

56 Über den Vergleich offener und geschlossener Schnellgerbverfahren für die Herstellung von Unterleder aus dem Jahre 1965

Von H. Herfeld und St. Moll

Comparison of Open and Closed Methods of Quick Tannage for Producing Sole Leather

Within a series of investigations concerning the acceleration of vegetable tannage comparing tests have been done looking for open and closed Systems of tannage and for their effect to the quality of the leather. Closed Systems of tannage need a more intensive Urning effect than open Systems and during processing they consume more energy. Otherwise no fundamental advantages nor disadvantages of one or the other System could be stated during manufacturing. Closed tanning Systems unfavourably influence the leather quality especially as to low strength values. Further quality reductions have been stated when using the Mezey-method: unsufficient firmness, low degree of tannage, and high water absorption of the leather.

In einer umfangreichen Untersuchungsreihe hatten wir uns mit der Frage auseinandergesetzt, wie, in welchen Grenzen und unter welchen Bedingungen die Gerbdauer bei der Herstellung von Gewichtsleder unter Verwendung pflanzlicher und synthetischer Gerbstoffe ohne Qualitätsminderung abgekürzt werden kann. Dabei wurden grundsätzlich „offene„ Gerbsysteme verwendet, d. h. Gerbverfahren, bei denen trotz aller zeitlichen Verkürzung die Abarbeitung der Gerbbrühen im Gegenstromprinzip erfolgte. In der vorhergehenden Veröffentlichung gaben wir nochmals einen zusammenfassenden Überblick über die Ergebnisse dieser Untersuchungen und die zweckmäßigste Durchführung solcher Schnellgerbverfahren, berichteten zusätzlich noch darüber, wie der Ablauf der Schnellgerbungen und die Ledereigenschaften durch Variation der Äscherbedingungen beeinflusst werden und teilten schließlich einige Hinweise mit, wie bei solchen Schnellgerbverfahren eine automatische Feststellung, Registrierung und automatische Korrektur von pH-Wert und Temperatur erfolgen könne. In einer kürzlich erfolgten Veröffentlichung hat der eine von uns die Ausführungen zu der letzteren Frage noch weiter konkretisiert. Wegen der Einzelheiten unserer bisherigen Feststellungen sei daher auf diese Veröffentlichungen verwiesen. Nun blieb als Abschluss der Gesamtreihe noch die Frage zu klären, ob überhaupt solche „offenen Gerbsysteme“ für die Zukunft noch zweckmäßig seien, oder ob nicht geschlossenen Gerbverfahren der Vorzug zu geben sei, bei denen das zugeführte Gerbmittel nach der Definition von Komarek und Mauthe möglichst quantitativ von der Haut aufgenommen und möglichst restbrühenfrei gearbeitet wird. Diese Frage ist nicht von der Seite der Gerbdauer her zu beantworten, nachdem nach unseren Untersuchungen auch bei offenen Gerbsystemen die Gerbdauer ohne Qualitätsminderung auf 1-2 Wochen abgekürzt werden kann und damit auch die gegen die früheren Verfahren mit längerer Gerbdauer erhobenen Einwendungen hoher Gerbstoffverluste, schwerfälliger Handhabung, wenig klarer Durchschaubarkeit des Systems und schlechter Anpassung an konjunkturbedingte Schwankungen der Produktion nicht mehr zutreffen und Zeitdifferenzen von wenigen Tagen keine Bedeutung zukommt. Entscheidend kann auch hier nur die Qualitätsfrage sein und daher haben wir als Abschluss der Untersuchungen zur Gerbbeschleunigung auch zu dieser Frage systematische Vergleichsuntersuchungen durchgeführt, über deren Ergebnisse nachstehend berichtet werden soll.

Der Gedanke einer vegetabilischen Einbadgerbung als geschlossenes System ist nicht neu, sondern in der Fachliteratur und insbesondere der Patentliteratur an früheren Stellen wiederholt erwähnt worden, ohne allerdings praktische Anwendung zu erlangen. In neuer Zeit hat Mezey erstmalig 1959 auf der VGCT-Tagung in Marburg dieses Problem wieder zur Diskussion gestellt, wobei er als Erfinder seines Verfahrens Desidero Schnöller angab. Nach dem damals mitgeteilten Verfahren sollten die Blößen zunächst eine kurze Vorgerbung mit Chrom- oder Aluminiumsalzen, synthetischen Gerbstoffen, Formaldehyd usw. erhalten, dann mechanisch entwässert (abgepresst) werden und schließlich im Fass mit einer dosierten Menge eines Spezialgerbextrakts innerhalb 3-4 Stunden unter restloser Aufzehrung des verfügbaren Gerbextraktes, der in konzentrierter Lösung oder pulverförmig dargeboten wird, voll und satt durchgegerbt werden. Die erhaltenen Leder sollten den besten Unterledern mindestens ebenbürtig sein. Begriffe der Totgerbung und Adstringenz hätten in diesem Zusammenhang ihre Bedeutung weitgehend verloren. Einzelheiten über den verwendeten „Spezialgerbextrakt,, über das Verfahren selbst und über die von Mezey als „eng begrenzt“ bezeichneten Reaktionsbedingungen wurden allerdings nicht mitgeteilt. In Washington hat Mezey dann ein weiteres Einbadverfahren mitgeteilt, bei dem auf eine Vorgerbung mit Chromsalzen verzichtet, dafür das gut entkalkte Hautmaterial zunächst mit einem Gemisch von Mimosa- und Quebracho-Extrakt zusammen mit den verschiedensten Puffersalzen (Borate, Sulfite, Phosphate, Formiate, Laktate, Oxalate usw.) vorgegerbt und schließlich mit Pulverextrakt ausgegerbt wurde.

Auch diese Gerbung war nach 24 Stunden beendet, die Restbrühe soll nur 1-2% Gerbstoff enthalten. Es wurden Analysenwerte so hergestellter Leder mitgeteilt, doch fehlen insbesondere Angaben über Wasseraufnahme und Abnutzungswiderstand, obwohl gerade diesen Werten für die Beurteilung des Gebrauchswerts von Unterleder zum. mindesten unter unseren klimatischen Bedingungen entscheidende Bedeutung zukommt und Bedenken am Platze sind, nachdem Herfeld und Schmidt⁶⁾ festgestellt hatten, dass sich die Mitverwendung größerer Salzmenngen bei der Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen auf die Wasserzügigkeit ungünstig auswirkt. In einer weiteren Veröffentlichung⁷⁾ hat Mezey für die Vorgerbungen auf einen modifizierten Quebrachoextrakt hingewiesen, der bereits die notwendigen Puffersalze enthalte und unter der Bezeichnung Dermapretan I/B geliefert wird, und im übrigen die Bedingungen für sein Verfahren noch weiter spezifiziert und Rezepturen für die Durchführung mitteilt. Dieses Verfahren ist mit einigen Abweichungen, auf die noch eingegangen wird, auch für unsere Versuche verwendet worden.

