

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	305	Verenigingsnieuws	322
Prof. Ir. J. G. Hoogland, Ir. Geurt de Haas †, 24 Mei 1884—15 April 1949.		Mededelingen van het Secretariaat. — Secties. — Examens voor Analyst.	
Ir. P. J. van Vlimmeren, De chemie van de lederbereiding.		Mededelingen van verwante verenigingen	323
Uit Wetenschap en Techniek	320	Mededelingen van verschillende aard	323
Dr. M. C. Geerling, Nieuwe rodenticiden.		Wij ontvingen.	324
Ontvangen boeken	321	Vraag en Aanbod	324
Korte economische berichten	322	Aangeboden betrekkingen.	324
Personalia	322	Correspondentie	324
		Agenda van Vergaderingen	324

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Ir. Geurt de Haas †

24 Mei 1884—15 April 1949

92 (Geurt de Haas).

Na zijn afstuderen in 1908 als werktuigkundig ingenieur te Delft is de heer de Haas bij enige bedrijven hier te lande en in Indië werkzaam geweest. In 1918 werd hij benoemd tot ingenieur en in 1924 tot directeur der N.V. Kon. Ned. Zoutindustrie te Boekelo. Daar heeft hij zijn levenswerk gevonden: van



een klein begin heeft hij door onvermoeid werken en met grote bekwaamheid en stuwkracht de ontginning van een der weinige grondstoffen van ons land ontwikkeld tot een der grootste zoutbedrijven ter wereld. Het bedrijf te Boekelo groeide onder zijn leiding van een bedrijf met een capaciteit van 30.000 t tot 70.000 t,

waardoor het in staat was in de behoefte aan consumptiezout in Nederland te voorzien. Van de mogelijkheden die het Twenthe-Rijn-kanaal bood werd een nuttig gebruik gemaakt door oprichting in 1937 van een hieraan gelegen bedrijf te Hengelo (O.), dat in het afgelopen jaar 250.000 t produceerde: 50.000 t meer dan het gehele Nederlandse verbruik.

Voor de mogelijkheden der chemische industrie had hij een open oog: in 1930 werd in Boekelo een begin gemaakt met de electro-chemische verwerking van zout. Verbonden met het zoutbedrijf te Hengelo, werd een dergelijk bedrijf gebouwd, dat thans is uitgegroeid tot een der belangrijkste chemische bedrijven in ons land. Ter gelegenheid van de in gebruikneming van het bedrijf te Hengelo werden zijn verdiensten officieel erkend door benoeming tot officier in de Orde van Oranje Nassau.

Midden in zijn werk — een uitbreiding van het zoutbedrijf was juist in bedrijf genomen en plannen voor verdere vergroting zijn in uitvoering — is hij volkomen onverwachts aan een hartaanval overleden.

Velen zijn hem dankbaarheid verschuldigd maar ook de Nederlandse gemeenschap als geheel, tot wier welvaart hij een belangrijke bijdrage heeft geleverd.

J. G. Hoogland.

De Chemie van de Lederbereiding

door P. J. van Vlimmeren

675[54]

Inleiding.

De chemie van de lederbereiding is die van de dierlijke huid, van organische looimaterialen, van anorganische looistoffen, tenslotte ook van de reacties tussen de huidproteïnen en de looistoffen, waarbij het leder, als reactieproduct ontstaat. De looierijwetenschap is hierdoor in contact gekomen met verschillende terreinen van de zuiver chemische wetenschap en heeft hier belangrijke bijdragen ter ontwikkeling geleverd. Zo heeft de looierijchemie op het terrein van de organische scheikunde meer inzicht gebracht in de kennis van de eiwitten, de enzymen, de organische looistoffen en aanverwante gebieden (meerwaardige phenolcarbonsuren, suikers, pyronverbindingen), vetten, kleurstoffen, enz. Voor de anorganische scheikunde heeft zij o.a. een belangrijke bijdrage geleverd tot de moderne inzichten in de complexchemie, vooral in die van de Cr-, Al- en Fe-verbindingen. Voor de fysische scheikunde tenslotte heeft zij bijgedragen tot een betere kennis van vele kolloïd-chemische-, electrochemische- en adsorptieverschijnselen. Dat desondanks de looierijchemie nog voor een grote reeks onopgeloste problemen staat, wordt vooral veroorzaakt door de gecompliceerdheid van de (veelal natuurlijke) grondstoffen, waarmee wordt gewerkt (dus vooral de eiwitten en de looistoffen) en de veelzijdige reacties, die bij de looiing kunnen plaats hebben. Dit neemt niet weg, dat de looierijchemie zich in de laatste decennia heeft ontwikkeld tot een hecht gefundeerde wetenschap en reeds lang niet meer dat speculatieve karakter heeft, hetwelk vele buitenstaanders nog toeschrijven aan dit „stiefkind” van de chemische technologie. Het doel van dit artikel is dan ook, dit stiefkind wat meer onder de aandacht van het publiek te brengen en wij hopen, enigszins een beeld te kunnen geven van de vele goede eigenschappen, welke het ongetwijfeld bezit.

De lederbereiding kan er trots op zijn, een van de oudste chapters te vormen in de geschiedenis van de chemische technologie. Immers, reeds uit de oudste bijbelboeken (bijv. Genesis 3, 21), uit berichten in spijkerschrift en uit voorwerpen, gevonden in oude Egyptische graven en tempels blijkt, dat de lederbereiding behoort tot de oudste kundigheden van de mens. Zoals echter op vele andere terreinen van de chemische technologie eveneens het geval is, heeft een wetenschappelijke bestudering van de lederbereiding tot ongeveer 100 jaar geleden moeten wachten, dus tot het tijdstip, waarop de zuivere chemie een voldoende hoog peil had bereikt, om de toepassing hiervan op chemisch-technologische processen met vrucht ter hand te kunnen nemen.

Voor zover voor 1700 enige wetenschappelijke bestudering van de lederbereiding plaats had, heerste algemeen de anthropocentrisch-physiologische looi-theorie, die reeds van *Galenus* (2e eeuw) afkomstig is¹⁾. Volgens deze theorie bestaat de looiing uit een uitdrogende en samentrekkende werking van de looistof op de huid; zij steunde hierbij op de fysiologische werking van de toendertijd bekende looistoffen (plantaardige en aluin) welke, zoals bekend, een sterk

adstringente smaak bezitten. In de 18e eeuw is een werk over de looierij geschreven door *des Billettes*²⁾ hetwelk later door de beroemde astronoom *de la Lande* werd voortgezet³⁾; dit werk is vooral van beschrijvende aard en slechts weinig theoretisch. De eerste werkelijke looi-theorie is afkomstig van *Armand Séguin* (1795)⁴⁾. Deze stelde vast, dat de looiing gepaard gaat met gewichtsvermeerdering (tijd van *Lavoisier*!), dus niet alleen bestaat uit een uitdrogen en samentrekken. Verder vond hij, dat een looistofoplossing een uitvlokkende werking heeft op een gelatine-oplossing; volgens de toen heersende opvattingen moest dit dan een chemische verbinding zijn (zoutvorming) en uit de analogie van dit verschijnsel met de reactie tussen looistof en huid besloot hij, dat leder dus een chemische verbinding is van huid en looistof (looizure huidsubstantie). Het is merkwaardig, dat veel uit deze theorie ook tegenwoordig nog geldig is, zij het in veel meer verfijnde vorm. In het midden van de vorige eeuw stelde *Knapp*⁵⁾ een fysische looi-theorie op, waarbij de looiing werd gezien als een adsorptie van de looistof aan de huidvezel. Ook van deze theorie zijn in de moderne tijd de elementen behouden gebleven.

Daarna kwamen kolloïd-chemische theorieën over de looiing (bijv. wederzijds uitvlokken van tegengesteld geladen kolloïden); verder dacht men aan adsorptie-verschijnselen met secundaire veranderingen van de geadsorbeerde looistof, nevenvalentiebinding, reactievermogen van verschillende actieve groepen in het collageen, enz. We zullen verderop nog wel gelegenheid hebben, op enkele van deze punten terug te komen, maar merken nu reeds op, dat ook heden het wezen van de looiing nog niet volkomen duidelijk is. Zeer waarschijnlijk spelen zowel mechanische, fysische, chemische als kolloïd-chemische krachten een rol en iedere theorie, die een van deze factoren verwaarloost, zal vroeg of laat met bepaalde experimentele feiten in tegenspraak komen.

