 Tagen im Vergleich zu den Gerbungen mit geringerem Gehalt an synthetischen Gerbstoffen Verminderungen des Rendements und der Durchgerbungszahl und Steigerungen der Wasseraufnahme und der Wasserdurchlässigkeit festgestellt wurden. Sie folgern daraus, daß der Begriff eines „synthetischen Austauschgerbstoffs“, nur im Bereich mäßiger Einsätze Berechtigung hätte, nicht dagegen bei höherem Einsatz solcher

Produkte. Es erscheint aber fraglich, inwieweit dieser ungünstige Einfluß überhaupt mit den synthetischen Gerbstoffen an sich in Zusammenhang steht oder ob nicht in erster Linie die beträchtlichen Mengen an Salzen, die in den Gerbbrühen vorlagen (Werte bis zu 725 mÄq/ltr.) den ungünstigen Einfluß ganz oder zumindest teilweise bewirkt haben, nachdem die festgestellten Fehler in völliger Parallele zu den Befunden stehen, die wir bei pflanzlichen Gerbstoffen mit höheren Salzzusätzen erhalten haben. Es bleibt also die Frage offen, ob es wirklich die organischen Syntane als solche oder die Nebenwirkungen eines stark gesteigerten Salzgehaltes sind, die die ungünstigen Befunde bewirkten.

## 2. Einstellung der Azidität

Wenn nach den vorhergehenden Ausführungen die Forderung gilt, daß Schnellgerbungen in möglichst salzarmen Gerbbrühen durchgeführt werden sollten, so müßte man auch auf den Vorteil verzichten, durch Zusätze von Salzen die Quellung des Hautmaterials zu vermindern und damit flexiblere Leder zu erhalten. Es erscheint aber fraglich, ob eine solche Verminderung einer Säureschwellung bei Schnellgerbungen überhaupt noch akut ist. Bei den „alten“ Gerbungen, zu denen ich hier auch Gerbungen von 3-4 Monaten Dauer rechne, hat die Säure in erster Linie die Aufgabe, einen bestimmten Schwellungszustand des Fasergefüges (harte oder weiche Leder) einzustellen und solange aufrecht zu erhalten, bis die Gerbung diesen Schwellungszustand fixiert hat. Das war so lange möglich, als die Angerbung mit relativ dünnen und hydrophilen Brühen erfolgte, deren Adstringens durch Säurezusatz kaum gesteigert wird, während in dem Maße, wie die Gerbdauer verkürzt und die Konzentration gesteigert wird und damit hydrophobere Teilchen auch in die Anfangsstadien gelangen können, die Gefahr besteht, daß Sauerstellung in den Anfangsstadien die Adstringens zu sehr steigert und damit durch ein zu rasches Anfallen des Gerbstoffs an die Haut eine falsche Gerbstoffablagerung bewirkt. Bei Schnellgerbungen wird daher die pH-Einstellung ausschließlich zur richtigen Steuerung von Diffusion und Bindung verwendet, indem die Gerbung bei hohen pH-Werten etwa mit pH 5, also im isoelektrischen Bereich begonnen wird, um die Diffusion zu fördern, während in den späteren Stadien durch entsprechende Senkung des pH-Wertes eine genügende Bindung des Gerbstoffes erreicht wird. Wie weit im zweiten Teil der Gerbung der pH-Wert zu senken ist, hängt dabei einmal von der Art der verwendeten Gerbmaterialien ab und ist daher nicht ohne weiteres von einem Gerbsystem auf das andere zu übertragen. Man kann beispielsweise bei Verwendung von Mimosarinden- und Quebrachoextrakt den pH-Wert bis zu 3 senken, ohne Übergerbungen befürchten zu müssen, während die gleiche Arbeitsweise bei dem an und für sich fester gerbenden Kastaniengerbstoff nicht möglich ist, sondern hier eine Senkung auf etwa 3,8-4 bereits völlig ausreicht. Zum ändern hängt die mögliche pH-Senkung auch von der gewünschten Lederbeschaffenheit ab, ob härter oder flexibler ausgegerbt werden soll. Daß dabei auch die Art der Säure eine Rolle spielt und daß man insbesondere bei Warmgerbungen stark hydrotrope Säuren wie die Essigsäure vermeiden und beispielsweise der Ameisensäure den Vorzug geben muß, wurde bereits oben begründet und sei hier lediglich der Vollständigkeit halber nochmals erwähnt.