Inzwischen hatte Heidemann Untersuchungen über das Eindringen konzentrierter vegetabilischer Gerbstofflösungen in die Haut durchgeführt, auf die Bedeutung der mit zunehmender Konzentration ansteigenden Viskosität und osmotischen Entwässerung der Blößen auf die Diffusion hingewiesen und im Zusammenhang damit erstmalig die Erscheinung einer „reversiblen Totgerbung,, erläutert, die auf Grund übermäßiger Entwässerung der noch ungegerbten inneren Hautschichten bei Einwirkung höherkonzentrierter Gerbextrakte beobachtet wird. In Fortsetzung dieser Erkenntnisse haben Komarek, Luck und Mauthe umfangreiche experimentelle Grundlagen für ein anderes geschlossenes Gerbverfahren mitgeteilt, das inzwischen als RFP-Verfahren bekannt wurde. Sie haben dabei ebenfalls den Einfluss hochkonzentrierter pflanzlicher Gerbextraktlösungen auf den Wasseraustritt der Haut bei geschlossenen Gerbsystemen aufgezeigt und dargelegt, welche Bedeutung der reversiblen Totgerbung im Falle übermäßiger Entwässerung zukommen kann. In ihrem Verfahren erhalten die sorgfältig entkalkten Blößen zunächst eine mineralisch-synthetische Vorgerbung mit Tanigan CU zur Verringerung der Gefahr der reversiblen Totgerbung und Verfestigung des Narbens, anschließend eine Zwischengerbung mit dem synthetischen Gerbstoff Tanigan extra spezial RF, die den Entwässerungseffekt steuern, den Narben weiter verfestigen und die Durchgerbung beschleunigen soll und schließlich eine Ausgerbung mit hochkonzentrierten vegetabilischen Gerbextrakten. Zinz hat neuerdings Analysen mitgeteilt, wobei er jeweils Leder nach dem RFP-Verfahren und solche, die in Farbangang/Fass gegerbt wurden, gegenüberstellt. Wenn dabei allerdings für die Vergleichsgerbung von Sommer- und Winterrendement gesprochen wird, so zeigt das, dass in diesen Betrieben für die

Normalproduktion noch nicht die modernen Möglichkeiten der Betriebsüberwachung realisiert waren. Nach den Werten von Zinz sind die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung nur gering, meist etwas geringere Durchgerbungszahlen der nach dem RFP-Verfahren gegerbten Leder werden mit dem Stickstoffgehalt im Tanigan extra spezial RF in Verbindung gebracht. Die Festigkeitswerte liegen teils beim RFP-Leder, teils bei dem Vergleichsleder höher und die vorhandenen Unterschiede werden als geringfügig und strukturebedingt angesprochen. Im Wasserverhalten wurden keine grundsätzlichen Unterschiede festgestellt, während schließlich für die Leder des RFP-Verfahrens die Abriebfestigkeit grundsätzlich als günstiger bezeichnet wird.

Schließlich hat auch die Zellstoff-Fabrik Waldhof-Mannheim vor einigen Jahren ein Schnellgerbverfahren mit von ihr entwickelten Spezialprodukten empfohlen, das auch in die Gruppe der Gerbverfahren im geschlossenen System eingeordnet werden kann. Vielleicht mögen auch von anderer Stelle noch entsprechende Vorschläge vorliegen, wir haben bei unseren Untersuchungen diese 3 Verfahren stellvertretend für alle Gerbverfahren im geschlossenen System herangezogen und uns die Aufgabe gestellt, festzustellen, wie diese Gerbsysteme in ihrer Durchführung und in der Qualität der erhaltenen Leder vergleichsweise gegenüber den von uns entwickelten beschleunigten Gerbverfahren im offenen System zu bewerten sind.

1. Durchführung der Versuche

Vergleichende Gerbversuche, bei denen zu beurteilende Verfahren gegenüber bekannten Gerbsystemen geprüft werden sollen, haben nur dann eine Aussagekraft, wenn mit gleichartigem Hautmaterial gearbeitet wird und alle übrigen Arbeiten mit Ausnahme der eigentlichen Gerbung völlig gleichartig vorgenommen werden. Daher wurde bei allen Versuchen dieser Arbeit wieder mit vergleichbaren Gegenkernstücken gearbeitet, bei denen die einen Halbcroupous nach dem jeweiligen geschlossenen Gerbverfahren gearbeitet wurden, während wir für die Gerbung der Gegenhälften die von uns entwickelten beiden offenen Gerbsysteme mit 15 Tagen Gerbdauer heranzogen. Als Hautmaterial wurden wieder Kernstücke von Rindhäuten der Gewichtsklasse 25/29,5 kg verwendet und wöchentlich 6 Kernstücke eingearbeitet. Die Wasserwerkstattarbeiten wurden zunächst nach dem normalen Arbeitsverfahren der Lehrgerberei durchgeführt:

Weiche 24 Stunden unter Zusatz von 0,3% Natriumtetrasulfid. Äscher mit 300% Wasser, 3% Natriumsulfhydrat 30%ig und 0,3% Pekorol MFK, nach 30 Minuten Zugabe von 1% Schwefelnatrium konz. und 4% Kalkhydrat. Gesamtäscherdauer 24 Stunden. Während

der Äscherung selbst wurden die Häute mittels Automatik alle 2 Stunden 3 Minuten lang bewegt.

Diese Äschermethode war auch im Rahmen der Äscherversuche der vorhergehenden Arbeit unter Versuch 10 geprüft worden und hatte sich besonders bewährt, wobei hervorgehoben wurde, dass mit dieser Arbeitsweise trotz verhältnismäßig kurzer Äscherdauer doch eine gute Durchäschung erreicht wurde und die Leder im Vergleich zu denen der anderen Äscherverfahren relativ flexibel waren, jedenfalls flexibler als bei stärker schwellenden Äschern gleicher Zeitspanne, und sich durch günstige Werte für die Wasseraufnahme auszeichneten. Es zeigte sich indessen, dass der Äscheraufschluß für die jetzt zu prüfenden geschlossenen Gerbsysteme nicht ausreichend war und die Blößen daher in der verfügbaren Zeit nicht genügend rasch die hochkonzentrierte Gerbstofflösung aufnehmen konnten. Schon Komarek, Luck und Mauthe³⁾ hatten darauf hingewiesen, dass bei geschlossenen Gerbsystemen ein genügender Hautaufschluß unentbehrlich sei, um in der zur Verfügung stehenden Zeit ein genügend rasches Eindringen des Gerbstoffes zu erreichen, und auch

Zinz hat neuerdings wieder betont, dass ungenügender Hautaufschluss die Durchgerbung hemme, Entwässerungseffekt und reversible Totgerbung fördere und zu stärkerem Walknarben führe. Schließlich waren die in den geschlossenen Systemen hergestellten Leder, solange die Äscherdauer nicht verlängert wurde, härter als die Leder der Vergleichsgerbungen und wiesen eine stark ungleichmäßige Farbe auf. Wir haben daher nach einigen Vorversuchen bei den Gerbungen dieser Arbeit stets noch einen Weißkalkäscher von 2 Tagen nachgeschaltet, wobei das Hautmaterial täglich zweimal aufgeschlagen wurde, und damit waren auch bei den geschlossenen Gerbsystemen die Eindringsschwierigkeiten behoben. Wir haben selbstverständlich den Weißkalknachäscher auch bei den in den offenen Systemen gegerbten Gegencrouppons angewendet, um einen exakten Vergleich der Gerbmethode zu gewährleisten, obwohl bei diesen Gerbungen ein solcher Nachäscher nach allen bisher vorliegenden Erfahrungen nicht notwendig gewesen wäre.

Anschließend an den Äscher wurden die Kernstücke entfleischt, gestrichen, in der Rückenlinie geteilt und das Blößengewicht als Grundlage für die Mengeneinsätze in Vor- und Hauptgerbung bestimmt. Dann wurde 30 Minuten in Wasser mit steigender Temperatur von 20-28° C gespült, mit 300% Wasser von 28° C und 0,3% Salzsäure (1 : 10) 10 Minuten vorentkälkt, mit 1,6% Ammonsulfat während 4 Stunden völlig durchentkälkt und anschließend 30 Minuten bei 20-22° C gespült. Die so vorbehandelten Blößen (pH 6,8-7,0) wurden auf die 3 verschiedenen Versuche so aufgeteilt, dass ein exakter Vergleich der Ergebnisse möglich ist, wobei die einen Halbcrouppons in dem jeweils zu prüfenden geschlossenen Gerbsystem gegerbt wurden, während die Gegenkernstücke in offenen Gerbsystemen und zwar mit Farbengang/Hotpitausgerbung und mit Farbengang/Fassausgerbung ausgegerbt wurden. Für jede Gerbung wurden 3 Partien mit wöchentlich 30 kg Blößengewicht gearbeitet. Alle nachstehenden Angaben über getroffene Feststellungen und Untersuchungen der erhaltenen Leder stellen jeweils Mittelwerte der Untersuchungen aller insgesamt angefallenen Leder dar.

