

LEDERBEREIDING EN WETENSCHAP.

DOOR

Dr. W. STORTENBEKER.

(Slot.)

C. HET LOOIPROCES.

Nadat de dierlijke huid, gereinigd en voor het opnemen van looistof geschikt gemaakt is, wordt zij in *leder* omgezet, en wel door behandeling met een der volgende looimiddelen:

1. *Plantaardige looistoffen* (zg. looizuren); 2. *Aluin en keukenzout*; 3. *Chromiumverbindingen*; 4. *Traan*; 5. *Olie, eidojer en meel*; 6. *Formaldehyde*; — of eindelijk combinaties van sommige dezer stoffen.

De vraag rijst onwillekeurig hoe 't mogelijk is, dat zoo verschillende stoffen in hoofdzaak dezelfde uitwerking hebben. Het antwoord op deze vraag valt echter nog weinig bevredigend uit, of liever, er bestaan slechts eenige vermoedens dienaangaande. Het is echter een feit, waarmede elke theorie der ledervorming heeft rekening te houden.

Om niet te uitvoerig te worden zal ik mij bepalen tot de twee voor de practijk belangrijkste methoden, t.w. de *plantaardige- of runlooiing* en de *chroomlooiing*. De eerste stamt uit voorhistorische tijden, de laatste is pas 20 jaren oud. Looistof zonder meer beteekent dus nog altijd: plantaardige looistof (speciaal eikenschors) en van het looiproces sprekende, denkt men onwillekeurig in de eerste plaats aan dat met plantaardige looistof. Ook de theorie heeft zich hoofdzakelijk daarmede beziggehouden; ik zal nu eerst een en ander bespreken aangaande de theorie in 't algemeen, om daarna op de bijzonderheden der beide genoemde methoden terug te komen.

1. THEORIE VAN HET LOOIPROCES.

De samentrekkende werking, die eene looistofoplossing op onze slijmvliesen uitoefent, had in vroeger tijden onwillekeurig de meening

doen ontstaan, dat zij ook bij 't looien slechts dient om de vezels der huid te doen samentrekken en harder te maken. Een meer rationeel zienswijze vindt men 't eerst in een verslag van proeven door SÉGUIN ondernomen met de bedoeling om het looiproces te bespoedigen ¹⁾. Met verbazing leest men daar, dat vroeger niet alleen het looien, maar ook het kalken der huiden een jaar of langer duurde. En ofschoon de snellere looimethode van SÉGUIN eerst veel later in de practijk ingang heeft gevonden, is 't toch zeer merkwaardig, dat hij de beginselen, die thans op den voorgrond treden (looistof-oplossingen, bewegen der huiden, gebruik van extracten) reeds zoo scherp doet uitkomen.

In de schors is volgens SÉGUIN een bepaald, in water oplosbaar »principe« aanwezig (wij zouden thans zeggen: een bepaalde stof en noemen die eikenlooizuur), dat met de huid een onoplosbare verbinding kan aangaan. Want een looistof-oplossing in water bezit de eigenschap om een lijm-oplossing neer te slaan; en aangezien de huid de grondstof is der lijn, is het duidelijk, dat ditzelfde proces in de huid kan plaats hebben, m.a.w.:

Leder zou zijn een scheikundige verbinding van looizuur en lijn.

De meening van SÉGUIN vond bij zijn tijdgenooten en nog geruimen tijd daarna vrij algemeen bijval. Zij had dan ook hare voordeelen, verklaarde de verschijnselen op eenvoudige wijs, en liet zich, hoewel niet zonder bezwaren, tot andere looimethoden uitbreiden (de andere straks genoemde stoffen slaan lijn-oplossing niet of niet zoo gemakkelijk neer). Verschillende geleerden o.a. DAVY en G. J. MULDER hebben beproefd voor het neerslag van looizuur-lijn een bepaalde samenstelling, een formule, te vinden. Uit hunne onderzoekingen bleek echter, dat van één bepaalde samenstelling geen sprake was, men moest er minstens drie aannemen.

Ernstig verzet tegen deze theorie kwam eerst van FR. KNAPP (*»The pioneer of scientific research in leather manufacture«* ²⁾) zegt PROCTER) in een zeer merkwaardige verhandeling (Dingl. Pol. J., 1858).

KNAPP vestigt er de aandacht op, dat de verbinding van lijn met looizuur, nadat men ze van de oplossing gescheiden en gedroogd heeft, hard en bros is, terwijl leder zich juist onderscheidt door

¹⁾ Rapport au Comité de Salut public sur les nouveaux moyens de tanner les Cuirs, proposés par le cit. ARMAND SÉGUIN, par les cit. LELIEVRE et PELLETIER (Annales de Chimie, Tome 20, 1797).

