

Leder und Lederchemie im Vierjahresplan

Von Prof. Dr. W. GRASSMANN und Dr. A. MIEKELEY

Kaiser Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden

Eingeg. 13. Juli 1938

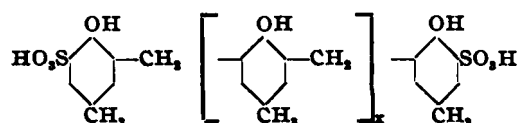
Die Kunst der Lederherstellung ist das Ergebnis einer Jahrtausende alten, langsam und schrittweise entstandenen und von Generation zu Generation vererbten Erfahrung. Erst zum Beginn dieses Jahrhunderts kann man von einer großtechnischen Entwicklung dieses bis dahin rein handwerksmäßig ausgeübten Wirtschaftszweiges sprechen und noch länger hat es, insbesondere in Deutschland, gedauert, bis die Chemie sich der wissenschaftlichen Durchdringung dieses Gebietes zuwandte, das freilich dem an den Umgang mit wohl definierten und „sauberen“ Stoffen gewöhnten Chemiker zunächst als wenig reizvoll und aussichtsreich erscheinen mußte. Heute ist aber auch auf diesem Gebiete eine so enge Zusammenarbeit zwischen Wissenschaft und Praxis hergestellt, daß alle Neuerungen und Umstellungen im Laboratorium wissenschaftlich vorbereitet und dann in die Praxis übertragen werden können, wenn auch die praktische Einführung neuer Herstellungsverfahren auf dem Ledergebiet im allgemeinen nur schrittweise und vorsichtig erfolgen kann. Die Art, in der die Aufgaben des Vierjahresplanes auf dem Ledergebiet bewältigt werden, wird zeigen, ob auch hier die richtigen Formen der Zusammenarbeit zwischen Forschung und Technik gefunden sind.

Leder ist ein Werkstoff, dessen technisch wichtigste und wertvollste Eigenschaften, wie Festigkeit und Zähigkeit bei gleichzeitiger Weichheit, Luftdurchlässigkeit und verhältnismäßig großer Beständigkeit gegen Wasser, im wesentlichen von der Struktur der natürlich gewachsenen Rohhaut herrühren und der daher in seiner großen Bedeutung für Schuhwerk und Bekleidung, auch für viele technische und nicht zuletzt für militärische Zwecke nur schwer vollkommen ersetzt werden kann. Es ist daher in jeder Hinsicht unerwünscht, daß die für die Lederherstellung benötigten wichtigen Rohstoffe, wie Rohhaut, Gerbstoffe, Fettungsmittel, zu einem großen Teil aus dem Ausland eingeführt werden müssen. Vom deutschen Gesamtbedarf an Rohhäuten kann nur etwa die Hälfte, vom Bedarf an Gerbstoffen zurzeit nur ein noch erheblich geringerer Anteil im Inland gedeckt werden, wobei allerdings der absoluten Höhe nach der Devisenbedarf für Rohhäute ein Vielfaches von demjenigen für Gerbstoffe ausmacht. Die Einbeziehung Österreichs in den großdeutschen Wirtschaftsraum hat daran nur unwesentliches geändert.

Unter den **Gerbmaterien** sind es vor allem die aus tropischen und subtropischen Ländern stammenden Pflanzengerbstoffe, wie Quebracho-, Mimosa-, Valonea-Extrakt usw., die vorerst für die Erzeugung vieler Lederarten, insbesondere für hochwertige Sohlleder, in den mit neueren Verfahren arbeitenden Großbetrieben nicht entbehrt werden können. Aber gerade im Hinblick auf die Verdrängung ausländischer Gerbmaterien sind in der letzten Zeit sehr erhebliche Fortschritte erzielt worden, und es scheint

beinahe, als ob wir auf diesem Gebiete erst am Anfang einer sehr bedeutenden Entwicklung stünden. Das Vorgehen ist dabei bisher im wesentlichen ein empirisches gewesen; denn trotz eingehender Bearbeitung und wichtiger Teilergebnisse ist das Wesen der Gerbung und der Gerbwirkung, insbesondere der Zusammenhang zwischen Konstitution und Gerbwirkung organischer Verbindungen nur unvollständig bekannt¹⁾. In diesem Zusammenhang ist es auch notwendig, die chemische Konstitution der pflanzlichen Gerbstoffe, die wir zurzeit nur in großen Umrissen kennen, intensiv zu untersuchen.

