

# Untersuchungen zur Entstehung und Vermeidung von Chromat in Leder aus dem Jahre 1999

Von Christiane Hauber und Heinz-Peter Germann, Lederinstitut Gerberschule Reutlingen

## Problemstellung

Die Chromgerbung, das heißt die Gerbung mit Cr(III)-salzen, ist mit einem Anteil von über 80 % an der Herstellung von Leder die wichtigste Gerbart, und aufgrund ihrer technischen Vorteile und der vielseitigen Verwendbarkeit chromgegerbten Leders ist auch für die Zukunft keine Änderung absehbar. Seit einiger Zeit wird bei der Prüfung von chromgegerbtem Leder auf Schadstoffe mit Besorgnis das Auftreten von Chromat [Cr(VI)] festgestellt. Die Ursachen dafür waren bisher weitgehend unklar. In einer Matrix mit einem hohen Anteil organischer Substanz und einem niedrigen pH-Wert kann nach chemischem Verständnis Cr(VI) nicht beständig sein. Chrom(III)-sulfat, der übliche Chromgerbstoff, wird ja unter anderem gerade auf diesem Wege aus Chrom(VI)-Verbindungen hergestellt. Bei einem niedrigen pH-Wert findet die Reduktion hier unter Zugabe organischer Stoffe statt. Es muss daher ein synergistischer Effekt verschiedener Komponenten angenommen werden.

Als Quelle einer möglichen Cr(VI)-Bildung im Leder wurde die Neutralisation von Wetblue genannt bei der noch vorhandene Säurereste neutralisiert und der pH-Wert des Leders erhöht werden. Eine andere potentielle Möglichkeit im Laufe der Lederherstellung ist die sogenannte Broschur vor der Färbung des Leders. Als Broschurmittel wird hier in der Praxis sehr häufig Ammoniak verwendet, das in einer Flotte zum Teil über Nacht auf Crustleder einwirkt, um die Durchfärbung zu erleichtern. Es wurde auch daran gedacht, dass das Trocknen und besonders das Zwischentrocknen des Leders für die Cr(VI)-Bildung günstige Bedingungen schaffen könnte. Es wurde angenommen, dass durch Sonnenlicht oder Hitze Cr(III) zu Cr(VI) oxidiert werden kann. Ein gewisser Einfluss von Fettsäuren aus dem Fettlicker kann nicht ausgeschlossen werden.

## Studies on Formation and Avoidance of Chromate in Leather

Holding a share of 80% of leather production, chrome tannage, i. e. tanning with Cr(III) salts, is the most important type of tannage, and there is no change foreseeable either in the future, because of its technical benefits and the universal usability of chrome-tanned leather. Since some time, in tests of chrome-tanned leather for harmful matters chromate [Cr(VI)] has been found. This causes concern. Until now the reasons for this phenomenon were unknown, to a large extent. If a chemical approach is followed, Cr(VI) cannot be stable in a matrix containing a high portion of organic matter and having a low pH value. This is just one of the ways, how chromium(III) sulphate, the common chrome-tanning agent, is produced from chromium(VI) compounds. In this case the reduction is performed at a low pH value, with addition of organic matters. Therefore, a synergetic effect of different components should be assumed.

The process of wet-blue neutralization, where still existing acid residues are neutralized and the pH value of the leather is raised, were mentioned as source of possible Cr(VI) formation in leather. The so-called wetting-back prior to leather dyeing in the course of leather manufacture is another thinkable reason. Ammonia is very frequently used as wetting-back agent in practice. Partially over

night, it acts on crusts in a liquor in order to facilitate through-dyeing. Also drying and, especially, intermediate drying of leather were considered as factors that could provide favourable conditions for Cr(VI) formation. It was assumed that Cr(III) may be oxidized to Cr(VI) by sun light or heat action. A certain influence of fatty acids from the fatliquor cannot be excluded.