Die in den offenen Gerbsystemen zu gerbenden Blößen wurden wie bisher einheitlich mit Coriagen V (Benckiser) vorgegerbt und zwar mit 120% Wasser von 22° C und 2,0% Coriagen V, das bei 55-60° C 1 : 10 gelöst wurde. Zum Ansäuern wurde 1,15% Schwefelsäure konz. (1 : 10) verwendet und davon ein Drittel sofort, ein Drittel nach 1/4 Stunde und der Rest nach 1/2 Stunde zugegeben. Gesamtlaufdauer 4 Stunden, End-pH-Wert der Flotte 3,5-3,6. Die Blößen blieben über Nacht in der Flotte, wurden am nächsten Morgen nochmals 30 Minuten bewegt und dann ohne Spülen in die jeweilige Hauptgerbung gebracht. Für die beiden offenen Gerbverfahren betrug das Gerbstoffangebot stets einheitlich 33% Reingerbstoff auf Blößengewicht mit folgender Gerbstoffmischung:

40% Reingerbstoff Mimosaextrakt,

20% Reingerbstoff Quebrachoextrakt,

20% Reingerbstoff Kastanienholzextrakt,

20% Reingerbstoff Basyntan extra J.

Während der Durchführung der Gerbungen wurden Konzentration, pH-Wert und Temperatur sorgfältig überwacht und notfalls korrigiert und ebenso wurden die Brühen nach jedem Durchgang analysiert. Wie bereits erwähnt, wurden zum Vergleich als offene Gerbsysteme 2 Verfahren verwendet, die sich nach unseren bisherigen Versuchen am besten bewährt hatten und zwar

a) eine Gerbung Farbengang/Hotpitausgerbung, die in einem Farbengang mit 4 Farben mit je 3 Tagen Dauer und einer Hotpitausgerbung von 3 Tagen Dauer, also einer Gesamt-Gerbungsdauer von 15 Tagen durchgeführt wurde,

b) eine Gerbung Farbangang/Fassausgerbung, bei der ebenfalls in einem Farbangang mit 4 Farben mit je 3 Tagen Dauer und anschließend einer Fassgerbung von 3 Tagen Dauer, also einer Gesamtdauer von 15 Tagen gearbeitet wurde.

Da in der vorhergehenden Veröffentlichung die Einzelheiten der Durchführung der beiden Verfahren ausführlich beschrieben wurden, kann auf diese Angaben verwiesen werden. In Tabelle 1 werden noch einmal die Angaben über Temperatur, pH-Wert und Dauer der Gerbung in den einzelnen Stadien angeführt und außerdem die bei diesen Versuchen insgesamt erhaltenen Mittelwerte über die Zusammensetzung der Brühen mitgeteilt, die sich indessen nur geringfügig von den damals veröffentlichten Zahlen unterscheiden.

Tabelle 1

Tabelle 1					
Angaben über die Brühenbeschaffenheit der offenen Gerbsysteme					
	1. Farbe	2. Farbe	3. Farbe	4. Farbe	Hotpit bzw. Faß
Temperatur	23°	23°	26°	26°	37° C
pH-Wert	5,0	4,7	4,4	4,1	3,7
Dauer Tage	3	3	3	3	3
Farbangang/Hotpit					
° Bé	3,1/2,9	3,6/3,3	4,7/4,3	6,4/5,9	13,0/11,9
g Reingerbstoff/l	13/9	26/19	50/44	82/74	206/188
Anteilzahl	32/28	51/42	65/60	73/70	80/74
Farbangang/Faß					
° Bé	2,8/2,5	3,6/3,4	4,3/4,0	5,4/5,1	13,0/10,2
g Keingerbstoff/l	12/7	24/18	34/29	56/49	202/154
Anteilzahl	27/24	36/32	55/49	69/64	79/74

Bei den entsprechenden Gegencroupous entfiel selbstverständlich die Vorgerbung mit Coriagen. Die Durchführung der Versuche erfolgte unter genauer Einhaltung der von den Befürwortern dieser Verfahren jeweils gemachten Angaben, wobei wir insbesondere der exakten Einhaltung der jeweils vorgeschriebenen Temperaturen besondere Aufmerksamkeit schenkten. Die Fässer, die mit 8 Umdrehungen/Minute liefen und mit V2A-Deckel versehen waren, wurden an den Fasswandungen mit Winkelthermometern versehen, um auch während der Gerbung selbst die im Fass herrschende Temperatur ablesen zu können. Sie wurden jeweils vor Beginn der Versuche durch Einleiten von Dampf auf die vorgeschriebene Temperatur vorgewärmt und während der Versuche selbst wurde der Fassmantel von außen mit heißem Wasser so berieselt, dass die Fasstemperatur exakt eingehalten oder auf die jeweils gewünschte Temperatur gesteigert werden konnte. Über die Durchführung der geschlossenen Gerbungen werden in den nachfolgenden Abschnitten jeweils zu dem betreffenden Verfahren die notwendigen Ausführungen gemacht. Es sei hier lediglich bereits erwähnt, dass die Durchführung dieser Versuche insofern Schwierigkeiten bereitete, als der Kraftverbrauch bei der trockenen Arbeitsweise der geschlossenen Gerbverfahren, also insbesondere beim Waldhof- und RFP-Verfahren, bei denen in der Hauptgerbung ohne Wasserzusatz gearbeitet wurde, erheblich anstieg. Vor allem aber wurden Faß und Keilriemen bei diesem „trockenen“ Arbeiten sehr stark beansprucht.

Während wir bei unseren bisherigen Gerbungen im offenen Gerbsystem praktisch jahrelang ohne Kürzen der Keilriemen gearbeitet hatten, mussten sie bei den Versuchen mit dem geschlossenen System fast nach jedem Durchgang gekürzt werden, obwohl die Blößenmenge von 30 kg nur verhältnismäßig gering war. Ein gleicher strapazierender Einfluss dürfte bei direkter Kraftübertragung auch auf die Getriebe zu erwarten sein. Außerdem machte sich bei unseren Versuchen in starkem Maße die Ausbildung eines sog. „falschen Rückens“, bemerkbar, insbesondere da mit halben Croupons gearbeitet wird. Diese Gefahr wird vermutlich beim Arbeiten mit ganzen Kernstücken erheblich geringer sein, insbesondere wenn sie längs der Rückenlinie mehrfach eingeschnitten und Narben auf Narben zusammengelegt ins Fass gegeben werden.

Nach Beendigung der Gerbung wurden alle Leder einheitlich in der Arbeitsweise unserer Lehrgerberei zugerichtet. Dann wurden die entsprechenden Gegenkernstücke vergleichend hinsichtlich ihrer äußeren Beschaffenheit bewertet und einer eingehenden Untersuchung hinsichtlich chemischer Zusammensetzung und physikalischer Eigenschaften unterzogen. Wie bereits erwähnt, stellen die mitgeteilten Ergebnisse stets Mittelwerte einer größeren Anzahl von Einzelbestimmungen aus verschiedenen Gegenhälften dar. Alle Werte der chemischen Zusammensetzung der Leder sind auf 14% Wasser bezogen.

2. Waldhof-Verfahren

Die Durchführung der Gerbung erfolgte nach einer von der Zellstoff-Fabrik Waldhof-Mannheim mitgeteilten Rezeptur für ein Trockenverfahren so, dass die vollständig durchentkälkten Blößen 15 Minuten gespült und dann mit folgender Mischung gepickelt wurden

100% Wasser von 20° C

8% Kochsalz

0,5% Ameisensäure 85%

0,5% Schwefelsäure konz.