Ausgehend von der Erkenntnis, daß in den natürlichen pflanzlichen Gerbstoffen hochmolekulare, hydroxylreiche, durch Polymerisation oder Kondensation entstandene organische Verbindungen aromatischer Natur vorliegen, konnte in den letzten Jahren die Synthese brauchbarer künstlicher Gerbstoffe wesentlich gefördert werden. Während es sich bei den älteren synthetischen Produkten um verhältnismäßig hydroxylarme, durch Kondensation einfacher Sulfosäuren oder Phenole mit Formaldehyd gewonnene Gerbstoff-sulfosäuren handelt, die wegen ihrer geringen Gerbwirkung nur in beschränktem Umfange als Gerbhilfsmittel Verwendung finden, können heute mit Hilfe gleicher oder ähnlicher Aufbauprinzipien, allerdings z. T. unter Einbeziehung anderer Ausgangsmaterialien, Gerbstoffe hergestellt werden, die infolge einer stärkeren Anhäufung von phenolischen Hydroxylgruppen in ihrem Molekül und teilweise auch wegen des weniger hervortretenden Sulfosäurecharakters den natürlichen Gerbstoffen in ihren gerberischen Eigenschaften erheblich näher stehen. Für den Aufbau solcher synthetischen Produkte sind die verschiedensten Wege beschritten worden. Bei zahlreichen Verfahren werden sulfonierte aromatische Oxyverbindungen, wie z. B. Parakresolsulfosäure, durch Kondensation mit Formaldehyd zu Molekülen größeren Umfanges vereinigt. Dabei werden, wie man nach neueren Untersuchungen annehmen darf, die einzelnen aromatischen Reste, z. B. durch die CH_2 -Gruppe, in folgender Weise miteinander verbunden²⁾.

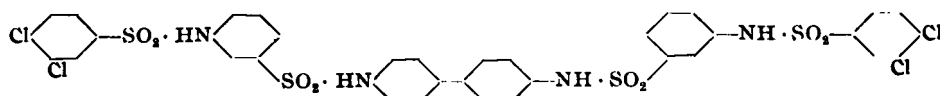


Die Verknüpfung der aromatischen Kerne kann in der verschiedensten Weise erfolgen. So besitzen beispielsweise auch Verbindungen, in denen die Arylkerne durch Sulfimidgruppen verknüpft sind, sehr günstige gerbende Eigenschaften. Erwähnt seien hier die im D. R. P. 593053

¹⁾ Vgl. A. Kuntzel, diese Ztschr. 50, 308 [1937].

²⁾ H. Schütte, Stiasny-Festschrift, 1937, S. 370; G. Otto, Leder-techn. Rdsch. 30, 17 [1938].

beschriebenen Produkte, denen etwa folgende Struktur zugeschrieben werden kann:



Auch die in der Sulfitecelluloseablage in großer Menge anfallende, an sich nur schwach gerbend wirkende Ligninsulfosäure stellt ein vorzügliches Ausgangsmaterial für die Gewinnung künstlicher Gerbstoffe dar, und man hat daraus beispielsweise durch Kondensation mit aromatischen Oxyverbindungen Stoffe von sehr brauchbaren Gerbeigenschaften erhalten können³⁾. Sie kommen in ihren Eigenschaften den natürlichen Gerbstoffen schon recht nahe. So konnte *G. Otto* z. B. zeigen, daß die dissoziationsfähigen Gruppen dieser Produkte etwa in dem gleichen p_H -Bereich dissoziieren wie bei den pflanzlichen Gerbstoffen^{3a)}.

