

LEDERBEREIDING EN WETENSCHAP.

DOOR

Dr. W. STORTENBEKER.

In het aloude bedrijf der *leerlooiery* is het gegaan als in vele andere takken van nijverheid. De overgang van handwerk tot fabrieksnijverheid, stijgende loonen, in de latere jaren ook wanverhouding tusschen de prijzen van product en grondstof — tusschen huid- en lederprijzen — hebben allen, die erbij betrokken zijn, tot krachtadiger werkzaamheid aangespoord. Deze heeft zich vooral geuit in pogingen om den duur van het proces te bekorten en aldus het zeer aanzienlijke kapitaal, dat de grondstoffen vertegenwoordigen, meer productief te maken.

In den beginne waren de uitkomsten, vooral de hoedanigheid van het leder dat men verkreeg, weinig bemoedigend; maar thans zijn verschillende moeilijkheden, waarmede men toen te kampen had, overwonnen en het laat zich aanzien, dat de overige wel zullen volgen. Als positieve uitkomst kan men voorzeker reeds de *chromlooiing* vermelden.

Wetenschappelijke onderzoekingen, middellijk of onmiddellijk in verband staande tot het looproces, hebben in deze evolutie een belangrijke rol gespeeld; verschillende inrichtingen van onderzoek en onderwijs zijn verzezen (o.a. te *Weenen*, te *Leeds*, te *Freiberg* en te *Lyon*); verschillende leerboeken, waaronder zeer goede ¹⁾, geschreven.

Maar er zijn weinig takken van nijverheid, die zóo moeilijke en zóo fundamenteele, wetenschappelijke, vooral chemische vragen stellen als de lederindustrie. Daarom leek het mij niet misplaatst hier, zonder veel technische bijzonderheden, een overzicht te geven van de belangrijkste dezer vraagstukken en, zoo mogelijk, van de richting, waarin hunne oplossing moet worden gezocht. Achtereenvolgens zal worden gehandeld over: A. Bouw en samenstelling der huid. B. Behandeling der huid vóór het looien. C. Het looproces.

¹⁾ bijv. PROCTER; The principles of Leather Manufacture; London, 1903.

A. BOUW EN SAMENSTELLING DER HUID.

De huid bij de zoogdieren bestaat uit twee, zoowel in bouw, als in ontwikkeling verschillende lagen: de *opperhuid* en de *lederhuid*. Morphologisch bestaat de opperhuid uit plaatepithelium en chemisch — evenals hare aanhangsels: horens, nagels, haren, enz. — hoofdzakelijk uit hoornstof (keratine); terwijl de lederhuid uit bindweefsel, lijmgevend-weefsel (collageen) is opgebouwd.

1. DE OPPERHUID.

Beziet men de opperhuid nauwkeuriger, dan kan men daaraan vooreerst twee lagen onderscheiden: de naar de lederhuid gekeerde *slijmlaag* (rete Malpighi), die uit levende, polyëdrische cellen en de *hoornlaag*, die uit afgeplatte, doode cellen gevormd is. Een nadere verdeling, van RANVIER afkomstig, is de volgende:

Rete Malpighi.	{	Stratum germinativum of basillare.
	{	Stratum filamentosum.
	{	Stratum granulosum.
	{	Stratum intermedium.
Hoornlaag.	{	Stratum lucidum.
	{	Stratum corneum.
	{	Stratum disjunctum.

Str. germinativum. De namen »kiemlaag of onderste laag« duiden genoegzaam aan, dat deze op de lederhuid ligt en de kiem der volgende lagen in zich draagt. Zij is uit één rei cilindrische of knodsvormige cellen opgebouwd, waaraan veelal deelingstoestanden zijn waar te nemen. Naar binnen (naar de zijde der lederhuid) scheiden deze een glasachtige laag (hyaline-laag), de grens tusschen opper- en lederhuid, af; naar buiten leveren zij de cellen van de volgende laag en dienen alzoo om het huidweefsel, naarmate dit aan de buitenzijde van 't lichaam door afschilfering verloren gaat, aan te vullen en op dezelfde dikte te houden.

Str. filamentosum: de hoofdmasse van 't rete Malpighi. De cellen zijn veelhoekig en van uitsteeksels voorzien, worden daarom: *stekelcellen* genoemd; verder grenzen zij niet onmiddellijk aan elkander en hangen alleen door dunne draden samen. Naarmate deze cellen die van de hoornlaag zullen gaan vervangen, verdwijnen de draden; door de

eigenaardige verbinding schijnt later het verbreken van den samenhang (het afschilferen) gemakkelijker te gaan.

Str. granulosum, met korreligen inhoud, welke korrels volgens RANVIER uit een olieachtige vloeistof: eleidine bestaan. Met de beide volgende lagen:

Str. intermedium en *Str. lucidum* (aldus genaamd, omdat zij in met osmiumzuur gekleurde praeparaten als een dunnen, lichten band tusschen twee donkere lagen te zien is) vormt zij den overgang tusschen rete Malpighi en hoornlaag. Gedurende dezen overgang verdwijnen de celkernen en de eleidine-druppeltjes, zoodat de cellen van het:

Str. corneum nog slechts uit hoornachtige schubjes bestaan, die met elkander versmolten schijnen, doch in de buitenste huidlaag:

Str. disjunctum zich als huidschilfers van elkander afscheiden.