Pickeldauer 2 ½ Stunden. Der End-pH-Wert lag bei pH 3,2. Anschließend wurde dem Pickelbad 10% Zewalon VU - ein pulverförmiger Vorgerbstoff - ungelöst zugegeben und die Blößen wurden in dieser Flotte bis zur Durchgerbung, die an der Braunfärbung des Lederschnittes leicht zu verfolgen ist, laufengelassen, über Nacht in der Flotte belassen und am folgenden Morgen auf dem Bock gestapelt, nach 2 Stunden leicht abgewelkt und ausgegerbt. Die Restbrühe hatte einen pH-Wert von 4,1 und wurde kanalisiert. Das Ausgerbfass wurde mit Dampf auf 40° C angewärmt und zur Ausgerbung 33% Reingerbstoff der folgenden Mischung verwendet, also die gleiche Reingerbstoff menge wie bei den offenen Gerbsystemen:

40 Teile Mimosaextrakt pulv.

30 Teile Quebrachoextrakt sulfitiert pulv.

15 Teile Zewalon GM pulv.

15 Teile Quebrachoextrakt ordinary pulv.

Bei dem Zewalon GM-Extrakt handelt es sich um einen modifizierten Lignin-Extrakt von der Qualität

eines synthetischen Gerbstoffes mit 74% Reingerbstoff und der Anteilzahl 80. Die einzelnen Bestandteile dieser Mischung wurden in 4 Raten zugesetzt. Als 1. Rate wurde der Mimosaextrakt zusammen mit 0,5% sulf. Spermöl zugegeben. Er war innerhalb 2 Stunden vollständig aufgenommen, die Lederfarbe war hellgelb, die Leder zeigten keinen Narbenzug. Anschließend wurde als 2. Rate der sulfitierte Quebrachoextrakt ebenfalls mit 0,5% sulf. Spermöl zugesetzt, auch diese Extraktmenge war innerhalb von 2 Stunden restlos aufgenommen, die Diffusion war weiter fortgeschritten. Als 3. Rate wurde der Zewalon GM-Anteil zugefügt und weiter gewalkt, wobei exakt kontrolliert wurde, dass die Temperatur sich konstant bei 37-38° hielt. Die Häute liefen in dieser Mischung bis zum nächsten Morgen, wobei nach dem Schnittbild eine vollständige Durchgerbung erreicht war. Schließlich wurde am folgenden Morgen der Quebrachoextrakt ordinary ebenfalls zusammen mit 0,5% sulf. Spermöl zugegeben und weiter gewalkt. Die Gesamtgerbdauer betrug 32 Stunden. Dann wurden die Leder 48 Stunden zum Fixieren auf dem Bock liegengelassen und betriebsüblich fertiggestellt. Im Fass selbst war keine Restflotte vorhanden, sondern lediglich ein etwas schmieriger Schlamm, der aus Faserresten und geringen Gerbstoffrückständen bestand und bei der Untersuchung einen Gerbstoffgehalt von 24,4% ergab. Die Menge war aber so gering, dass diese Gerbstoffverluste praktisch nicht zu berücksichtigen sind und damit eine vollständige Aufnahme des dargebotenen Gerbstoffs angenommen werden kann.

In der äußeren Beschaffenheit wiesen die Leder der Versuchsgerbung zunächst in der Farbe entsprechend der etwas andersartigen Zusammensetzung der Gerbstoffmischung einen etwas abweichenden Farbton auf. Sie waren nicht ganz so hell wie die im Farbengang/Hotpit gegerbten Leder und entsprachen diesbezüglich etwa den Ledern aus Farbengang/Fass, wobei wir bereits früher feststellten¹⁾, dass diese letzteren Leder immer etwas dunkler sind als die bei der Farbengang/Hotpitgerbung, was mit der stärkeren Oxydation während des Walkens im Fass und mit dem ständigen Wiederaufrühren etwa sich bildender Schlammengen zusammenhängen dürfte. Die nach dem Waldhof-Verfahren hergestellten Leder waren etwas flexibler als die Vergleichsleder, obwohl auch hier die Unterschiede verhältnismäßig gering waren. Die Leder zeigten noch etwas Walknarben, wenn auch wesentlich geringer ausgeprägt als das bei unserer früher entwickelten reinen Faßgerbung der Fall war. Es spricht hier wie nach den Beobachtungen der späteren Versuche alles dafür, dass die Gefahr eines Walknarbens bei der Gerbung im Faß um so geringer ist, je „trockener“ gegerbt wird, je niedriger also die Flotte gewählt wird. Der Verminderung des Wassergehalts sind allerdings, worauf bereits hingewiesen wurde, durch die Gefahr einer „reversiblen Totgerbung“, Grenzen gesetzt. Sobald statt der Ausgerbung im Fass mit pulverisiertem Extrakten größere Wassermengen hinzugegeben werden, steigt der Walknarben meist sehr stark an.

Tabelle 2

Tabelle 2

Vergleichsuntersuchungen Waldhof-Verfahren

	Waldhof	Farben/ Hotpit	Farben/ Faß
% Mineralstoffe	1,5	1,6	1,5
% Fett	0,5	0,4	0,4
% org. Auswaschverlust	8,4	8,4	8,9
Durchgerbungszahl	66	69	70
pH-Wert	3,7	3,8	3,9
Raumgewicht g/cm ³	1,08	1,08	1,07
Zugfestigkeit kp/cm ²	236	281	279
% Bruchdehnung	26	24	26
Stichausreißfestigkeit kp/cm	129	158	162
% Wasser- aufnahme	2 Stunden	33	30
	24 Stunden	42	38
Abnutzungskoeffizient (Herfeld)	0,48	0,49	0,45

Tabelle 2 zeigt die Analysenwerte der nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Leder. Dabei sind in der chemischen Zusammensetzung keine nennenswerte Unterschiede festzustellen. Da das Gerbstoffangebot bei dem Waldhof-Verfahren praktisch das gleiche ist wie bei den Vergleichsgerbungen und der Gerbstoff restlos aufgenommen wurde, liegt auch die Durchgerbungszahl etwa in der gleichen Größenordnung. Daraus kann aber auch gefolgert werden, dass bei modern geführten offenen Gerbsystemen keine größeren Gerbstoffverluste als bei geschlossenen Gerbverfahren zu erwarten sind. Hinsichtlich Raumgewicht, Wasserverhalten und Abnutzungswiderstand sind keine nennenswerten Unterschiede festzustellen, wenn auch die Wasseraufnahme bei der Waldhofgerbung etwas höher liegt. Dagegen sind sehr beachtlich die wesentlich niedrigeren Werte für die Zugfestigkeit und Stichausreißfestigkeit der nach der Waldhofgerbung hergestellten Leder, die wir auch bei den anderen geschlossenen Verfahren immer wieder feststellten, so dass hier ein grundsätzlicher Einfluss vorliegen muss. Wenn auch bisweilen behauptet wird, dass die Zugfestigkeitswerte für die Qualitätsbewertung von Unterleder nicht sehr bedeutsam seien, so ist doch zu bedenken, dass eine stärkere Verminderung dieser Werte stets mutmaßen lässt, dass das Fasergefüge des Fertigleders in irgendeinem Stadium der Herstellung stärker strapaziert wurde. Da es sich im vorliegenden Fall um vergleichbare Gegenhälften handelt und die Bearbeitung mit Ausnahme der eigentlichen Gerbung stets die gleiche war, kann nur gefolgert werden, dass durch die starke Walkwirkung bei gleichzeitigem Fehlen einer Gerbflotte doch eine Strapazierung des Fasergefüges bewirkt wird, wobei offengelassen sei, inwieweit sich das bei Unterleder auf den Gebrauchswert auswirkt. Wir hatten ähnliche Feststellungen auch bei unseren früheren Untersuchungen über eine 6tägige reine Fassgerbung bei mäßiger Flottenmenge getroffen und damals bereits gefolgert, dass insbesondere die Walkwirkung in den Anfangs Stadien der Gerbung zu einer Auflockerung und gewissen Schädigung des Fasergefüges führe, die sich bei einer Verlängerung der Flottenmenge vermindern lasse. Die vorliegenden Versuche zeigen, dass auch bei einer kürzeren Gerbdauer von insgesamt nur 32 Stunden die gleiche Wirkung stark in Erscheinung

tritt.

3. Mezey-Verfahren

Das Verfahren wurde nach einer uns von Mezey mitgeteilten Arbeitsweise durchgeführt, die im wesentlichen mit der später veröffentlichten Rezeptur T) übereinstimmte. Da aber einige Abweichungen vorliegen (die wichtigste ist, dass das uns gelieferte Dermapretan noch mit Soda vermischt werden musste), sei die Durchführung hier nochmals angeführt. Unter Dermapretan I/B versteht Mezey einen modifizierten Quebrachoextrakt, der bereits das notwendige Puffersalzgemisch enthält. Das von uns verwendete Dermapretan ergab bei der Gerbstoffanalyse nach Einstellung auf pH 3,5 einen Gerbstoffgehalt von 7,5% bei 75,5% Nichtgerbstoffen, 1,1% Unlöslichem und 15,9% Wasser. Der Sulfataschegehalt wurde mit 65,3% ermittelt, Ammonsalze, die bei der Lederanalyse Hautsubstanz vortäuschen könnten, waren nicht vorhanden.