Mit diesen neueren synthetischen sog. Austauschgerbstoffen lassen sich z. T. ohne Mitverwendung anderer Gerbmittel Leder von recht guter Qualität herstellen. Da verschiedene synthetische Gerbstoffe weiße, sehr lichtechte Leder liefern, werden sie namentlich gern bei der Herstellung von Feinledern in der Praxis verwendet. Die Anwendung als Ersatz für pflanzliche Gerbstoffe bei der Sohllederherstellung und der Erzeugung anderer vegetabilisch gegerbter Lederarten wird gegenwärtig in großem Umfange und mit gutem Ergebnis praktisch erprobt.

Allerdings sind die künstlichen Gerbstoffe gegenüber vielen natürlichen Gerbmaterien noch verhältnismäßig teuer. Günstiger liegen in dieser Beziehung die aus Zellstoffabläugen hergestellten Sulfitcelluloseextrakte, die als wesentlichen Bestandteil Ligninsulfosäure enthalten und daher nach Kuntzel⁴⁾ richtiger als Ligninextrakte bezeichnet werden. Die Ausnutzung der gerberischen Eigenschaften der Sulfitcelluloseabläuge ist schon ein recht altes Problem, und es sind in der Patentliteratur zahlreiche Verfahren hierfür vorgeschlagen worden. Es hat nicht an Rückschlägen gefehlt, ehe es gelungen ist, brauchbare, von nichtgerbenden Stoffen weitgehend befreite Ligninextrakte herzustellen und damit zu gerben. Neuere Untersuchungen über die Gerbwirkung der Sulfitcelluloseextrakte haben in Übereinstimmung mit den Erfahrungen der Praxis ergeben, daß sie bei der pflanzlichen Gerbung in Mengen bis zu 20%, in einzelnen Fällen in erheblich höherem Prozentsatz, verwendet werden können, ohne daß dabei die Qualität des Leders gegenüber der rein pflanzlichen Gerbung wesentlich verändert wird⁵⁾. Als Alleingerbstoff sind dagegen die Ligninextrakte nicht verwendbar; sie geben ein zu flaches, leeres und hartes Leder. Dies ist auch nicht verwunderlich; denn wie von K. Freudenberg⁶⁾ gezeigt wurde, besitzt die Ligninsulfosäure zwar ein ähnliches Bauprinzip wie die natürlichen Gerbstoffe, in denen aromatische Reste kettenartig aneinandergereiht sind, aber es fehlt die Anhäufung phenolischer Hydroxylgruppen, die für einen hochwertigen

Gerbstoff notwendig ist. Die Ligninsulfosäure verhält sich daher eher wie die oben erwähnten einfachen Gerbsulfosäuren, die vorzugsweise salzartig mit den freien Aminogruppen der Hautsubstanz reagieren, sich in der Haut sehr schwer weiterkondensieren und infolgedessen die Haut

nicht so füllen und aufpolstern wie die pflanzlichen Gerbstoffe, die infolge der Vielzahl der in ihrem Molekül vorhandenen phenolischen Hydroxylgruppen vor allem auch mit den —CO—NH— -Gruppen des Kollagens in Wechselwirkung treten können und außerdem die Fähigkeit besitzen, sich in der Hautsubstanz weiterzukondensieren und anzureichern. Der grundlegende Unterschied zwischen der verschiedenen Bindungsweise von Ligninsulfosäure bzw. Gerbsulfosäuren und natürlichen Gerbstoffen an Hautsubstanz im Sinne des oben Gesagten kann in verschiedener Weise gezeigt werden. So reagieren wasserlösliche Kondensationsprodukte von Harnstoff und Formaldehyd, die ähnlich wie das Eiweißmolekül eine Vielzahl von CO—HN— -Bindungen, aber im Gegensatz zu diesem keine freien Aminogruppen enthalten, in neutraler Lösung mit Ligninsulfosäure oder Gerbsulfosäuren nicht, dagegen geben sie mit pflanzlichen Gerbstoffen, wie Quebracho-, Eichenholzextrakt u. dgl., sehr starke Fällungen⁷⁾. Auch im Säurebindungsvermögen des gegerbten Leders kommt der Unterschied in der Bindungsweise deutlich zum Ausdruck. Während mit vegetabilischen Gerbstoffen behandelte Leder gegenüber Mineralsäure das gleiche Verbindungsvermögen aufweisen wie ungegerbte Haut⁸⁾, wird bei mit Ligninextrakten oder Gerbsulfosäuren behandelten Ledern das Bindungsvermögen für Mineralsäure weitgehend herabgesetzt⁹⁾.