2. DE LEDERHUID.

De lederhuid is aan de zijde der opperhuid begrensd door de reeds genoemde hyaline-laag, terwijl zij met de meer inwendig gelegen deelen (spierscheeden, beenderen, enz.) is verbonden door het *onderhuidsche bindweefsel*. Bij de lederbereiding worden zoowel het bindweefsel (onder den naam van vleesch), als de opperhuid met de haren van de lederhuid afgeschaafd. Deze is dus eigenlijk de *grondstof* voor het leder.

Bij microscopisch onderzoek blijkt zij in hoofdzaak te bestaan uit zeer fijne, glasheldere, onvertakte vezels of fibrillen (*bindweefselvezels*), die door een z.g. interfibrillaire stof vereenigd en omhuld worden, dus vezelbundels vormen. Zij zwellen in verdunde zuren op en leveren bij koken met water lijm.

Nevens deze vindt men in kleiner hoeveelheid nog andere, meest vertakte vezels, die niet opzwellen, geen lijm leveren en ook door maagsap niet verteerd worden; zij heeten *elastische vezels* en dragen veel tot de rekbaarheid en elasticiteit van het huidweefsel bij.

Tusschen lederhuid en onderhuidsche bindweefsel is geen *scherpe* grens; de losse vezelbundels van het laatstgenoemde weefsel, die een meer of min aanzienlijke verschuiving der huid ten opzichte van de daaronder gelegen deelen toelaten, gaan in de lederhuid over. In het naar binnen gelegen deel der lederhuid loopen zij dan ongeveer evenwijdig aan het oppervlak, elkander onder vrij scherpe hoeken snijdend en gaan aldus eerst langzamerhand naar de buitenzijde over. Daar vlechten zij zich ineen tot een dicht vilt, waarin de af-

zonderlijke vezelbundels niet meer te onderkennen zijn. Men noemt dit deel om de tepeltjes of papillen, die het aan de opperhuid grenzende deel der lederhuid bekleeden: *pars papillaris*, terwijl het andere deel, waar de vezelbundels meer een vlechtwerk met ruitvormige mazen vormen: *pars reticularis* heet.

De buitenzijde van het leder: de zoogenaamde *nerfzijde* is dus verreweg het dichtste gedeelte; zij is bovendien van een voor elke diersoort karakteristische teekening voorzien, omdat de papillen en de daartusschen gelegen haarzakjes bij verschillende diersoorten niet even groot en ook niet op dezelfde wijs geplaatst zijn. Verder bevat de *pars papillaris* weinig elastische vezels, de *pars reticularis* en het onderhuidsche bindweefsel meer. In laatstgenoemde deelen vindt men tusschen de vezelbundels ook dikwijls *vetweefsel*, soms (onderhuidsche bindweefsel van gemeste dieren) in zeer ruime hoeveelheid.

Tengevolge van hare structuur, meer in 't bijzonder van de verschuifbaarheid en elasticiteit harer samenstellende deelen, omgeeft de huid, zooals HEINZERLING zegt, het lichaam gelijk een *tricot-weefsel*.

3. CHEMISCHE SAMENSTELLING DER LEDERHUID.

De vraag is eigenlijk, of men van een chemische samenstelling der lederhuid spreken kan, d.w.z. of de bindweefselfibrillen en de daartusschen gelegen (interfibrillaire) stof, die de hoofdmasse der lederhuid uitmaken, als bestaande uit dezelfde of zeer na verwante stoffen kunnen worden opgevat. Zooals bekend is, levert het lederhuidweefsel bij langdurig koken met water *lijm* of *gelatine* en volgens MUENTZ (Annales de Chimie et de Physique, 1869—1870) gaat gereinigde ossenhuid voor 95,4 pCt. daarin over. Mag men dus — en dit is voorzeker wel geoorloofd — gelatine beschouwen als een chemisch individu, dan moet waarschijnlijk de bovengenoemde vraag in *bevestigenden* zin worden beantwoord. Men heeft dan ook reeds langen tijd de bindweefsel- (en ook de huidweefsel-) *substantie* met den naam van *lijmgevende stof* of *collageen* bestempeld. Daartegenover staat, dat volgens ROLLETT (1858) bindweefsel (uit de Achillespees), hetwelk eenigen tijd in kalk- of barytwater had vertoefd; zeer gemakkelijk in zijn samenstellende fibrillen kon worden gesplitst; en dat tegelijkertijd in het kalkwater een stof bleek te zijn overgegaan, die zich als proteïnestof gedroeg en bij neutralisatie van het kalkwater werd neergeslagen. 't Scheen dus, alsof deze stof, die later (1872) door REIMER *coriïne* is genoemd, de interfibrillaire stof, de kleefstof van het bindweefsel was. Bindweefsel zou derhalve bestaan

uit lijmgevend weefsel en coriïne. Uit REIMER'S proeven vloeit evenwel voort, dat bij hernieuwde extractie telkens weder coriïne te voorschijn komt en hij stelt reeds de mogelijkheid, dat coriïne niet als zoodanig in de huid zou voorkomen, maar een omzettingsproduct van het lijmgevend weefsel zijn zou. Latere onderzoekers, bijv. KOERNER, hebben dan ook veelal de individualiteit van REIMER'S coriïne in twijfel getrokken. KOERNER¹⁾ meent, dat de oplossende interfibrillaire stof zich van de eigenlijke lijmgevende stof slechts onderscheidt door een grooter gehalte aan colloïdaal gebonden water en wijst dan op het zetmeel, dat een analoog geval zou voorstellen; want ook bij deze stof is het waarschijnlijk, dat de laagsgewijze bouw der zetmeelkorrels en de waargenomen verschillen in oplosbaarheid slechts berusten op verschil in (colloïdaal gebonden) watergehalte.

