

18 Über den Einfluss verschiedener Maskierungsmittel auf die Eigenschaften chromgärer Leder aus dem Jahre 1961

Von H. Herfeld und M. Oppelt

Bekanntlich versteht man unter der Maskierung von Chrom (III)-Salzen den Einbau von mehr oder weniger komplexaktiven Säureanionen in den Chromkomplex, wodurch der positive Ladungscharakter vermindert und schließlich anionisch wird, die Stabilität gegen Alkali erhöht und die Adstringenz im allgemeinen vermindert wird. Den Gerber interessiert aber nicht der anionische Bereich einer starken Maskierung, wo eine Unfallbarkeit mit Ammoniak erreicht und das Bindungsvermögen an die Haut im Sinne eines echten Gerbeffektes weitgehend aufgehoben ist, sondern nur eine Veränderung der Zusammensetzung der Chromkomplexe soweit, dass durch gewisse Verminderung der positiven Ladung eine Steuerung des Gerb Ablaufs möglich ist und die Ledereigenschaften variiert werden können. Über den Chemismus der Chrommaskierung und über die Konstitution der entstehenden Komplexe liegen in der Fachliteratur umfangreiche Untersuchungen vor, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll. Allgemein muss man beim Einsatz von Maskierungsmitteln zwei grundsätzliche Wirkungen unterscheiden, die als Vorteile für die Verwendung maskierter Chrombrühen in der Praxis gelten:

1. Einmal wird durch den Einbau von komplexaktiven Liganden in den Chromkomplex eine mehr oder weniger ausgeprägte innere Absättigung erreicht und dadurch der zur Erzielung des Gerbeffektes nötige Eintritt von Säuregruppen der Haut erschwert und im Extremfall aufgehoben, was eine Herabsetzung der Bindungsgeschwindigkeit zur Folge hat. Durch diese Bremswirkung wird eine mildernde Angerbung erreicht und ein fester und feiner Narben erzielt, doch muss die bessere Narbenbeschaffenheit oft mit flacheren Ledern erkauft werden. Diese Wirkung ist insbesondere für die Anfangsstadien der Gerbung von Interesse.

2. Zum anderen können die Säureliganden als Brückenglied zwischen zwei Chromkomplexen eingebaut werden, was eine Erhöhung der Teilchengröße zur Folge hat. Durch die erhöhte Chromaufnahme und das bessere Raumerfüllungsvermögen der größtenteiligen Komplexe ergibt sich eine Steigerung der Fülle und eine Verbesserung des Griffs, ein Vorgang, der besonders für die Endstadien der Gerbung bedeutungsvoll ist.

Diese beiden Wirkungen sind zumeist konträr und es hängt von der Auswahl des Maskierungsmittels, also ihrem jeweiligen spezifischen Komplexverhalten ab, ob die eine oder andere Wirkung bevorzugt erreicht wird. Außerdem wird der erzielte Effekt von dem molaren Verhältnis von Maskierungsmittel zum Chromsalz beeinflusst und schließlich vom Alterungsfaktor, da der Eintritt der Säureanionen in den Chromkomplex eine Zeitreaktion ist, die bei den einzelnen Anionen unterschiedlich rasch erfolgt. Das Ergebnis muss daher unterschiedlich sein, je nachdem, ob man die Gerbbrühen unmittelbar nach Zusatz des Maskierungsmittels verwendet oder zunächst einer mehr oder weniger weitgehenden Alterung unterzieht.

In der Fachliteratur liegen eine Reihe von Veröffentlichungen vor, die sich mit der praktischen Anwendung bestimmter Maskierungsmittel befassen. In diesen Arbeiten sind allerdings nur jeweils ein oder wenige Mittel und diese unter mehr oder weniger unterschiedlichen Bedingungen untersucht worden. Dagegen schienen uns ausreichende systematische gerbtechnische Untersuchungen zu fehlen, in denen eine große Anzahl von Maskierungsmitteln vergleichend hinsichtlich ihrer

Auswirkungen auf das gerberische Verhalten der Gerbbrühe, die Intensität der Chrombindung und die erzielten Ledereigenschaften charakterisiert werden, um festzustellen, welche Maskierungsmittel zur Erzielung bestimmter Effekte mit Vorteil einzusetzen sind und unter welchen Bedingungen. Der vorliegenden Arbeit war daher die Aufgabe gestellt, nach dieser Richtung weiteres experimentelles Material an einer möglichst großen Anzahl von Maskierungsmitteln zu erarbeiten, auch wenn eine Reihe von ihnen bisher keine praktische Bedeutung erlangen konnte.

In den Kreis der Untersuchungen wurden die Natriumsalze der Adipinsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Oxalsäure, Phthalsäure, schwefligen Säure, Sulfophthalsäure, Weinsäure und Zitronensäure einbezogen und außerdem das Calcium-salz der Ameisensäure und bei den praktischen Gerbversuchen auch Coriagen CR II als Typ der Phosphatmaskierung. Insgesamt wurden also 16 verschiedene Maskierungsmittel untereinander verglichen und dabei zugleich die Menge und der Alterungszustand der Gerbbrühen variiert.

1. Versuche mit Hautpulver

Zunächst haben wir mit den ausgesuchten Maskierungsmitteln Untersuchungen über die Chrombindung an Hautpulver unter Verwendung von Freiburger weißes Hautpulver ohne Formalinbehandlung durchgeführt. Dabei waren wir uns darüber im klaren, dass die Ergebnisse dieser Versuche nicht ohne weiteres auf die strukturelle Haut übertragen werden können, da an so fein zerkleinertem Material unter Umständen noch Teilchen gebunden werden, die infolge ihrer Großteiligkeit aus räumlichen Gründen nicht in die strukturierte Haut einzudringen vermögen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind also mit aller Vorsicht auszuwerten, sie sollten aber zunächst, losgelöst von Fragen räumlicher Behinderung, ein Bild darüber vermitteln, in welchen Grenzen die verschiedenen Mittel eingesetzt werden können, ohne dass die Chrombindung ungünstig beeinflusst wird.