Wenn aber der Säuregehalt nicht mehr zur Festlegung des Schwellungszustandes des Hautmaterials dient, dann muß diese Aufgabe der Vorgerbung zugewiesen werden, die damit für Schnellgerbungen besondere Bedeutung erlangt. Auf diese Frage werde ich an späterer Stelle noch zurückkommen.

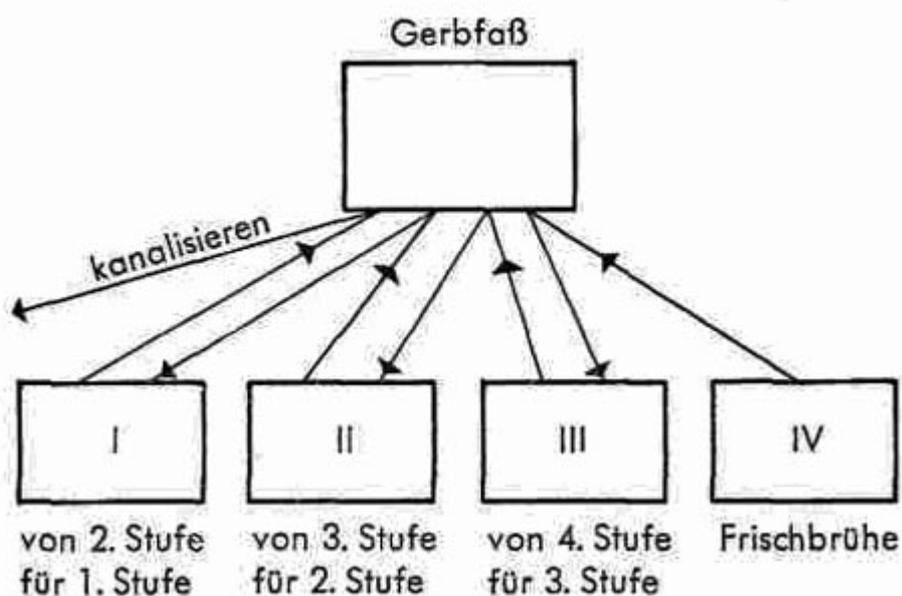
## 3. Faßgerbung oder ruhende Gerbung

Im Rahmen von Untersuchungen, die sich mit dem Einfluß verschiedener Vorgerbmittel auf die Beeinflussung des Gerbablaufs und die Ledereigenschaften befaßten, haben wir Vergleichsversuche

durchgeführt, bei denen die Vorgerbung in weiten Grenzen variiert (28 verschiedene Vorgerbungen), die Hauptgerbung dagegen stets konstant gehalten wurde 6).

Dabei wurde als Hauptgerbung eine reine Faßgerbung und eine ausschließlich ruhende Gerbung durchgeführt und die nachstehenden Ausführungen sollen einen kurzen Überblick über diese Gerbungen und die damit bisher gesammelten Erfahrungen geben. Die reine Faßgerbung wurde als 4-Stufen-Gerbung durchgeführt, bei der die 1., 2. und 4. Stufe je 24 Stunden, die 3. Stufe 48 Stunden, die Gesamtgerbung also 5 Tage umfaßte. Das Hautmaterial blieb während der ganzen Gerbung im gleichen Faß und es wurde zunächst aus dem Vorratsgefäß I (siehe Schemazeichnung) die Gerbbrühe, die bei den vorhergehenden Partien bereits für die Stufen 4-2 verwendet wurde und weitgehend ausgezehrt war, in das Faß gegeben und nach 24 Stunden von dort kanalisiert. Dann wurde die Brühe aus dem Vorratsgefäß II, die zwei vorhergehenden Partien zur Ausgerbung in der 3. bzw. 4. Stufe diente, ins Faß gegeben und nach 24 Stunden in das Vorratsgefäß I zurückgegeben, um der folgenden Partie als Angerbbrühe zu dienen.