In nauw verband met dit vraagstuk staat dat aangaande de betrekking tusschen lijmgevende stof (*collageen*) en lijm (*glutine* of *gelatine*).

Het is algemeen bekend, dat lijmgevend weefsel niet in water oplost, doch eerst bij koken met water (sneller onder verhoogden druk en in tegenwoordigheid van zuren) in lijm *overgaat*. Men zou dus kunnen vermoeden, dat lijm een splitsingsproduct van collageen was, onder den invloed van het water ontstaan; doch waarschijnlijker is het, dat ook hier het verschil slechts een verschil is in watergehalte of, juister uitgedrukt, in *zwellingsstoestand* (Quellungszustand). Daarvoor pleiten de navolgende argumenten:

1. Wanneer gelatine een splitsingsproduct was van collageen, zou daarnevens (afgezien van enkele bijzondere mogelijkheden) een *andere* stof moeten ontstaan, hetgeen nooit is kunnen worden aangetoond. Wel levert gelatine bij *langdurig* koken met water andere splitsingsproducten, die door HOFMEISTER (Zeitschrift für physiologische Chemie, 1878—79) zijn gekarakteriseerd, maar dan is het *geen* gelatine meer, d. w. z. dan heeft de oplossing haar meest typische eigenschap om te stollen of te *gelatineeren* verloren. Tevens vond HOFMEISTER, dat gelatine na droging op 130° niet meer in warm water oplost, maar eerst bij koken met water geleidelijk weder in lijm overgaat; dat zij dus de eigenschappen van collageen verkrijgt. Gewichtsvermindering onderging de gelatine bij dit proces evenwel niet; in den collageentoestand trok zij nl. uit de lucht zooveel vocht tot zich, dat

¹⁾ Beiträge zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei (10^{er}, 11^{er} u. 14^{er} Jahresbericht der Deutschen Gerberschule zu Freiberg in Sachsen; 1898—1903).

het oorspronkelijk gewicht, op een kleinigheid na, even groot was als vóór de droging.

2. Latere onderzoekers hebben bij collageen, dat van andere herkomst was dan de vroeger onderzochte of dat een bijzondere behandeling had ondergaan, aanmerkelijke verschillen in aantastbaarheid door water kunnen aantoonen. Zoo vond MOERNER (1898) een collageen uit vischschubben, dat reeds bij 40° door zeer verdund zoutzuur snel in gelatine werd omgezet en dus in eigenschappen tot gelatine naderde.

3. De scheikundige samenstelling, door elementair-analyse bepaald, van aschvrij, droog (bij 100° gedroogd), lijmgewend weefsel en droge gelatine voert tot ongeveer dezelfde cijfers. Als voorbeeld vermeld ik enkele analyses van huidweefsel (gereinigde, ontvette en gemalen lederhuid) en van gelatine, door VON SCHROEDER en PAESSLER (Dingl. Pol. J., 1893) verricht:

	koolstof.	waterstof.	stikstof.	zwavel.
Huid van het rund.	50,51	6,43	17,88	0,20
" " " kalf.	50,21	6,46	17,78	0,23
" " " paard.	50,20	6,44	17,93	0,22
" " " varken.	49,90	6,31	17,84	?
" " " schaap.	50,19	6,49	17,05	0,21
" " " den hond.	50,26	6,45	16,97	?
Gelatine.	49,91	6,35	17,72	0,50

Behalve in het zwavelgehalte — en omtrent het zwavelgehalte van zuivere gelatine is men 't nog niet eens — liggen de cijfers voor gelatine tusschen die van de verschillende huidsoorten.

4. Gelatine behoort tot de stoffen, die door GRAHAM *colloïdaal* zijn genoemd (de naam is zelfs van colla = lijm afgeleid). En nu heeft men bij andere colloïdale stoffen van eenvoudiger samenstelling, omtrent wier individualiteit geen twijfel bestaat, analoge verschijnselen waargenomen. Ik wijs bijvoorbeeld op de uitvoerige onderzoekingen van VAN BEMMELEN aangaande het kiezelzuur, dat naarmate van de bereidingswijze een zeer verschillend watergehalte, doch ook bij hetzelfde watergehalte een zeer verschillend water-bindend vermogen kan vertoonen; en verder op de aan iederen scheikundige welbekende eigenschap van het in verdunde zuren opgeloste kiezelzuur om, na op 100° te zijn ingedroogd, geheel onoplosbaar te worden. Het is derhalve niet zoozeer het verschil in watergehalte, maar de wijze waarop dit water is gebonden, de zwellingsstoestand (Quellungszustand), die deze verschijnselen veroorzaakt.

Men kan dus voorloopig zoowel de bindweefselsubstantie, als het coriïne van REIMER en de gelatine als wijzigingen van dezelfde stof beschouwen, waaraan men gewoonlijk den naam »glutinea toekent.

B. BEHANDELING DER HUID VOOR HET LOOIEN.

De dierlijke huid, die voor de lederbereiding dienen zal, wordt nu, zooals reeds is gezegd, zoowel van de opperhuid, als van het aanhangende onderhuidsche bindweefsel ontdaan. Laatstgenoemd weefsel kan mechanisch worden verwijderd.

Alvorens dit echter aan de zijde der opperhuid geschieden kan, moet een chemische behandeling voorafgaan; in de eerste plaats, omdat anders de nerf van het leder zou beschadigd worden en vervolgens, omdat de haren, ofschoon aanhangsels der opperhuid en door een laag opperhuidweefsel van de lederhuid gescheiden, met hunne wortels in vrij diepe instulpingen der lederhuid (haarzakjes) geplaatst zijn.