Mischungen von Ligninextrakten und pflanzlichen Gerbstoffen zeigen etwas andere gerberische Eigenschaften als die reinen Komponenten, und es scheint, daß diese sich in ihnen wechselseitig beeinflussen. So wird offenbar z. B. die Affinität des Quebrachogerbstoffes zur Hautsubstanz und die Geschwindigkeit der Gerbstoffaufnahme vermindert. Man darf annehmen, daß sich die Ligninsulfosäure mit dem natürlichen Gerbstoff zu Teilchen von anderen gerbenden Eigenschaften vereinigt¹⁰⁾. Dafür spricht auch, daß die Teilchengröße der löslichen Anteile der vegetabilischen Extrakte, wie durch Aussalzungsversuche festgestellt wurde, vergrößert zu werden scheint¹¹⁾. Die günstige Gerbwirkung der Ligninextrakte bei der Gerbung in Kombination mit pflanzlichen Gerbstoffen ist möglicherweise darauf zurückzuführen.

Dem Mangel an einheimischen Gerbstoffen könnte gegebenenfalls auch durch eine gesteigerte Produktion von Eichen- und Fichtenrinde in Deutschland begegnet werden. Eine vermehrte Gewinnung der wertvollen Eichenrinde kommt deswegen nicht in Frage, weil der Anbau bei dem langsamen Wachstum der Eiche für deutsche Ver-

³⁾ Vgl. z. B. Brit. Pat. 443967 und D. R. P. 459700, I. G. Farbenindustrie.

^{3a)} *G. Otto*, Collegium 1987, 449.

⁴⁾ A. Küntzel, Collegium 1935, 593; Die Lederwarte, 48, Nr. 42 [1935].

⁵⁾ W. Graßmann, A. Miekeley, H. Schelz u. V. Windbichler, Collegium 1987, 136; F. Stather u. O. Endisch, ebenda 1987, 193; W. Vogel, ebenda 1987, 217.

⁶⁾ K. Freudenberg, ebenda 1987, 3.

⁷⁾ W. Graßmann, *Peh Chuan Chu* u. H. Schelz, Collegium 1987, 530.

⁸⁾ C. Felzmann, ebenda 1988, 373.

^{*)} A. Kuntzel, ebenda 1985, 593; A. Miekeley, ebenda 1985, 456; *Stiasny-Festschrift*, Ed. Roether Verlag, Darmstadt 1937, S. 266; U. Otto, *Collegium* 1985, 449.

¹⁰⁾ W. *Graßmann* u. Mitarb., ebenda **1987**, 136.

¹¹⁾ *F. Stather* u. *O. Endisch*, ebenda 1987, 193.

hältnisse nicht wirtschaftlich genug ist. Günstiger liegen die Dinge bei der Fichtenrinde, die in Deutschland und namentlich auch in Österreich in großer und steigender Menge für Gerbzwecke gewonnen wird. Die Fichtenrinde liefert, als Streumaterial bei der pflanzlichen Gruben-gerbung angewendet, ein sehr gutes Leder; in der Gewinnung und Verarbeitung der Fichtenrindenextrakte dürften noch Fortschritte zu erzielen sein. Der vermehrte Anbau von Weide, der schon im Hinblick auf die Gewinnung der Weidenrute und der Weidenfaser angestrebt wird, ist auch für die Gerbstoffversorgung von Bedeutung; denn die Weide liefert einen vorzüglichen Gerbstoff, der ein sehr weiches und zähes Leder (Juchtenleder) ergibt.