Leder wordt meestal bereid uit de huiden van bepaalde zoogdieren, bijv. runderen, paarden, geiten, schapen. Histologisch gezien is de huid a.v. opgebouwd; ze bestaat uit 3 lagen, nl.:

- a. de epidermis of opperhuid. Een zeer dunne laag, die om de haarwortels heen ligt en hiermede diep in de lederhuid doordringt;
- b. het corium of de lederhuid, in hoofdzaak bestaande uit een netwerk van collageenvezels. Men onderscheidt in het corium twee lagen, nl. de nerf en de reticulaarlaag.
- c. het onderhuids bindweefsel, de verbindingslaag tussen de huid en het eronder liggende vlees.

Zoals de naam reeds zegt is de lederhuid voor de lederbereiding van het meeste belang. De epidermis met het haar en het onderhuids bindweefsel moeten vóór de looiing verwijderd worden. Slechts bij de bontbereiding moet uiteraard het haar, en dus ook de epidermis, behouden blijven.

Chemisch gezien bestaat de dierlijke huid uit eiwitten, vetten, koolhydraten, anorganische zouten en

water. De droge stof van de huid bestaat voor ca. 95 % uit eiwitten en wel, afgezien van kleine hoeveelheden oplosbare eiwitten, uit collageen, elastine en keratine. Deze laatste drie behoren tot de z.g. scleroproteïnen, de eiwitten met vezelstructuur. Ook elastine en keratine komen slechts in geringe hoeveelheden in de huid voor, zodat het collageen verreweg de belangrijkste component is van het corium. Het collageen ontstaat uit de bindweefselcellen en vormt een netwerk van fijne vezels, die elk weer opgebouwd zijn uit kleinere eenheden, de z.g. fibrillen. De vorming van de fibrillaire structuur uit het ongevormde protoplasma is te vergelijken met kristallisatie. Het laatste is een ordening van atomen en atoomgroepen op een bepaalde, regelmatige wijze; bij de fibrillen is het een ordening van molecule-aggregaten (micellen). waardoor het karakteristieke Röntgenspectrum ontstaat. Nu zijn de polypeptideketens in de fibrillen niet homogeen roostervormig geordend, maar groepen van polypeptideketens zijn samengevoegd tot micellen; de afstand tussen de micellen is groter dan de afstand tussen de polypeptideketens in de micellen. Men moet dus de fibrillen zien als grote groepen van polypeptide-moleculen, met plaatselijke kristallijne gebiedjes (micellen), gescheiden door amorfe gedeelten. Bepaalde polypeptide-moleculen kunnen zich dus over een of meer micellen en amorfe gebieden uitstrekken. De structuurvorm is inherent aan het collageen. Lost men het op een of andere wijze op (verwarmen tot 40 °C, behandeling met verdund HCl in de koude of met koperoxyd-ammoniak), dan kan men het collageen nooit meer terugkrijgen.

De coördinatie binding tussen de polypeptideketens wordt door hydratatie minder sterk; zwelling van het collageen heeft dan ook een beginnende peptisatie tengevolge (kalken en beitsen bij de lederbereiding) die verder kan gaan tot de isolering van pepton-complexen (gelatine). Hieruit kunnen kleine complexen ontstaan, de z.g. gelatosen en tenslotte worden de peptonen van elkaar geïsoleerd. Een verdere afbraak van het collageen heeft een verbreking van covalente bindingen tengevolge, waarbij door hydrolyse peptiden en uiteindelijk aminozuren ontstaan. In welke volgorde de aminozuren in de polypeptiden van het collageen zijn verbonden, is ondanks uitgebreide onderzoeken, nog niet volledig bekend.

Volledige hydrolyse van de huideiwitten collageen, keratine en elastine geeft dus tenslotte α -aminozuren; in tabel I op blz. 308 is aangegeven, welke aminozuren bij deze hydrolyse ontstaan, tezamen met de procentuele verhouding, waarin zij voorkomen⁶⁾.

De elementair-analyse van het collageen geeft de volgende samenstelling:

C	:	50.2 %
H	:	6.4 %
N	:	17.8 %
O	:	25.6 %
S	:	0.01 %

De structuur van het collageen is dus zeer gecompliceerd. Neemt men daarbij in aanmerking, dat ook de chemische bouw van de looistoffen in het algemeen zeer ingewikkeld is en nog lang niet volledig opgehelderd, dan wordt het begrijpelijk, dat de reactie tussen collageen en looistoffen, dus de hoofd-

reactie bij de lederbereiding, tot een van de moeilijkst te interpreteren chemische processen zal behoren.

We zullen nu ingaan op een nadere beschouwing van de verschillende chemische processen, welke bij de lederbereiding plaats hebben en daartoe allereerst een beknopt overzicht geven van de gang van het proces. De huiden komen gezouten of gedroogd in de looierij aan. Ze worden nu eerst *geweekt*, d.w.z. zoveel mogelijk teruggebracht in de natuurlijke toestand, waarin zij zich direct na het slachten bevonden. Als tweede bewerking volgt het *kalken*, waardoor haar en epidermis worden losgemaakt (gedeeltelijke afbraak van het keratine) en gemakkelijk verwijderd worden bij de volgende mechanische bewerking, nl. het ont-haren. Dan worden met een scherp mes vleesresten en onderhuids bindweefsel verwijderd; dit is het z.g. *vlezen*. De huid, ontdaan van haar en vlees, dus de echte lederhuid, heet nu *bloot*. De pH van de huid is door het kalken veel te hoog geworden voor de looiing en wordt door het *ontkalken* omlaag gebracht. Bij de plantaardige looiing voor zoollleder komen de bloten nu direct in de looiing, bij de bereiding van fijnere ledersoorten volgen nu eerst nog het *beitsen*, waarbij door een lichte peptisatie (behandeling met enzymen) de huid soepeler, meer open, wordt gemaakt en het *pikkelen*, een behandeling met zuur en zout, waarbij de pH van de huid naar het zure gebied wordt overgebracht. Nu volgt steeds de eigenlijke *looiing* en tenslotte de *afwerking*, welke beide voor verschillende ledersoorten zeer verschillend kunnen zijn, zoals nu zal blijken.

I. Voorbewerkingen.

1. Het weken.

Dit heeft voornamelijk ten doel, het watergehalte van de gezouten of gedroogde huid terug te brengen op de normale waarde, zoals deze is bij de huid in haar natuurlijke toestand, nl. 60—65 %. Daarnaast komen dan nog andere werkingen, zoals het verwijderen van het zout uit gezouten huiden, het reinigen van de huid van aanhangend vuil, bloed, enz.

De zwelling van de huid is minimaal bij het isoelectrische punt, dus bij een pH van ca. 5; dan is ook het watergehalte minimaal. Brengt men door toevoeging van zuur of base de pH omlaag resp. omhoog, dan gaat dit gepaard met een zwelling van de huid (volgens het membraanevenwicht van *Donnan*), waarbij dus de opgenomen hoeveelheid water stijgt. Het weekproces kan dus versneld worden door toevoeging van zuur of base aan het weekwater. Gezouten huiden nemen in het algemeen zo snel water op, dat zuur- of base-toevoeging hier niet noodzakelijk is. Gedroogde huiden zijn echter veel moeilijker op te weken, zodat men hier bijna steeds de pH van het weekwater verandert. Aangezien de volgende bewerking, het kalken, in alkalisch milieu moet plaats hebben, voegt men bij het weken steeds alkalische stoffen toe (NaOH, Na₂S, Na₂B₄O₇), ondanks het feit, dat alkalisch weken nadelen heeft vergeleken met zuur weken.

Het laatste wordt alleen gebruikt als voorbewerking voor bontlooiingen, waar het haar behouden moet blijven en dus niet wordt gekalkt. De laatste tijd gaat men ook steeds meer gebruik maken van zwak alkalische weekmiddelen, de z.g. bevochtigers, die door hun bijzondere chemische eigenschappen

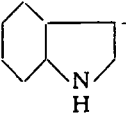
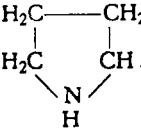
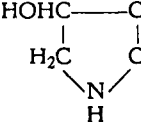
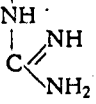
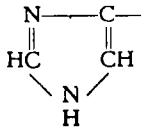
reeds bij een pH van ca. 8 een intensief weken veroorzaken (vetalcohol-sulfonaten e.d.); meestal voegt men hieraan antiseptica toe, om bacteriewerking, welke in het pH-gebied 7—8 zeer gevaarlijk kan worden, zoveel mogelijk tegen te gaan.