## Material und Methode

In Versuchen wurden Bekleidungs-, Möbel- und (Waterproof-) Schuhoberleder aus Rindhäuten hergestellt, um die wichtigsten Lederarten abzudecken. Das bedeutet, dass die Haut beziehungsweise Blöße zunächst zu Wetblue gegerbt wurde. Dieses wurde nach entsprechender Neutralisation mit unterschiedlichen Neutralisationsmitteln zu Crust gearbeitet. Dieser wurde nach Einsatz verschiedener Broschurmittel, die zur Förderung einer gleichmäßigen Durchfärbung der Leder notwendig sind, gefärbt. Einzelne Nassprozessstufen wurden durch Messung der Redox-Spannung der Flotten nach DIN 38 404 C6 auf ihre oxidierenden oder reduzierenden Eigenschaften untersucht. Es wurde auch das Chromatreduktionspotential einzelner Prozessflotten nach Zusatz von 10 bzw. 5 mg·l<sup>-1</sup> Chromat in Anlehnung an die DIN-Methode 38 405 gemessen.

In weiteren Versuchen wurde der Einfluss von Nachgerbung, Färbung und Fettung untersucht.

Der Cr(VI)-Gehalt der hergestellten und/oder gefärbten Leder wie auch verschiedener Zwischenprodukte wurde nach DIN 53 314 photometrisch auf der Grundlage der Farbreaktion zwischen Cr(VI) und 1,5-Diphenylcarbazid bestimmt.

Die Leder wurden hierbei nicht nur im luftgetrockneten Zustand untersucht, sondern auch nach 24-stündiger Hitzebehandlung bei 80°C im Trockenschrank, und zahlreiche Muster auch nach einer intensiven UV-Bestrahlung (48 Stunden im Xenotest-Gerät). Diese drastische Behandlung der Leder diente dazu, unter dem Einfluss harter Bedingungen, die im Gebrauch nicht unbedingt herrschen, eine mögliche Neigung zur Cr(VI)-Bildung zu erkennen.


## Ergebnisse

### Neutralisation

In Neutralisationsversuchen von Wetblue zur Herstellung von Crust für Möbelleder, Bekleidungsleder und Waterproof-Schuhoberleder wurden die Redox-Spannung und das Chromat-reduktionsvermögen einzelner Prozeßflotten gemessen. Die Wetblue wurden praxisüblich und zum Vergleich mit einem reduzierend wirkenden Hilfsmittel neutralisiert. Als auswertbar erwies sich allein die Messung des Chromatreduktionsvermögens (Zusatz von 5 bzw. 10 mg Cr(VI)/l) der Flotten.

### Tabelle 1:

**Tabelle 1: Cr(VI)-Bildungsmöglichkeiten bei natürlichen Crustledern in Abhängigkeit von der Neutralisation**



Lederart	Hitze-behandlung	Reduzier. Neutral. mg Cr(VI)/kg TS	Standard-Neutral. mg Cr(VI)/kg TS
<b><u>Bekl.leder</u></b>			
Wet blue	–	n.n.	n.n.
Crust	–	n.n.	n.n.
	60°C	n.n.	n.n.
	80°C	n.n.	4,3
<b><u>Waterproof</u></b>			
Crust	–	n.n.	n.n.
	80°C	n.n.	n.n.
<b><u>Möbelleder</u></b>			
Crust	–	n.n.	n.n.
	80°C	n.n.	7,0

n.n. = nicht nachweisbar

Ein Zusammenhang zwischen gemessenem Chromatreduktionsvermögen und der Neigung der fertiggestellten Leder zur Cr(VI)-Bildung war jedoch nicht zu erkennen. Die Cr(VI)-Gehalte der unterschiedlich neutralisierten Crustleder lagen bei den luftgetrockneten Proben erwartungsgemäß in jedem Fall unter der analytischen Nachweisgrenze von 3 mg/kg Trockensubstanz Leder (siehe Tabelle 1). Wurden die Proben aber einer ausgedehnten Hitzebehandlung von 80°C ausgesetzt, bildeten sich in einzelnen Fällen nachweisbare Cr(VI)-Spuren. Die so gefundenen Cr(VI)-Gehalte lagen bei den nach der Standardrezeptur neutralisierten Ledern höher.

Die Messung des Reduktionsvermögens der Prozessflotten gegenüber Chromat wurde auch in Färbeversuchen an Crust für Möbel-, Bekleidungs- und Waterproof-Leder mit verschiedenen Broschur-Hilfsmitteln durchgeführt.

Als Beispiel sollen die Ergebnisse von Färbungen auf unterschiedlich neutralisierten Möbel-Crustledern (Neutralisation unter Miteinsatz eines reduzierenden Hilfsmittels und Standardneutralisation) und Verwendung verschiedener Broschur-Hilfsmittel vorgestellt werden.