Variation 1: (Einbadprozess) Die Blößen wurden vollständig entkalkt, erhielten dann aber im Fass noch eine Nachentkalkung mit

70% Wasser

4% Kochsalz

2% Ammonsulfat

Nach 10 Minuten wurde 1% Schwefelsäure konz. (1:10) zugesetzt und weitere 3 Stunden lafengelassen. pH-Wert der Flotte 2,8. Anschließend wurden zwei Drittel des Bades abgelassen, 25% Wasser von 18° C und 5% Natriumthiosulfat zugesetzt und weitere 2 Stunden lafengelassen. Dabei erfolgte eine „Schwefelgerbung“, die Lösung wies am Ende dieser Behandlung einen pH-Wert von 3,9 auf, während der pH-Wert der Blöße außen bei 3,8, innen bei etwa 4,6 lag. Anschließend wurde die Flotte abgelassen, 20 Minuten mit 100% Wasser von Zimmertemperatur gewalkt, dann ein frisches Bad mit 3C% Wasser von 20° C, 1,5% Borax und 1% Türkischrotöl 50%ig gegeben und weitere 30 Minuten lafengelassen. Blöße und Bad zeigten dann einen pH-Wert von 7,1. Die uns von Mezey angegebene Menge von 0,5% Borax reicht nicht aus, um diesen pH-Wert zu erreichen. Nach Ablassen der Flotte wurde die eigentliche Gerbung mit folgender Mischung begonnen:

100% Wasser von 30° C

10% Dermapretan I/B

2,2% Natriumbikarbonat

15% sulfittierter Quebracho-Extrakt pulv. (Crown)

Zunächst wurden Wasser, Dermapretan und Bikarbonat in das Fass gegeben, kurz gewalkt, bis beide Stoffe gelöst waren, dann der Extrakt und zum Schluss die Blöße zugegeben. Nach einer Walkdauer von 5 Stunden betrug die Temperatur 35° C, der pH-Wert 7,2, die Eindringung des Gerbstoffes 60-70%, die Lösung war fast ausgezehrt. Dann wurden als 2. Rate weitere 150/o Quebrachoextrakt zugegeben und nochmals 5 Stunden gewalkt, wobei eine vollständige Durchdringung mit Gerbstoff erreicht wurde. Schließlich wurden nochmals 15% Quebrachoextrakt zugesetzt und wieder 5 Stunden gewalkt. Die dann verbleibende Restbrühe wies einen pH-Wert von 6,2 und eine Temperatur von 36° C auf. Sie wurde abgelassen und nunmehr 0,8% Ameisensäure (1:10) zugegeben und erneut eine

Stunde gewalkt, um das Gerbsystem auf einen pH-Wert von 5,0 zu bringen. Die Leder kamen dann 24 Stunden auf den Bock und wurden anschließend mit Wasser von 35° C gründlich ausgewaschen, um die eingelagerten Salze zu entfernen, wobei das Wasser in Abständen von je einer halben Stunde wiederholt gewechselt wurde. Die Leder wurden dann abgepresst, abgelagert und in üblicher Weise zugerichtet.

Das Gesamtangebot an Gerbstoff betrug also, wenn man den Gerbstoffgehalt des Dermapretans unberücksichtigt lässt, 45% Quebrachoextrakt mit 78% Gerbstoff = 35% Reingerbstoff und lag demgemäß etwas höher als bei den Vergleichsgerbungen. Andererseits betrug die Restflotte 29-30 ltr, also etwa 100% vom Blößengewicht und enthielt im Mittel 150 g Rg/l = 4,5 kg Rg = 15% Reingerbstoff vom Blößengewicht. Die Auszehrung ist also schlecht, von den angebotenen 35% Rg wurden nur 20% aufgenommen und das Verfahren würde unwirtschaftlich, wenn man diese Gerbstoffmengen kanalisieren würde. Mezey vertritt die Auffassung, dass die Restflotte unbedenklich wieder aufgebessert werden könnte, doch haben wir erhebliche Bedenken, da dann die Puffersalzmengen ständig ansteigen und ein ungünstiger Salzeinfluß, auf den wir unten noch zurückkommen, sich immer mehr verstärken würde. Schließlich sei betont, dass es sich demgemäß bei diesem Verfahren auch nicht um ein „geschlossenes System,“ handelt, da bei ihm entgegen der eingangs gegebenen Definition Restbrühen anfallen und der dargebotene Gerbstoff auch nicht annähernd quantitativ aufgenommen wird.

Variation2: Entkalkung, Vorbehandlung und Gerbung erfolgten wie bei Variation 1, nur wurden zweimal, statt dreimal je 15% Quebrachoextrakt zugegeben und die Walkdauer entsprechend um 5 Stunden vermindert. Anschließend wurde in gleicher Weise angesäuert und damit auf pH 5 eingestellt, 24 Stunden abgelagert und gründlich ausgewaschen. Anschließend kamen die Leder im Fass in eine Quebrachoextrakt-Brühe von 17° Be, die für jede Partie wieder auf 17° Be angestärkt wurde, und wurden darin 24 Stunden gewalkt. Mit dieser Art der Nachbehandlung wird allerdings auch die ursprünglich von Mezey empfohlene „Einbadgerbung“ verlassen. Dann wurden die Leder herausgenommen und in üblicher Weise zugerichtet. Das Gerbstoffangebot betrug bei Variation 2 ohne die Faßgerbung 30% Quebrachoextrakt - 23,4% Reingerbstoff, die Restflotte ebenfalls 29-30 ltr = etwa 100% vom Blößengewicht mit einem Reingerbstoffgehalt von im Mittel 100 g Rg/l = 3,0 kg Rg = 10% Reingerbstoff vom Blößengewicht = etwa 43% der angebotenen Gerbstoffmenge. Auch hier gilt also für die Restbrühenverwertung in gleicher Weise das oben Angeführte.

Die aus der Gerbung kommenden Leder zeigten in beiden Fällen einen leichten Walknarben, wäre aber in der Farbe sehr hell, bei der Variation 1 noch etwas heller als bei der Variation 2. Bei den fertigen Ledern war die Farbe der Versuchsleder im Vergleich zu den Vergleichsledern etwas heller. Dagegen war der Stand der Leder der Variation 1 ausgesprochen schlecht, sie besaßen keinerlei Sprung, was ohne Zweifel mit der Schwefeleinlagerung im Zusammenhang stehen dürfte. Bei der Variation 2 waren die Leder etwas dunkler, nicht so hell wie die Vergleichsleder in dem System Farbengang/Hotpit. Im Vergleich zur Variation 1 wiesen die Leder der Variation 2 einen besseren Stand auf, wenn er auch immer noch nicht den Ledern der Vergleichsgerbung entsprach.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Untersuchung der nach diesen Verfahren erhaltenen Leder und der Vergleichsleder zusammengestellt. In der chemischen Zusammensetzung sind hinsichtlich Mineralstoffgehalt und Fettgehalt keine nennenswerten Unterschiede vorhanden. Die Analysen zeigen, dass durch das nachfolgende Auswaschen die aus dem Dermapretan stammenden Mineralstoffe weitgehend wieder aus den Ledern entfernt wurden. Da auch die auswaschbaren organischen Stoffe bei dem Auswaschen stärker entfernt wurden, liegt der Gehalt an auswaschbaren Stoffen niedriger als bei den Vergleichsledern. dass die Durchgerbungszahlen trotz des ursprünglich genügend hohen Gerbstoffangebots erheblich niedriger lagen als die Durchgerbungszahlen der Vergleichsleder, also eine genügende Gerbintensität unter den geprüften Bedingungen nicht erreicht werden konnte, ist nach den Feststellungen über die Mengen und den hohen Gerbstoffgehalt der

Restbrühen nicht verwunderlich. Durch die Nachgerbung bei Variation 2 wird zwar die Durchgerbungszahl etwas gesteigert, sie liegt aber auch hier noch niedriger als bei den Ledern der Vergleichsgerbung. Bei einer so schlechten Gerbstoffausnutzung ist aber eine Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht gegeben.