2. Het kalken.

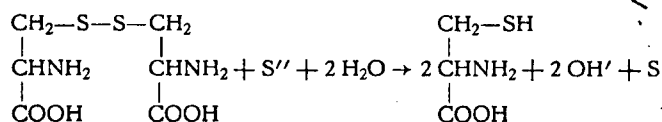
Dit heeft ten doel de verwijdering van epidermis en haar, het gedeeltelijk oplossen van de interfibrillaire

huidsubstantie en een gedeeltelijke verzeping van het huidvet. Om de werking op de keratine van haar en epidermis meer intensief te maken, voegt men meestal bovendien stoffen toe, welke S"-ionen leveren, die door hun sterk reducerende werking het cystine van de keratine reduceren tot cysteïne; deze werking gaat gepaard met een verbreking van S-bruggen tussen naast elkaar gelegen polypeptiden en van covalente S-S-bindingen in de polypeptiden zelf,

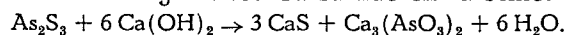
Tabel I
Aminozuren welke ontstaan bij hydrolyse van huideiwitten

Naam aminozuur	formule	collageen	keratine	elastine
glycocoll (α -aminoazijnzuur)	$\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$	26.5	6.5	29.4
alanine (α -aminopropionzuur)	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$	8.7	4.4	?
valine (α -amino-isovaleriaanzuur)	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$	0.0	4.7	13.5
leucine (α -amino-iso-capronzuur)	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$	7.1	11.3	30.0
phenylalanine	 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$	1.4	3.75	3.3
tyrosine (4-oxy-phenylalanine)	 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$	1.0	5.8	1.6
tryptophaan (β -indolyl-alanine)	 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$	0.0	0.7	0.0
asparaginezuur (amino-barnsteenzuur)	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$	3.5	7.3	0.0
glutaminezuur (α -amino-glutaarzuur)	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$	5.7	15.3	?
α -proline (α -pyrrolidine-carbonzuur)	 $\text{CH} \cdot \text{COOH}$	17.5	6.75	15.2
hydroxyproline	 $\text{CH} \cdot \text{COOH}$	14.4	?	2.0
lysine (1,5-diaminocapronzuur)	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$	5.9	3.3	?
arginine (1-amino-4-guanidylvaleriaanzuur)	$\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ 	8.4	10.4	1.0
histidine (β -imidazolyl-alanine)	 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$	0.6	0.7	0.0
serine (β -oxy-alanine)	$\text{HOCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$	4.3	9.4	0.0
cystine di- β -thio-alanine)	$(\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2\text{S}-)_2$	?	12.5	0.2

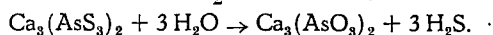
waardoor de afbraak van het keratine wordt bewerkt:



Meestal gebruikt men hiertoe Na_2S of NaHS en voor fijne ledersoorten ook wel rode arsenik, welke met de kalk reageert tot Ca-sulfide en -arseniet:



Hierbij ontstaat intermediair Ca-sulfoarseniet, hetwelk met warm water H_2S kan vormen:



Daarom moet men de reactie tussen As_2S_3 en Ca(OH)_2 uitvoeren beneden 50°C ; hierdoor houdt men tevens de oxydatie van Ca-sulfoarseniet tot Ca-oxy-sulfoarsenaat (hetwelk de S moeilijk afgeeft), zoveel mogelijk tegen.

De kalk zelf grijpt in hoofdzaak alleen de oplosbare eiwitten van het protoplasma aan. Epidermis en haar worden dus wel losgemaakt, maar zelf bijna niet aangetast. Wil men dus het haar sparen, dan is een behandeling met zuivere kalkmelk, waaraan op zijn hoogst kleine hoeveelheden S'' zijn toegevoegd, aan te raden.

Het is interessant erop te wijzen, dat bij de lage temperatuur, waarbij het kalken geschiedt ($15\text{--}20^\circ\text{C}$) toch een gedeeltelijke verzeping van het huidvet plaats heeft. Uit onderzoekingen is gebleken, dat zuivere kalkmelk in 120 h bij 20°C 26 % van het huidvet verzeepde; voegde men 1 % Na_2S toe, dan werd in dezelfde tijd 73 % van het vet verzeept.

De nu volgende bewerkingen — het ontharen en vlezen — zijn zuiver mechanisch en kunnen dus hier buiten beschouwing blijven.

3. Ontkalken.

Zoals de naam reeds zegt, heeft deze bewerking ten doel, de kalk (en andere alkalische stoffen) uit de huid te verwijderen. Dit is noodzakelijk, want zowel plantaardige- als chroom-looistoffen zouden met de kalk onoplosbare verbindingen vormen, welke de capillairen van de huid zouden verstopen en dus de looiing beletten. Verder brengt men door het ontkalken de pH van de huid omlaag, hetgeen eveneens voor de looiing noodzakelijk is. In de huid komt de kalk op 3 wijzen voor: chemisch gebonden aan de huidproteïnen, opgelost en onopgelost in de capillairen. De laatste twee soorten kalk zijn mechanisch te verwijderen, dus door spoelen. De chemisch gebonden kalk moet verwijderd worden door een zuur ontkalkingsmiddel. Men onderscheidt nu 3 groepen ontkalkingsmiddelen:

a. Sterke ontkalkingszuren.

Deze hebben zelf een grote affiniteit tot de huidproteïnen, d.w.z. ze hebben een grote neiging, zich aan het collageen te binden.

Wat doen deze ontkalkingszuren nu met de huid? Stel dat men een zekere hoeveelheid kalk in de huid heeft en in het ontkalkingsvocht juiste voldoende zuur geeft, om deze kalk te neutraliseren. In het begin van de ontkalking zal dit zuur dan in de buitenlagen van de huid de kalk neutraliseren en in oplossing brengen. De ontkalkte buitenlagen zullen nu direct met de rest van het zuur uit het ontkalkingsvocht reageren en zuur gaan zwellen, voordat het zuur de gelegenheid

heeft, dieper in de huid door te dringen en ook hier een ontkalking te bewerken. Het zuur wordt dus niet gelijkmatig over de gehele doorsnede van de huid verdeeld, maar dat deel van het zuur, hetwelk eigenlijk in de kern van de huid gebruikt moest worden voor de neutralisatie van de kalk, wordt nu in de buitenlagen door de huideiwitten gebonden en veroorzaakt zuurzwelling. Men krijgt dan buitenlagen, die volledig ontkalkt zijn en zelfs een zeer lage pH bezitten, terwijl de kern nog niet ontkalkt is en een hoge pH heeft. Zelfs al geeft men dan een overmaat zuur, dan kan men toch geen volledige ontkalking bereiken, want de buitenlagen zwellen, dan zó sterk, dat de huid eenvoudig dichtzwellt en het zuur niet verder kan doordringen. Niet alleen de sterke anorganische zuren (HCl , H_2SO_4) behoren in deze groep thuis, maar ook verschillende organische zuren, zoals mieren-, azijn-, melk- en boterzuur moeten, wat hun werking op de huid betreft, in deze groep ondergebracht worden.

b. Zwakke ontkalkingszuren, zoals H_3BO_3 en NaHSO_3 .

Hier is de werking heel anders. Ze verdringen niet direct de aan de huid gebonden kalk; na neutralisatie van de kalk, welke nog in de capillairen aanwezig was, verschuift het evenwicht tussen chemisch gebonden en vrije kalk, de laatste wordt geneutraliseerd, enz. Dit proces verloopt langzaam. De zuren kunnen daardoor ook in het binnenste van de huid dringen en een gelijkmatige ontkalking tot stand brengen. Wel moet men eraan denken, dat de gevormde kalkzouten (afgeleid van sterke zuren en zwakke basen) hydrolyseren, zodat men een overmaat ontkalkingsmiddel toe moet voegen om neutralisatie op phenolphthaleïne te verkrijgen. Een overmaat zuur is bovendien aan te raden, omdat de oplosbaarheid van de Ca-zouten van deze zuren betrekkelijk gering is, terwijl vooral Ca-sulfiet en -boraat veel beter oplossen in overmaat NaHSO_3 resp. H_3BO_3 . Intussen is een volledige verwijdering van de kalk met deze zuren niet mogelijk.

c. NH_4 -zouten.