²⁾ FR. KNAPP, die een zwager was van LIEBIG, is in 1904 op 90-jarigen leeftijd overleden; zijne levensbeschrijving vindt men in de Berichteder deutschen chem. Gesellschaft, deel 37.

buigzaamheid; en verder, dat door 't looien de structuur der huid niet alleen niet wordt aangetast, maar zelfs duidelijker te voorschijn komt. Ook behoudt de met de huid verbonden looistof hare scheikundige eigenschappen en kan er geheel (bij aluinlooing) of gedeeltelijk weer worden uitgewasschen. Eindelijk toont hij door een reeks van quantitatieve onderzoekingen met verschillende looistoffen aan, dat deze door de huid niet in bepaalde moleculaire verhoudingen worden opgenomen; en dat de verhouding tusschen huid en opgenomen looistof verandert met de concentratie der looistof-oplossing en met den aard van het oplossingsmiddel. Leder zou dus *geen* loozure lijm en ook *geen* gewone scheikundige verbinding zijn; maar wat dan wel?

In vochtigen toestand is de lederhuid smijdig, doch kan niet bewaard worden, bederft spoedig. Bovendien bezit zij de eigenschap om in water op te zwellen. Laat men haar drogen, dan is zij wel tegen bederf gevrijwaard, doch gaat in een schijnbaar structuurlooze, hoornachtige massa over en de vezels kleven zóó innig aaneen, dat zij door mechanische bewerkingen niet zijn te scheiden.

Het looiproces heeft nu ten doel het bederf tegen te houden, zonder aan de smijdigheid te kort te doen. In de tweede plaats, om het absorptie-vermogen voor water geheel of grootendeels te vernietigen. Verschillende stoffen hebben namelijk het vermogen in de huid door te dringen, de vezels te omhullen en aldus het aaneenkleven van deze na het drogen te beletten.

Elke stof, die deze eigenschappen bezit, is — volgens KNAPP — een looimiddel.

Eigenaardig in dit verband is de volgende proef: wanneer men de in water opgeweeke lederhuid eerst eenige uren in verdunnen, dan in sterken alcohol brengt en daarna droogt, blijkt zij in vele opzichten met (aluingaar) leder overeen te komen. Er kan geen sprake zijn van scheikundige binding, want daarvoor zijn twee stoffen noodig; — alleen de scheiding der vezels, tengevolge der wateronttrekking, kan de verandering bewerkt hebben. In water zwelt evenwel zulk leder op, en wordt weder huid.

KNAPP vat dus het looiproces op als een *physisch proces*; als een *oppervlakte-werking*, die tengevolge van de vezelige structuur der huid groote afmetingen aanneemt. 't Best laat het zich vergelijken met het verven der vezelstoffen, — een vergelijking, die door alle latere onderzoekers, hetzij voor- of tegenstanders van KNAPP, wordt overgenomen. Ook daarbij is het groote oppervlak een belangrijke factor; ook daarbij kan de verbinding zoodanig zijn, dat de kleurstof door water niet meer wordt verwijderd, terwijl zoogenaamde onechte

kleurstoffen (evenals bij de aluinlooing) weliswaar worden opgenomen door de vezels, maar door water weder worden uitgewasschen. De beschouwingen van SÉGUIN en van KNAPP kunnen nochtans als vertegenwoordigers beschouwd worden van de beide tegenstrijdige, maar toch niet geheel onverzoenlijke theorieën van het looi-proces — en met eenige wijziging ook van het verfproces —, die men de *chemische* en de *absorptie*-theorie zou kunnen noemen. Om dit te bevestigen, behoeft slechts te worden gewezen op een paar geschriften van jongeren datum.

In de bovenaangehaalde verhandeling van HEINZERLING (1904) wordt leder wel is waar niet meer gelijkgesteld met looizure lijm, en een ruime plaats opengelaten voor physische processen, doch *daarnevens* moeten, meent H., ongetwijfeld chemische processen een rol spelen. Om met de verschillende vormen, waaronder zich het looi-proces doet kennen, rekening te houden, vergelijkt hij dit hetzij met *harding*, zooals die voor histologische onderzoekingen door alcohol, chroomzuur, osmiumzuur plaats vindt, hetzij met *coagulatie*, zooals die door verschillende reagentia bij de proteïnestoffen wordt teweeggebracht. In dit laatste geval grijpt dan, in tegenstelling met het eerste, vaak scheikundige verbinding plaats; vooral bij zure reagentia, zooals looizuur, phosphorwolframzuur, ferrocyaanwaterstof, waarbij de in de proteïnestoffen aanwezige aminozuurgroepen zich van hun basische zijde zouden doen kennen. Zooals reeds is gezegd, verklaart men op een dergelijke wijs de eigenschap der gelatine en van 't huidweefsel om gemakkelijk zoowel zuren als bases te absorbeeren.