**Abbildung 1:**



Anschließend folgte die Brühe des Vorratsgefäßes III, die bei der vorhergehenden Partie zur Ausgerbung verwandt worden war und die nunmehr nach 48 Stunden in das Vorratsgefäß II zurückgepumpt wurde, während schließlich in der 4. Stufe die Ausgerbung mit der Frischbrühe erfolgte, die nach 24 Stunden in das Vorratsgefäß III zurückgepumpt wurde. Das Gerbstoffangebot betrug bei allen Versuchen 29 % Reingerbstoff auf Blößengewicht, die Flottenmenge 160 %.

Den Angaben der Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß die Forderung der Einhaltung des Gegenstromprinzips durch diese Arbeitsweise einwandfrei erfüllt war und daß die Gerbstoffabnahme so erfolgte, daß die zum Schluß kanalisierte Brühe nur noch 1-3 g Reingerbstoff/Liter enthielt, die Restbrühenauszehrung also einwandfrei war.

## Tabelle 4

Tabelle 4. Einstellung der Brühen der Faßgerbung

	° B <sub>e</sub>	Reingerbstoff g/ltr.	$\frac{g}{Rg/ltr.}$ ° B <sub>e</sub> (Mittel)	pH- Wert	° C Anfang Ende	Dauer Std.
Frischbrühe	11,5 – 12,0	180 – 185	15,5	3,6	–	–
4. Stufe	Ende 8,0 – 9,0	Ende 115 – 125	14,1	Ende 4,1 – 4,3	40 32 – 34	24
3. Stufe	Ende 4,0 – 4,5	Ende 45 – 50	10,6	Ende 4,5 – 4,7	38 30 – 32	48
2. Stufe	Ende 1,5 – 2,5	Ende 10 – 20	7,5	Ende 5,2 – 5,4	30 26 – 27	24
1. Stufe	Ende 0,5 – 1,5	Ende 1 – 3	2,0	Ende 5,4 – 5,6	28 24 – 25	24

Der pH-Wert wurde in der Frischbrühe mit Ameisensäure auf 3,6 eingestellt und stieg dann von Stufe zu Stufe an, so daß die Angerbung bei pH 5,4-5,6, die Ausgerbung bei pH 3,6 erfolgte. Die pH-Einstellung der einzelnen Stufen ergab sich bei den meisten Vorgebungen automatisch, andernfalls wurden durch Zusatz von Natriumsulfit entsprechende Korrekturen in regelmäßigen Zeitabständen vorgenommen. Die Temperatur stieg mit zunehmender Gerbintensität von anfangs 28° auf 40° in der letzten Stufe an. Damit sind in diesem Gerbgang sämtliche variablen Faktoren sachgemäß berücksichtigt und die Tabelle 5 zeigt, daß die Restbrühe nur noch 1,1% des insgesamt dargebotenen Gerbstoffs enthielt, während die Gerbstoffaufnahme von der 1. bis zur 3. Stufe anstieg und dann in der 4. Stufe mengenmäßig wieder abfiel.

## Tabelle 5

Tabelle 5. Gerbstoffaufnahme in den einzelnen Stufen

	Reingerbstoff pro liter	Reingerbstoff auf Gesamtflotte = 48 ltr.	%
4. Stufe	62,5 g	3,00 kg	34,2
3. Stufe	75,0 g	3,60 kg	41,1
2. Stufe	30,0 g	1,44 kg	16,5
1. Stufe	13,0 g	0,62 kg	7,1
Restbrühe	2,0 g	0,10 kg	1,1
Gesamt	182,5 g	8,76 kg	100,0

Es mag in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß die Auszehrung der Gerbbrühe mit

kationischen Vorgerbungen noch günstiger war, als aus den Werten dieser Tabelle ersichtlich ist, während bei manchen anionischen Vorgerbungen die Auszehrung etwas ungünstiger war, sich aber immer in tragbaren Grenzen hielt.