Bei den Hautpulverversuchen wurden folgende Variationen eingeschaltet:

a) Teils wurde ohne vorherigen Pickel gearbeitet, teils mit Pickel entsprechend der in der Praxis gebräuchlichen Arbeitsweise unter nachträglicher Verwerfung der Pickelflotte. Das Hautpulver wurde $\frac{1}{2}$ Stunde geweicht und dann entweder gleich mit der Chromlösung gegerbt oder mit einer Pickelflotte behandelt, die auf Kochsalz 6%ig war und 1% Schwefelsäure, bezogen auf Hautpulverweichgewicht, enthielt (5 g lufttrockenes Hautpulver entsprechen 15 g Hautpulverweichgewicht, was etwa dem Blößengewicht der Praxis entspricht). Das Hautpulver wurde 2 Stunden mit der Pickelflotte geschüttelt, über Nacht in der Lösung gelassen und am nächsten Morgen nach Entfernen der Pickelflotte mit einer jeweils 33% basischen, maskierten Chromlösung gegerbt.

b) Die eingesetzte Menge an Maskierungsmittel wurde zwischen 0,5 und 2, teilweise auch 3 Äq/Chromatom variiert. Die Menge Maskierungsmittel ist in Äq/Cr ausgedrückt, um pro Chromatom jeweils gleiche Äquivalente, also die gleiche Anzahl von komplexaktiven Gruppen zur Anwendung zu bringen.

Zum besseren Verständnis für den Praktiker sei angeführt, dass sich das Äquivalentgewicht durch Division des Molgewichts des Salzes einschl. Kristallwasser durch die Anzahl der Säuregruppen errechnet. In Tabelle 1 sind die Molekulargewichte und Äquivalentgewichte der einzelnen Salze angeführt. Für 52 g Chrom (Molgewicht) bzw. 76 g Chromoxyd (1/2 Molgewicht) werden also z. B. bei wasserfreiem Natriumformiat 68 g bzw. bei wasserfreiem Natriumsulfit 63 g benötigt, um 1 Äq/Cr zur

Anwendung zu bringen, bei anderem Äquivalenzverhältnis entsprechend mehr oder weniger. Dabei ist natürlich vorausgesetzt, dass die Produkte möglichst 100%ig aus wirksamer Substanz bestehen, andernfalls die Einsatzmengen dem tatsächlichen Gehalt an wirksamer Substanz entsprechend zu erhöhen sind. So haben wir beispielsweise im Falle der Sulfophthalsäure eine Sulfierungsmasse verwendet, die 47,5% Sulfophthalsäure enthielt, im Falle des Natriumlaktals wird handelsüblich meist eine 50%ige Lösung ($D = 1,265$) geliefert.

c)Schließlich wurde der Alterungsfaktor berücksichtigt, indem einer 33% basischen Chromalaunlösung einmal das jeweilige Maskierungssalz erst eine Stunde vor Beginn der Gerbung zugesetzt wurde (als ungealtert bezeichnet), während in einer zweiten Reihe das Maskierungsmittel gleich beim Bereiten den Chromalaunlösungen mit zugesetzt wurde, die dann 10 Minuten beim Sieden gehalten und anschließend einerseits bis zum nächsten Tag (gealtert), andererseits 1 Woche lang (stark gealtert) stehen gelassen wurden, bevor sie zur Gerbung Verwendung fanden.

Die maskierten Chromlösungen wurden aus Chromalaun hergestellt, mit Soda auf 33% Basizität eingestellt, nach dem Basischmachen 10 Minuten aufgekocht und bis zum nächsten Morgen stehen gelassen, dann ein aliquoter Anteil mit dem in Wasser gelösten Maskierungssalz versetzt, wobei die Verdünnung so gewählt war, dass 0,375 g Cr_2O_3 in 100 ml enthalten waren, mit denen 5 g lufttrockenes Hautpulver atisgegerbt wurden.

Tabelle 1

Tabelle 1:**Molekular- und Äquivalentgewichte der Maskierungsmittel**

	Molgewicht	Anzahl der Säuregruppe	1 Äq/Cr pro Cr Atom
Natriumacetat (CH ₃ COONa 3H ₂ O)	136	1	136
Natriumformiat (HCOONa)	68	1	68
Calciumformiat (HCOO) ₂ Ca	130	2	65
Natriumoxalat Na ₂ C ₂ O ₄	134	2	67
Natriumsulfit Na ₂ SO ₃	126	2	63
Natriumtartrat Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ · 2H ₂ O	230	2	115
Natriumcitrat C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ · 5 1/2 H ₂ O	357	3	119
Natriumsuccinat C ₄ H ₄ O ₄ Na ₂ · 6 H ₂ O	270	2	135
Natriumlaktat C ₃ H ₅ O ₃ Na	112	1	112
Natriumadipinat (CH ₂) ₄ (COONa) ₂	190	2	95
Natriumphthalat C ₈ H ₄ · (COONa) ₂	210	2	105
Natriummalonat CH ₂ (COONa) ₂	148	2	74
Natriummaleinat NaOOCCHCHCOONa	160	2	80
Glykolsäure CH ₂ (OH)COONa	98	1	98
Sulfophthalsäure	246	3	82

Die Flotte musste so groß gewählt werden, damit das Hautpulver darin geschüttelt werden konnte. Das Angebot entsprach 2,5% Cr₂O₃ auf Hautpulverweichgewicht oder 7,5% auf lufttrockenes Hautpulver.

Im Falle der gealterten Brühen wurde das Maskierungsmittel gleich beim Bereiten der basischen Chromalaunlösung zugesetzt, die Lösung 10 Minuten zum Sieden erhitzt (im Falle des Natriumsulfits wurde nur erwärmt) und dann über Nacht stehen gelassen (gealtert) bzw. noch eine Woche gelagert (stark gealtert). Die Gerbung erfolgte unter Schütteln, nach 3 Stunden wurde die Basizität durch Sodazusatz auf 45% gesteigert, noch 3 Stunden geschüttelt und das Hautpulver dann abgesaugt, über Nacht gelagert, gründlich mit destilliertem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 2 enthalten, wobei nicht die absoluten Werte der Chrombindung, sondern die Differenzen im Chromoxydgehalt angegeben sind, die bei den einzelnen Versuchen unter Zusatz von Maskierungsmitteln im Vergleich zur unmaskierten Gerbung erhalten wurden. Die ausgewählte Reihenfolge entspricht dem abnehmenden Chromoxydgehalt, der bei den noch zu behandelnden Kalbfellversuchen ermittelt wurde. Die Werte zeigen, bis zu welchem Maskierungsgrad sich die Chromgehalte in normaler Höhe halten bzw. gegenüber den Versuchen ohne Maskierungsmittel noch gesteigert wurden, und von welchem Maskierungsgrad an die Stabilität der Chromkomplexe so weit getrieben war, dass ein mehr oder weniger starkes Absinken des Chromgehaltes erfolgte. Die fett gedruckten Zahlen geben den jeweiligen Schwellenwert an, d. h. die höchsten Chromoxydgehalte, die mit den einzelnen Maskierungsmitteln erhalten wurden, bevor durch weiteren Zusatz an Maskierungssalz wieder ein Absinken der Chromverbindung eintrat. Soweit bei einzelnen Maskierungsmitteln für höhere Zusätze keine Angaben angeführt sind, konnten die fehlenden Werte nicht ermittelt werden, da die Brühen bei diesen Maskierungsgraden ausflockten oder gelierten.