KOERNER (1898) daarentegen schaaft zich geheel aan de zijde van KNAPP, doch noemt met een meer modernen term het looi-proces een *adsorptie*-verschijnsel. Men verstaat onder *adsorptie* de eigenschap van sommige poreuze stoffen, zooals houtskool, om gassen en kleurstoffen of, zooals glaspoeder, om waterdamp aan hunne oppervlakte te verdichten; terwijl *absorptie*, zooals die volgens het vroeger medegedeelde bij de colloïden plaats grijpt, meer door de geheele massa geschiedt. VAN BEMMELEN heeft er echter terecht op gewezen dat tusschen beide groepen de grens niet te trekken valt; het is hier slechts een vraag van meer of minder. Heeft men nl. een poreuze stof met wijde kanalen, zeer groot in vergelijking met de moleculaire afmetingen, dan zou men van *adsorptie* kunnen spreken; zoo ook bij glas, dat niet poreus is en waar alleen de oppervlakte-laag werkzaam schijnt te zijn. Maar bij kool hebben de ruimten, waarin het verschijnsel plaats vindt, een zeer groot gezamenlijk oppervlak, waarschijnlijk wel vergelijkbaar met de toch soms nog microscopisch

zichtbare en met vloeistof gevulde holten in het netwerk bij de colloïden. De opgenomen stof zal van deze holten uit waarschijnlijk 't eerst door de *oppervlakte* der wanden worden opgenomen en zich vandaar in het inwendige van 't vastere weefsel verspreiden, waarbij misschien een meer innige doordringing moet worden aangenomen. Maar wie zal de grens tusschen beide verschijnselen aangeven? VAN BEMMELEN spreekt dus alleen van *absorptie*-verbindingen, die bij colloïden, in 't algemeen bij stoffen in den amorfen toestand, voorkomen, niet volgens *vaste* verhoudingen plaatsvinden en over 't geheel aan andere wetten gehoorzamen als de gewone scheikundige verbindingen. VAN BEMMELEN vestigt er tevens de aandacht op, dat het ontstaan van een absorptie-verbinding volstrekt niet onvereinigbaar is met het feit, dat dezelfde stoffen zich ook scheikundig kunnen verbinden. Integendeel:

de absorptie-verbinding is dikwijls de voorlooper van de scheikundige. Zoo absorbeert de gel van *kieselzuur* veel gemakkelijker bases, dan zuren; en zoo kan ook bij gelatine door de aanwezigheid van aminozuurgroepen in het molecuul de absorptie — zoowel van zuur als van basis — worden bevorderd, hoewel er nog geen eigenlijke scheikundige binding is ingetreden.

Doch al moge men geneigd zijn met KNAPP in het looiproces vooral het ontstaan van een absorptie-verbinding te zien, — geheel bevredigend is zijne theorie in zooverre niet, dat zij geen rekenschap geeft van de verschijnselen, welke in die van SÉGUIN juist op den voorgrond treden. Wanneer wij hier dezelfde vraag stellen, als bij de zwelling:

Hangt de looïng samen met de structuur der huid, of is zij een eigenschap der stof waaruit deze in hoofdzaak bestaat?

dan moet het antwoord ongetwijfeld anders luiden dan daar. Wanneer men lijmplaten in looistof-oplossingen brengt, (MUENTZ heeft dit o.a. beproefd) treden alleen zeer oppervlakkige veranderingen op. KNAPP zegt dan ook terecht:

»De verbinding van lijm met looizuur is geen leder; de structuur zoowel als de eigenschappen van het leder hangen met die van het huidweefsel innig samen.«

Doch aan de andere zijde zoekt men onwillekeurig verband tusschen het feit, dat de huid met zoo groote gretigheid looizuren opneemt en het feit, dat deze laatsten zelfs in zeer verdunde lijnoplossingen (0,02 pCt), in tegenstelling met bijna alle andere zuren, een neerslag verwekken. Men kan *aannemen*, dat dezelfde aantrekking, die tusschen huidsubstantie en looistof werkzaam is, zich ook reeds in den gelatinesol doet gevoelen, en aldus de afscheiding van het neerslag veroorzaakt.

Maar dan zou voor andere looimiddelen hetzelfde moeten gelden, wat slechts ten deele het geval schijnt te zijn. Nadere onderzoekingen over dit vraagstuk en ook over den invloed van de structuur der huid op hare eigenschappen, waarop ik straks nog terugkom, dienen te worden afgewacht.

Is leder een vaste oplossing van looistof in huid?

VAN 'T HOFF'S welbekend en vruchtbaar denkbeeld der *vaste oplossingen* (voorbeeld: gekleurd glas) is door O. N. WITT toegepast op het verfproces (1890). Daarbij beriep hij zich vooral op de waarneming, dat teerkleurstoffen in vasten toestand vaak een andere kleur vertoonen dan in waterige of alcoholische oplossing; doch dat de geverfde vezel steeds de kleur der oplossingen bezit en niet die van de vaste stof. De geverfde vezel zou dus een vaste oplossing zijn van de kleurstof in de vezelstof. Op dezelfde wijs heeft men ook leder willen beschouwen als een vaste oplossing van looistof in huidsubstantie, maar naar de meening van velen *ten onrechte*. Zal n.l. het denkbeeld eenige beteekenis hebben, dan moet de vaste oplossing, tenminste in hoofdeigenschappen, met de vloeibare overeenkomen. Dat doet zij echter niet, want:

1o. De kleurstof in de geverfde vezel, de looistof in de gelooide huid schijnen meestal als colloïd gebonden te zijn. In *water* vormen zij in dien toestand geen ware oplossingen, maar pseudo-oplossingen of sols; zou dan van een oplossing in de *huid* sprake kunnen zijn?