## Die ruhende Gerbung

wurde andererseits in einem Farbangang von 6 Farben mit je 3 Tagen Dauer und einer Ausgerbung in 3 Hot-pit-Gruben mit je 6 Tagen Dauer durchgeführt. Das Gerbstoffangebot betrug 38% Reingerbstoff, die Brühenmenge 600% vom Blößengewicht und nach jeder Partie wurde ein Drittel der schlechtesten Farbe kanalisiert, alle anderen Brühen um das Drittel weitergezogen und in der letzten Hot-pit-Grube das fehlende Drittel mit Frischbrühe aufgebessert, so daß die Brühenstärke im Endstadium immer 13° Be betrug. Die Tabelle 6 zeigt auch für diese Gerbung die klare Einhaltung des Gegenstromprinzips, die Einstellung von Temperatur und Azidität und läßt ebenfalls eine gute Auszehrung der kanalisierten Brühe erkennen.

**Tabelle 6**

*Tabelle 6. Einstellung der Brühen der ruhenden Gerbung nach Zubesserung*

	° Be	Reingerbstoff g/ltr.	$\frac{g}{Rg/ltr.}$ ° Be	pH- Wert	° C	Dauer Tage
3. Hotpit-Grube	13	190 – 195	14,8	3,5	38 – 40	6
2. Hotpit-Grube	10,1 – 10,3	145 – 150	14,4	3,7	38 – 40	6
1. Hotpit-Grube	7,7 – 7,9	107 – 112	14,0	3,9	38 – 40	6
6. Farbe	6,2 – 6,4	85 – 89	13,8	4,1 – 4,2	18 – 20	3
5. Farbe	5,0 – 5,2	65 – 70	13,2	4,2 – 4,3	18 – 20	3
4. Farbe	4,0 – 4,2	50 – 54	12,7	4,5 – 4,6	18 – 20	3
3. Farbe	2,9 – 3,1	32 – 36	11,3	4,7 – 4,8	18 – 20	3
2. Farbe	2,0 – 2,2	18 – 26	10,5	4,9 – 5,0	18 – 20	3
1. Farbe	1,0 – 1,1	5 – 10	7,1	5,1 – 5,2	18 – 20	3
kanalisierte Brühe	0,5 – 0,7	2 – 4	5,0	–	–	–

Die erhaltenen Leder wurden eingehenden vergleichenden Untersuchungen unterzogen und die in Tabelle 7 enthaltenen Werte stellen jeweils die Mittelwerte der Untersuchungen von 84 halbertechnischen Partien dar, so daß diesen Werten erhebliche Aussagekraft zukommt. Dabei ist festzustellen, daß in den meisten physikalischen Eigenschaften die Werte für die reine Faßgerbung etwas ungünstiger liegen als für die reine Grubengerbung. Damit ist nicht gesagt, daß sie unbedingt absolut schlecht sind, sie sind aber durchweg nach der Richtung einer Qualitätsminderung hin verschoben.



1. das es einen gewünschten Quellungszustand des Fasergefüges fixiert, bis die Hauptgerbung diese Aufgabe übernimmt,
2. daß die Vorgerbung möglichst kurzfristig durchzuführen ist,
3. daß Diffusion und Bindung günstig beeinflußt werden, ohne daß Narbenzug, Losnarbigkeit, Übergerbung des Narbens und Totgerbung auftreten, auch wenn die Brühenkonzentration rasch gesteigert wird,
4. daß es die Ledereigenschaften nicht ungünstig beeinflußt, möglichst sogar verbessert.