Auf dem Gebiet der Mineralgerbung nimmt vorerst noch die Gerbung mit basischen Chromsalzen eine hervorragende Stellung ein, da der überwiegende Teil der Schuhoberleder und Feinleder mit Chrom gegerbt wird. Wenn auch der Bedarf an Chrom für die Gerbereien wirtschaftlich nicht so stark ins Gewicht fällt wie bei pflanzlichen Gerbstoffen, da von der Haut verhältnismäßig geringe Mengen Chrom gebunden werden, so wäre es doch wünschenswert, dieses wertvolle, für die verschiedensten Zwecke wichtige Metall durch andere mineralische Gerbstoffe zu ersetzen. Die Aluminiumgerbung, die gegenwärtig vorwiegend für die Glacélederbereitung verwendet wird, kann hierfür erst dann in Frage kommen, wenn es gelingen wird, mit Aluminiumsalzen einwandfrei wasserbeständige Leder herzustellen.

Interesse verdient in diesem Zusammenhang die Eisengerbung. Basische Eisensalze besitzen wie Chromsalze eine recht günstige Gerbwirkung. Jedoch ist die Lagerfähigkeit bei den meisten nach älteren Verfahren hergestellten Eisenledern sehr ungünstig. Je nach der Gerbart zeigen aber Eisenleder oft überraschend große Unterschiede der Lagerbeständigkeit, und es ist eine theoretisch interessante und praktisch wichtige Aufgabe, die recht komplizierten Zusammenhänge zwischen der Bindungsart des Eisens im Leder und dessen Lagerfähigkeit zu klären. Die Zerstörung der Lederfaser bei der Lagerung ist teils auf hydrolytische, teils auf oxydative Einflüsse zurückzuführen. Nach neueren Verfahren ist es gelungen, Eisenleder von durchaus ausreichender Lagerbeständigkeit herzustellen, indem für die Gerbung mit organischen Resten maskierte Eisenbrühen verwendet werden, bei denen die Neigung zur Hydrolyse und Autoxydation wesentlich herabgesetzt ist¹²⁾. Die Eisenleder stehen in ihrem Verhalten etwa zwischen den mit Chrom und den mit pflanzlichen Gerbstoffen gegerbten Ledern. Sie zeichnen sich im allgemeinen durch eine große Widerstandsfähigkeit beim Tragen aus.

Für die Gerbung von speziellen Ledersorten steht noch eine Reihe weiterer mineralischer Gerbstoffe zur Verfügung. Es sei hier z. B. auf die Gerbung mit Kieselsäure hingewiesen. Nach einem neuen Verfahren soll insbesondere die Gerbung mit Kieselsäure in Kombination mit Sulfite-celluloseextrakten mit Vorteil für die Herstellung von Unterleder verwendet werden können¹³⁾. Beachtung verdienen auch die neueren etwa gleichzeitig von der Firma *Benckiser* in Deutschland und von *J. A. Wilson* in Amerika entwickelten Verfahren, bei denen polymere Meta-

phosphorsäuren, Polyphosphorsäuren oder deren Salze für die Gerbung benutzt werden¹⁴⁾. Die Gerbwirkung dieser Polysäuren beruht im wesentlichen auf einer mehrfachen salzartigen Vereinigung der hochmolekularen Säureanionen mit den basischen Gruppen der Hautsubstanz¹⁵⁾. Die Polyphosphorsäuren werden von der Hautsubstanz recht fest gebunden und lassen sich nicht oder nur unerheblich wieder auswaschen. Die Phosphatgerbung ist also in dieser Beziehung der Aluminiumsalzgerbung überlegen. Die gerbende und füllende Wirkung ist nicht sehr groß, so daß verhältnismäßig flache Leder erhalten werden. Die Phosphatgerbung wird infolgedessen vorerst vorwiegend in Kombination mit anderen Gerbmitteln Verwendung finden können.