1. ONTHAREN.

Oppervlakkig beschouwd zou dus de meest rationeele stof voor het zg. ontharen een van diegene zijn, die wèl op de keratine, maar niet op het eigenlijke lederhuidweefsel inwerken. Zulke stoffen zijn de oplosbare metaalsulfiden (*zwavelnatrium*, *zwavelcalcium*). Toch worden deze in de practijk slechts in de tweede plaats gebruikt, eensdeels omdat een geheele destructie van het haar (een bijproduct der looierij) niet gewenscht is, anderdeels omdat van het ontharingsmiddel nog nevenwerkingen worden verwacht. De stof, die men dus gewoonlijk bezigt, is *kalk* (kalkmelk). Naast de behandeling met kalk heeft zich echter voor zware huiden, die op zookeer worden verwerkt, een andere methode gehandhaafd: het *smarten*. De huiden worden daarbij aan een soort van rottingsproces blootgesteld, dat eveneens het loslaten van het haar tengevolge heeft.

De werking der kalk stelt men zich gewoonlijk aldus voor, dat zij in de eerste plaats op het minst weerstand biedende deel der huid, n.l. de Malpighische slijm laag, inwerkt en daardoor den samenhang tusschen hoorn laag en lederhuid verbreekt, waarna haren en opperhuid gemakkelijk kunnen worden weggeschaafd ¹⁾. Daarnevens oefent

¹⁾ In een overigens lezenswaardig stuk (Verh. d. V. z. Bef. d. Gewerbfleisses, 1904) verdedigt HEINZELING met eenigen ophef de meening, dat alleen de hoorn laag en niet de slijm laag bij deze bewerking wordt weggenomen. Waarop die meening berust, is mij onbekend.

zij echter — zooals vroeger reeds is medegedeeld — op bindweefsel, en dus ook op de lederhuid, een oplossende werking uit, waarbij de interfibrillaire stof (het coriïne van REIMER) het eerst schijnt te worden aangetast. Dit maakt het leder losscher en smijddiger (bij zoolleder zijn deze eigenschappen niet gewenscht; huiden voor zoolleder bestemd, worden *daarom* vaak niet gekalkt, maar gesmart).

Voorts doet de kalk het huidleder zwellen.

De hoeveelheid kalk, die men in de praktijk bezigt, is nogal verschillend; zij beweegt zich, bij voorbeeld, tusschen 6 en 30 gram per L. water. Aangezien kalk slechts weinig oplost (bij 15—20° ongeveer 1,3 gram/L.) heeft dit ook weinig invloed. Wel heeft de ervaring geleerd, dat een kalkbak, die reeds eenige malen heeft gediend (tenminste als men haar, zoo noodig, door toevoeging van kalk op sterkte houdt) sneller werkt dan een versche. Volgens hetgeen hierboven is medegedeeld, bevat een dergelijke gebruikte kalk vrij wat huidweefsel in opgelosten toestand, maar tevens heeft zich daarin een rijk bacteriën-leven ontwikkeld. De vraag kan dus gesteld worden:

Is het de kalk of zijn het bacteriën, resp. de daaruit ontstaande enzymen, die hoofdzakelijk op het huidweefsel inwerken?

Bij het smartproces is het natuurlijk geen kalk, maar het zou ammonia kunnen zijn, dat door de werking der bacteriën op het huidweefsel is gevormd. VILLON en SCHMITZ-DUMONT hebben dienaangaande proeven genomen; en de uitkomsten van die proeven, ofschoon eenigszins tegenstrijdig, komen daarin overeen, dat er een bacterie bestaat, die meer in 't bijzonder oplossend op de slijmlaag inwerkt. Volgens SCHMITZ-DUMONT is dit een *Streptococcus*, die zelfs in een vrij sterk antiseptisch middel (kaliumxanthogenaat) leven kan en o.a. ammonia doet ontstaan, hetwelk zeer waarschijnlijk de bacteriënwerking ondersteunt.

Volgens VILLON is ook in de kalkbakken de bacteriënwerking hoofdzaak en de kalk werkt slechts als antisepticum, doodt dus andere schadelijke en niet zoo weerstandbiedende organismen. Daarentegen zijn door VON SCHROEDER (Dingl. Pol. J., 1896) proeven genomen, die tot een geheel tegenovergestelde uitkomst schijnen te voeren. Terwijl VILLON zegt, dat »la peau ne se dépèle pas en présence de la chaux après stérilisation,« meent VON SCHROEDER, dat »die Vorbereitung der Haut zum Enthaaren durch den Aescherprozess¹⁾ von Bakteriën überhaupt unabhängig und nur eine Wirkung der alkalischen Reaktion des Kalkes ist«. VON SCHROEDER's proeven schijnen met veel zorg te zijn genomen en wekken onwillekeurig vertrouwen; alleen

¹⁾ De behandeling met kalk heet „Aeschern“.

— en hetzelfde geldt voor al dergelijke proeven — is het hoogst moeilijk, zoo niet onmogelijk, om de dierlijke huid, met behoud van hare eigenschappen, te steriliseeren. In 't algemeen is men dus van meening, dat de waarheid in 't midden ligt en dat zoowel de kalk, als de bacteriën bij het ontharingsproces een rol spelen.

Wat de met het ontharingsproces evenwijdig gaande, oplossende werking betreft, is het door analyses van EITNER bewezen, dat zij in oude kalkbakken sterker, ongeveer dubbel zoo sterk is als in versche. Ook dit wijst op eene bacteriënwerking.