Deze combineren de goede eigenschappen van beide bovenstaande groepen. Zij geven nl. een meer volledige ontkalking dan de tweede groep, terwijl toch geen zuurzwelling optreedt en de vermindering van de alkalische zwelling veel groter is dan in de tweede groep. Hun werking berust op de reactie: $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{NH}_4\text{X} \rightarrow \text{CaX}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH}$, waardoor de sterke, zwellende base Ca(OH)_2 wordt omgezet in het vluchtige, niet zwellende NH_4OH . Het best werken hier de hydrolyserende NH_4 -zouten als NH_4 -acetaat en -lactaat. Het zuur, dat bij de hydrolyse vrijkomt, kan direct ontkalkend werken op de chemisch aan de huid gebonden kalk, zonder dat er gevaar bestaat voor zuurzwelling. Als gevolg van deze gunstige werking worden deze NH_4 -zouten reeds veel bij het ontkalken gebruikt en vooral ook bij het beitsen, de bewerking die dikwijls op het ontkalken volgt en ten dele als een voortgezette ontkalking beschouwd kan worden.

4. Beitsen.

Het beitsen heeft verschillende werkingen op de huid:

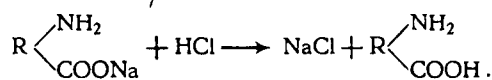
a. voortgezette ontkalking;

- verwijdering van afbraakproducten van de keratine (këratosen), welke zich nog in de huid bevinden;
- lichte peptisering van het collageen;
- verwijdering van de bindweefselcellen in het corium (interfibrillaire fibroblasten);
- verzepende of emulgerende werking op het huidvet (lipase uit de beits);
- werking op de elastinevezels. Deze laatste werking is niet geheel duidelijk. Vroeger nam men aan, dat bij het beitsen de elastine geheel werd opgelost, maar tegenwoordig is men hiervan teruggekomen, sinds Kuntzel heeft aangetoond, dat waarschijnlijk slechts een bepaald bestanddeel van de elastinevezels wordt afgebroken (orceïne-kleuring).

Vroeger maakte men gebruik van natuurlijke beitsmiddelen nl. honden-, duivenmest e.d. Afgezien van hun minder goede hygiënische eigenschappen hadden deze middelen het bezwaar, geen constante samenstelling te bezitten en met de tijd van samenstelling te veranderen, waardoor een nauwkeurige dosering niet mogelijk was. Tegenwoordig maakt men dan ook steeds gebruik van kunstmatige beitsmiddelen, meest op enzyme-basis. Deze bevatten $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, wat NaCl, pancreas-enzymen en als drager voor de laatste: zaagmeel. Het hoofdbestanddeel van de pancreas-enzymen is het trypsine, dat een afbrekende werking op de eiwitten uitoefent; deze werking is optimaal bij een pH = 7.5—8.5. Het $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ heeft ontkalkende werking, activeert het enzyme en werkt als pH-reguleur (buffer).

5. Pikkelen.

Na het kalken heeft de huid een pH = 12.5. Na het ontkalken en beitsen is de pH teruggebracht op ca. 7.5. Het eerste doel van het pikkelen is nu, restanten alkalische stoffen te neutraliseren, waardoor het alkalische collageen overgaat in een iso-ionisch eiwit met de pH van het iso-electrische punt:



Nu dient het pikkelproces als voorbereiding op de Cr-looiing en daarom is deze werking nog niet voldoende. De Cr-looiing wordt nl. begonnen bij een pH < 3; als de huid met de pH = 5 (i.p.) in de looiing zou komen, zou de looiing in het eerste stadium te intensief verlopen, met alle gevolgen van dien. De tweede functie van het pikkelen is dan ook, de pH van de bloot zwak zuur in te stellen, nl. op een pH van ca. 4. Om zuurzwelling te voorkomen voegt men NaCl toe (volgt uit membraanevenwicht van Donnan). Als pikkelzuur gebruikt men vooral HCl, H_2SO_4 en verschillende organische zuren (bijv. HCOOH).

II. Looiingen.

Na bovenstaand overzicht van de verschillende voorbereidingen, welke de huiden voor de looiing ondergaan, zullen wij nu de belangrijkste looimethodes iets uitvoeriger bespreken.

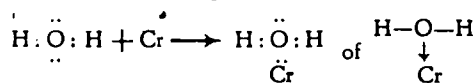
1. Chroomlooiing.

Deze wordt vooral toegepast bij de bereiding van lichte leersoorten, zoals bovenleder voor schoenen en lederwarenleder, en voor sommige technische le-

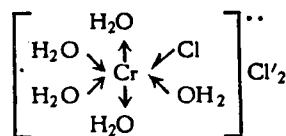
dersoorten, zoals chroomdrijfriemen- en slagriemenleder.

Als looistof gebruikt men bij deze looimethode basische chromizouten. Om een beeld te geven van de moderne opvattingen over de chroomcomplexen, welke voor het chemisme van de chroomlooiing van wezenlijk belang zijn, volgt nu eerst een beknopt overzicht van de eigenschappen en voornaamste reacties van deze complexen.

In het Cr-atoom zijn de twee buitenste electronenschalen niet vol. De meest waarschijnlijke electronenconfiguratie voor het vrije Cr-atoom is $3d^5 4s^1$; dus voor Cr^{2+} : $3d^4$ en voor Cr^{3+} : $3d^3$. Fungeert dit Cr^{3+} als centraal atoom in een complex, dan accepteert het van zijn liganden 6 dubletten (coördinatiegetal van Cr is 6) en gaat over in de behoorlijk stabiele configuratie: $3d^3 4s^1 4p^2$. Zo accepteert het Cr in de hexaquooverbindingen 6 dubletten van 6 watermoleculen. Voor 1 watermolecule is dit a.v. weer te geven:

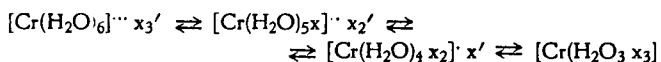


Wat verandert er nu, als een of meer der (neutrale) watermoleculen in het complex worden vervangen door ionen als Cl^- of OH^- ? Deze eerst electrovalent gebonden ionen gaan nu een semipolaire binding aan met het Cr-atoom en zijn dan niet langer geïoniseerd. Het spreekt vanzelf, dat de netto lading van het complex daalt met een bedrag, afhankelijk van het aantal negatieve groepen, dat men invoert. We zullen nu de, in het complex semipolair gebonden neutrale groepen door $\rightarrow$ aan het Cr binden, de groepen die de nettolading van het complex beïnvloeden door $\rightarrow$. Een zout als chloro-pentaquo chromichloride wordt dan:

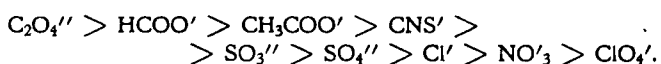


Aan de hand van de drie, uit looistandpunt belangrijkste reacties, welke de Cr-complexen kunnen geven, zullen we nu een beeld trachten te geven van de dikwijls gecompliceerde veranderingen, welke deze complexen kunnen ondergaan.

- veranderingen in het complex door opneming of afgifte van liganden. We beschouwen hiertoe de eerste drie evenwichten bij het hexaquo-zout van een zuur HX:



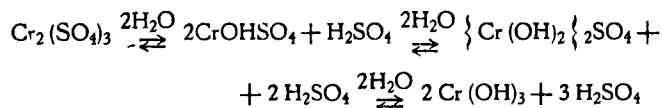
Is de complexaffiniteit van x groot, dan ligt het evenwicht ver naar rechts; zo bijv. in de Cr-oxalaten. Men kan de zuurresten ordenen in een reeks met afnemende complexaffiniteit:



Zo zal bijv. SO_4^{2-} uit een complex worden verdrongen, indien men aan een oplossing van een sulfatochromizout een der ionen toevoegt, welke in de reeks links van SO_4^{2-} staan. Ook temperatuur en concentratie hebben invloed op de ligging van dgl. evenwichten. Zo is het duidelijk, dat concentratie-verhoging

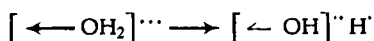
de vorming van acidozouten uit aquozouten tengevolge zal hebben (*van 't Hoff-le Chatelier*).

b. hydrolyse. Volgens de klassieke theorie van *Arrhenius* kan men de hydrolyse a.v. verklaren: zouten van zwakke basen met sterke zuren vormen, door binding van OH'-ionen, tot op zekere hoogte de base terug; het waterevenwicht wordt verstoord door deze binding van OH' en de vrijgekomen H' veroorzaken een zure reactie. Dus bijv. voor chromisulfaat:



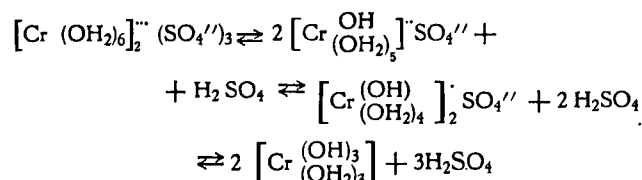
dus een successief vervangen der SO₄'- door OH'-ionen.