Für die Versorgung mit einheimischen Gerbmitteln steht also schon heute eine ganze Reihe von fertigen Verfahren und aussichtsreichen Möglichkeiten zur Verfügung. Weniger leicht ist dagegen die Frage der Beschaffung des notwendigen **Rohhautmaterials** von der Seite der Forschung her zu fördern. Der Anfall an Viehhäuten in Deutschland wird sich im allgemeinen nur unwesentlich steigern lassen. Man ist daher vor allem bestrebt, jeden Verlust an Rohware durch eine pflegliche Behandlung der Haut am lebenden Tier bis zur Verarbeitung zu vermeiden. Es ist viel zu wenig bekannt, in welchem hohen Umfange unsere Tierhäute durch Hautkrankheiten, unsaubere Tierhaltung und mechanische Verletzungen beschädigt und in ihrem Werte vermindert werden. Von den tierischen Hautschädlingen ist der wichtigste und biologisch interessanteste die Dasselfliege (*Hypoderma bovis*). Die Dasselfliege legt ihre Eier an den Bauch- und Beinhaaren der Weiderinder ab; die nach wenigen Tagen ausschlüpfenden winzig kleinen Larven bohren sich durch die Haut in den Tierkörper ein und gelangen nach einer mehrmonatigen Wanderung im Körper schließlich unter die Rückenhaut, wo sie sich ein Atemloch bohren und nun zu beträchtlicher Größe anwachsen. Die reife, etwa 2 cm lange Larve bohrt sich durch die Haut ins Freie, fällt zu Boden und verpuppt sich. Ein einziges Tier kann mitunter von mehreren hundert Larven dieses namentlich in Nordwestdeutschland sehr häufigen Schädlings befallen sein; die Haut ist in diesem Falle völlig durchlöchert und für die Lederherstellung wertlos. Die in vielen Punkten noch ungeklärte Biologie der Dasselfliege bietet eine Reihe von Problemen, deren Bearbeitung für die richtige Bekämpfung wesentlich ist. Gegenwärtig erfolgt die Bekämpfung, die übrigens durch Reichsgesetz vorgeschrieben ist, fast ausschließlich mit Rotenonpräparaten aus Derriswurzeln, und es besteht die auch in anderer Hinsicht nicht unwichtige Aufgabe, die ausländische Droge durch Stoffe inländischer Herkunft zu ersetzen.

Eine gewisse Entlastung des Rohhautmarktes darf auch von der Heranziehung von Fischhäuten für die Ledererzeugung erwartet werden. Der Anfall an Fischhäuten in Deutschland, insbesondere an Häuten von kleineren Seefischen wie Kabeljau, Schellfisch, Lengfisch u. dgl., die bisher für die Fischmehlfabrikation verwendet wurden, ist sehr erheblich. Die Fischhaut unterscheidet sich in ihrer Struktur weitgehend von der Haut der Säugetiere. Sie

¹²⁾ Vgl. D. R. P. 487670, *E. Stiasny*; 529419, *M. Bergmann*; 642728, 639787, 645389, *J. G. Farbenindustrie*; Franz. Pat. 807925, *J. G. Farbenindustrie*; Brit. Pat. 468157, *J. G. Farbenindustrie*.

¹³⁾ D. R. P. 651992 u. 655735, *Otto Röhm*, Darmstadt.

¹⁴⁾ Franz. Pat. 808119, Franz. Pat. 47997 u. 47998; Amer. Pat. 2087849.

¹⁵⁾ *C. Rieß*, *Stiasny-Festschrift*, Ed. Roether Verlag, Darmstadt 1937, S. 366, und *K. Lindner*, *Collegium* 1938, 145.

besteht nicht wie diese aus einem regellosen, dichten, verfilzten Geflecht von Fasern, sondern aus Fasern, die nach Art eines Gewebes kreuzweise verflochten sind. Auch die Eigenschaften der Fischhautfaser sind andere. Sie schrumpft beispielsweise beim Erhitzen in Wasser bei viel niedrigerer Temperatur als die Kollagenfaser der Säugetiere; auch ist sie gegen Säuren und Alkalien empfindlicher als diese. Trotzdem ist es bei Beobachtung genügender Sorgfalt möglich, aus diesen Häuten ein sehr brauchbares Leder herzustellen. Das Fischleder ist sogar recht reißfest und für die verschiedensten Zwecke geeignet. Die eigenartige Narbung der Fischhaut und die Zurichtung mit oder ohne Schuppen bietet viel Variationsmöglichkeiten und macht das Leder besonders für die Herstellung von Galanteriewaren und kunstgewerblichen Gegenständen wertvoll. Auch Handschuhleder und feine Schuhoberleder können aus Fischhaut erzeugt werden.