2o. Zooals bekend is, verdeelt zich een stof tusschen twee niet-mengbare oplossingsmiddelen in standvastige verhouding; of m.a.w. de verhouding tusschen de concentratie (Gr. stof per L. oplossing) in de beide oplossingsmiddelen, de *verdeelingscoëfficiënt* is standvastig.

Daarop is bijv. gebaseerd het uitschudden van een in water opgeloste stof met aether, waardoor men aan een waterige oplossing, mits het proces vaak genoeg wordt herhaald, practisch alle opgeloste stof kan onttrekken.

Waren dus de geverfde vezel en de huid vaste oplossingen, dan zou men daaraan door een geschikt oplossingsmiddel, bijv. water, alle kleurstof en alle looistof moeten kunnen onttrekken. De ervaring leert echter, dat dit slechts voor een klein deel kan geschieden; dit deel is *omkeerbaar*, de rest niet omkeerbaar gebonden. Evenzoo leert de ervaring, dat in 't algemeen bij absorptie *door* colloïden van een standvastigen verdeelingscoëfficiënt geen sprake is. VAN BEMMELEN heeft dit voor verschillende gevallen bewezen; en wel voor zulke gevallen, waarbij het colloïd *niet een ander colloïd*, maar *een stof*

die in ware oplossing verkeerde: een zuur of een zout had geabsorbeerd.

Voor looistoffen zijn opzettelijke proeven in die richting nog niet gedaan (voor verfstoffen wel), maar uit een reeks waarnemingen van VON SCHROEDER (Dingl. Pol. J., 1892) zijn eenige gegevens af te leiden. VON SCHROEDER behandelde gelijke hoeveelheden huidpoeder (gereinigde, gedroogde en gemalen lederhuid) met *tannine*-oplossingen van verschillende sterkte, telkens gedurende 24 uren.

In de veronderstelling, die wel niet zoo heel ver van de waarheid af zal zijn, dat dan het evenwicht bereikt was, vindt men:

C_1 (looistof in 1 L. oplossing).	C_2 (looistof in 5 Gr. ¹⁾ gelooide huidpoeder.	$K = \frac{C_2}{C_1}$
830 mGr.	1220 mGr.	1,47
1275 "	1620 "	1,27
2935 "	2060 "	0,70
13110 "	2130 "	0,162
19555 "	2220 "	0,113
28820 "	2115 "	0,073

De proeven hadden hoofdzakelijk ten doel om te bewijzen, dat de verbinding van huid- en looistof geen *scheikundige* verbinding (volgens vaste verhoudingen) is. Dit bleek daaruit, dat de hoeveelheid looistof in 5 gram van het gelooide huidpoeder *niet standvastig* is, hoewel er *steeds* looistof in de oplossing achterbleef. In verband met het voorgaande is echter van meer gewicht, dat de verdeelingscoëfficiënt K sterk afneemt; d. w. z. uit een sterkere oplossing wordt *meer* geabsorbeerd, maar *naar verhouding* tot de sterkte hoe langer zoo minder, tot eindelijk de geabsorbeerde hoeveelheid vrij wel constant wordt ²⁾.

Een dergelijk gedrag is karakteristiek voor de absorptie-verbindingen.

Uit een andere reeks van proeven bleek aan VON SCHROEDER, dat de waarde van C_2 nog hooger kon worden opgevoerd, wanneer men het huidpoeder eerst eenigen tijd aan een slappe oplossing van looistof en daarna aan oplossingen van toenemende sterkte blootstelde. Aldus kon C_2 stijgen tot 2495; de huidsubstantie kan dus als maximum

¹⁾ Dit is natuurlijk geen *Liter*, maar de cijfers geven het *beloop* der grootheid K voldoende weder.

²⁾ Eigenlijk schijnt K door een maximum te gaan; volgens KNAPP kunnen echter de waarnemingen van VON SCHROEDER in dit opzicht niet juist zijn.

ongeveer een gelijk gewicht aan looistof ²⁾ binden. Dit is geheel in overeenstemming met een uit de practijk der looierij welbekende regel, dat men voor een goede en volledige looiing niet onmiddellijk met sterke oplossingen moet beginnen, maar deze geleidelijk versterken. Volgt men dezen regel niet op, dan wordt, zegt men, de huid *dicht- of doodgelooit*; d. w. z. de toegang naar het inwendige wordt door de sterke looiing aan de oppervlakte versperd. 't Zou echter ook kunnen wezen — en bij huidpoeder lijkt dit waarschijnlijker — dat meer looistof wordt gebonden, wanneer men haar geleidelijk aan de huidsubstantie toevoert, dan wanneer dit plotseling geschiedt. Een dergelijk *gewennen* aan een nieuwen toestand (zooals FREUNDLICH het noemt) is bij colloïden meer aangetroffen.