De moderne complexchemie beschouwt de hydrolyse van de complexe metaalzouten als een waterstofafplitsing uit complex gebonden aquogroepen; schematisch:



dus een evenwicht tussen aquo- en hydroxo-zout.

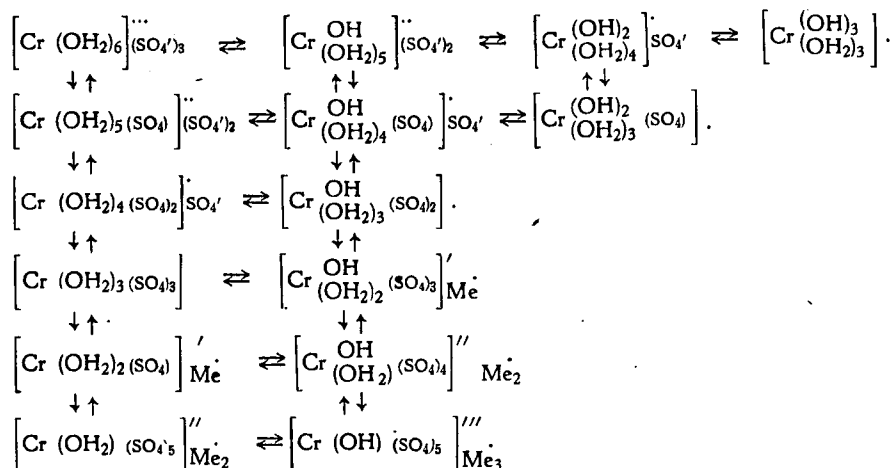
Voor chromi-sulfaat wordt dit:



Voor hydrolyse zijn dus aquogroepen noodzakelijk! De theorie van *Arrhenius* zou geen verklaring kunnen geven van het feit, dat een zout als triaethyleendiamine-chromichloride: [Cr. ae₃]'Cl₃' niet hydrolyseert. Door toevoeging van zuur is de hydrolyse tegen te gaan; toevoeging van base verhoogt de hydrolyse. Bij de bereiding van looiende Cr-vochten past men een verhoging van de basiciteit van het complex door toevoeging van alkali, bijna steeds toe.

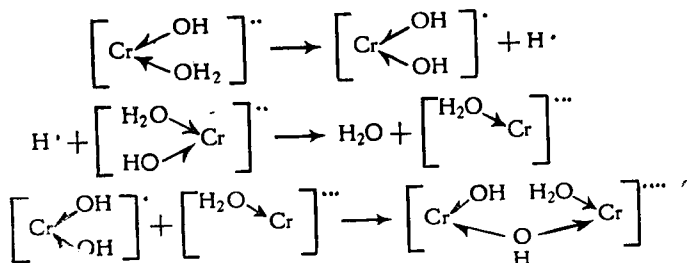
Reeds uit een eenvoudige verbinding als een hexaquo-zout krijgt men door het gelijktijdig verlopen van reacties a en b, een zeer gecompliceerd systeem van evenwichten. Dit moge blijken uit het onderstaande schema voor hexaquo-chromisulfaat, waarin ter vereenvoudiging door so₄ is voorgesteld 1 aequivalent SO₄.

In de verticale rijen staan complexen met verschillend aantal zuurresten in de horizontale met verschillend aantal hydroxogroepen.



Dit schema is natuurlijk niet volledig. Volgens de theorie van *Werner-Pfeiffer* kan immers de hydrolyse verder gaan, zolang nog aquogroepen in het complex aanwezig zijn. Men krijgt dan echter complexen, welke of te hoog basisch en daardoor als looizout ongeschikt zijn, ofwel het sterk basische zout is onoplosbaar en slaat neer (zoals het nog aangegeven trihydroxo-triaquo-chroom).

c. Aggregatie van de hydroxoverbindingen door condensatie en polymerisatie; het eerste zullen wij noemen: „olering” (E.: olation; D.: Verolung). Dit is een vrij ingewikkelde reactie. We beschouwen een watermolecule, dat in het complex semipolair aan het Cr is gebonden; hierdoor is tussen Cr en OH₂ een dipool opgewekt, waarvan de + pool aan de kant van de O ligt. Deze lading kan, tezamen met het + veld van het kationisch complex tot gevolg hebben, dat zich een H'-ion afsplitst van het O-atoom in het H₂O-molecule. De hydroxogroepen zijn met zuur te titreren; dus bestaat de mogelijkheid, dat het gevormde H'-ion reageert met een semipolair gebonden OH-groep in een tweede complex, waarna zich H₂O afsplitst. De buitenste schaal van het Cr-atoom in het tweede complex bevat dan 10 elektronen en kan een coördinatie binding aangaan met het O-atoom in het eerste complex, waarvan zich het H'-ion had afgesplitst. Dus schematisch:



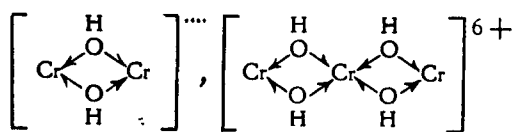
In dit en volgende, analoge gevallen zijn alleen de reagerende groepen van het complex aangegeven; bovendien is de lading van het complex, waarvan wordt uitgegaan, willekeurig gekozen; deze lading hangt uiteraard af van de (niet getekende) andere groepen.

Het gaat meer om de veranderingen in de lading tijdens de reactie.

Het complex bevat nu dus 2 Cr-atomen, door een OH-groep verbonden (*Stiasny en Balányi*⁸).

Opm.: in meerkernige complexen zijn de metaal-atomen nooit direct met elkaar verbonden, zoals in C-ketens, maar steeds d.m.v. „bruggen”. In de naam van de complexen vindt men de bruggen vlak voor de kernen, met het voorvoegsel μ. Uitzondering vormen de μ-hydroxo-verbindingen, welke ter afkorting

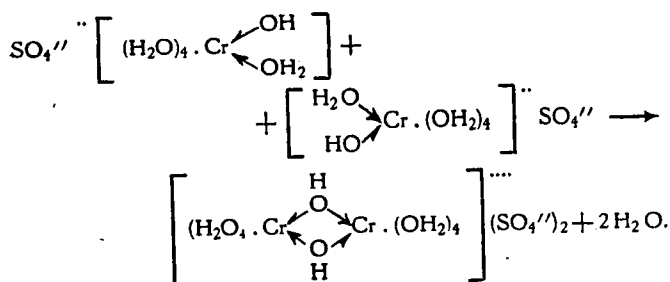
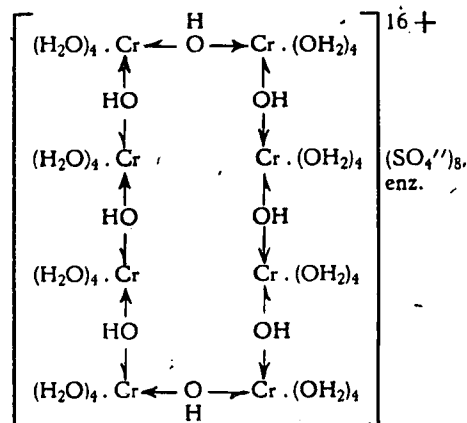
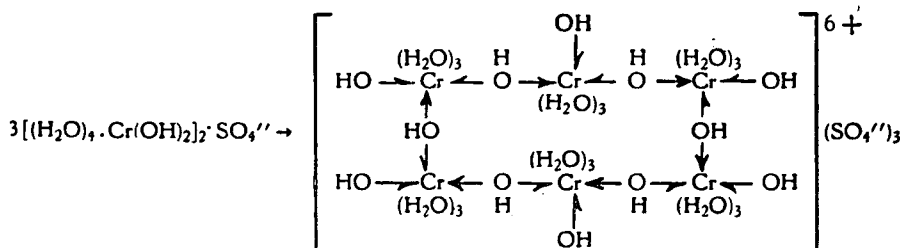
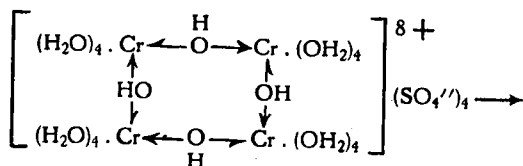
De olering kan nu op verschillende manieren verder gaan waarbij complexen als:



Zijn geen aquogroepen meer beschikbaar, dan zullen de vrijkomende H^+ -ionen de zuurgraad verhogen. Dit is een karakteristieke eigenschap van basische Cr-vochten; laat men hen staan, dan daalt de pH.

$$\begin{aligned} & \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{Cr} \quad \text{O} \quad \text{Cr} \\ \nwarrow \quad \nearrow \\ \text{H} \end{array} \right] \cdots \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{Cr} \quad \text{O} \quad \text{Cr} \\ \nwarrow \quad \nearrow \\ \text{O} \end{array} \right] \cdots + \text{H} \cdot \rightarrow \\ & \quad \quad \quad \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{Cr} \quad \text{O} \quad \text{Cr} \\ \nwarrow \quad \nearrow \\ \text{O} \end{array} \right] \cdots + 2\text{H} \cdot \end{aligned}$$

Na complete olering kan door *polymerisatie* het m.g. nog verder worden verhoogd. We zullen dit aan een concreet voorbeeld duidelijk maken. Hydroxopentaquo-chromisulfaat gaat bij olering over in octaquo-diol-dichromi-disulfaat:


$$\left[(H_2O)_4 \cdot Cr \begin{array}{c} \nearrow O \searrow \\ \nwarrow O \nearrow \end{array} Cr \cdot (OH)_4 \right] \dots (SO_4'')_2 \longrightarrow$$


Vooral meerbasische complexen kunnen gecompliceerde „olen” geven; dit gaat dan bijna steeds gepaard met polymerisatie.