Das Reduktionsvermögen der Flotten war im Falle der mit einem reduzierenden Hilfsmittel neutralisierten Crustleder höher. Wurde dieses auch in der Broschur verwendet, war das Reduktionsvermögen der Flotte in der Broschur höher als in den anderen Varianten. Der Cr(VI)-Gehalt aller gefärbten Leder lag im luftgetrockneten Zustand unter der Nachweisgrenze. Nach Hitzebehandlung (24 h bei 80°C) enthielten allerdings die mit Ammoniak beziehungsweise Natriumbicarbonat broschierten Proben Chromat (siehe Tabelle 2).

## Tabelle 2:

**Tabelle 2: Cr(VI)-Bildungsmöglichkeiten bei gefärbtem Möbelleder-Crust in Abhängigkeit vom Broschur-Hilfsmittel**

<b>Broschur-Hilfsmittel</b>	<b>Hitzebehandlung</b>	<b>Reduzier. Neutral.</b> <small>mg Cr(VI)/kg TS</small>	<b>Standard-Neutral.</b> <small>mg Cr(VI)/kg TS</small>
<b>Reduzier. Hilfsmittel</b>	– 80°C	n.n. n.n.	n.n. n.n.
<b>Kation. Fett.mittel</b>	– 80°C	n.n. n.n.	n.n. 3,6
<b>Ammoniak</b>	– 80°C	n.n. 19,5	n.n. 14,4
<b>Natrium-bicarbonat</b>	– 80°C	n.n. 37,1	n.n. 40,3


n.n. = nicht nachweisbar

In einem anderen Versuch (in dem mit einem reduzierenden Hilfsmittel bzw. mit Ammoniak broschiert wurde), erfolgte das Absäuern nach Teilung des Versuchsmaterials sowohl mit Ameisensäure als auch mit Ascorbinsäure. Trotz des hohen Reduktionsvermögens der Flotten bei Absäuern mit der reduzierenden Ascorbinsäure konnte allein durch diese Maßnahme ein Entstehen von Cr(VI) im resultierenden Leder bei anschließender Hitzebehandlung nicht vollständig verhindert werden.

## Vegetabile Nachgerbung

Versuche mit Waterproof-Schuhoberleder zeigten, dass die Crust- und gefärbten Leder auch nach extremer Behandlung keinen Cr(VI)-Gehalt aufwiesen. Der Hauptunterschied zur Möbel- und Bekleidungsleder Rezeptur ist die Verwendung von Mimosa Davon ausgehend wurden Versuche mit verschiedenen Nachgerbstoffen durchgeführt. So wurden Wetblue-Streifen praxisüblich mit Natriumformat und Natriumbicarbonat neutralisiert und mit je 10 % Tara, Mimosa (vegetabile Gerbstoffe), einem synthetischen Nachgerbstoff und einem chromhaltigen Gerbstoff nachgegerbt. Ein Blindversuch blieb ohne Nachgerbung. Alle Varianten wurden mit 8 % Fettungsmittel gefettet und praxisüblich zu Crust gearbeitet (Tabelle 3).

## Tabelle 3:


**Tabelle 3: Cr(VI)-Bildungsmöglichkeiten bei naturellen Crustledern in Abhängigkeit von der Nachgerbung** 

Nachgerbung	Hitzebehandlung	mg Cr(VI)/kg TS
Tara (10%)	–	n.n.
	80°C	n.n.
Mimosa (10%)	–	n.n.
	80°C	n.n.
Syntan (10%)	–	n.n.
	80°C	19,9
Chrom (0,75% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	–	n.n.
	80°C	26,5
Wasser (Blindprobe)	–	n.n.
	80°C	39,9

n.n. = nicht nachweisbar

Ähnliche Ergebnisse wurden mit Nachgerbungen mit unterschiedlichen vegetabilen Nachgerbstoffen (Mimosa, Tara, Kastanie, Quebracho ord. und Quebracho sulf.) sowohl nach Standardneutralisation als auch nach Neutralisation mit einem reduzierenden Hilfsmittel (Tabelle 4) erzielt.