2. ZWELLEN. I.

Een andere werking der kalk bestaat in het doen zwellen van het huidweefsel: een werking die eveneens door verdunde zuren kan worden teweeggebracht en bij gesmarte huiden inderdaad wordt teweeggebracht. Op het smarten volgt daar namelijk het *laven*, d.w.z. de huid wordt eenigen tijd behandeld met een oplossing van gebruikte looistof, die melkzuur en azijnzuur bevat, door gisting van de in de meeste looimiddelen aanwezige suiker ontstaan. Het is echter duidelijk, dat in beide gevallen de stof, die in hoofdzaak door het huidweefsel wordt opgenomen, *water* is en dat de kalk of de zuren de opneming van water *bevorderen*. Daarnevens worden echter *steeds* die andere stoffen geabsorbeerd; PROCTER heeft bijv. gevonden, dat huidweefsel uit $\frac{1}{10}$ Normaal-zwavelzuur al 't zuur absorbeert en dit er niet meer door water is uit te wasschen. Het is nu de vraag of:

de zwelling door de structuur der huid wordt teweeggebracht, of een eigenschap is der stof, waaruit deze in hoofdzaak bestaat. ¹⁾

Door het vermogen om in water op te zwellen en door de kleine holten, die na 't verwijderen der haren aan de nerfzijde der huid zichtbaar blijven, maakt zij bij oppervlakkige beschouwing den indruk van een poreus lichaam, zoo iets als een metselsteen of een tabakspijp. In dien zin poreus, d.w.z. voorzien van een stelsel van fijne kanalen, waarin de vloeistoffen door capillaire werking worden opgezogen, is de huid echter niet.

Hing het zwellingsvermogen in de eerste plaats met de structuur

¹⁾ Er is nog een derde mogelijkheid, dat nl. de vezelige structuur *onafscheidelijk* bij de huidsubstantie behoort. Waarschijnlijk is dit echter niet.

der huid samen, dan zou men veeleer geneigd zijn dit aan dezelfde oorzaak toe te schrijven, als bijv. bij de roode bloedbolletjes, volgens de onderzoekingen van HAMBURGER. Roode bloedbolletjes zwellen in zeer verdunde zout-oplossingen en ook in zuiver water zoodanig op, dat zij barsten en de kleurstof in de oplossing of in het water overgaat. Daarentegen geschiedt dit niet meer in geconcentreerdere zout-oplossingen boven een voor verschillende stoffen verschillende, doch vrij scherp te bepalen grens. Volgens HAMBURGER bestaat namelijk het bloedbolletje uit een protoplasma-net, in welks mazen zich een roodgekleurde, meer of minder vloeibare inhoud bevindt. Het protoplasma-net laat wèl water, doch niet de daarin opgeloste stoffen door. En de opgeloste stoffen oefenen zoowel binnen als buiten eenen met de concentratie toenemenden, *osmotischen* druk uit; zoodat bij een overmaat van den inwendigen osmotischen druk de bolletjes onder opslorping van water zwellen en bij bepaalden overmaat barsten.

Bij het huidweefsel is echter een dergelijke bouw niet waarschijnlijk, terwijl ook het vermogen van zoutoplossingen om de huid te doen zwellen op geheel andere wijze van de concentratie afhangt. En de schijnbaar geheel structuurlooze gelatine, die bovendien tot het huidweefsel in zoo nauw verband staat, heeft dezelfde eigenschap in niet minder mate. HOFMEISTER (Archiv. f. exp. Pathologie u Pharmakologie, 1891) heeft het zwellingsvermogen van gelatine met dat van een georganiseerd weefsel (dierlijke blaas) nauwkeurig vergeleken en bevonden, dat zij zich in dit opzicht geheel analoog gedragen. Voor het onderzoek volgt hieruit het belangrijke voordeel dat men:

Het zwellingsvermogen — tenminste in eersten aanleg — even goed aan gelatine-platen als aan dierlijke huid kan bestudeeren.

De proeven zijn dan niet alleen gemakkelijker, maar ook nauwkeuriger te nemen, omdat het veel beter doenlijk is steeds een materiaal van dezelfde samenstelling te bezigen.

Toch wordt nog dikwijls de zwelling van het huidweefsel, en daarmede ook van gelatine, aan den osmotischen druk toegeschreven en naar verklaringen in die richting gezocht. Een dergelijke onderstelling is voorzeker geoorloofd; want er zijn verschillende onderzoekers — waaronder van de meest bevoegde — die aan stoffen als gelatine (en dan natuurlijk ook aan de *huidsubstantie*) een structuur toeschrijven als die van de bloedbolletjes volgens HAMBURGER: een net- of raatvormig geraamte, in welks mazen zich een vloeistof bevindt. Zoowel het geraamte als de vloeistof zouden dan uit gelatine en water bestaan, maar in verschillende verhouding; en de mazen zouden zóó fijn zijn; dat zij alleen onder zeer gunstige omstandigheden met het

microskoop zichtbaar werden ¹. Bij de zwelling eindelijk zou het geraamte zich ontvouwen en de vloeistof in de mazen verdunder worden, misschien ook het geraamte actief aan de zwelling kunnen deelnemen. Dit zijn echter alles slechts vermoedens; en het lijkt dus voorloopig wenschelijker in dezen meer naar het »hoe« te vragen, dan naar 't »waarom«.