3 mol dihydroxo-tetraquo-chromisulfaat (dus tweederde basisch) kan o.a. leveren het hexahydroxo-octadecaquo-hexa-ol-hexachromi-trisulfaat, dus een chromizout met 6 diol-groeperingen (zie onderstaande formule).

Uit de formule blijkt, dat de basiciteit niet verandert; deze blijft 66.7 %; het complex is voor 50 % geoleerd en heeft reeds een molecuulgewicht van 1134. De gegeven reactie is er uiteraard slechts één uit vele mogelijkheden. Hierdoor kunnen we het onderscheid tussen olering en polymerisatie nog nader illustreren. We laten daartoe 3 kationen van het dihydroxo-tetraquo-chromisulfaat volledig oleren; de hoofdphasen van de reactie hebben wij (zie blz. 313) geconstrueerd (een andere volgorde zou ook mogelijk zijn). 1 mol dihydroxo-tetraquo-chromisulfaat levert door dubbele olering (H_2O van het eerste kation met OH van het tweede e.o., een en ander volgens bovenstaand schema) het dihydroxo-hexaquo-diol-dichromi-sulfaat; met een half mol (1 kation van het eerste zout) ontstaat dan, weer door dubbele olering, het dihydroxo-octaquo-tetra-ol-trichromi-sulfaat; tenslotte kunnen dan de twee vrije hydroxogroepen kruiselings oleren met aquogroepen en ontstaat het hexaquo-hexa-ol-trichromisulfaat:

Bij een $\text{pH} > 4$ zijn alle COOH -groepen in het collageen geïoniseerd; dan zijn echter de Cr-complexen te onstabiel. Bij $\text{pH} = 3$ is nog 75 % der COOH -groepen geïoniseerd. Tussen $\text{pH} = 3-4$ liggen de gunstigste condities voor de Cr-looiing. Na de reactie tussen COO' en Cr-complex kunnen de laatste covalent gebonden worden door aminogroepen in de buurt en aan peptidegroepen van aangrenzende polypeptideketens; zo ontstaat een zeer stabiel geheel, dat aan Cr-leder zijn bijzondere eigenschappen verleent (kookbestendigheid; grote resistentie tegenover zuur; alkali en trypsine; grote sterkte en trekvastheid).

Ook uit eigen ervaring menen wij te mogen besluiten, dat een belangrijk onderdeel van de reactie tussen collageen en Cr-complex bestaat uit een ionogene binding van de positieve Cr-complexen aan de COO' -groepen van de huid. Bij proeven over de gecombineerde chroom-plantaardige looiing is ons n.l. gebleken, dat een behandeling van de huid met Cr-zouten, vóór de looiing met plantaardige looistoffen (welke met de NH_3 -groepen reageren) een sterk verhoogd bindingsvermogen voor plantaardige looistoffen tengevolge heeft. Dit is te verklaren door aan te nemen, dat de Cr-complexen die NH_3 -groepen van de huid activeren, welke tevoren met de COO' -groepen een intra- of intermoleculair zout („zoutbrug”) vormden: $-\text{NH}_3^+ \cdots \text{OOC}-$. Dit is blijkbaar alleen mogelijk door een ionogene binding van de Cr-complexen aan de COO' -groepen van deze zoutbindingen¹⁶⁾.

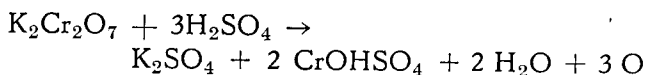
Daarnaast kan ook plantaardige looistof semipolair aan het chroomcomplex worden gebonden, zoals door ons is aangetoond. Dit kan echter zeker niet uitsluitend een verklaring geven van het waargenomen verschijnsel.

Tenslotte zal ook zeker een adsorptie van de colloïdale Cr-locistofdeeltjes aan de vezels en vezelementen plaats hebben (fysische binding).

Waarschijnlijk heeft men bij de Cr-looiing dus te maken met een zeer gecompliceerd reactiemechanisme. Een volkomen helder inzicht is nog niet bereikt en een intensieve bestudering van de huideiwitten en Cr-complexen blijft gewenst, indien men dieper door wil dringen in het wezen van de Cr-looiing.

Wat nu de praktijk van de Cr-looiing betreft, kunnen wij na het bovenstaande kort zijn. Men werkt in hoofdzaak volgens 2 methodes:

a. bij de *eenbadlooiing* komen de huiden na het pikelen in een bad, waarin zich een basisch chromizout bevindt; meestal zijn hieraan nog bepaalde zouten toegevoegd, welke op het verloop van de looiing grote invloed uitoefenen¹⁷⁾. Dit basische chroomzout kan als zodanig worden gekocht, maar dikwijls ook bereidt men het zelf, in eigen bedrijf, door reductie van $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ met H_2SO_4 en een reductiemiddel (meest glucose of dextrine). Men gebruikt dan zoveel H_2SO_4 dat men automatisch een Cr-zout van de gewenste basiciteit krijgt; dus bijv.:

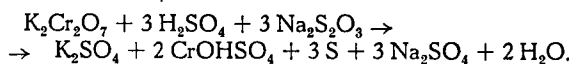
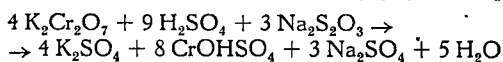
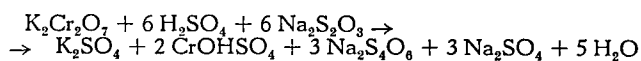


De volgorde van toevoeging der 3 chemicaliën is bij de reductie van veel belang. Voegt men n.l. het reductiemiddel, bijv. glucose, bij het mengsel van bichromaat en zwavelzuur, dan heeft volledige oxydatie van de glucose, dus tot CO_2 en H_2O , plaats; daar-

naast krijgt men een zuiver basisch Cr-sulfaat. Voegt men daarentegen zuur bij een mengsel van bichromaat en glucose, dan wordt een gedeelte van de glucose niet verder geoxydeerd dan tot organische zuren, zoals oxaalzuur. De anionen van deze organische zuren hebben een grote complexaffiniteit; er ontstaan dan bijv. Cr-oxalato-sulfato-complexen met bijzondere eigenschappen; de basiciteit wordt dan uiteraard lager dan de berekende¹⁸⁾.

Het basische Cr-vocht en de huiden worden nu in een vat gedraaid. Zodra de huiden geheel doorlooid zijn, gaat men de basiciteit van het Cr-zout verhogen door toevoeging van alkalische stoffen, zoals Na_2CO_3 , NaHCO_3 o.d.; dit is het z.g. *afstompen*. Hierdoor stijgt de adstringentie van het Cr-zout en wordt dit aan de vezel gefixeerd. Na de looiing laat men het vochtige leder 1—2 dagen liggen, waardoor een nog betere fixatie wordt bereikt; in dit stadium komen waarschijnlijk nog meer semipolaire bindingen tot stand. Daarna volgt de afwerking, die later beschreven zal worden.

b. Bij de *tweebadlooiing* gaat men ook uit van bichromaat, maar voert de reductie in de huid uit. De huiden worden dus eerst behandeld met bichromaat + zuur, waarna zij in een bad komen met een reductiemiddel, meestal $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dan kunnen volgens *Stiasny*¹⁹⁾ de volgende reacties in de huid verlopen:



Deze looimethode is tegenwoordig voor de praktijk niet meer van veel belang; zij wordt alleen nog wel gebruikt voor de bereiding van chroom-geitenleder.