Die bereits erwähnten vergleichenden Versuche mit 28 verschiedenen Vorgerbungen 6) haben zunächst gezeigt, daß sich anionische und kationische Vorgerbungen grundsätzlich unterschiedlich verhalten. Die ruhend gegerbten Leder waren bei dem hohen Gerbstoffangebot sämtlich in ihrer ganzen Dicke gut und gleichmäßig durchgegerbt, während bei der Faßgerbung mit relativ geringerem Gerbstoffangebot die mit kationischen Vorgerbstoffen gegerbten Leder durchweg eine nicht durchgegerbte Innenzone zeigten. Es lag also hierbei eine nicht gleichmäßige Gerbstoffverteilung vor, obwohl diese Leder eine höhere Durchgerbungszahl aufwiesen und auch die Auszehrung der Gerbbrühe in diesen Fällen besonders günstig war. Die nicht gleichmäßige Durchgerbung ist also nicht auf eine absolut zu geringe Gerbstoffbindung zurückzuführen, sondern auf eine falsche Gerbstoffablagerung, da kationische Vorgerbungen die Bindungsintensität für die nachfolgenden pflanzlichen Gerbstoffe erhöhen und damit zwangsläufig die Diffusion verzögern, eine richtige Durchgerbung behindern und eine falsche Gerbstoffeinlagerung im Sinne der eingangs gegebenen Definition fördern, wodurch zugleich auch das Verhalten des Leders gegen Wasser ungünstig beeinflußt wird. Auf diese Tatsache hatte bereits Otto 7) vor einiger Zeit hingewiesen und auch Stather, Reich und Mitarbeiter 8) haben bei neueren Arbeiten erwähnt, daß die reinen Chromvorgerbungen eine Verzögerung der Diffusion des Gerbstoffes bewirken, während anionische Metallkomplexgerbstoffe eine eindeutige Beschleunigung bewirkten. Anionische Vorgerbungen verzögern die Bindung und fördern daher die Diffusion, also das bessere Eindringen des Gerbstoffs in das Fasergefüge bis in den Feinbau hinein und schützen die Haut damit vor einem zu raschen Anfall der Gerbstoffe selbst bei höheren Brühenkonzentrationen. Daher muß aus diesen Feststellungen gefolgert werden, daß, wenn die Vorgerbung lediglich die Hauptgerbung fördern und nicht irgendwelche besonderen Ledereigenschaften bewirken soll, grundsätzlich anionischen Vorgerbungen der Vorzug zu geben ist.

In Übereinstimmung mit diesen Feststellungen zeigten Chromvorgerbungen, gleichgültig wie sie durchgeführt wurden, als Vorteile eine flexiblere Lederbeschaffenheit und etwas besseren Abrieb, andererseits aber in allen Fällen eine grundsätzlich falsche Gerbstoffablagerung, die dann auch zu einer Steigerung der Wasseraufnahme führt, die mit zunehmender Intensität der Chromgerbung zunahm, aber auch schon bei geringen Chrommengen eindeutig festzustellen war. Der weitere Nachteil einer dunkleren Lederfarbe konnte weitgehend dadurch vermieden werden, daß die Leder nach der Chromgerbung nicht neutralisiert wurden, wobei naturgemäß in den ersten Stadien der Hauptgerbung häufiger eine pH-Regulierung durch Natriumsulfitzusätze vorgenommen werden mußte. In diesem Zusammenhang war interessant, daß die Vorgerbung mit Tanigan CU, also eine anionische Vorgerbung mit einem chromhaltigen synthetischen Gerbstoff, die gleichen Vorteile der Chromgerbung ergab, andererseits aber die nachteiligen Einwirkungen der ungleichmäßigen Durchgerbung und gesteigerten Wasserzügigkeit nicht erkennen ließ. In Übereinstimmung damit waren auch bei der Vorgerbung mit Blankorol WL, einem kationischen Zirkongerbstoff, die gleichen Nachteile einer nicht gleichmäßigen Durchgerbung zu erkennen und zugleich war die Wasserzügigkeit gesteigert, während bei der Vorgerbung mit dem synthetischen Gerbstoff AL, einem anionischen aluminiumsalzhaltigen synthetischen Gerbstoff, diese Nachteile nicht eintraten. Aus allen diesen