Bei den Versuchen ohne Pickel zeigen die Werte der Tabelle 2 sehr klare Unterschiede. Die ersten 3 Produkte bewirken gealtert und ungealtert in gleicher Weise eine deutliche Steigerung der Chrombindung mit einem Optimum zwischen 1 und 2 Äq/Cr. Bei diesen Produkten ist entsprechend eine gute Füllwirkung zu erwarten. Eine zweite Gruppe vom Oxalat bis zum Natriumformiat zeigt ebenfalls zunächst eine Erhöhung des Chromgehalts, doch ist diese Erhöhung im Optimum deutlich geringer als bei der ersten Gruppe und der Schwellenwert liegt schon bei verhältnismäßig niedrigem Maskierungsgrad, während bei weiterer Steigerung ein zumeist starkes Absinken der Chromverbindung eintritt. Auch bei diesen Produkten kann unter geeigneten Bedingungen eine gewisse Steigerung der Fülle erwartet werden, wenn auch deutlich geringer als bei den erstgenannten Produkten. Bei den übrigen Produkten tritt dagegen selbst bei geringem Maskierungsgrad keine Erhöhung des Chromoxydgehalts bzw. schon eine Verminderung ein, die mit zunehmendem Maskierungsgrad noch ansteigt.

Tabelle 2

Tabelle 2: Hautpulversversuche

Äq/l Cr	ohne Pickel									mit Pickel										
	ungealtert			stark gealtert			ungealtert			gealtert			stark gealtert							
	0,5	1	2	3	0,5	1	2	3	0,5	1	2	0,5	1	2	0,5	1	2			
Sulfit	+0,5	+0,7	+1,1	+0,7	+0,7	+0,9	+1,3					+0,8	+1,4	+2,1	+1,1	+2,0	+1,9	+0,6	+1,4	+2,1
Adipinat	+0,5	+0,8		+0,2	+0,8							+1,2	+1,5	+2,1	+1,4			+1,4		
Phthalat	+0,4	+0,8		+0,5	+0,6							+1,1	+1,4	+2,2	+1,9			+1,1		
Oxalat	+0,3	0	-1,1	+0,4	0	-1,4						+0,8	0	-0,5	+0,5	+1,2	+0,6	+0,8	+1,1	-1,1
Sulfephtalat	+0,3	+0,2	+0,1	-0,3	+0,2	+0,1	0	0				+0,5	+0,6	+1,0	+1,2	+1,9	+0,6	+1,7	+1,6	+0,7
Ca-Formiat	+0,4	-0,3	-0,4	-1,4	0	-0,7	-1,2	-1,3				+0,6	+0,8	+1,2	+1,0	+1,0	-1,2	+0,6	+0,4	-1,1
Na-Formiat	+0,2	-0,1	-0,4	-0,5	0	-0,5	-0,7	-0,9				0	-0,2	-0,3	+0,5	+0,3	+0,2	+0,4	+0,3	-0,4
Acetat	0	-0,3	-0,6	-1,7	-0,4	-2,2	-3,0					+0,2	+0,6	+0,2	+0,4	-0,8	-2,0	+0,2	-1,0	-2,3
Malonat	0	-0,5	-1,0	-2,5	0	-0,2	-1,2					+0,6	+0,4	-0,6	+1,3	+1,0	0	+1,1	+1,1	-0,1
Citrat	0	0	-2,7		0	0	-0,5	-3,3				+0,2	+0,5	-0,6	+0,6	-0,6	-0,9	+0,7	+0,6	-1,0
Tartrat	0	-0,2	-0,9	-1,7	-0,1	-0,2	-2,3					+0,2	0	-0,4	+0,6	+0,1	-1,5	+0,4	0	-1,2
Glykolat	-0,8	-1,1	-1,3	-1,5	-0,5	-1,0	-1,6	-1,9				+0,5	+0,3	0	+0,7	0	-1,1	+0,2	0	-1,0
Laktat	-0,9	-1,5	-1,6		-1,0	-2,1	-3,0					+0,4	+0,1	0	+0,2	0	-1,5	+0,3	-0,3	-1,3
Maleinat	+0,5	+0,2	+0,1	-0,7	-0,1	-0,2	-0,3	-2,1				+0,8	+0,8	+1,4	+1,1	+0,9	+0,7	+0,7	+0,6	
Succinat	+0,4	+0,5	+0,9		+0,3	-0,1						+1,2	+1,3	+1,8	+1,0			+1,0		

Aus dieser Reihe herausfallend sind die beiden letztangeführten Produkte Maleinat und Succinat, die bei diesen Hautpulversversuchen bei geeigneter Maskierungsintensität wieder eine eindeutige Erhöhung der Chrombindung ergeben, während bei den noch zu behandelnden Kalbfellversuchen ein stärkeres Absinken der gebundenen Chrommenge selbst bei geringem Maskierungsgrad eintritt, so dass hier in Einklang zu den komplexchemischen Arbeiten von Küntzel und Mitarbeitern gefolgert werden muss, dass diese beiden Maskierungsmittel relativ großteilige Komplexe liefern, die zwar in gesteigerter Intensität an Hautpulver gebunden werden, infolge ihrer räumlichen Größe aber bei der strukturierten Haut nur beschränkt in das Fasergefüge bzw. in den Feinbau der Fasern einzudringen vermögen.

Bei den Versuchen mit vorgeschaltetem Pickel lag die maximal erreichte Chrombindung in allen Fällen deutlich höher als bei den Versuchsreihen ohne Pickel, während im übrigen die vorstehend geschilderten Gesetzmäßigkeiten in gleicher Weise sichtbar sind. Die ersten 3 Produkte ergaben wieder im Schwellenwert die höchsten Chromoxydgrade, wobei sich die Zunahme mit steigender Intensität der Maskierung noch erhöhte. Bei der zweiten Gruppe lagen die Werte der Chrombindung im Optimum zumeist, wenn auch nicht unter allen Bedingungen, niedriger, während bei der letzten Gruppe beim Arbeiten mit Pickel noch eine gewisse Steigerung der Chromoxydbindung bei niedrigem Maskierungsgrad erhalten werden konnte. Schließlich war auch hier das oben beschriebene Sonderverhalten der beiden letzten Produkte Maleinat und Succinat gegenüber den vorhergehenden wieder eindeutig festzustellen.