3. ZWELLEN II.

De *zwelling* is dus in hoofdzaak een eigenschap der *glutine*, hetzij in den vorm van huidsubstantie of van gelatine. Zij heeft plaats in zuiver water, maar gemakkelijker en sterker in waterige oplossingen, bij voorbeeld zure en alkalische oplossingen. Zij gaat steeds gepaard met *absorptie*, niet alleen van water, maar ook van de in het water opgeloste stof.

Daarmede is echter volstrekt niet gezegd, dat tusschen beide verschijnselen evenredigheid bestaat; en ofschoon iets dergelijks wel het geval *schijnt* te zijn, — zooals uit het boven aangehaalde voorbeeld van verdund zwavelzuur blijkt, dat sterke zwelling veroorzaakt en ook sterk wordt geabsorbeerd — is het juiste verband nog onbekend.

Ook de vraag, welke stoffen door huidsubstantie of gelatine bij voorkeur worden geabsorbeerd, of, meer algemeen, hoe dit absorptievermogen met den aard dier stoffen samenhangt, is nog verre van opgelost. Zwelling en absorptie zijn echter meer in 't bijzonder eigen aan de *colloïdale stoffen* of *colloïden*, waartoe, zooals gezegd, ook de gelatine wordt gerekend. En aangezien over de chemie der colloïden, vooral in den laatsten tijd, belangrijke onderzoekingen ² zijn verricht, kan men trachten daaruit eenige bijdragen tot oplossing der bedoelde vraagstukken te putten. Eensdeels om te doen zien in welke richting waarschijnlijk die oplossing moet worden gezocht, anderdeels als inleiding tot hetgeen later ter sprake komt, noem ik hier enkele be-

¹) BÜRSCHLI (1896) meent in een bijzonder geval aan gelatine de structuur rechtstreeks te hebben waargenomen; ook HARDY (1899) beschrijft en teekent ze, doch alleen bij door sublimaat en derg. geharde gelatine. PROF. V. BEMMELEN, met wien ik deze zaken besprak, beschouwde een microscopisch zichtbare structuur aan onveranderde gelatine als niet waarschijnlijk.

²) Dr. ENKLAAR gaf daarvan een overzicht in den *Jaargang 1904* van dit tijdschrift. Een uitvoerige literatuur-opgaaft vindt men in het *Zeitschrift für Anorganische Chemie*; deel 39, blz. 121.

langrijke eigenschappen der colloïden in 't algemeen; om daarna tot de gelatine, in 't bijzonder tot de zwelling en absorptie dier stof, terug te keeren.

Eigenschappen der colloïden. 1. Zij zijn *amorf*, kristalliseeren niet (de zoogenaamde eiwitkristallen wijken belangrijk van gewone kristallen af).

2. Colloïden schijnen in water te kunnen oplossen, doch deze oplossingen verschillen zoodanig van het gewone type, dat men ze *pseudo-oplossingen* of *sols* noemt. Zulk een sol heeft geen of althans een zeer kleinen osmotischen druk en gelijkt in vele opzichten op een emulsie van het uiterst fijn verdeelde colloïd in water — meer algemeen op een emulsie van twee niet-mengbare vloeistoffen van verschillende taatheid. Voegt men bij den sol een willekeurige zoutoplossing van genoegzame sterkte, dan wordt het colloïd afgescheiden (uitgevlakt, geagglutineerd, uitgezouten).

3. Wordt door eenen sol een *electrische stroom* geleid, dan hoopen vele colloïden — de zg. negatieve — zooals metalen, sulfiden, zuren, koolhydraten, zich op aan de anode; andere — de positieve — bijv. metaaloxiden, haemoglobine, aan de kathode. Bij het uitvlokken door zouten schijnt voor de eerstgenoemde het anion van 't zout, voor de laatstgenoemde het kation van overwegenden invloed; en wel zoodanig, dat meerwaardige ionen veel sterker werken dan minderwaardige. Zwavelarsenicum (negatief) wordt door oplossingen van (driewaardig) aluminiumsulfaat bij veel geringer concentratie uitgevlakt, dan door die van (éénwaardig) kaliumsulfaat. Verder vormen gewoonlijk colloïden van verschillend teeken in elkanders sols neerslagen, die van hetzelfde teeken niet ¹⁾.

4. Alle colloïden kunnen zich in vlokken afscheiden, sommige ook in den vorm eener *gelei*. In beide gevallen is de stof waterhoudend, doch in 't algemeen bij de gelei veel sterker dan bij de vlokken; zij heet, naar GRAHAM's voorbeeld, »*gela*. Behalve water, absorbeeren de gels ook steeds den deel der in het water opgeloste stoffen en zijn daarvan door uitwasschen moeilijk of niet te bevrijden. Op het voetspoor van VAN BEMMELLEN noemt men zulke verbindingen, die zich van gewone scheikundige verbindingen onderscheiden, doordien zij niet volgens vaste verhoudingen plaats grijpen: *absorptie-verbindingen*. De wijze van afscheiding van den gel, de zwellingstoestand, of

¹⁾ Pogingen tot verklaring dezer merkwaardige feiten vindt men bij FREUNDLICH (Zeitschr. f. Physikal. Chemie, deel 44) en bij BILLITZER (aldaar, deel 45 en 51).

— zooals VAN BEMMELN zegt — iedere verandering in den bouw van het gelweefsel, brengt verandering in het absorptie-vermogen teweeg.”