## Tabelle 4:

**Tabelle 4: Cr(VI)-Vermeidung durch Vegetabil-Nachgerbung - I** 

Nachgerbstoff	Probe	Neutral. mit red. Hilfsmittel	Standard-Neutralisation
mg Cr(VI)/kg TS			
3% Mimosa	luftr.	n.n.	n.n.
	80°C	n.n.	n.n.
3% Tara	luftr.	n.n.	n.n.
	80°C	n.n.	n.n.
3% Kastanie	luftr.	n.n.	n.n.
	80°C	n.n.	n.n.
3% Quebr. ord.	luftr.	n.n.	n.n.
	80°C	n.n.	n.n.
3% Quebr. sulf	luftr.	n.n.	n.n.
	80°C	n.n.	n.n.

n.n. = nicht nachweisbar

Für manche Lederarten können keine größeren Mengen an vegetabilen Nachgerbstoffen eingesetzt werden, daher erschien es wichtig, die unteren Grenzen zu kennen, bei denen (unter den kritischen Testbedingungen) noch eine Unterdrückung der Cr(VI)-Bildung beobachtet werden kann. Die Ergebnisse von Nachgerbversuchen mit unterschiedlichen Angeboten an vegetabilen Gerbstoffen (Tabelle 5) zeigen, dass schon ein geringer Zusatz zur sicheren Vermeidung einer Cr(VI)-Bindung unter Extrembedingungen beitragen kann. Auch hier wurden die Ledermuster praxisüblich neutralisiert und gefettet.

## Tabelle 5:

**Tabelle 5: Cr(VI)-Vermeidung durch Vegetabil-Nachgerbung - II.1**

Angebot	Nachgerbstoff	Probe	mg Cr(VI)/kg TS
4%	Tara	luftgetr.	n.n.
		80°C	n.n.
		UV	n.n.
2%	Tara	luftgetr.	n.n.
		80°C	n.n.
1%	Tara	luftgetr.	n.n.
		80°C	n.n.
0,5%	Tara	luftgetr.	n.n.
		80°C	n.n.
0,25%	Tara	luftgetr.	n.n.
		80°C	3,3
		UV	n.n.
-	(ohne)	luftgetr.	n.n.
		80°C	69,2
		UV	27,5

n.n. = nicht nachweisbar

**Tabelle 5: Cr(VI)-Vermeidung durch Vegetabil-Nachgerbung - II.2**

Angebot	Nachgerbstoff	Probe	mg Cr(VI)/kg TS
4%	Mimosa	luftgetr.	n.n.
		80°C	4,5
		UV	3,0
2%	Mimosa	luftgetr.	n.n.
		80°C	3,2
1%	Mimosa	luftgetr.	n.n.
		80°C	5,7
0,5%	Mimosa	luftgetr.	n.n.
		80°C	6,9
0,25%	Mimosa	luftgetr.	n.n.
		80°C	4,5
		UV	3,5

n.n. = nicht nachweisbar

Nach extremer Nachbehandlung (Hitze- und UV-Behandlung) der Leder reicht das Mimosa-Angebot aber offensichtlich nicht aus, um eine Cr(VI)-Bindung vollständig zu unterdrücken. Der pflanzliche Gerbstoff Tara hat dagegen eine bessere Wirkung; alle Angebote waren ausreichend, um die Cr(VI)-Bildung zu vermeiden. Deutlich sind die Analysenergebnisse der Blindprobe ohne Zusatz von Vegetabilgerbstoff, die unter den genannten Bedingungen zu vergleichsweise hohen Cr(VI)-Werten führten.

## Fettungsmittel

Nachdem die Ergebnisse keinen eindeutigen Zusammenhang der Cr(VI)-Bildung im Leder mit den Neutralisationsbedingungen zeigten, andererseits bei gleicher Nachgerbung aber unterschiedlichen Fettungsmitteln unterschiedliche Cr(VI)Mengen gefunden wurden, wurde der Einfluss der Fettungsmittel näher betrachtet.

Es wird vermutet, dass freie peroxidische Radikale, die sich besonders durch Oxidation von ungesättigten Fetten bilden können, zur Cr(III)-Oxidation beitragen.

Als Hypothese kann daher angenommen werden, dass Fett-Rohstoffe mit höherer Jodzahl, das heißt mehr ungesättigten Bindungen, im Zusammenhang mit einer möglichen Cr(VI)-Bildung im Leder eine Rolle spielen können. Diesbezügliche Versuche wurden nach einer Chromnachgerbung (3% Produkt) und praxisüblicher Neutralisation mit Natriumformiat und Natriumbicarbonat auf pH max. 5,5 durchgeführt. Die Fattung erfolgte mit je 10% Fattungsmittel, zu deren Herstellung Fischöle mit unterschiedlichen Jodzahlen verwendet wurden. Die Analysenergebnisse der Tabelle 6 zeigen für die luftgetrockneten und 80°C behandelten Varianten keine Unterschiede. Bei niedriger Jodzahl waren aber die Cr(VI)-Gehalte nach UV-Behandlung deutlich niedriger.