Die Ergebnisse in Tabelle 2 lassen aber auch erkennen, dass beim Arbeiten mit maskierten Chrombrühen mit und ohne Pickel an Hautpulver keineswegs grundsätzlich mit Alterung der Chrombrühe eine Verminderung der Chrombindung eintrat, in vielen Fällen ist sogar eine Steigerung festzustellen, so dass die entgegenlautenden Feststellungen an strukturierter Haut mehr mit einer räumlichen Diffusionsbehinderung als mit einer Verminderung des Bindungsvermögens als solchem in Zusammenhang stehen dürften.

Es sei in diesem Zusammenhang besonders betont, dass die angewandten Maskierungsmittel neben ihrer eigentlichen maskierenden Wirkung auch eine bei den einzelnen Salzen unterschiedlich stark ausgeprägte Basizitätserhöhung bewirken, durch die gleichfalls Änderungen der Teilchengröße bewirkt sein können. Wir haben aber bei den beschriebenen Hautpulversversuchen ebenso wie bei den noch zu behandelnden Gerbversuchen mit Kalb- und Ziegenfellen diesen Einfluss nicht besonders berücksichtigt, etwa durch pH-Wert-Korrekturen, sondern die Gesamtwirkung der Maskierungsmittel

als solche zu erfassen gesucht, gleichgültig durch welche Teilwirkung sie verursacht wurde.

Wir haben noch eine weitere Versuchsreihe mit Hautpulver durchgeführt, bei der das gepickelte Hautpulver zunächst eine Stunde mit dem Maskierungsmittel für sich behandelt und im Anschluss daran mit der 33% basischen Chromalaunlösung, die dann ihrerseits kein Maskierungsmittel enthielt, gegerbt wurde. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse waren indessen sehr unklar. Wir führen das darauf zurück, dass die Maskierung eine Zeitreaktion ist, und die einzelnen Säureanionen mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit in den Komplex eintreten, so dass zumeist die Gerbung schon weiter fortgeschritten war, bevor die Maskierungsmittel zur Auswirkung kommen konnten. Nur im Falle der Verwendung von Coriagen CR II hat es sich - wie auch die Herstellungsfirma empfiehlt - als sehr günstig erwiesen, dieses im frischen Bad nach Verwerfen der Pickelflotte anzuwenden, wodurch die Chromaufnahme wesentlich gesteigert wurde (+ 0,7), obwohl nur (als Hexametaphosphat berechnet) 0,1-0,5 Aq/Cr zur Maskierung verwendet wurden, was den von der Herstellungsfirma angegebenen Mengen von 0,3-1,5% bezogen auf Blößengewicht für Rindbox entspricht. Wir haben daher darauf verzichtet, bei unseren späteren Versuchen mit strukturierter Haut die Maskierungsmittel als Pickelsalz oder Säure zu verwenden, da, um auf diese Weise eine deutliche Wirkung des Maskierungsmittels zu erhalten, größere Mengen davon erforderlich wären und außerdem im Pickel mit seinen beträchtlichen Salzmengen weitergearbeitet werden müsste. Bereits van Vlimmeren hat darauf hingewiesen, dass Zusätze von Maskierungsmitteln zum Pickel aus den dargelegten Gründen weniger wirksam seien, und dass es zweckmäßiger sei, die Maskierungsmittel der Chrombrühe selbst vor ihrer Verwendung zuzusetzen, weil dann ihr Einfluss im Verhältnis zur eingesetzten Menge besser zur Auswirkung käme.

2. Gerbversuche mit Kalbsblößen

Im Anschluss an die Hautpulverversuche haben wir Gerbversuche mit Kalbsblößen durchgeführt, um die an Hautpulver erhaltenen Ergebnisse der Chrombindung an strukturiertem Material zu überprüfen und um festzustellen, wie sich die einzelnen Maskierungsmittel auf die äußere Beschaffenheit und auf die Eigenschaften der Leder auswirken. Dazu wurden Kalbfelle als besonders empfindliches Hautmaterial ausgewählt, und zwar norddeutsche Felle der Gewichtsklasse 31/2-41/2 kg, und außerdem wurde die Gerbung mit nur 2% Chromoxyd vorgenommen, da sich bei einer relativ mageren Gerbung an einem von Natur aus flacheren und leereren Hautmaterial die Einflüsse der Maskierung in Bezug auf Fülle und Griff des Leders deutlicher auswirken mussten als bei einer satten Gerbung an schon von Haus aus volleren Fellen. Auch bei diesen Gerbversuchen wurde das Maskierungsmittel einmal erst eine Stunde vor der Gerbung zugesetzt (ungealterte Brühe), während die Brühen in einer weiteren Versuchsreihe nach Zugabe des Maskierungsmittels 10 Minuten erhitzt und 3 Tage stehen gelassen wurden (gealterte Brühe).

Das Fellmaterial wurde von einem Boxkalbbetrieb in bereits geäschertem und rein gemachtem Zustand geliefert und aus größeren Hautpartien ausgesucht, um für alle Versuche möglichst einheitliche Felle gleichen Gewichts und gleicher Fläche verwenden zu können. Die Felle wurden entkalkt, gebeizt, mit 80% Wasser, 6% Kochsalz und 1% Schwefelsäure gepickelt und dann ausgegerbt, wobei die Gerbbrühe mit 2% Chromoxyd auf Blößengewicht in 3 Anteilen mit je einer Stunde Abstand zugegeben, nach 4 Stunden auf 42% Basizität abgestumpft und noch weitere 4 Stunden gegerbt wurde.