Beispielen ergibt sich eindeutig, daß Mineralsalzvorgerbungen nicht grundsätzlich abzulehnen sind, wenn diese Mineralgerbstoffe in anionischer Form der Haut dargeboten werden, während sie grundsätzlich Nachteile aufweisen, wenn sie in kationischer Form Verwendung finden. Von den anionischen Vorgerbungen haben sich die Vorgerbungen mit den bekannten synthetischen anionischen Vorgerbmitteln ebenso wie die mit dem anionischen Kondensationsprodukt Drasil V als durchaus brauchbar erwiesen, wobei die Lederfarbe günstig beeinflußt und die Lederbeschaffenheit nach der flexiblen Seite hin verschoben wird. Ebenso kann eine Formalinvorgerbung ohne weiteres angewandt werden, wenn die Formalinmenge nicht zu hoch gewählt wird und wenn vor allem zuerst in schwach saurem Gebiet angegerbt und erst dann neutralisiert wird, damit der Formaldehyd nicht zu rasch an die Außenschichten anfällt, sondern genügend in die Haut diffundieren kann, bevor die Bindung durch pH-Steigerung ausgelöst wird. Ebenso wird die Wasserzügigkeit des Leders durch eine solche Formalinvorgerbung nicht ungünstig beeinflußt, wenn die Formalinmenge nicht zu hoch gewählt wird, zumal ja bekanntlich ein Teil des Formaldehyds im sauren Medium der Ausgerbflotte vermutlich teilweise wieder aus seiner Bindung an Hautsubstanz gelöst wird. Eine Chinongerbung, die in Frankreich bisweilen empfohlen wird, führt zu so starken Farbdunklungen, daß sie aus diesem Grunde nicht zur Diskussion stehen kann. Vorgerbungen mit Ligninextrakten haben am Fertigleder eine Steigerung der Wasserzügigkeit ergeben, da die stark hydrophile Ligninsulfosäure ihre Hydrophilie doch teilweise auf das Leder überträgt. Schließlich mag in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß sehr günstige Ergebnisse mit polymeren Phosphaten erhalten wurden. Das gilt einmal für die Vorgerbung mit 2% Coriagen V bei pH 3,5-3,7, wobei eine gleichmäßige Gerbstoffverteilung, gute Aufhellung der Lederfarbe und Verbesserung des Abriebwertes erreicht wurden. Das gilt in gleicher Weise für eine Vorgerbung mit 1% Coriagen CR II zusammen mit 0,8% Chromoxyd in Form eines basischen Chromgerbesalzes, wobei auch hier in Bestätigung der oben gemachten Angaben als Folge der anionischen Maskierung die Nachteile der Chromgerbung nicht auftraten, während die oben erwähnten Vorteile sich am Fertigleder eindeutig bemerkbar machten.

---

## Literatur:

1. H. Herfeld, Das Leder 10, 285 (1959)
2. H. Herfeld und K. Schmidt, Das Leder 11, 25 (1960)
3. H. Herfeld und K. Schmidt, Das Leder 11, 52, 105 (1960)
4. G. H. W. Humphreys, Das Leder 4, 97 (1953)
5. F. Stather, G. Reich und J. Oberla, Ges. Abhandl. d. Deutsch. Lederinst., Heft 15 S. 5 (1959); F. Stather, G. Reich, J. Oberla und W. Barthel, ebenda S. 16
6. H. Herfeld und K. Härfewig, Gerbereiwissenschaft und Praxis 1960, April- und Maiheft
7. G. Otto, Das Leder 9, 299 (1958)
8. F. Stather, G. Reich und S. Walther, Ges. Abhandl. d. Deutsch. Lederinst., Heft 15 S. 40 (1959); G. Reich, M. Wassiljew und F. Stather, ebenda S. 93

## Kategorien:

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

---

## 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/08\\_ueber\\_die\\_gerbbeschleunigung\\_bei\\_der\\_pflanzlichen\\_gerbung\\_unter\\_besonderer\\_beruecksichtigung\\_des\\_einflusses\\_verschiedener\\_vorgerbmittel\\_aus\\_dem\\_jahre\\_1960](https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/08_ueber_die_gerbbeschleunigung_bei_der_pflanzlichen_gerbung_unter_besonderer_beruecksichtigung_des_einflusses_verschiedener_vorgerbmittel_aus_dem_jahre_1960)

Last update: 2019/05/09 13:58