## Tabelle 6 und Tabelle 7:

**Tabelle 6: Einfluss der Lederfattung – I**



Fattungsmittel	mg Cr(VI)/kg TS		
	luftgetr.	80°C	UV
0% Fattungsmittel	n.n.	n.n.	n.n.
10% Fischölsulfitat (Jz 150-160)	n.n.	40,0	32,4
10% Fischölsulfitat (Jz 110-130)	n.n.	40,1	14,4
10% synthetisches Fattungsmittel	n.n.	n.n.	n.n.
10% Fischölsulfitat (Jz 110-130) Alkylsulfoester	n.n.	29,2	12,6

n.n. = nicht nachweisbar

**Tabelle 7: Einfluss der Lederfattung – II**



Fattungsmittel	mg Cr(VI)/kg TS		
	luftgetr.	80°C	UV
Synthetisches Fattungsmittel (ölsäurefrei)	n.n.	n.n.	n.n.
Synthetisches Fattungsmittel (ölsäurehaltig)	n.n.	20,7	9,8
Fischölsulfitat	n.n.	50,4	17,2
Fischölsulfitat + Alkylsulfoester	n.n.	47,4	13,1
Alkylsulfoester + Weißölemulsion	n.n.	n.n.	6,2
Fischölsulfonat	n.n.	16,2	20,3
Trioleinsulfonat	n.n.	43,2	43,4

n.n. = nicht nachweisbar

Eine Gegenüberstellung bestimmter Fattungsmitteltypen (Tabelle 7) zeigt, dass sich neben dem ungesättigten Charakter bestimmte Komponenten des Fattungsmittels, besonders Ölsäure, auf die

Cr(VI)-Bildung auswirken können. Ölsäure enthält nur eine Doppelbindung, begünstigt aber offensichtlich die Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI). Die Analysenwerte aller luftgetrockneten Leder ergaben keinen Befund auf Cr(VI). Nach der Hitzebehandlung erweist sich die Verwendung synthetischer Fettungsmittel (ohne ungesättigte Komponenten) als besonders vorteilhaft. Es zeigt sich aber, dass auch bei ausschließlicher Verwendung eines synthetischen Fettungsmittels Cr(VI)-Bindung möglich ist, wenn es Ölsäure enthält. Es bestätigt sich auch in dieser Reihe, dass bei Verwendung sulfittierter und sulfonierter Fischölabkömmlinge eine stärkere Neigung zu Cr(VI)-Bildung vorhanden ist, wenn Hitze und UV-Strahlung als Extrembedingungen einwirken können.

Als ungünstig muss auch die Verwendung bestimmter Fettungsmittel auf Lecithin-Basis eingeschätzt werden, wie sie zum Beispiel zur Fettung von Bekleidungsleder eingesetzt werden.

## Fettung und Nachgerbung

Es hat sich gezeigt, dass sowohl bei Einsatz bestimmter Nachgerbstoffe als auch bestimmter Fettungsmittel selbst unter Extrembedingungen keine Cr(VI)-Bildung im Leder zu beobachten ist. Im folgenden soll daher die Wirkung von Nachgerbung und Fettung gemeinsam betrachtet werden. In einer Versuchsreihe (Tabelle 8) wurden verschiedene Fettungsmittel in Kombination mit einer Polymer- bzw. Mimosanachgerbung eingesetzt.

In der Variante ohne Fettungsmittel verhält sich die Mimosanachgerbung ungünstiger als die Polymernachgerbung. In Kombination mit Fettungsmitteln, z.B. Fischölsulfat, war bei der Mimosanachgerbung jedoch grundsätzlich eine geringere Neigung zur Cr(VI)-Bildung zu beobachten.