2. Plantaardige looiing.

Deze wordt vooral toegepast bij de bereiding van zware ledersoorten, zoals zoollleder, tuigleder, drijf-riemenleder en voor enkele lichtere ledersoorten, zoals grauw overleder, tassenleder, meubelleider.

Als looistof gebruikt men, zoals de naam reeds zegt, plantaardige looimaterialen. De naam „plantaardige looistof” is een verzamelnaam voor een groep van organische stoffen, welke tot verschillende klassen behoren en een zeer gecompliceerde structuur bezitten. In het algemeen zijn ze gekenmerkt door het bezit van een groot aantal phenolische OH-groepen en door hun kolloïdaal karakter; hierdoor zijn ze zwak zuur en in water kolloïdaal oplosbaar. Verder bezitten zij de volgende algemene eigenschappen:

- ze praecipiteren bepaalde proteïnen, vooral gelatine, en bepaalde organische basen, vooral alkaloiden, uit hun oplossingen;
- ze looien de huidsubstantie, d.w.z. veranderen haar in een niet bederfbare stof, die met kokend water niet gelatineert;
- met zouten van zware metalen geven ze verschillende gekleurde lakken; vooral met Fe-zouten ontstaan karakteristieke groene en blauwe lakken;
- ze geven onoplosbare lakken met basische kleurstoffen;
- ze zijn adstringent.

De oude indeling van de plantaardige looistoffen volgens *Procter-Stenhouse*, nl. in pyrogallol- en catechollooistoffen, is tegenwoordig vrijwel verlaten. Deze indeling berustte op het feit, dat bij droge destillatie van plantaardige looistoffen de eerste groep pyrogallol, de tweede pyrocatechol gaf. Aangezien echter sommige plantaardige looistoffen beide ontledingsproducten leveren en enkele typische catechollooistoffen bij droge destillatie pyrogallol leveren, houdt men zich tegenwoordig liever aan de indeling van *Freudenberg*²⁰). Deze verdeelt de plantaardige looistoffen in twee klassen:

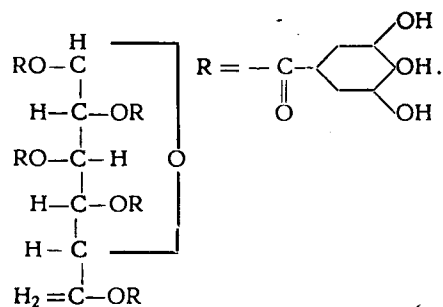
a. *hydrolyseerbare looistoffen*. Deze zijn in hun samenstellende bestanddelen, nl. suikers en polyphenolcarbonsuren, te splitsen met verdunde anorganische zuren of met hydrolyserende diastasen (tannase en emulsine). De verbinding tussen de bouwstenen (suiker en benzeenkern) wordt gevormd door O-bruggen. Deze groep wordt verder ingedeeld in depsiden (ontstaan door onderlinge estervorming van 2 phenolcarbonsuren), pyrogallollooistoffen (esters van phenolcarbonsuren met polyatomaire alcoholen en suikers) en glucosiden (vooral van ellagzuur).

b. *gecondenseerde looistoffen*. Deze zijn niet hydrolyseerbaar, doordat hun constituerende kernen door C-atomen verbonden zijn. In het algemeen zijn dit polymerisatie- en dehydratatieproducten van catechol.

Beide groepen looistoffen zijn te onderscheiden, doordat de laatsten met HCl en formaline in verdunde oplossing vrijwel volledig neerslaan; in het filtraat is dan de eerste groep aan te tonen door de blauwkleuring met ferri-zouten.

Om enig idee te geven van de chemische constitutie van de plantaardige looistoffen, zullen wij van elke groep enkele voorbeelden bespreken:

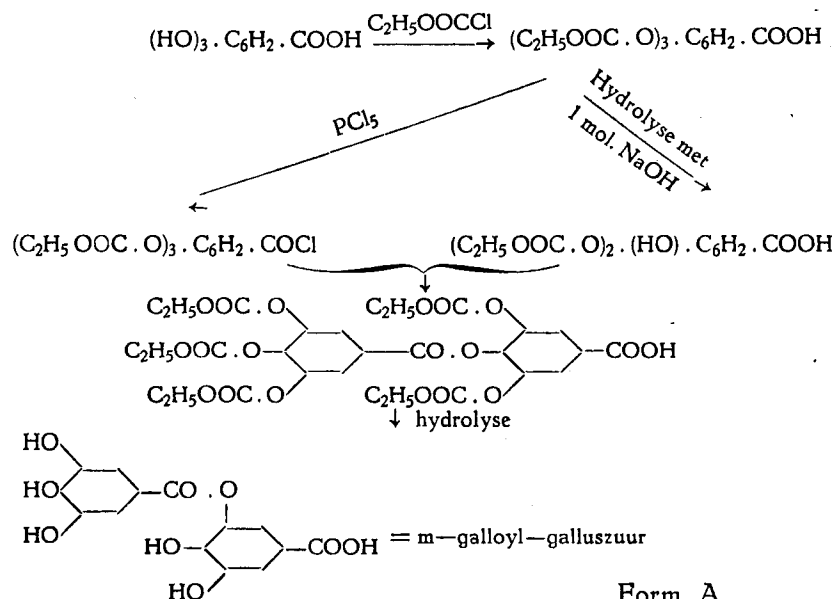
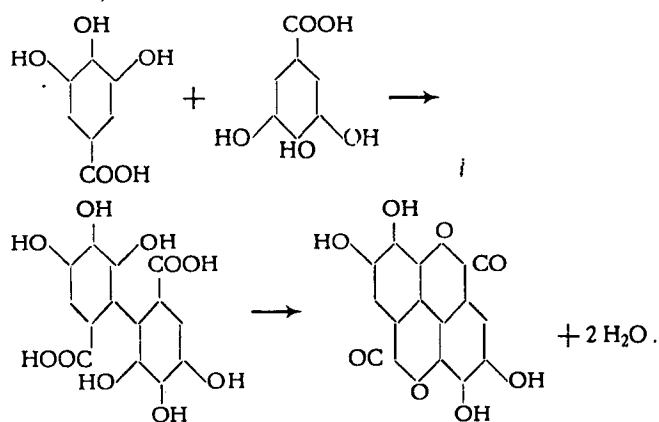
a. *Hydrolyseerbare looistoffen*. De klassieke syntheses in deze groep door *Fischer* en *Freudenberg*²¹) hebben een behoorlijk inzicht gegeven in de algemene opbouw van deze looistoffen. Zo verkregen zij door behandeling van 1 mol glucose met 5 mol tricarbaethoxygalloylchloride: $C_6H_2(OCOCH_3)_3$ in chloroformoplossing, in tegenwoordigheid van een zoutzuur bindende stof (chinoline) het pentagalloylglucose, een stof die identiek bleek te zijn met de looistof uit chinese galnoten en tannine:



De meeste hydrolyseerbare looistoffen bevatten ook m-galloyl-galluszuur (m-digalluszuur). Dit werd door *Fischer* a.v. gesynthetiseerd: uit tricarbaethoxygalluszuur maakte hij met PCl_5 het zuurchloride en door partiële hydrolyse het dicarbaethoxy-galluszuur; condensatie van deze 2 stoffen gaf het pentacarbaethoxygalloyl-galluszuur, dat door hydrolyse het m-galloyl-galluszuur leverde (met migratie van de galloyl-rest). Zie form. A.

Door verestering van glucose met galluszuur en m-digalluszuur konden *Fischer* en *Freudenberg* nu verschillende looistoffen synthetiseren. Zo stelden zij voor de structuur van de chinese tannine vast: penta-m-digalloyl-glucose. Tegenwoordig vindt men de formulering: tetra-m-digalloyl-monogalloyl-glucose meer waarschijnlijk.

Een belangrijke component van de hydrolyseerbare looistoffen is ook nog het ellagzuur; d.i. het dilacton van hexahydroxy-diphenyl-dicarbonzuur. Dit kan bereid worden door voorzichtige oxydatie van galluszuur, bijv. met arseenzuur:

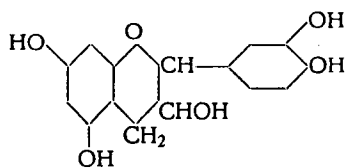


Form. A.