Bei der Herstellung der Chrombrühen wurde wieder von Chromalaunlösungen ausgegangen, die mit Soda auf 33% Basizität eingestellt worden waren, und denen Maskierungsmittelmengen zugesetzt wurden, die innerhalb der an Hautpulver ermittelten Schwellengrenzen lagen. Bei den ungealterten

Brühen wurde die basische Chromalaunlösung 10 Minuten aufgekocht und am nächsten Morgen mit dem Maskierungsmittel versetzt, 1 Stunde stehen gelassen und dann zur Gerbung verwendet. Die gerbfertigen Stammlösungen waren auf einen Chromoxyd Gehalt von 50 g Cr₂O₃/Liter eingestellt. Im Falle der gealterten Brühen wurde die basische Chromalaunlösung sofort mit der entsprechenden Menge des Maskierungsmittels versetzt, das in so viel Wasser gelöst war, dass die Chromoxydkonzentration der fertigen Stammlösungen auch hier 50 g/Liter betrug. Dann wurden die Lösungen 10 Minuten zum Sieden erhitzt und 3 Tage stehen gelassen. Die Ansätze zur Gerbung wurden so bemessen, dass nach Zusatz der 3 Anteile der maskierten Chrombrühen das Endvolumen 100% auf Blößengewicht betrug.

Nach der Gerbung kamen die Felle 2 Tage auf den Bock und wurden anschließend mit Natriumbikarbonat so weit neutralisiert, dass sie bei Prüfung mit Bromkresolgrün von jeder Seite etwa zu 1/3 der Gesamtdicke Blaufärbung ergaben. Anschließend wurden sie mit 1% Acidermschwarz E 10 B bei 60° C gefärbt und mit 1,5% eines Fettgemisches aus 4 Teilen Lederavirol DR 11 und 1 Teil Lederavirol NL gelickert. Sie wurden dann getrocknet, eingespönt, gestollt, einheitlich mit 20 kg Zug gespannt, erneut getrocknet und in diesem Zustand untersucht.

In Tabelle 3 sind zunächst die Chromoxydgehalte der Leder zusammengestellt, wobei für jedes Maskierungsmittel die Werte des Versuchs, bei dem der höchste Chromoxyd Gehalt erreicht wurde, fettgedruckt sind. Die Zahlen zeigen, dass für die meisten Maskierungsmittel mit Ausnahme der letzten Glieder der Reihe die nicht gealterten Brühen grundsätzlich höhere Chromoxydgehalte erreichen ließen als die gealterten Brühen. Das steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der Hautpulversuche und lässt, wie bereits dargelegt wurde, nur die Folgerung zu, dass die gealterten Brühen eine größere Teilchengröße aufweisen, so dass zwar an Hautpulver noch eine einwandfreie Bindung erfolgte, die Diffusion bei strukturierter Haut dagegen stark beeinträchtigt war. Bei den ungealterten Brühen dürfte dagegen durch das nur kurze Stehen in konzentrierter Lösung nur ein Anmaskieren zustande gekommen sein, die Maskierung hat sich erst im Laufe der Gerbung im Sinne einer Vergrößerung der Komplexe durch Brückenbindungen vervollständigt. In den gealterten Brühen ist diese Komplexvergrößerung schon vor Beginn der Gerbung erfolgt.

Auch bei den Kalbfellversuchen zeigen wieder die 3 erstgenannten Produkte und zugleich das jetzt mit eingeschaltete Coriagen CR II eine erhebliche Steigerung der Chromoxydmenge gegenüber dem unmaskiert ausgegerbten Leder, wobei in allen Fällen der jeweils höhere Maskierungsgrad auch die höhere Chromoxydbindung bewirkte mit Ausnahme des Coriagen CR II, bei dem erfahrungsgemäß verhältnismäßig geringe Mengen an Maskierungsmittel ausreichen, um diese Steigerung der Chrombindung zu erreichen, während bei höherer Maskierung wieder ein Absinken eintritt. Bei den Produkten vom Oxalat bis zum Natriumformiat war ebenfalls eine Erhöhung des Chromoxyd Gehaltes festzustellen, allerdings in deutlich geringerem Umfang als bei den erstaufgeführten Produkten und außerdem zumeist bei niederem Maskierungsgrad stärker als bei höherer Maskierung, was die Ergebnisse der Hautpulversuche bestätigt. Beim Acetat und Malonat lag der Chromoxyd Gehalt etwa in der Größenordnung des unmaskiert gegerbten Leders, bei den folgenden Produkten niedriger, wobei nochmals auf das Sonderverhalten des Maleinats und Succinats hingewiesen sei, bei denen infolge hoher Teilchengröße der maskierten Chromkomplexe die gute Chromaufnahme, die an Hautpulver festgestellt wurde, an strukturierter Haut nicht erreicht werden konnte.

Interessant ist ferner die Differenzspalte, in der die durch Schichtanalyse ermittelten Differenzen zwischen den Chromoxyd Gehalten der Außenschichten und der Innenzone des Leders angeführt sind und erkennen lassen, dass nicht in allen Fällen die Chromverteilung durch die Maskierung günstig beeinflusst wird, sondern dass insbesondere bei Adipinat, Phthalat und Oxalat eine relativ ungleichmäßige Verteilung des Chroms im Vergleich zur unmaskierten Gerbung festzustellen war, während interessanterweise das Sulfid, obwohl es die höchste Steigerung des Chromoxyd Gehaltes bewirkt, doch andererseits eine sehr gleichmäßige Verteilung der Chromverbindungen herbeiführt.

Weiter sind in Tabelle 3 Angaben bezüglich des Fettgehalts, der Fettbindung, der Bruchdehnung und des Verhaltens gegen Wasser aufgenommen, wobei allerdings zur besseren Übersicht nur diejenigen Befunde angeführt wurden, bei denen gegenüber dem unmaskiert gegerbten Leder stärkere Unterschiede auftraten.

Tabelle 3

Tabelle 3 Kalbfellversuche
 (jeweils Werte links ungealterte, rechts gealterte Brühe)

	Äq/l Gr	% Cr ₂ O ₃		Differenz	Gesamt-Fett		gebunden Fett		Dehnung	Verhalten gegen Wasser		Schrumpfung ° C
		im Leder										
unmaskiert	--	4,2	4,1	-0,6	2,9%	3,1%	1,1%	1,2%				
Sulfit	0,5 2,0	5,2 6,5	4,4 5,5	-0,4	+ 1,7 + 0,8		+ 0,3			+	+	
Adipinat	0,5 1,0	4,6 6,3	3,3	-0,9	+ 0,7 + 2,3	+ 0,8	+ 0,8 + 1,9		--	--		95 --
Phthalat	0,5 1,0	5,3 5,4	4,9	-1,0	+ 2,3 + 3,0	+ 1,7	+ 2,0 + 3,5	+ 2,0	--	--		
Coriagen CR II	0,1 0,25	5,5 4,6	3,8 3,3		+ 1,1 + 1,5	+ 0,5				+		90 --
Oxalat	0,5 1,0	4,5 4,7	4,1 4,0	-0,7	+ 0,7				--	--		
Sulfophthalat	0,5 2,0	4,6 3,8	4,0 3,7	-0,6					--	--		