### Tabelle 8:

**Tabelle 8: Einfluss verschiedener Kombinationen von Fettung und Nachgerbung**

Fettung/ Nachgerbung	mg Cr(VI)/kg TS		
	luftgetr.	80°C	UV
0% Fettungsmittel/ Polymer	n.n.	n.n.	n.n.
0% Fettungsmittel/ Mimosa	n.n.	4,8	5,3
14% Fischölsulfat/ Polymer	n.n.	35,6	18,2
14% Fischölsulfat/ Mimosa	n.n.	3,2	4,6
14% Synthet. Sulfonat/ Polymer	n.n.	5,5	6,2
14% Synthet. Sulfonat/ Mimosa	n.n.	n.n.	3,5

n.n. = nicht nachweisbar


Unter den vegetabilen Nachgerbstoffen zeichnet sich Tara durch eine besonders gute Wirksamkeit in der Unterbindung einer Chromat-Bildung aus. Es wurden daher bereits untersuchte Fettungsmittel (siehe Tabelle 7) mit unterschiedlich hohen Tara-Angeboten kombiniert, um erkennen zu können, welche Tara-Mengen geeignet sind, die Cr(VI)-Bildung in jedem Fall sicher zu unterdrücken. Wetblue



wurde dazu mit Natriumformiat und Bicarbonat neutralisiert, anschließend gewaschen, mit dem jeweiligen Tara-Angebot nachgerberbt, gewaschen und mit je 10 % Fettungsmittel gefettet.

Dabei wurden nur bei Verwendung eines ölsäurehaltigen synthetischen Fettungsmittels bereits beim luftgetrockneten Leder - ohne Tara-Nachgerbung - Cr(VI)-Spuren gefunden (Tabelle 9). Aus Tabelle 9 geht hervor, dass es im Falle des (Alleineinsatzes eines) Fischölsulfonats (80°C- und UV-Behandlung) und Fischölsulfitats (UV-Behandlung) nicht gelungen ist, mit Hilfe der angewandten, geringen Mengen an Tara die Cr(VI)-Bildung vollständig zu unterdrücken. In allen anderen Fällen aber bewirkte die Nachgerbung mit relativ geringen Mengen an Tara eine sichere Vermeidung von Cr(VI).

### Tabelle 9:


**Tabellè 9: Einfluss der Tara-Nachgerbung bei verschiedenen Fettungen** 

<b>Fettung</b>	<b>Probe</b>	<b>ohne Tara</b>	<b>0,25% Tara</b>	<b>0,5% Tara</b>	<b>2% Tara</b>
<b>mg Cr(VI)/kg TS</b>					
<b>Synthet.</b>	luftgetr.	3,2	n.n.		
<b>Fett.mittel I</b> (ölsäurehaltig)	80°C	65,0	n.n.		
	UV	31,8	4,0	n.n.	
<b>Synthet.</b>	luftgetr.	n.n.	n.n.		
	80°C	n.n.	n.n.		
<b>Fett.mittel II</b> (ölsäurefrei)	UV	13,1	4,3	n.n.	
	luftgetr.	n.n.	n.n.		
<b>Fischöl-sulfitat</b>	80°C	47,1	36,4	8,4	n.n.
	UV	70,1	38,9	9,1	4,1
<b>Fischölsulfitat</b>	luftgetr.	n.n.	n.n.		
<b>Alkylsulfoester</b>	80°C	6,6	3,3	n.n.	
	UV	51,7	34,9	5,9	n.n.
<b>Fischölsulfonat</b>	luftgetr.	n.n.	n.n.		
	80°C	39,3	29,9	19,5	6,9
	UV	63,1	39,4	8,4	4,7
<b>Trioleinsulfonat</b>	luftgetr.	n.n.	n.n.		
	80°C	5,2	3,5	n.n.	
	UV	49,5	23,7	n.n.	
<b>(ohne)</b>	luftgetr.	n.n.	n.n.		
	80°C	n.n.	n.n.		
	UV	5,6	n.n.		

n.n. = nicht nachweisbar

### Tabelle 10:

**Tabelle 10: Einfluss verschiedener Tara-Nachgerbung**



Probe / Variante	mg Cr(VI)/kg TS		
	luftgetr.	80°C	UV
<b>Wet blue</b>			
-original	n.n.	n.n.	3,7
-neutralisiert	8,2	10,2	16,7
<b>Nachgerbung</b>			
- ohne Tara	n.n.	20,1	23,8
- Extrakt 71%	n.n.	n.n.	n.n.
-Gerbmittel 50%	n.n.	n.n.	n.n.
-Flüssigextrakt 50%	n.n.	n.n.	n.n.
-Extrakt 61%	n.n.	n.n.	n.n.
<b>Fettung (Crust)</b>			
- ohne Tara	9,2	32,4	33,7
- Extrakt 71%	n.n.	n.n.	n.n.
-Gerbmittel 50%	n.n.	n.n.	n.n.
-Flüssigextrakt 50%	n.n.	n.n.	n.n.
-Extrakt 61%	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. = nicht nachweisbar