Ein sehr geeignetes Material für den Ersatz von Großviehhäuten ist die Haifischhaut, die nach Entfernung der kieseläurehaltigen Bestandteile der Haut ein vorzügliches Leder liefert. Eine weitere Förderung des deutschen Haifischfanges ist daher sehr zu begrüßen. Auch die Gerbung der Walfischhaut kann nach der Wiederaufnahme des Walfanges für die Ledererzeugung an Bedeutung gewinnen. Alle diese Maßnahmen können aber nur bis zu einem gewissen Grade dem Mangel an Rohhautmaterial entgegenwirken.

Selbstverständlich richtet die Lederindustrie ihr Augenmerk auch auf eine möglichst rationelle Verwertung der in ihren Betrieben anfallenden Nebenprodukte. Es ist hier vor allem auf die Gewinnung von Haaren und Wolle hinzuweisen, die das unentbehrliche Rohmaterial für die Filz- und Haargarnspinnereien bzw. die Wollindustrie darstellen. Bei der Enthaarung von Häuten und Fellen werden im allgemeinen starke keratinzerstörende Äschermittel, wie Kalk, Schwefelnatrium usw., verwendet, und man hat vielfach Verfahren benutzt, bei denen zugunsten einer guten Lederqualität auf eine einwandfreie Gewinnung der Haare verzichtet oder sogar das Haar völlig zerstört wurde. Es gibt aber heute gut arbeitende chemische Enthaarungsverfahren, bei denen die Wirkung der alkalischen Äschermittel so weit abgeschwächt ist, daß im wesentlichen nur die Haarwurzeln oder das sie umgebende Gewebe zerstört werden und das Haar nur soweit geschädigt wird, wie es für die Erhaltung einer guten, filz- und walfähigen Ware erwünscht ist. Besonders zu erwähnen sind auch die neuen biologischen mit Enzymen oder Bakterien arbeitenden Enthaarungsverfahren, bei denen die Haare so gut wie gar nicht angegriffen werden¹⁶⁾. Auch die Entwollungsverfahren unserer Gerbereien sind eingehend durchgearbeitet und in vieler Hinsicht verbessert worden. Die dabei gewonnene sogenannte Hautwolle ist bei dem heutigen Stande der Technik in keiner Weise als minderwertig anzusprechen. Bei sachgemäßer und sauberer Durchführung der modernen Entwollungsverfahren läßt sich eine Wolle erhalten, die in ihrer Beschaffenheit der Schurwolle absolut ebenbürtig ist. Sie hat sogar den Vorzug, daß sie im Stapel länger ist als diese, was für die Kammgarnspinnereien besonders wertvoll ist¹⁷⁾.

Die bei der Lederfabrikation anfallenden ungegerbten Hautabfälle, das sogenannte „Leimleder“, werden heute nicht mehr ausschließlich für die Leim- und Gelatineerzeugung, sondern in ganz beträchtlichem Umfange für die Herstellung von hochwertigeren Produkten, wie künst-