Gelatine als colloïd. Alle sols verkeerden niet in denzelfden toestand. Veeleer vormen zij een reeks, waarvan de uiterste termen aan de eene zijde zeer dicht bij de ware oplossingen staan, aan de andere zijde zich reeds met het gewone microscoop als eene emulsie doen kennen. Vandaar dat het zooveel moeilijker is hunne eigenschappen door vaste regels uit te drukken, dan bij ware oplossingen; en dat men er nog niet in geslaagd is een bevredigende verdeeling in groepen te vinden, hoewel dit op verschillende wijzen is beproefd.

De gelatine-sol staat meer aan de zijde der ware oplossingen. Zij onderscheidt zich door *stabiliteit*: zij vlokt niet vanzelve uit, zelfs niet op den langen duur, en door *omkeerbaarheid* of *oplosbaarheid*: Zij kan — met de noodige voorzichtigheid — in den geltoestand worden overgebracht (stollen) en omgekeerd (weder worden gesmolten) zonder verandering in eigenschappen; terwijl een eiwit-oplossing stolt bij verhitting, doch bij afkoeling niet in den vroegeren toestand terugkeert. Zij wordt verder moeilijk uitgezouten. HOFMEISTER heeft dienaangaande, evenals bij andere proteïne-stoffen, onderzoekingen verricht; doch het verschil in werking der verschillende zouten treedt scherper te voorschijn bij de proeven van PAULI over de verandering in smeltpunt van den gelatine-sol na toevoeging van zout. Daaruit bleek, dat het smeltpunt wordt *verhoogd*, dus het gelatineeren begunstigd, door:

Zwavelzure, citroenzure, wijnsteenzure, azijnzure zouten; terwijl het smeltpunt wordt *verlaagd* door:

chloro-verbindingen, chloraten, nitraten, broom- en joodverbindingen. En wel in dien zin, dat bij gelijke concentratie de zwavelzure zouten het sterkst verhoogden en de joodverbindingen het sterkst verlagen.

Door den elektrischen stroom wordt gelatine niet uit hare oplossingen *afgescheiden*, doch zij wordt naar eene der electroden *overgebracht*, zoodat de sol aldaar sterker wordt. En wel, zooals BILLITZER (1905) vond, bij zwak zure reactie naar de kathode, bij neutrale reactie *niet* en bij zwak alkalische reactie naar de anode.

Daaruit zou volgen, dat zij zich — evenals trouwens eiwit — *niets als positief, dan weder als negatief colloïd gedraagt*.

Hiermede zijn andere verschijnselen in overeenstemming. Bij de proeven van PAULI schijnt de gelatine zich als positief colloïd te gedragen, aangezien vooral het negatieve bestanddeel van het toegevoegde zout (het anion) werkzaam is; daarentegen wijst de neiging,

die bij de minerale looing voor den dag komt, om zich met metaal-oxyden — vooral met méerwaardige, zooals chromoxyde — te verbinden, op een negatief karakter. Verder kan nog worden gewezen op het feit, dat gelatine zoowel bases als zuren krachtig absorbeert en behoort tot de zg. amphoteer-reageerende stoffen, of tenminste tot dergelijke stoffen (glycocol, alanine, enz.) in zeer nauw verband staat.

Zwelling en absorptie door gelatine en door de huid.

Twee reeksen van proeven verdienen hierbij vooral de aandacht: die van HOFMEISTER (1891) over de zwelling van gelatine in zout-oplossingen en die van PAESSLER en APPELIUS (1902) over den invloed van verdunde zuren op de zwelling der lederhuid. Bij den eerstgenoemde waren meer physiologische motieven, bij de laatstgenoemde de practijk der looierij aanleiding tot hunne onderzoekingen. Het is dus begrijpelijk dat deze niet onmiddellijk vergelijkbaar zijn, een verschillenden graad van nauwkeurigheid bezitten en zich ook minder goed leenen tot chemisch-theoretische gevolgtrekkingen.

HOFMEISTER onderzocht voor verschillende zout-oplossingen: 1o. den invloed der concentratie op de zwelling, 2o. de absorptie, 3o. de zwelling in verband met den aard van het zout. Wat het eerste punt aangaat, de zwelling steeg eerst snel, daarna langzamer met de sterkte der oplossing, om ten slotte weder af te nemen. Verder bleek waterhoudende gelatine uit zout-oplossingen zooveel zout en water te absorbeeren, dat de oplossing in de gelatine en daarbuiten ten slotte ongeveer even sterk waren. Toch mag men daaruit niet afleiden, dat de oplossing, evenals water, in haar geheel werd opgenomen en het zout dus onwerkzaam was; aangezien bij gelijke concentratie sommige zout-oplossingen minder sterke zwelling bleken te veroorzaken dan zuiver water — en wel die, welke volgens de proeven van PAULI het smeltpunt der gelatine verhoogden (zwavelzure zouten, enz.), — terwijl andere, de smeltpuntverlagende (chloorverbindingen, enz.) sterker zwelling veroorzaakten dan water alleen.

De oorzaken van dit verband zijn nog niet duidelijk. Men bedenke wel, dat PAULI het smeltpunt bepaalde van gelatine-gel, die tevens zout bevatte; terwijl HOFMEISTER de gewichtstoename en samenstelling onderzocht van schijven uit waterhoudende gelatine in verschillende zoutoplossingen. Blijkens de smeltpuntsverandering, schijnt dus toevoeging van zout een wijziging in den bouw van het gelweefsel tengevolge te hebben. Diezelfde wijziging zou ook kunnen optreden, wanneer de gelatine in een zout-oplossing is gedompeld en zich doen gevoelen bij de zwelling. Hoe dit zij, proefondervindelijk kan het

verband als behoorlijk vastgesteld beschouwd worden en het vormt aldus de brug tusschen de zwelling en de andere straks genoemde eigenschappen.