Der Einfluss verschiedener Tara-Qualitäten (Extrakt mit 71 % Gerbstoff, Gerbmittel mit 50 %, flüssiger Extrakt mit 50 % und ein weiterer Extrakt mit 61 % Gerbstoff) auf die Cr(VI)-Bildung wurde in Versuchen zur Herstellung von Autopolsterleder untersucht. Dabei wurde von einem Wetblue ausgegangen, das nach UV-Bestrahlung schon einen leicht erhöhten Cr(VI) Wert aufwies. In der Neutralisation wurde bereits eine geringe Menge konventionelles Fettungsmittel eingesetzt, desgleichen in der Nachgerbung. Die nach Neutralisation, Nachgerbung und Fettung (jeweils ohne Tarazusatz) entnommenen Proben wiesen deutliche Cr(VI)-Gehalte nach 80°C- und UV-Behandlung sowie zum Teil schon Positivbefunde im luftgetrockneten Zustand auf (Tabelle 10), Bei allen vier verwendeten Tara-Qualitäten konnte durch deren Einsatz in der Nachgerbung die Cr(VI)-Bildung jedoch wirksam unterdrückt werden; auch nach der Behandlung unter Extrembedingungen konnte in keiner der Tara-nach-gegerbten Lederproben Cr(VI) nachgewiesen werden.

## Einfluss der Lagerung

Die vorherrschende Meinung ist, dass während der Lagerung von Leder eventuelle Cr(VI)-Gehalte zunehmen könnten. Einige Leder (Bekleidungs-, Möbel- und Schuhoberleder) wurden deshalb nach 2-3 monatiger Lagerdauer von neuem einer Chrom(VI)-Analyse unterzogen.

Die Cr(VI)-Gehalte, die nach der Lagerung der jeweiligen Muster bestimmt wurden, zeigen in einigen Fällen eine deutliche Tendenz zur Abnahme, in anderen aber auch zur Zunahme gegenüber den Ausgangswerten. Deutlich wird anhand der Ergebnisse aber auch, dass beim Einsatz von vegetabilen Gerbstoffen in der Nachgerbung und Fettungsmitteln, die zum ursprünglichen Analysenzeitpunkt nicht zu einer Cr(VI)-Bildung beitrugen, auch nicht mit einer Erhöhung der Cr(VI)-Werte während der Lagerung zu rechnen ist. Diese Beobachtungen können eine Erklärung für sehr unterschiedliche

Analysenergebnisse sein, die zum Teil in verschiedenen Labors bestimmt wurden und bisher meist mit Unzulänglichkeiten der Analysenmethode beziehungsweise -bedingungen erklärt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Wechselwirkung zwischen Chromkomplexen und anderen Inhaltsstoffen im Leder mit der Gerbung offensichtlich nicht abgeschlossen ist.

## **Einfluss mechanischer Prozesse**

Beim Schleifvorgang zum Beispiel zur Herstellung von Nubuk-leder besteht zumindest zonenweise eine Energie-(Hitze-)einwirkung, weshalb ein möglicher Einfluss auf eine Cr(VI)-Bildung im Leder angenommen werden könnte. Nach unseren Erkenntnissen wird jedoch in vorher Cr(VI)-freien Ledern auch durch diese mechanische Bearbeitung kein Cr(VI) gebildet. Bei nachweisbaren Anfangsgehalten an Cr(VI) ist allerdings eine leichte Erhöhung dieser Werte in Abhängigkeit der eingetragenen Energie (das heißt Tourenzahl) festzustellen.

Auch die Vakuumtrocknung von Leder\* die nur mit einem kurzzeitigen stärkeren Erhitzen verbunden ist, hat bei ursprünglich Cr(VI)-freien Ledern keine Chromat-Bildung zur Folge.

## **Zusammenfassung**

Die Messergebnisse der Redox-Spannung einzelner Prozeßflotten ließen keine Aussage in bezug auf mögliche Cr(VI)-Bindung zu.

Die Messung des Chromatreduktionsvermögens der einzelnen Prozeßflotten gab Auskunft über das Reduktionsvermögen der Flotten. Ein Zusammenhang mit dem Cr(VI)-Gehalt der fertiggestellten Leder ist jedoch nicht zu erkennen.