2. PLANTAARDIGE LOOIING.

Het looiproces komt tot stand door de werking eener looistof-oplossing op de huid. Hetzij dit geschiedt volgens de oude methode, door de huiden in vierkante kuipen oopen te stapelen, met lagen van 't looimiddel er tusschen en vervolgens de kuipen met water te vullen; hetzij volgens de nieuwe methode, door ze eerst met zwakkere, daarna met sterkere looivochten in aanraking te brengen en het indringen van deze door beweging te bevorderen, — het is steeds een looistof-oplossing, die op het huidweefsel inwerkt.

De bedoelde oplossing is een aftreksel van looistofhoudende plantendeelen (schors, hout, wortels, vruchten, gallen) en bevat natuurlijk nog andere stoffen, waaronder in de eerste plaats suiker (glucose of fructose) verdient te worden genoemd. De eigenlijke looistoffen (ook wel *looizuren*) behooren tot de benzolderivaten en staan tot verschillende phenolen (pyrocatechol, pyrogallol) en phenolzuren (galnoten-zuur, ellagzuur) ongetwijfeld in nauw verband; hunne constitutie is evenwel nog onvolledig bekend. Evenmin staat, trots langdurige en moeilijke onderzoeken, van de meeste onder hen de chemische individualiteit genoegzaam vast; niet eenmaal bij de reeds lang bekende tannine uit galnoten en nog minder bij eikenlooizuur, cachoulooizuur, enz., die men uit eikenschors, cachou, enz. bereidt. De moeilijkheid schuilt hoofdzakelijk hierin, dat men ze niet door kristallisatie kan zuiveren en van elkander afscheiden; en dit hangt weder samen met hun *colloïdale natuur*. Misschien is deze juist voor de lederbereiding van het hoogste gewicht, want de meening is uit-

²⁾ *Tannine*, maar hetzelfde geldt voor andere plantaardige looistoffen.

gesproken en in 't bijzonder door BILTZ (men zie bijv. de »Nachrichten d. Kön. Ges. der Wiss. zu Göttingen«, 1904) verdedigd, dat:

Colloïden bij voorkeur andere colloïden zouden absorbeeren;

zoodat niet zoo zeer de chemische eigenschappen der geabsorbeerde stof, als wel haar colloïdale toestand als oorzaak der absorptie zou moeten worden opgevat. Een gekleurde stof zou bijvoorbeeld dan eerst een kleurstof worden, als 't gelukte haar in colloïdale oplossing over te brengen. Ten bewijze haalt BILTZ een reeks van proeven aan, waarbij anorganische gekleurde colloïden van verschillende aard (colloïdaal zilver en goud, zwavelarsenicum, enz.) door de plantaardige en dierlijke vezel uit hunne oplossingen worden geabsorbeerd en zich als kleurstoffen, hoewel van zeer verschillende *echtheid*, gedragen. De vezel neemt dus bepaalde colloïden bij voorkeur op, andere slechts in geringere mate en zóó, dat zij door water weder grootendeels kunnen worden uitgewasschen. Misschien hangt dit verschijnsel samen met de electriche lading der colloïden, waarover reeds vroeger is gesproken.

De colloïdale natuur der plantenlooistoffen heeft echter ook hare schaduwzijden. Wanneer de looistof in de huid dringt, geschiedt dit hoogst waarschijnlijk door *diffusie*; en 't is juist een eigenschap der colloïdale stoffen om zeer moeilijk te diffundeeren. Hoever echter deze eigenschap bij de looistoffen gaat, is nog onvoldoende bekend; het gaat natuurlijk niet aan, om te zeggen: deze stoffen *moeten* een diffusie-vermogen bezitten, *omdat* zij in de huid indringen. Maar wel kan men er op wijzen, dat bij de colloïden, vooral bij de zg. stabiele, zelfs bij eiwit, het diffusie-vermogen nooit *geheel* ontbreekt; dat er een geleidelijke overgang bestaat tusschen pseudo-oplossingen of sols en gewone oplossingen, zooals reeds vroeger is opgemerkt en zooals o.a. blijkt uit de onderzoekingen van PICTON en LINDER (1892) over colloïdaal zwavelarsenicum; en dat eindelijk volgens PATERNO (1889) het looizuur wel is waar in water een hoog moleculairgewicht vertoont (2600—3700) en dus als colloïdaal moet worden opgevat, maar zich in ijs zijn normaal gedraagt.