PAESSLER en APPELIUS bestudeerden de bewerking, die men in de looierij *laven* noemt (zie blz. 269) en waarvoor men verdunde zuren (zuur nat) bezigt. Om een normale, d. w. z. voor de practijk gewenschte zwelling te bereiken, bleek dat men met slappe oplossingen (0,1 pCt.) dezelfde uitkomst verkreeg, als met sterkere, zij 't dan ook in langeren tijd; en dat de zwakkere organische zuren: azijnzuur, melkzuur en oxaalzuur (ook mierenzuur) werkzamer waren, dan de sterke minerale zuren: zoutzuur en zwavelzuur. De *absorptie* was echter 't sterkst voor de tweebasische zuren: oxaalzuur en zwavelzuur, terwijl de éenbasische minder sterk werden geabsorbeerd. Voor de practijk volgt hieruit, dat de zuren, die men van oudsher onbewust bij het laven heeft gebezigd, als melkzuur en azijnzuur, ook werkelijk de geschiktste zijn. En hoewel de meeningen over de nadeelige eigenschappen van *zwavelzuur*, dat ook wel is aanbevolen en gebezigd, nog verdeeld zijn, zijn de genoemde organische zuren toch zeker beter, aangezien zij niet in zoo groote hoeveelheid worden opgenomen en het gevaar, dat het huidweefsel zal worden aangetast, is uitgesloten.

Eigenaardig is eindelijk, dat zwavelzuur en keukenzout, hoewel beide op zich zelf zwellend werken, het gezamenlijk niet doen. Een methode om de huid zuur te doen opnemen, zonder haar te doen zwellen, die bij het conserveeren van huiden en ook bij de chroomlooierij een zekere rol speelt, het zg. *pickelen*, berust op dit beginsel.

4. ONTKALKEN EN CONFIJTEN.

Aangezien de kalk met de looistof een onoplosbare verbinding aangaat, moet zij vóór het looien worden verwijderd. Daarvoor is nog steeds een eigenaardige methode in gebruik; men brengt namelijk de onthaarde, doch nog kalkhoudende huiden in een bad met water, waarin kippen- of duivenmest (soms ook hondenmest of zemen) is verdeeld. Dit heet „*confijten*”. Een moeilijk probleem — uitvoerig door WOOD (Journal of the Soc. of Chem. Ind., 1894—1899) bestudeerd — is de werking dezer confijt op de kalk en ook op de huid.

Op 't eerste gezicht zou men voor 't verwijderen van kalk het meeste heil verwachten van zuren; en inderdaad worden ook (natuurlijk niet *in*, maar naast of zonder de confijt) zuren, speciaal melkzuur, voor dit doel gebezigd. Men moet echter niet uit het oog ver-

liezen, dat 't vraagstuk hier zeer eigenaardig is. De huid houdt de kalk vast, zoodat, bij voorbeeld, uitwasschen met water van weinig nut is; en de kalk wordt door het zuur wel geneutraliseerd en kan dan gemakkelijker worden uitgewasschen, doch de overmaat van zuur wordt geabsorbeerd, de kalkzwellling verdwijnt en maakt plaats voor een zwelling, door het zuur veroorzaakt — hetgeen, tenminste bij lichtere huidsoorten, juist zorgvuldig moet worden vermeden.

In de confijt daarentegen schijnen de werkzame bestanddeelen hoofdzakelijk zouten van ammonia en van aminen te zijn, door rotting der stikstofhoudende stoffen uit den mest ontstaan. Deze schijnen zich met de geabsorbeerde kalk om te zetten en haar te *vervangen* door ammonia of aminen, die de huid weinig doen zwellen en onschadelijk zijn. Zulke werkingen zijn bij colloïden herhaaldelijk aangetroffen: Zwavelarsenicum neemt bijvoorbeeld uit chloorbarium-oplossing vrij wat bariumhydroxyde op, dat er door water niet is uit te wasschen; WHITNEY en OBER (1902) konden echter met behulp van chloorammonium 90 pCt. daarvan weder in oplossing brengen. Ook in den bodem spelen zij een groote rol (men raadplege hierover VAN BEMMELEN in het Zeitschrift f. anorg. Ch., deel 23, blz. 356 (1900)).

De werking der confijt is evenwel niet uitsluitend, zelfs niet in hoofdzaak, ontkalkend. Men bezigt haar bij voorkeur bij het bereiden van zachte, buigzame ledersoorten (bovenleder voor schoenen, glacéleder en dergelijke). Zij doet dan de in de kalk gezwollen huid weder samenvallen en lost een deel der huidsubstantie — het gemakkelijkst oplosbare deel, dus waarschijnlijk de interfibrillaire stof — op; ongeveer zooals men gesteven linnen zacht kan maken door er met water de stijfzel uit te wasschen. Deze werking is ongetwijfeld een bacteriën-, resp. enzymwerking en EITNER vergelijkt haar met het oplossen of doen vervloeien van voedingsgelatine door bepaalde bacteriënsoorten.

WOOD is van een andere meening: de meest werkzame bacteriënsoorten behooren tot de niet-vervloeiende. Ook komen zij niet oorspronkelijk in den mest voor, doch vinden daarin een geschikten voedingsbodem. Van de talrijke, door hem onderzochte soorten waren er twee, die *gezamenlijk* in gepeptoniseerde en met ammoniumzouten bedeelde gelatine gekweekt, een vocht leverden, dat zich geheel gedroeg als de confijt.

(Slot volgt.)