Ein teilweiser Ersatz der praxisüblichen Neutralisationsmittel mit einem reduzierend wirkenden Hilfsmittel erwies sich als überlegen; die Cr(VI)-Bildung konnte so zum Teil wirksam verhindert werden.

Die Verwendung eines reduzierenden Hilfsmittels in der Broschur erwies sich als vorteilhaft. Stärker alkalisch wirkende Broschurmittel wie insbesondere Ammoniak und Natriumbicarbonat sollten möglichst vermieden werden.

Die Art der eingesetzten Fettungsmittel hat einen entscheidenden Einfluss auf die Möglichkeit einer Cr(VI)-Entstehung im Leder. Die größte Neigung zur Cr(VI)-Bildung haben hierbei die klassischen Fischölsulfonate und -sulfite, sowie Produkte mit hohen Anteilen an einfach oder mehrfach ungesättigten freien oder veresterten Fettsäuren. Von natürlichen und synthetischen Fettungsmitteln, welche frei von diesen Substanzen sind, geht keine Förderung der Cr(VI)-Bildung aus.

Von synthetischen und polymeren Nachgerbstoffen geht keinerlei Förderung einer Cr(VI)-Bildung aus, sie führten allerdings auch zu keiner Verhinderung der Cr(VI)-Bildung in kritischen Ledern nach Hitze- und UV-Behandlung.

Für die sichere Verhinderung von Cr(VI) im Leder spielen vegetabile Nachgerbstoffe eine hervorragende Rolle. In unseren Versuchen hatten die pflanzlichen Gerbstoffe Mimosa, Quebracho, Kastanie und Tara auch bei Hitze- und UV-Behandlung der Leder einen positiven Einfluss.

Besonders wirksam in diesem Zusammenhang ist der Gerbstoff Tara, der bei bestimmten Ledern bereits bei einem Angebot von 0,25 % eine sichere Cr(VI)-Unterdrückung - auch unter Extrembedingungen - bewirkte.

Ergebnisse von Analysen Cr(VI)-haltiger Lederproben vor und nach 2-3 monatiger Lagerung dokumentieren sowohl mögliche Ab- als auch Zunahmen im vorhandenen Cr(VI)- Gehalt der Leder.

Der mechanische Prozeß des Schleifens kann nur bei Lederproben, die bereits vor der mechanischen Einwirkung deutliche Cr(VI)-Werte aufwiesen, eine Erhöhung des Cr(VI) Gehalts bewirken.

Die Vakuumtrocknung der Leder, die nur mit einem kurzzeitigen Erhitzen verbunden ist, hat keine Cr(VI)-Bildung zur Folge.

## Literaturverzeichnis

1. Con/,iNT.J.:JALCA92(1997),119
2. Gruppo Sod veneti AICC: Konferenzbericht (1998)
3. Nickolaus, G.: XL International Congress on the Leather, Shoe Industries Proceedings, Budapest (1998)
4. Püntener,A.:JALCA91(1996), 126
5. Shi, B.: XXIVULTCS Congress proceedings, London, 1997
6. World Leather 11 (1998), 5
7. DIN 53 314: Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes in Ledern
8. DIN 38 405: Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphenyl-carbazid (D 24)
9. DIN 38 404: Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) - Bestimmung der Redox-Spannung

---

## Veröffentlichung:

C. Hauber, H.-P. Germann, Untersuchungen zur Entstehung und Vermeidung von Chromat in Leder, Leder + Häutemarkt, 9/1999, Nr. 6, S. 25-36

---

## Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [Veröffentlichungen](#), [Sonderdrucke](#), [unfallverhuetzung-leder-gerberei](#), [Umwelt](#), [schadstoffe](#), [abwasserbehandlung-gerberei](#), [chrom-vi](#)

## 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://lederpedia.de/> - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

Permanent link:

[https://lederpedia.de/veroeffentlichungen/untersuchungen\\_zur\\_entstehung\\_und\\_vermeidung\\_von\\_chromat\\_in\\_leder\\_aus\\_dem\\_jahre\\_1999](https://lederpedia.de/veroeffentlichungen/untersuchungen_zur_entstehung_und_vermeidung_von_chromat_in_leder_aus_dem_jahre_1999)

Last update: 2019/05/02 19:00