Ca-Formiat	0,5 1,5	4,6 4,3	4,1	-0,4	+ 0,7				+	+	--	95 +
Na-Formiat	0,5 1,5	4,4 4,1	3,6	-0,5	+ 0,7 + 1,2				+	--	--	87 --
Acetat	0,5 1,5	4,2 3,1	3,6	-0,3						--	--	
Malonat	0,5 1,0	4,2	3,8 3,7	-0,3					+	+	--	95 +
Citrat	0,5 1,0		4,1 3,6	-0,5							--	90 +
Tartrat	0,5 1,0		4,1 3,4	-0,4							--	90 -- 90 --
Glykolat	0,5	3,5	3,9	-0,5					--	--	--	90 +
Laktat	0,5	3,3	3,5	-0,4							--	85 --
Maleinat	0,5 2,0		3,2 3,0	-0,3							--	93 -- 83 --
Succinat	0,5 1,0		3,1 2,2	-1,0							--	90 -- 72 --

Die Fettaufnahme war bei einer ganzen Reihe von Maskierungsmitteln - insbesondere bei Verwendung ungealterter Brühen - wesentlich gesteigert, besonders bei den Produkten, bei denen auch eine beträchtliche Steigerung der Chrommenge vorlag, so dass zwischen diesen beiden Faktoren ohne Zweifel ein innerer Zusammenhang besteht. Bei einigen Maskierungsmitteln wurde auch die Menge des gebundenen Fetts deutlich erhöht, wobei insbesondere das Phthalat hervorzuheben ist. Die Feststellung des Einflusses der einzelnen Maskierungsmittel auf die Fettaufnahme ist deswegen von Interesse, weil die günstigen Einflüsse dieser Maskierungsmittel auf die äußere Beschaffenheit der Leder hinsichtlich Weichheit und Fülle nicht unbedingt direkt mit dem Maskierungsmittel in Zusammenhang zu stehen brauchen, sondern unter Umständen zum mindesten teilweise auch sekundär durch eine höhere Fettaufnahme bzw. Fettbindung bedingt sein können.

Bei der Prüfung des Verhaltens gegen Wasser war insbesondere bei den letzteren Produkten der

Reihe eine starke Verschlechterung festzustellen, die einmal mit der weniger intensiven Gerbwirkung in Zusammenhang stehen, aber auch darauf zurückzuführen sein kann, dass die meisten der im unteren Teil der Tabelle angeführten Maskierungsmittel hydrophile alkoholische Gruppen besitzen, wodurch ebenfalls das Verhalten gegen Wasser ungünstig beeinflusst sein könnte. Jedenfalls ist diese Feststellung von Interesse, weil die gesteigerte Wasserzügigkeit nicht nur den Gebrauchswert der Leder beeinträchtigt, sondern auch die Deckfarbenzurichtung wesentlich beeinflussen kann.

In Tabelle 3 sind schließlich Angaben über die erreichte Schrumpfungstemperatur enthalten, soweit nicht schon bei der Gerbung Kochgare erreicht wurde. Teilweise wurden die Leder bei der nachfolgenden Lagerung auf dem Bock noch kochgar (+ hinter Schrumpfungstemperatur), teilweise nicht (-). Diese Feststellung hängt zum Teil mit den niederen Chromoxydwerten zusammen, teils aber auch damit, dass die maskierten Chromkomplexe infolge ihrer Größe nicht genügend tief in den Feinbau der Fibrille eindringen konnten und daher die eigentliche Gerbwirkung im Sinne einer Gittervernetzung ungenügend war. In diesem Zusammenhang sei insbesondere wieder auf die beiden letzten Produkte, Maleinat und Succinat, hingewiesen, wo dieser Einfluss im Zusammenhang mit den früher angeführten Feststellungen besonders deutlich wird.

Im einzelnen wurden über die Auswirkung der verschiedenen Maskierungsmittel auf die äußere Beschaffenheit der erhaltenen Leder und ihre Eigenschaften die folgenden Feststellungen getroffen:

Sulfit: Starke Steigerung des Chromoxydgehaltes mit zunehmendem Maskierungsgrad bis zu 2 Äq/Cr, damit zugleich starke Steigerung der Fülle und Verbesserung der Flämen. Leder bei niederem Maskierungsgrad weich und geschmeidig, mit zunehmendem Maskierungsgrad fester werdend. Trotz hohen Chromgehaltes relativ gleichmäßige Chromverteilung und damit zusammenhängend glatter Narben. Steigerung der Fettaufnahme, günstiges Verhalten gegen Wasser.

Adipinat: Anwendung nur in ungealterten Brühen zweckmäßig, dann starke Steigerung des Chromoxydgehaltes und der Fülle mit zunehmendem Maskierungsgrad bis zu 1 Äq/Cr. Gute Verbesserung der Flämen. Relativ ungleichmäßige Verteilung des Chroms und damit zusammenhängend relativ feste Leder, Verminderung der Dehnung und keine nennenswerte Narbenverbesserung. Steigerung der Fettaufnahme und des Gehalts an gebundenem Fett.

Phthalat: Erhöhte Chromaufnahme, mit zunehmendem Maskierungsgrad bis zu 1 Äq/Cr ansteigend. Da rasche Maskierungsgeschwindigkeit und große Komplexaffinität vorhanden ist, zeigen die Befunde zwischen gealterten und ungealterten Brühen hinsichtlich Chromaufnahme und Einflusses auf Lederbeschaffenheit keine großen Unterschiede. Gute Verbesserung der Fülle und der Flämenbeschaffenheit, fester Griff und relativ geringe Dehnung. Infolge relativ ungleichmäßiger Chromverteilung kein nennenswerter Einfluss auf Narbenbeschaffenheit. Starke Steigerung des aufgenommenen und insbesondere auch des gebundenen Fett.

Coriagen CR II: Anwendung nur in relativ geringen Mengen und in ungealterten Brühen. Unter diesen Bedingungen gute Steigerung der Fülle und Verbesserung der Flämen bei gleichzeitig glattem Narben. Weiche Lederbeschaffenheit, Steigerung der Fettaufnahme und Verbesserung des Verhaltens gegen Wasser.