Tabelle 3

	Variation 1			Variation 2		
	Mezey	Farben/ Hotpit	Farben/ Faß	Mezey	Farben/ Hotpit	Farben/ Faß
% Mineralstoffe	1,9	1,7	1,6	2,0	1,6	1,7
% Fett	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5
% org. Auswaschverlust	6,1	8,9	8,8	7,7	8,4	8,0
Durchgerbungszahl	46	69	71	54	68	69
pH-Wert	4,4	3,7	3,8	4,4	3,8	3,8
Raumgewicht g/cm ³	1,07	1,06	1,07	1,07	1,08	1,06
Zugfestigkeit kp/cm ²	225	288	286	215	284	282
% Bruchdehnung	26	25	25	27	27	26
Stichausreißfestigkeit kp/cm	116	160	163	127	159	158
% Wasseraufnahme	} 2 Stunden	47	30	40	31	29
		54	37	48	39	38
Abnutzungskoeffizient (Herfeld)	0,55	0,48	0,46	0,55	0,50	0,46

Beim Vergleich der physikalischen Eigenschaften der Leder unterscheiden sich die nach dem Mezey-Verfahren hergestellten Leder in den Festigkeitseigenschaften, der Wasseraufnahme und dem Abnutzungswiderstand sehr ungünstig von den Ledern der Vergleichsgerbungen. Bezüglich der Zugfestigkeit gilt sinngemäß das schon beim Waldhof-Verfahren angeführte. Die wesentlich höhere Wasseraufnahme ist nicht verwunderlich, sondern bestätigt lediglich in vollem Umfang die von Herfeld und Schmidt früher an einem umfangreichen Versuchsmaterial getroffenen Feststellungen, dass die Anwesenheit größerer Salzmengen bei der pflanzlichen Gerbung, insbesondere bei der Angerbung zwar die Diffusion beschleunigt, aber die Gerbstoffbindung stark vermindert und das Wasserverhalten verschlechtert. dass dieses Wasserverhalten nicht etwa durch größere Einlagerungen hydropischer Salze im Leder bedingt ist, zeigen die Daten für den Mineralstoffgehalt. Man wird unter Umständen das ungünstige Wasserverhalten mit der schlechten Gerbintensität in Zusammenhang bringen. Aber es ist ja nach unseren früheren Untersuchungen gerade ein Kriterium für den Einfluss einer Salzwirkung, dass trotz genügenden Gerbstoffangebotes eine ausreichende Gerbstoffbindung nicht erreicht wird, und wenn diese Feststellung schon bei längerer Gerbdauer getroffen wurde, so gilt sie natürlich für die kurze Gerbdauer der Mezey-Gerbung in verstärktem Maße. Wir hatten seinerzeit gefolgert, dass durch den Salzeinfluss in erster Linie eine falsche Gerbstoffeinlagerung bewirkt wird, dass der Gerbstoff nicht genügend in das Innere des Feinbaues der Haut diffundiert und daher dort hydrophile Gruppen unbesetzt bleiben und die hohe Wasseraufnahme bewirken. Dieser Faktor, verbunden mit der ungenügenden Gerbstoffbindung, dürfte auch im vorliegenden Fall in erster Linie für die hohen Werte der Wasseraufnahme der nach dem Mezey-Verfahren erhaltenen Leder verantwortlich sein.

4. RFP-Verfahren

Zur vergleichenden Prüfung des RFP-Verfahrens wurden 4 Versuchszyklen durchgeführt, wobei wir uns in der Durchführung des RFP-Verfahrens genau an die von den Farbenfabriken Bayer übermittelten Durchführungsvorschriften gehalten haben, die auch Zinz in seiner letzten Veröffentlichung nochmals dargelegt hat.

Im 1. Zyklus erfolgte ein Vergleich des normalen RFP-Verfahrens mit den beiden offenen Gerbsystemen. Dabei wurden die Blößen zunächst nach den Angaben der Farbenfabriken Bayer mit

200% Wasser von 28° C,

2,0% Ammonsulfat,

0,8% Natriumbisulfit Plv.,

0,3% Salzsäure technisch

entkalkt, wobei die Häute in dieser Entkalkungsflüssigkeit 2 Stunden liefen, über Nacht im Fass blieben (Automatik, alle 2 Stunden 3 Minuten bewegt), am nächsten Tag nochmals kurz gewalkt wurden und dann ohne Spülen in das CU-Bad gegeben wurden. pH-Wert der Blöße im Schnitt bei 5,9-6,1. Die Vorgerbung mit Tanigan CU (einem Organo-Metallkomplex-Vorgerbstoff) erfolgte in der Grube mit einem Ansatz von 12 kg Tanigan CU Plv./m³ Flüssigkeit und 0,5% Ameisensäure 85%ig bei einem Flottenverhältnis von 1 : 10. Die Blößen blieben 3 Tage in dieser Lösung. Der pH-Wert lag anfangs bei 3,2 und stieg während der Vorgerbung auf 3,6 an. Das CU-Bad wurde vor Einarbeitung jeder weiteren Partie mit 3% Tanigan CU und 0,5% Ameisensäure 85%ig auf Blößengewicht angestärkt. Anschließend erfolgte die Ausgerbung im Faß ohne Flotte. Dabei wurden zunächst 10% Tanigan extra spezial RF pulv., 0,5% sulfiertes Rizinusöl (1 : 1) und 1% Wasser zugegeben. Das Tanigan extra spezial RF ist ein synthetischer Gerbstoff, der nach unserer Untersuchung 52% Reingerbstoff enthält., eine Sulfatasche von 2,5% besitzt und daneben beträchtliche Mengen an Stickstoffverbindungen aufweist, die, als Stickstoff (N) berechnet, mit 6,7% ermittelt wurden. Nach Vornahme eines Kjeldahlaufschlusses wurde der gleiche Wert erhalten, andere Stickstoffverbindungen als Ammonverbindungen sind also in dem synthetischen Gerbstoff nicht enthalten. Aber die Tatsache des Vorhandenseins von Ammonverbindungen bestätigt die Angabe von Zinz, dass dadurch in den Ledern unter Umständen ein zu hoher Hautsubstanzgehalt vorgetäuscht und eine zu niedrige Durchgerbungszahl erhalten wird. - Die Behandlung mit dem Tanigan extra spezial RF dauerte 4 Stunden bei einer Temperatur von 30° C. In dieser Zeit war die dargebotene Menge des synthetischen Gerbstoffs restlos aufgenommen. Dann erfolgte ein Nachsatz von 17% Quebrachoextrakt sulfitiert Pulver, 0,2% sulfiertem Rizinusöl und 1% Wasser und auch dieser Zusatz war nach 2 Stunden restlos aufgenommen und die Blöße zeigte im Schnitt eine etwa 70%ige Durchgerbung. Anschließend wurden 7% Quebracho sulf. Pulver, 6% Kastanienholzextrakt Pulver, nochmals 0,2% sulfiertes Öl und 0,5% Wasser zugesetzt und bis zu einer Gesamtwalkdauer von 28 Stunden gewalkt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temperatur im Faß konstant bei 38,, C gehalten wurde. Danach war vollständige Durchgerbung erreicht. Schließlich wurde noch ein Zusatz von 2% Tanigan BL und 10% Wasser gegeben und eine weitere halbe Stunde gewalkt. Die Leder kamen mit heller Farbe aus der Gerbung und hatten keinen Narbenzug, blieben über Nacht auf dem Bock und wurden dann in betriebsüblicher Weise weiter zugerichtet. Das Gerbstoffangebot betrug auf Blößengewicht

10% Tanigan RF 52%ig =5,2% Rg

24% Quebrachoextrakt 82%ig =19,7% Rg

6% Kastanienholzextrakt 74%ig =4,4% Rg

2% Tanigan BL =1,0% Rg

Dies macht zusammen = 30,3% Rg

Das Angebot liegt also niedriger als bei den Vergleichsgerbungen, wobei allerdings noch die

aufgenommenen 3-4% Tanigan CU hinzukommen. Die Restflotte war nur gering, bei den einzelnen Durchgängen etwas unterschiedlich und lag im Mittel bei 2-3 Liter mit im Mittel 187 g Rg/l = 370-560 g RG (= 1-2% auf Blößengewicht).