Er is dus niets tegen om aan te nemen, dat de looistoffen, zij 't dan ook langzaam, kunnen diffundeeren of zelfs, dat zij ten deele in den gewonen opgesloten toestand verkeerden. Het staat tenminste vast, dat er ten opzichte van het vermogen om in water over te gaan, (wat men gewoonlijk oplosbaarheid noemt), tusschen de verschillende looistoffen groot verschil bestaat. Vooral bij de zg. catechol-looistoffen treft men het volgende verschijnsel aan: In zooveel mogelijk gezuiverden toestand zijn zij kleurloos en worden gemakkelijk in water

opgenomen (voor het quebracho-looizuur vond KOERNER 1 deel op 6,7 dln. water). Langzamerhand, sneller door inwerking van zuren, kleurt zich echter de oplossing en gaat ten slotte een rood gekleurd neerslag afscheiden, dat oorspronkelijk bij verwarming weder oplost en ook nog looiend werkt, maar eindelijk in een geheel onoplosbare stof overgaat. Men vat dit als een condensatie-proces op en noemt de rood- of bruinegekleurde, moeilijk oplosbare looistoffen, (volgens KOERNER bij quebracho-looizuur, 1 deel op 173 dln. water) *phlobaphenen*. De afscheiding van deze stoffen in het leder, die natuurlijk ook zal plaats vinden, schijnt vooral bij het zoollleder gewenscht en van belang te zijn; zij maakt het dichter en vaster.

De diffusie geschiedt dus langzaam en moeilijk. Vandaar dat, hoewel de huid zeer gretig looistof opneemt, het proces zoo lang duurt; wanneer men niet op de een of andere wijs, vooral door beweging der huid in of met het looivocht, het indringen daarvan tracht te bevorderen. Het is zeer waarschijnlijk, dat de looistof-oplossing eerst tusschen de vezelbundels doordringt en eerst later in de vezels zelve wordt opgenomen. Dit blijkt o.a. daaruit, dat na het looien de scheiding tusschen de vezelbundels veel beter zichtbaar is dan vóór dien tijd, en dat zij, vooral aan de buitenzijde, looistof hebben opgenomen, die hen, volgens KNAPP, belet om in gedroogden toestand aaneen te kleven en in een hoornachtige massa over te gaan. Het is echter duidelijk dat de bedoelde wegen, waardoor de looistof hoofdzakelijk; maar niet uitsluitend, schijnt binnen te dringen, gemakkelijk verstopt raken en dan — evenals een stuk filtreerpapier, waardoor men een colloïd-oplossing tracht te filtreren — hoe langer hoe minder doorlaten. Gevolg hiervan zou zijn, dat het binnenste deel der huid niet genoeg looistof tot zijne beschikking kreeg, niet gaar werd. Men tracht dit tegen te gaan, 1o door de huiden te doen *zwellen*, 2o door met zwakke looistof-oplossingen te beginnen en deze geleidelijk te versterken.

Tijdens het looi-proces schijnt dan verder het dichtere deel der huid, de vezels en vezelbundels, zich samen te trekken, terwijl de intersfibrillaire stof (het coriine van REIMER) met de looistof verbonden zich afscheidt. Tenminste het *leder*, dat men verkrijgt, *is werkelijk poreus te noemen*, en laat, zij 't ook niet in sterke mate, vocht en gassen door. Een dergelijk gedrag behoeft trouwens volstrekt niet te verbazen. Heeft niet VAN BEMMELEN aangetoond, dat de schijnbaar structuurlooze gel van kiezelzuur in een zeker stadium van uitdroging ondoorschijnend wordt, en dan zeer enge, *met lucht gevulde*

holten gaat bevatten, die echter bij verdere uitdroging weder kunnen verdwijnen?

3. CHROOMLOOIING.

Looiing, met minerale stoffen. Vroeger is reeds gewezen op de eigenschap der gelatine om in sommige *zoutoplossingen* minder sterk te zwellen dan in zuiver water; laat men dus gelatine in water zwellen en brengt men haar in een zoodanige oplossing, dan verliest zij water. Volgens HOFMEISTER staan in in dit opzicht de oplossingen van zwavelzure zouten bovenaan.

Voor de huid geldt hetzelfde. Brengt men dierlijke huid in een oplossing van zwavelzuurzout en wel liefst in een sterke oplossing — dus van een gemakkelijk oplosbaar zout, zooals van zwavelzuur ammonium, -magnesium of -natrium, — dan wordt aan de huid water onttrokken, de vezelbundels splitsen zich en er ontstaat een soort van leder, gelijk dat vroeger is beschreven voor den (eveneens wateronttrekkenden) alcohol.

Bestendiger en practisch bruikbaar wordt dit leder echter eerst, wanneer tegelijkertijd (en zelfs uitsluitend) zouten van meerwaardige metalen, (zooals aluminium, chroom en ijzer, ook titanium) aanwezig zijn. Het zoogenaamde *aluingare* of witgare leder is sedert onheuglijke tijden bekend en voor sommige doeleinden (schootsvellen, enz.) in gebruik, hoewel het, zooals reeds terloops werd vermeld, door water gemakkelijk wordt aangetast.

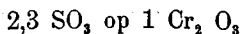
Chroomlooiing. Van veel meer beteekenis is het *chroomleder* geworden, meer in 't bijzonder voor de vervaardiging van het bovenleder voor schoeisel en van drijfriemen.