liche Därme, Roßhaar, verwendet¹⁸⁾. Die Hautabfälle werden, nachdem sie durch eine geeignete, evtl. aufeinanderfolgende Vorbehandlung mit alkalischen und sauren Quellungsmitteln aufgelockert sind, durch Zerkleinerung unter möglicher Schonung der Faser in eine plastische, breiförmige Fasermasse von bestimmtem Gehalt an Feuchtigkeit übergeführt. Diese Masse wird durch Ringdüsen gepreßt und auf diese Weise unter gleichzeitigem Einblasen von Luft oder anderen Gasen in Schlauchform gebracht, getrocknet und gehärtet. Diese aus Eiweiß bestehenden Kunstdärme besitzen eine große Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchung und kommen in ihren Eigenschaften den natürlichen Därmen recht nahe, so daß sie bereits heute weitgehend als Ersatz für aus dem Ausland eingeführte Naturdärme verwendet werden können. Der gleiche Faserbrei, durch sich verjüngende Düsen gepreßt, ergibt Fäden, die nach der Gerbung mit Chromsalzen und entsprechender Zurichtung z. B. als künstliches Roßhaar Verwendung finden können. Nach neueren Verfahren ist es auch möglich, aus Hautabfällen durch schonende Zerkleinerung, Entwässerung des erhaltenen Faserbreies mit in Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln und anschließende Behandlung mit Gerbstoffen und Weichmachungsmitteln wasserbeständige, biegsame, elastische Fasern herzustellen, die für die Gewinnung von Watte, Textilgeweben unter Umständen Verwendung finden können¹⁹⁾.

Gegerbte Lederabfälle, wie insbesondere Falzspäne und Abschnitte von mineralisch gegerbten Ledern, werden heute in großem Umfange für die Kunstledergewinnung verwendet. Die Abschnitte werden in geeigneten Zerkleinerungsmaschinen in Gegenwart von Wasser zerfasert und der erhaltene Faserbrei nach Zusatz von Binde- und Weichmachungsmitteln zu Kunstleder verarbeitet. Als Bindemittel wurde bis vor kurzem ausschließlich Latex verwendet, während wir heute mit Buna oder mit auf Acrylsäure-, Polystyrol- od. dgl. Basis aufgebauten Kunstprodukten ein mindestens ebenso gutes Erzeugnis erhalten. Diese Kunstleder eignen sich insbesondere für die Herstellung von Kappen, Brandsohlen und auch als Besohlungsmaterial. Für die Verwendung als Sohlleder haben sie allerdings den Nachteil, daß sie ähnlich wie die Sohlen aus natürlichem oder künstlichem Gummi so gut wie luftundurchlässig sind. Um sicherzustellen, daß nur in jeder Hinsicht einwandfreie Materialien zur Anwendung gelangen, sind für die Zulassung neuer Austauschstoffe für Leder, insbesondere für Sohlleder, besondere Prüfungsverfahren festgelegt²⁰⁾.

In diesem Zusammenhang ist auch auf jene schon seit Jahren bekannten Kunstprodukte hinzuweisen, die durch Auftragen von mehreren Nitrocelluloseschichten auf Gewebbahnen erhalten werden oder die nach neueren Verfahren durch Aufwalzen von künstlichen Polymerisationsprodukten auf Stoffbahnen hergestellt werden. Die Produktion dieser Erzeugnisse hat ganz bedeutend zugenommen, da sie sich als Ersatz für Leder für viele Verwendungszwecke vorzüglich bewährt haben. So sind sie z. B. wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse für die Verkleidung von Automobilen sehr geschätzt. Andererseits wird Kunstleder, wie es nun auch hergestellt sein mag, in absehbarer Zeit das natürliche Leder nicht voll ersetzen können, da man ihm vorerst nicht die Summe der Eigenschaften verleihen kann, die das Naturleder aufweist. [A. 52.]

¹⁶⁾ Franz. P. 817692 und Franz. P. 801661, Otto Röhm, Darmstadt.

¹⁷⁾ E. Franz u. M. Hardtmann, Mellands Textilber. 16, 437, 489 [1934]; W. Graßmann u. H. Scholz, Leder-Ztg. Nr. 77 [1938].

¹⁸⁾ D. R. P. 659490, Naturinwerk Becker & Co., Weinheim; D. R. P. 652874, Carl Freudenberg, G. m. b. H., Weinheim.

¹⁹⁾ Franz. P. 781138, Franz. P. 795027, Franz. P. 796279, Brit. P. 466064, Carl Freudenberg, G. m. b. H., Weinheim.

²⁰⁾ Vgl. hierzu F. Stather, Chemiker-Ztg. 61, 445 [1937].