Im 2. Zyklus wurde das RFP-Verfahren nach Vorschlägen von Komarek, Luck und Mauthe mit einer nachfolgenden Hotpit-Ausgerbung gekoppelt, obwohl damit das klare Prinzip der geschlossenen Gerbung verlassen wird und zeitlich der Unterschied zwischen offenen und geschlossenen Schnellgerbungen geringer wird. Bei diesen Versuchen wurde bei der eigentlichen RFP-Gerbung der 1. Nachsatz von 17% Quebrachoextrakt auf 15% erniedrigt, und beim 2. Nachsatz 5% statt 7% Quebrachoextrakt und 4% statt 6% Kastanienholzextrakt gegeben. Trotz des verringerten Gerbstoffangebots wurde vollständige Durchgerbung erreicht. Die anschließende Hotpit-Gerbung erfolgte mit der gleichen Gerbstoffmischung wie bei den vergleichsweise durchgeführten offenen Gerbsystemen, wobei die Konzentration auf 15° Be eingestellt und vor jedem neuen Durchgang wieder aufge bessert wurde und der pH-Wert auf 3,7 und die Temperatur auf 37° C konstant gehalten wurden. Die Leder blieben in dieser Hotpit-Grube 3 Tage und wurden dann in gleicher Weise zugerichtet. Die Restbrühe der eigentlichen RFP-Gerbung betrug wieder 2-3 Ltr. mit im Mittel 100 g Rg/l = 200-300 g = maximal 1% auf Blößengewicht.

In einem 3. Zyklus wurde analog dem 1. Zyklus gearbeitet, die Durchführung der RFP-Gerbung der hierfür bestimmten Halbcroupous aber einem Betrieb übertragen, der dieses Gerbverfahren laufend verwendet und die Halbcroupous daher einer Großpartie beifügen konnte. Auf diese Weise sollte geprüft werden, ob unter Umständen bei Kleinversuchen auftretende Schwierigkeiten und Qualitätsnachteile im Großverfahren vermieden werden. Daher haben wir die für diese Versuche bestimmten Halbcroupous in normaler Weise unseren Wasserwerkstattarbeiten unterzogen, entkalkt, der CU-Vorgerbung unterzogen und dann dem betreffenden Betrieb zur eigentlichen RFP-Gerbung übergeben, während die Zurichtung wieder von uns durchgeführt wurde. In einem 4. Arbeitszyklus wurde schließlich nochmals an vergleichbaren Kernstücken ein Vergleich zwischen dem RFP-Verfahren ohne Hotpitausgerbung und dem Verfahren mit Hotpitausgerbung durchgeführt und gleichzeitig weitere Halbcroupous in der normalen Unterledergerbung unserer Lehrgerberei in Farbengang/Faß mit einer Gesamtherstellungsdauer von 6 Wochen ausgegerbt.

In der äußeren Beschaffenheit der Leder war festzustellen, dass die ohne Hotpitnachgerbung nach dem RFP-Verfahren hergestellten Leder kaum einen Walknarben besaßen, eine schöne helle Farbe aufwiesen, allerdings nicht ganz den Stand und die Fülle besaßen, die die Vergleichsleder aufwiesen. Außerdem waren sie vermutlich als Folge der CU-Vorgerbung immer etwas grünstichig, was sich namentlich auf der Fleischseite nach dem Nachentfleischen bemerkbar machte. Durch eine Koppelung der RFP-Gerbung mit einer Hotpitausgerbung wurden die Leder im Griff wesentlich verbessert und wiesen einen guten Stand auf, der demjenigen der Vergleichsleder etwa gleichzusetzen war. Die in der Praxis nach dem RFP-Verfahren gegerbten Leder standen in der Farbe etwa zwischen den Ledern der Farben-gang/Hotpitgerbung (heller) und der Farbengang/Fassgerbung (dunkler), in Stand und Fülle war kein nennenswerter Unterschied vorhanden. Im Vergleich zu den Normalledern unserer Lehrgerberei waren die nach dem RFP-Verfahren hergestellten Leder eindeutig flexibler, was nicht verwunderlich ist, da unsere Normalgerbung auf den Typ Schnittervache eingestellt ist.

In Tabelle 4 sind die Untersuchungsergebnisse der verschiedenen Leder zusammengestellt. Auch hier sind hinsichtlich Mineralstoffgehalts und Fettgehalts keine allzu großen Unterschiede vorhanden. Ebenso sind die Unterschiede im Auswaschverlust relativ gering, wenn man von dem betriebsüblich hergestellten Leder absieht, das vermutlich infolge der dort etwas abweichenden Durchführung einen mäßig höheren Auswaschverlust aufweist. Die unter Verwendung des RFP-Verfahrens ohne nachfolgende Hotpitgerbung hergestellten Leder zeigen durchweg Durchgerbungszahlen von 58-59,

gleichgültig ob die Gerbung bei uns oder im Betrieb vorgenommen wurde, doch wurde bereits darauf hingewiesen, dass diesen Durchgerbungszahlen keine Aussagekraft für die Beurteilung der Gerbstoffbindung zukommen kann, da durch den Gehalt des Tanigan extra spezial RF an Ammonverbindungen ein zu hoher Hautsubstanzgehalt vorgetäuscht wird. Aus der Tatsache, dass die Vergleichshälften im Mittel etwa ein gleiches Lederrendement gegeben haben, möchten wir aber folgern, dass die RFP-Gerbung unter den gewählten Versuchsbedingungen und unter Berücksichtigung der im übrigen gleichartigen Herstellung keine schlechtere, aber auch keine bessere Gerbstoffbindung vermittelt als die beiden Vergleichsgerbungen. Die Unterschiede in den Aciditätsverhältnissen und im Raumgewicht sind verhältnismäßig gering. Dagegen zeigt sich auch hier wieder in allen Fällen, dass die nach dem geschlossenen Verfahren hergestellten Leder erheblich niedrigere Festigkeitseigenschaften aufweisen, was sich sowohl in der Zugfestigkeit als auch in der Stichausreißfestigkeit bemerkbar macht. Hier können die Angaben von Zinz nicht bestätigt werden und auch die Möglichkeit, dass diese Feststellung unter Umständen mit der Art unserer Versuchsdurchführung zusammenhänge, hat sich nicht bestätigt, denn auch die in der Praxis nach dem RFP-Verfahren gegerbten Leder zeigen die gleiche Erscheinung, die damit allem Anschein nach für alle Gerbungen im geschlossenen System charakteristisch zu sein scheint und mit der starken Beanspruchung des Fasergefüges beim längeren „Walken der Häute im relativ „trockenen“ Zustand im Zusammenhang stehen dürfte. Es sei daher auf die diesbezüglichen Ausführungen bei der Waldhof-Gerbung verwiesen. Hinsichtlich der Wasseraufnahme sind insofern gewisse Unterschiede vorhanden, als die im reinen RFP-Verfahren hergestellten Leder eine etwas höhere Wasseraufnahme zeigen als die in den beiden offenen Gerbsystemen ausgegerbten Vergleichsleder. Der Unterschied ist nicht sehr ausgeprägt, aber doch in allen Fällen deutlich erkennbar. Durch eine nachfolgende Hotpitgerbung wird allerdings infolge der intensiveren Ausgerbung die Wasseraufnahme vermindert und die Werte dieser Leder liegen in der gleichen Größenordnung wie diejenigen der nach dem offenen Gerbverfahren hergestellten Leder. Die Abnutzungskoeffizienten liegen für alle Leder etwa in gleicher Größenordnung.