In de histologie is reeds lang (sedert 1840) het chroomzuur in gebruik om dierlijke weefsels te fixeeren of te harden en in de photographie dient (sedert 1855) voor het kooldrukprocédé de chromaat-gelatineplaat, waarvan de gelatine onder de gezamenlijke werking van licht en chroomzuur onoplosbaar wordt. In beide gevallen ontstaat uit het chroomzuur door reductie *chroomoxyde*, dat zich met de proteïnestoffen verbindt. Behandelt men derhalve gelatine met eenigszins basische chromi-oplossingen, dan treedt een dergelijk verschijnsel op; de gelatine kleurt zich gelijkmatig en vrij sterk groen, doch wordt *in water, zelfs in kokend, geheel onoplosbaar*. Waarschijnlijk komt de werking der chroomverbinding met die van de hierboven bedoelde zouten overeen, doch is sterker.

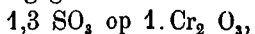
Het denkbeeld om dit beginsel bij de lederbereiding toe te passen lag wel is waar niet onmiddellijk voor de hand, maar door deze of andere analogieën geleid, hebben toch verschillende onderzoekers — KNAPP reeds in 1858 — chroomverbindingen als looimiddel beproefd. In den beginne echter met weinig resultaat; KNAPP verkreeg een plat, weinig buigzaam, soms geheel bros soort van leder. Wel heeft hij gezocht naar middelen om deze gebreken op te heffen en, geleid door een merkwaardige intuïtie, blijkbaar zijn doel bijna bereikt; maar eerst in 1885 deed de chroomlooïing voorgoed haar intrede in de practijk door SCHULTZ te New-York. Een der grootste moeilijkheden is de eigenaardige nabehandeling geweest, die, meer dan bij rungaar leder, een noodzakelijk bestanddeel der chroomlooïing is.

Ook in andere opzichten onderscheiden zich de beide ledersoorten. Chroomleder is taaier en bezit grooter trekvastheid (volgens EITNER 7,4 KG. per mm^2 tegen 2,9 KG. bij rungaar leder); het is zacht en elastisch, verkrijgt echter moeilijk blijvende vormveranderingen. Vooral onderscheidt het zich van andere ledersoorten door zijn groote bestendigheid tegenover water; rungaar leder schrompelt in *kokend* water samen en wordt bros, aluingaar leder wordt ontleed en verandert ten slotte geheel in lijm, chroomleder blijft onveranderd. Ook biedt het beter weerstand aan zuren, alkaliën en droge hitte. De hoeveelheid opgenomen looistof is veel geringer dan bij de runlooïing, in maximo ongeveer 9 pCt.; daardoor verschilt de structuur van het leder waarschijnlijk minder van die der huid. Eindelijk is het proces in enkele weken afgelopen.

Vraagt men welke stof bij dit proces door de huid wordt opgenomen dan moet het antwoord luiden, dat dit een *basisch* chroomsulfaat (of chromichloride) is. De verschillende onderzoekers, die zich met dit vraagpunt hebben bezig gehouden, zijn 't echter niet geheel eens. Terwijl PROCTER en GRIFFITH (1900) meenen, dat de normale chroomlooïing ten slotte wordt veroorzaakt door chroomoxyde en een spoor zuur, zou dit KRUTWIG's en DALIMIER's proeven (1899, 1901) volgen, dat zoowel neutrale als alkalische chromi-oplossingen als zoodanig door de huid worden geabsorbeerd. Volgens EITNER (*der Gerber*; 1900—1902), wiens *uitkomsten*, ook in verband met zijne methode van analyse, wel 't meest betrouwbaar schijnen, geeft een zwak basische oplossing, bevattende:

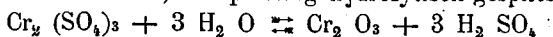


(terwijl 't neutrale zout 3 SO_3 heeft,) de beste resultaten. Het met behulp van deze oplossing gelooide leder bevat echter slechts:



is dus sterker basisch dan de oplossing. De ervaring heeft bovendien geleerd, dat het zoowel voor het leder zelf, als voor metalen waar het mede in aanraking komt, noodzakelijk is na de looijing het zuur te neutraliseeren (bij EITNER's analyse was dit nog niet gebeurd); zoodat zonder deze behandeling het leder nog *vrij zuur* schijnt te bevatten.