Oxalat: Gesteigerte Chromaufnahme. Zweckmäßige Anwendung in ungealterten Brühen, Steigerung der Fülle und Verbesserung der Flämenbeschaffenheit, keine besonders gleichmäßige Schichtverteilung der Chromverbindungen. Feste, etwas harte Leder mit geringer Dehnung, aber festem, glattem Narben.

Sulfophthalat: Verwendung zweckmäßig bei geringer Maskierungsintensität (0,5 Äq/Cr) und in ungealterten Brühen. Steigerung der Chromaufnahme, wenn auch nicht so stark wie beim Phthalat,

dafür andererseits gleichmäßigere Chromverteilung. Steigerung der Fülle der Leder, wenn auch ebenfalls nicht so stark ausgeprägt wie beim Phthalat, aber weichere Beschaffenheit und glatter, geschmeidiger Narben. Volle Flämen.

Calciumformiat. Bei geringer Maskierungsintensität (0,5 Äq/Cr) etwas gesteigerte Chromaufnahme und gleichmäßige Chromverteilung. Steigerung der Fülle etwas besser als beim Natriumformiat. Glatter Narben, aber etwas größere Härte und Festigkeit. Etwas höhere Fettaufnahme und etwas ungünstiger Einfluss auf Wasserverhalten.

Natriumformiat: Bei geringer Maskierungsintensität (0,5 Äq/Cr) ähnliche Steigerung der Chromaufnahme und der Chromverteilung wie beim Calciumformiat, aber geringere füllende Wirkung. Leder leicht etwas flach, aber weicher und geschmeidiger. Kein verbessernder Einfluss auf Narbenbeschaffenheit, etwas ungünstiger Einfluss auf Wasserverhalten.

Acetat: Keine Steigerung der Chromaufnahme. Leder etwas leer, Flämen nicht stärker gefüllt, dagegen besonders zarter Narben und helle Lederfarbe.

Die übrigen Produkte von Malonat bis zu Laktat ergeben sämtlich keine Steigerung, teils Verminderung der Chromaufnahme. Sie geben alle für sich angewandt etwas leere und blechige, wenn auch nicht ausgesprochen harte Leder. Im Falle des Glykolats sei ein besonders zarter Narben hervorgehoben. Das Verhalten gegen Wasser war bei allen Produkten ungünstig beeinflusst. Die angeführten Produkte können höchstens bei der Angerbung in Betracht kommen, um den Narben günstig zu beeinflussen. Das gilt insbesondere für das Glykolat.

Maleinat und Succinat: Stärkere Verminderung der Chromaufnahme. Die Leder waren ausgesprochen hart und blechig und insbesondere bei höherem Maskierungsgrad unverwendbar, das Verhalten gegen Wasser war ausgesprochen schlecht.

3. Chevreau-Gerbungen

Wir haben schließlich noch Versuche zur Klärung der Frage durchgeführt, ob durch geeigneten Einsatz von Maskierungsmitteln Chevreau in Einbad-Gerbung herzustellen ist. Dafür wurden Felle indonesischer Herkunft verwendet, die wir als Blößen in reingemachten Zustand von einer Chevreaufabrik bezogen, und die von uns lediglich gebeizt, gepickelt und gegerbt wurden, während die weitere Zurichtung wieder in der Chevreaufabrik parallel mit den dort in Zweibad-Gerbung hergestellten Ledern erfolgte, um zu vermeiden, dass etwa Zurichtfehler, die sich bei Chevreau besonders schwerwiegend auswirken können, die vergleichenden Befunde beeinflussen.

Für jeden Versuch wurden 14 Felle verwendet, die in allen Fällen mit gealterten Brühen gegerbt wurden, deren Maskierungsgrad immer 0,5 Äq/Cr betrug. Nur bei Verwendung von Coriagen CR II wurde 0,1 Äq/Cr und bei Citrat 0,3 Äq/Cr verwendet. Wir haben bei diesen Versuchen bewusst auf höhere Maskierungen verzichtet, auch bei den Maskierungsmitteln, wo dies nach dem Ergebnis der Kalbfellversuche möglich gewesen wäre, da es bei Chevreau darauf ankommt, die Leder möglichst flach zu halten, um einen spitzen, gehobenen Narben und ein Herausziehen des Narbens bei stärkerem Dehnen zu vermeiden.

Erste Tastversuche wurden mit Sulfid, Adipinat, Calciumformiat und Glykolat durchgeführt, wobei einheitlich 2%Cr₂O₃ auf Blößengewicht angeboten wurden. Für die Herstellung der Gerbbrühen und die Durchführung der Gerbung gelten die an früherer Stelle gemachten Angaben. Die Ergebnisse

waren zunächst für das Sulfit ausgesprochen ungünstig, da die Leder unter diesen Bedingungen selbst bei 0,5 Äq/Cr zu stark gefüllt waren und der Narben daher spitz hervortrat und sich beim Dehnen sehr stark hob. Ebenso waren die Ergebnisse mit Calciumformiat unbefriedigend, da auch hier ein schlechtes Narbenbild erhalten wurde. Günstiger waren die Ergebnisse schon mit Adipinat und besonders günstig mit Glykolat, das unter diesen Bedingungen ein etwas flaches Leder, aber einen glatten und zarten Narben ergab, der sich auch beim Ziehen nicht heraushob, was mit der oben gemachten Feststellung bei Kalbfellen über die Narbenbeschaffenheit in Zusammenhang steht.

Tabelle 4

Tabelle 4: Chevreauversuche

	% Cr ₂ O ₃		% Fett		
	auf Blöße	im Leder	extra-hierbar	gebunden	Gesamt
Zweibadleder	—	3,8	4,8		
Sulfit	2,0 1,5	4,2 3,7	6,0 5,7	2,1	7,8
Adipinat	2,0 1,8	3,4 3,4	6,3 5,9	2,7	8,6
Phthalat	1,5	3,5	6,5	3,0	9,5
Coriagen CR II	1,5	3,4	5,8	2,6	8,4
Oxalat	1,5	3,6	5,8	2,8	8,6
Sulfophthalat	1,5	3,2	6,0	2,4	8,4
Ca-Formiat	2,0 1,5	3,8 3,5	6,0 5,7	2,6	8,3
Na-Formiat	2,0	3,6	5,5	2,6	8,1
Acetat	2,0	3,7	6,0	2,6	8,9
Citrat	2,0	3,6	6,7	2,3	9,0
Tartrat	2,0	3,7	5,6	2,4	8,2
Glykolat	2,0 2,0	3,4 3,5	6,8 5,9	2,4	8,3