Tabelle 4

	1. Zyklus			2. Zyklus			3. Zyklus			4. Zyklus		
	RFP	Farben/ Hotpit	Farben/ Faß	RFP Hotpit	Farben/ Hotpit	Farben/ Faß	Betriebs RFP	Farben/ Hotpit	Farben/ Faß	RFP	RFP Hotpit	Lehr- gerberei
% Mineralstoffe	2,0	1,6	1,7	1,6	1,7	1,6	1,9	1,6	1,7	1,9	1,7	1,2
% Fett	0,6	0,4	0,4	0,4	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4
% org. Auswasch- verlust	9,1	8,3	8,2	9,4	8,5	8,5	10,7	8,5	8,8	9,7	9,5	8,7
Durchgerbungszahl	58	71	70	67	69	70	59	70	69	59	66	74
pH-Wert	3,9	3,9	3,9	3,8	3,8	3,8	3,7	3,9	3,8	3,8	3,8	3,9
Raumgewicht g/cm³	1,06	1,07	1,08	1,09	1,06	1,09	1,08	1,09	1,07	1,06	1,10	1,08
Zugfestigkeit kp/cm²	229	284	282	240	281	279	228	280	282	234	238	278
% Bruchdehnung	27	26	27	26	26	28	24	26	27	28	29	22
Stichausreiß- festigkeit kp/cm	126	159	163	134	162	156	127	164	159	125	131	162
% Wasser- aufnahme } 2 Std.	34	28	29	32	29	31	32	30	29	35	32	30
	42	38	37	38	36	38	43	39	38	44	39	39
Abnutzungskoeffi- zient (Herfeld)	0,51	0,49	0,50	0,49	0,49	0,50	0,48	0,48	0,50	0,51	0,49	0,47

Es sei hier schließlich erwähnt, dass wir nach Abschluß der Versuche dieser Arbeit weitere Vergleichsgerbungen mit Gegenhälften durchführten, bei denen jeweils die einen Hälften in verschiedenen Betrieben, die mit dem RFP-Verfahren arbeiten, die Gegenhälften in unserer Lehrgerberei gegerbt wurden, während Wasserwerkstattarbeiten und Zurichtung gemeinsam erfolgten. Auf Einzelheiten dieser Versuche soll hier nicht näher eingegangen werden, sondern lediglich als Bestätigung unserer Befunde angeführt werden, dass sich auch hier die geringeren

Festigkeitswerte der nach dem RFP-Verfahren gegerbten Leder gegenüber den Ledern der Lehrgerberei bestätigten, so dass diese Feststellung als eindeutig gesichert anzusprechen ist.

5. Zusammenfassung

Aufgrund der vorgenommenen Vergleichsversuche zwischen modern geführten offenen Gerbsystemen (Farbengang/Hotpit und Farbengang/Fass) mit 15 Tagen Gerbdauer und 3 verschiedenen geschlossenen Gerbsystemen (Waldhof-Verfahren, Mezey-Verfahren und RFP-Verfahren) für die Herstellung von Unterleder können folgende Feststellungen getroffen werden.

1. Die geschlossenen Gerbsysteme benötigen einen intensiveren Äscheraufschluß als die offenen Systeme, da sonst Durchgerbungsschwierigkeiten auftreten können und die erhaltenen Leder zu hart werden und eine ungleichmäßige Farbe besitzen.
2. In der Durchführung der Gerbungen selbst bestehen zwischen den beiden Gerbsystemen keine grundsätzlichen Vor- und Nachteile, da nach den neueren Kenntnissen auch offene Gerbsysteme exakt durchführbar und klar durchschaubar sind und rasch an konjunkturbedingte Schwankungen der Produktion angepasst werden können. Ebenso sind bei modern geführten offenen Gerbsystemen keine größeren Gerbstoffverluste als bei den geschlossenen Gerbverfahren zu erwarten. Als gewisser Nachteil der geschlossenen Gerbsysteme ist allerdings ein höherer Kraftverbrauch und eine stärkere Strapazierung der Fässer und Getriebe bzw. Keilriemenantriebe anzuführen. Der bei unseren Versuchen weiter aufgetretene Nachteil der Bildung eines falschen Rückens dürfte sich beim Arbeiten mit ganzen Kernstücken und entsprechenden Maßnahmen (Einschnitten längs der Rückenlinie) vermeiden lassen.
3. Als Vorzug der geschlossenen Gerbverfahren ist in erster Linie deren kürzere Gerbdauer anzuführen, die allerdings im Vergleich zu modern geführten offenen Gerbsystemen mit einer Gerbdauer von 15 Tagen nicht mehr allzu sehr ins Gewicht fällt. Als weiterer Vorteil ist im Vergleich mit offenen Gerbsystemen, wenn diese als reine Fassgerbung durchgeführt werden, anzuführen, dass kein oder nur ein geringfügiger Walknarben auftritt und zwar um so geringer, je „trockener“ die Hauptgerbung durchgeführt wird, wobei der Verminderung der Wassermenge allerdings im Hinblick auf die Vermeidung einer reversiblen Totgerbung gewisse Grenzen gesetzt sind.
4. Als wesentlicher Nachteil aller geprüften geschlossenen Gerbsysteme ist festzustellen, dass die Leder vermutlich aufgrund des langandauernden Walkens in relativ trockenem Zustand erheblich schlechtere Festigkeitswerte als die in offenen Gerbverfahren hergestellten Vergleichsleder aufweisen. Diese Feststellungen deuten auf eine starke Strapazierung des Fasergefüges der Haut bei diesen Arbeitsverfahren hin, wobei offen gelassen sei, inwieweit sich das im Spezialfälle des Unterleders auf den Gebrauchswert auswirkt. Sonst sind grundsätzliche Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Leder nicht festzustellen, wenn man von einer meist geringfügig höheren Wasseraufnahme der in den geschlossenen Systemen hergestellten Leder absieht.
5. Die Mezey-Gerbung nimmt eine Sonderstellung ein. Sie ist zwar ein Einbadprozeß aber kein geschlossenes Gerbverfahren, da sie nicht restbrühenfrei arbeitet und der dargebotene Gerbstoff auch nicht annähernd quantitativ von der Haut aufgenommen wird. Als Qualitätsnachteile der so erhaltenen Leder sind neben den oben erwähnten geringeren Festigkeitswertenein für Unterleder ungenügender Stand (Schwefeleinlagerung), ungenügende Gerbintensität und hohe Wasserzügigkeit anzuführen, was die Ergebnisse früherer Untersuchungen von Herfeld und Schmidt über den ungünstigen Einfluß von Salzen bei der pflanzlichen Gerbung bestätigt. Auch der Abnutzungskoeffizient ist etwas ungünstiger als bei

den Vergleichsgerbungen.

Wir danken dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Weiter danken wir Fräulein Regina Kampfrad für die Durchführung der analytischen Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

1. 11. Mitteilung: H. Herfeld und St. Moll, Über die Beziehungen zwischen Gerbablauf und Lederqualität bei der beschleunigten pflanzlichen Gerbung und der Art und Dauer des Äscheraufschlusses, Gerbereiwissenschaft und -praxis August 1963
 2. H. Herfeld, Das Leder 15, 157 (1964)
 3. E. Komarek und G. Mauthe, Das Leder 12, 285 (1961), E. Komarek, W. Luck und G. Mauthe, Das Leder 13, 1 (1962)
 4. E. Mezey, Das Leder 9, 155 (1958) Vergl. auch D. Schnöller, Das Leder 10, 12 (1959)
 5. E. Mezey, Das Leder 12, 259 (1961); JALCA 1962, 64
 6. H. Herfeld und K. Schmidt, Das Leder 11, 25, 52, 105, 195, 222 (1960)
 7. E. Mezey, Das Leder 14, 133 (1963)
 8. E. Heidemann, Das Leder 11, 99 (1960) 9) B. Zinz, Gerbereiwissenschaft und -praxis Mai 1964 10) H. Herfeld und K. Härtewig, Das Leder 12, 194 (1961).
-
-

Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [Lederherstellung](#), [ledertechnik](#), [Gerbung](#), [Sonderdrucke](#), [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/56_ueber_den_vergleich_offener_und_geschlossener_schnellgerbverfahren_fuer_die_herstellung_von_unterleder_aus_dem_jahre_1965

Last update: 2019/05/09 13:58