De huid oefent dus op 't chromizout een splitsende werking uit, of liever de chromi-verbindingen zijn (afgezien van andere wijzigingen, die zij kunnen vertoonen) in oplossing hydrolytisch gesplitst volgens:



en de huid neemt van 't chroomoxyde meer op dan van 't zwavelzuur. De hydrolytische splitsing behoeft daartoe natuurlijk niet aanzienlijk te zijn; maar de splitsingsproducten kunnen telkens op nieuw worden gevormd, naarmate het oxyde door de huid wordt opgenomen en het overtollige zuur door diffusie naar de oplossing terugkeert. In de chemie der colloïden kent men tal van zulke feiten. Het voorbeeld van zwavelarsenicum, dat uit chloorbarium-oplossing bariumphydroxyde en bijna geen chloorwaterstof absorbeert, is reeds genoemd en VAN BEMMELEN vermeldt er nog verscheidene. Treffend is volgens dien onderzoeker, dat zelfs zouten van sterke zuren en bases aldus kunnen worden gesplitst; colloïdaal mangaansuperoxyde neemt uit kaliumsulfaat-oplossing meer basis op dan zuur, zoodat de oplossing zuur wordt.

De huidsubstantie absorbeert dus vooral chroomoxyde en evenals bij de runlooijing een colloïdale stof; doch de reden waarom de chroomlooijing zooveel sneller verloopt, is, dat dit colloïd niet als zoodanig of ten minste in eenen van den soltoestand weinig verschillenden behoeft te worden opgenomen, maar als chromioplossing, die gemakkelijk diffundeeren kan, spoedig in de huid doordringt en als 't ware overal tegelijk looit. Naar het schijnt, ligt hierin ook de reden, waarom het chroomleder zooveel beter tegen kookhitte bestand is dan andere soorten. De stoffen die in gewone oplossing verkeeren, kunnen beter de geheele vezel doordringen, terwijl plantaardige looistoffen zich meer tot de oppervlakte der vezelbundels en vezels moeten bepalen, zoodat die niet zoo door hun geheele massa in eigenschappen worden gewijzigd.

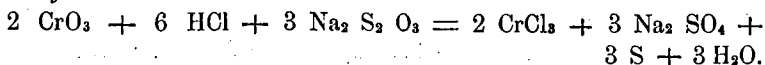
Het zuur dient dus hoofdzakelijk als voertuig voor het looimiddel, het colloïdale oxyd.

Waarom nu juist aan chroomoxyde deze eigenschap toekomt (aluminiumoxyde doet het anders en ijzeroxyde, waarmede door KNAPP vele proeven zijn genomen, slecht) valt moeilijk te zeggen. Men kan alleen met KOERNER wijzen op de neiging van 't chromium om com-

plexe verbindingen te vormen (in 't bijzonder met ammonia en andere stikstofverbindingen).

In de practijk worden twee wijzen van chroomlooiing gebezigd, die echter in den grond van de zaak op hetzelfde neerkomen: de *tweebadsmethode* en de *éénbadsmethode*.

Tweebadsmethode: In het eerste bad worden de huiden gedrenkt met eene *chroomzuur*-oplossing uit kalium- of natriumbichromaat en zoutzuur. Het chroomzuur zou door de in de huid aanwezige stoffen worden gereduceerd tot chroomoxyde, vooral onder den invloed van het licht, doch langzaam en ongelijkmatig. Vandaar dat men een tweede reduceerend bad aanwendt, gewoonlijk bestaande uit *natriumthiosulfaat* en zoutzuur:



Bij de reductie ontstaat dus een chromizout, nevens vrije zwavel, die zich ook gedeeltelijk in het huidweefsel afzet, doch eer vóór- dan nadeelig schijnt te zijn. Bovendien gaat het chromizout door de overmaat van thiosulfaat ten deele in een basisch zout over.

Eénbadsmethode. Hierbij dient als looistof eene oplossing van basisch chromizout, die bereid wordt hetzij uit chroomaluin met zooveel soda, dat zich nog geen neerslag vormt, hetzij uit chromaat met een passend reductie-middel. Zooals gezegd is, levert volgens de proeven van EITNER een dergelijke oplossing de beste uitkomsten. Zure of neutrale oplossingen dringen wel snel door, maar looien oppervlakkig en worden grootendeels weder met het waschwater verwijderd. Alkalische oplossingen daarentegen dringen langzamer door, doch looien meer volkomen; tenminste wanneer zij niet al te sterk alkalisch worden gemaakt, als wanneer zij instabiel zijn en dus bij verdunning of spontaan neerslagen geven van nog sterker basische zouten, die de looiing belemmeren en bovendien de *oplossing* weder minder basisch maken. De theorie van het proces geeft van deze feiten een vrij volledige verklaring.

Volgens beide methoden is de huid in enkele dagen geheel doorlooid. Zij vertoont dan een blauwgroene kleur en moet, ter verwijdering van het zuur, dat oorspronkelijk aan het chroomoxyde gebonden was en nu is vrijgekomen, in een *zwak* alkalisch vocht (borax-oplossing, gepraecipiteerd krijt in water) worden uitgewassen.

Het onderwerp is nog niet uitgeput. Door bespreking van andere looimethoden, van de chemie der looizuren, ook van de nabehandeling, die het leder ondergaat — ofschoon deze voor een groot deel mechanisch is — zou dit opstel allicht nog eenmaal zoo lang zijn geworden. Om niet te veel in bijzonderheden te treden, heb ik echter gemeend mij tot het hier behandelde te moeten beperken.