Es war aber durch diese Versuche nicht geklärt, ob man nicht auch mit füllend wirkenden Maskierungsmitteln, beispielsweise mit Sulfit, bessere Ergebnisse erhalten könnte, wenn man die angewandten Chromoxydmengen entsprechend herabgesetzt. Wir haben daher entsprechende vergleichende Versuche durchgeführt, bei denen bei allen Maskierungsmitteln bis zum Calciumformiat

nur 1,5% Chromoxyd zur Anwendung kamen, während bei den flacher wirkenden Maskierungsmitteln im unteren Teil der Reihe weiterhin 2,0% Chromoxyd verwendet wurden. Tabelle 4 zeigt, dass unter diesen Bedingungen nennenswerte Unterschiede in der Chromaufnahme nicht vorhanden waren und dass auch die Menge aufgenommenen Fettes etwa in der gleichen Größenordnung lag, wobei wieder beim Phthalat die höchste Fettbindung erreicht wurde. Differenzen in der Beschaffenheit der verschiedenen Leder waren also nicht auf unterschiedlichen Chrom- und Fettgehalt zurückzuführen. Trotzdem zeigten die Leder der verschiedenen Versuche erhebliche Unterschiede, wobei wir betonen möchten, dass die Bewertung von erfahrenen Chevreauexperten vorgenommen wurde, denen die Vorgeschichte der Leder unbekannt war. Das weitaus günstigste Verhalten wurde bei dieser Versuchsreihe entgegen allen Erwartungen mit Sulfit als Maskierungsmittel erzielt, das unter den gewählten Versuchsbedingungen Leder ergab, die in der Gesamtbeschaffenheit dem zweibadgerbten Leder völlig gleichzusetzen waren. Der Narben war flach und zog sich beim Dehnen nicht heraus, und trotzdem besaßen die Leder eine relativ günstige Fülle und gute Flämenbeschaffenheit. Günstig waren auch die Ergebnisse mit Adipinat, bei dem die Chromoxydmenge nur auf 1,8% gesenkt wurde. Der Narben war flach und geschlossen mit charakteristischem Narbenbild. Die Leder waren allerdings etwas flach und die Flämen nicht so geschlossen. Günstig wurde schließlich auch die Maskierung mit Acetat angesprochen, da hier die Leder zwar etwas flach, aber in der Narbenbeschaffenheit günstig waren und auch bei Dehnung flach blieben. Das Glykolat war in dieser Reihe gegenüber den Befunden der 3 angeführten Maskierungsmittel etwas abgefallen. Bei allen anderen Maskierungsmitteln waren die Ergebnisse zum mindesten im Vergleich mit den angeführten Produkten ungünstiger.

Diese Befunde zeigen, dass bei Chevreauleder nicht allein der Chromoxydgehalt der Leder entscheidend ist, sondern dass Maskierungsmittel, wenn sie in der Menge richtig eingesetzt werden und wenn die dargebotene Chromoxydmenge ihren Eigenschaften entsprechend angepasst wird, typische spezifische Einflüsse haben. Unter den gewählten Gerbbedingungen ist es möglich, durch Maskierung mit Sulfit, aber auch mit Adipinat und Acetat Chevreauleder zu erhalten, die in ihrer äußeren Beschaffenheit zweibadgerbten Ledern kaum nachstehen.

4. Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen hatten die Aufgabe, für eine größere Anzahl von Maskierungsmitteln festzustellen, wie sie das gerberische Verhalten von Chrombrühen, die Intensität der Chrombindung und die Eigenschaften chromgarer Leder beeinflussen, wobei zugleich auch ein unterschiedlicher Mengeneinsatz und ein unterschiedlicher Alterungszustand zu berücksichtigen war. Zunächst durchgeführte Untersuchungen an Hautpulver haben den Einfluss der verschiedenen Maskierungsmittel, unterschiedlichen Maskierungsgrades und unterschiedlicher Alterung auf die Chrombindung zu klären vermocht. Gerbversuche mit Kalbfellen haben die Auswirkung der verschiedenen Maskierungsmittel auf die äußere Beschaffenheit der Leder hinsichtlich Narbenbeschaffenheit, Fülle, Weichheit bzw. Festigkeit der Leder, Verbesserung der Flämenbeschaffenheit und auf Chromaufnahme und -Verteilung, Fettaufnahme und -bindung, Wasserverhalten und Schrumpfungstemperatur deutlich gemacht und ermöglichen damit die richtige Auswahl und Anwendung zur Erreichung bestimmter Effekte. Gerbversuche mit Ziegenfellen haben zeigen können, dass durch richtige Auswahl und geeigneten Einsatz von Maskierungsmitteln Chevreauleder auch in Einbadgerbung hergestellt werden können, die in ihrer Beschaffenheit zweibadgerbten Ledern kaum nachstehen. Dagegen haben wir bei unseren Untersuchungen darauf verzichtet, Kombinationen verschiedener Maskierungsmittel anzuwenden, möchten aber darauf hinweisen, dass sich mit solchen Kombinationen wertvolle Zwischeneigenschaften erreichen lassen.

Wir danken dem Hessischen Ministerium für Wirtschaft und Verkehr für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Weiter danken wir Fräulein Elke Holzmeister für ihre aufgeschlossene Mitarbeit bei der Durchführung der Untersuchungen.

Literatur

An neueren Untersuchungen seien angeführt:

1. S.G. Shuttleworth, siehe Fortschrittbericht Das Leder, J950, 291;
2. A. Küntzel, H. Erdmann und H. Spahrkäs, Das Leder 1952, 30, 148, 1953,73
3. A. Küntzel, Das Leder 1952, 196;
4. A. Küntzel, H. Erdmann, H. Spahrkäs und O. Mischitz, Das Leder 1954, 73;
5. S. G. Shuttleworth, JSLTC WS*. 419:
6. H. Erdmann, Das Leder 1956, 198, 1958, 289;
7. 2. Vergleiche u. a, die folgenden Arbeiten;
8. G. Otto, Das Leder 1951, 1, 1952, 121, 1953, 289;
9. W. Wudich, Das Leder 1953, 82;
10. C. Hiess, Das Leder 1954, 211;
11. P. J. van Vlimmeren, Das Leder 1959, 121;
12. F. Kolos. Das Leder 1959, 169,

Kategorien:

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

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](https://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/18_ueber_den_einfluss_verschiedener_maskierungsmittel_auf_die_eigenschaften_chromgarer_leder_aus_dem_jahre_1961

Last update: 2019/04/28 14:14