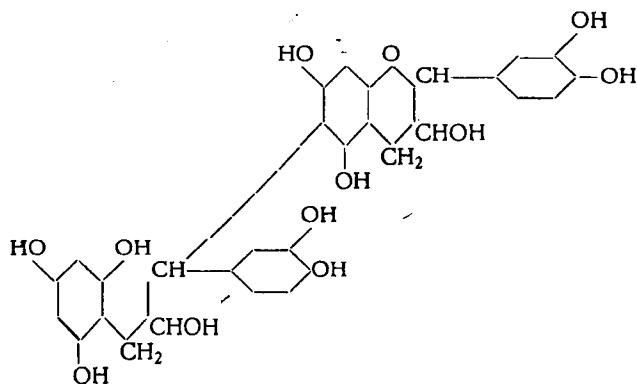
Het kan dus ook worden opgevat als een derivaat van dibenzo- α -pyron.

De belangrijkste hydrolyseerbare looistoffen bevinden zich in sumak, valonea, myrobalanen, divi-divi, algarobilla, eiken, kastanje. Over de juiste structuur is in het algemeen slechts weinig bekend.

b. Gecondenseerde looistoffen. De grondstof van deze groep is catechol; d.i. 5,7,3',4'-tetraoxy-flavanol.



De looistoffen van deze klasse ontstaan hieruit door een soort polymerisatie, waarbij de O-brug geopend kan worden; dan ontstaat een OH-groep met een H-atoom in 6-stand van een tweede catechol-molecule:



Deze reactie kan natuurlijk vele malen achtereenvolgens verlopen. Verder zijn ook secundaire reacties mogelijk, nl. condensatiereacties onder afsplitsing van water aan de alifatische OH-groep, waarbij stoffen als de volgende kunnen ontstaan. Zie form. B.

Ook deze reactie kan herhaald worden. Bij verdergaan van de polymerisatie ontstaan zo verbindingen van toenemend molecuulgewicht, uitgaande van het kristallijne, niet looiende catechol, via kolloïdaal op-

losbare moleculen met looiende eigenschappen naar de hoogmoleculaire phlobaphenen, onoplosbaar in water en daardoor niet meer looiend actief. Indien deze phlobaphenen niet te groot zijn, kunnen zij soms door kolloïdale peptisatie in oplossing blijven (veroorzaakt door looistoffen met laag molecuulgewicht, suikers e.d.). Vrijwel alle gecondenseerde looistoffen bezitten een of meer van de volgende eenvoudige bouwstenen:

catechol = 5,7,3',4'-tetraoxyflavanol;

quebrachocatechol = 7,3',4'-trioxy-flavanol;

casuarine = 5,7,3',4',5'-pentaoxy-flavanol;

cyanomacurine = 5,7,2',4'-tetraoxy-flavenol;

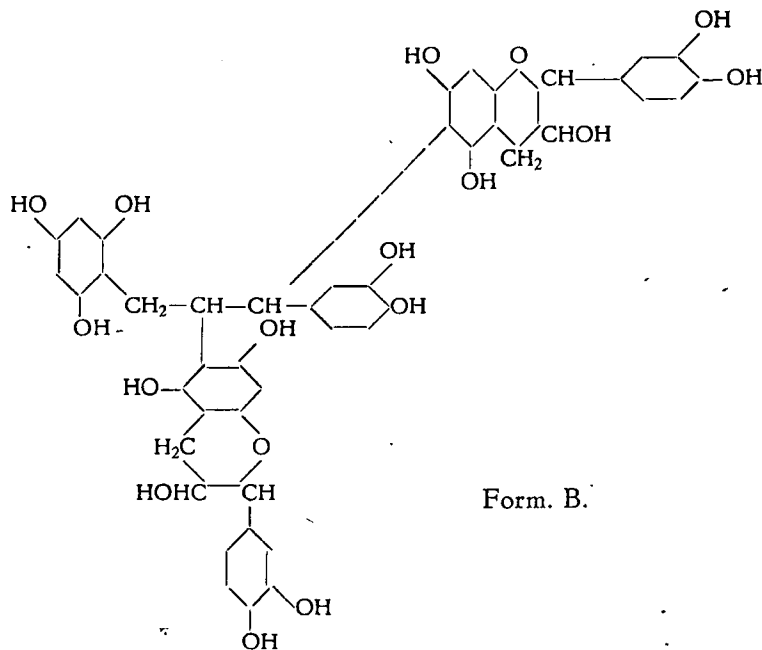
robiniacatecholen = 5,7,4'-trioxy-flaveen en 7,3',4',5'-tetraoxy-flavanol.

Deze bouwstenen zijn te onderscheiden door de producten, welke ontstaan bij droge verhitting of bij smelten met alkali. Zo geeft catechol in het eerste geval pyrocatechol (1,2-dioxybenzeen), in het tweede geval phloroglucinol (1,3,5-trioxybenzeen) en protocatechuur (3,4-dioxy-benzeencarbonzuur).

Het verschil tussen de gecondenseerde looistoffen bestaat nu vooral in de graad en wijze van condensatie en polymerisatie van deze bouwstenen. Soms komen in deze groepen ook galluszure esters voor. Zo bevat de mimosa waarschijnlijk een galluszure ester van catechol (3-galloyl-5,7,3',4'-tetraoxyflavanol).

De belangrijkste looistoffen uit deze groep zijn: gambir, catechu, quebracho, mimosa, dennen, mangrove, hemlock. De structuur van de gecondenseerde looistoffen is in het algemeen beter opgehelderd dan die van de hydrolyseerbare, ofschoon ook in deze groep nog veel werk verricht zal moeten worden. Voor een algemene oriëntatie lijkt ons echter het bovenstaande voldoende.

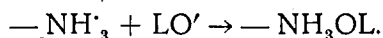
Indien wij vervolgens een beeld willen geven van de wijze waarop de binding van de plantaardige looistoffen aan de huid plaats heeft, staan we zo mogelijk voor een nog moeilijker taak dan bij de chroomlobing, want bij de plantaardige looing zijn de verschijnselen wel uitermate gecompliceerd. Om het beeld



Form. B.

iets te vereenvoudigen beschrijven we eerst de reactie tussen de plantaardige looistoffen en gelatine, dus een eiwit, dat als een structuurloos collageen kan worden opgevat. Zoals bekend wordt gelatine uit een waterige oplossing door plantaardige looistof neergeslagen. Hiervoor geeft men nog steeds een aantal verschillende verklaringen:

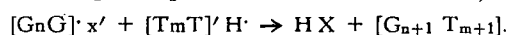
a. *zoutvorming tussen de NH_3^+ -groepen van het eiwit en het looistofanion* (plantaardige looistoffen zijn zwakke zuren!):



Ofschoon men deze reactie wel algemeen aanneemt als onderdeel van de reactie tussen plantaardige looistof en huid, zegt deze echter nog niets over de invloed van de dispersiegraad: kristallijn galluszuur slaat gelatine niet neer, terwijl een semi-kolloïdale tannine-oplossing met dezelfde actieve phenolische OH-groepen wel een neerslag geeft. Verder kan deze reactie geen verklaring geven van de mogelijkheid tot looiing in het alkalisch gebied.

b. *semipolaire binding* ²²). Deze is vooral goed mogelijk, als de hoofdvalenties reeds verzadigd zijn, zoals bij zwakke zuren en basen (tannine en gelatine), waar dus niet een zoutvorming in engere zin optreedt. De binding kan hier plaats hebben tussen CO van de peptidegroep uit het proteïne en H van de phenolische OH-groepen uit de looistof. Ook deze reactie wordt tegenwoordig wel algemeen aangenomen; zij zegt echter, evenmin als de eerste, iets over de invloed van de dispersiegraad.

c. *wederzijdse uitvlokking van tegengesteld geladen kolloïden*. In zure oplossing zijn de kolloïdale deeltjes in een gelatine-oplossing positief geladen, in een tannine-oplossing negatief. Stellen we nu een gelatine-deeltje voor door $[\text{GnG}]^+\text{x}'$, met Gn = aggregaat van ongeladen moleculen, waaraan een geïoniseerd gelatine-zout-molecule is geadsorbeerd, en een tannine-deeltje door $[\text{TmT}]^-\text{H}'$ dan zou de reactie zijn:



Deze $[\text{G}_{n+1}\text{T}_{m+1}]$ -deeltjes kunnen zich dan verenigen tot sedimenterende aggregaten. Er moeten in dat geval echter electro-stoechiometrische verhoudingen zijn, anders zou een onvolledig neerslaan, of zelfs geen neerslagvorming, het gevolg zijn (schut-kolloïd). Deze theorie alleen bevredigt echter niet, want niet alle negatief geladen kolloïd-ionen geven met gelatine-zouten een neerslag (bijv. zepen) en anderzijds kunnen sommige niet kolloïdale organische stoffen dit wel (bijv. salicylzure methylester).

d. *overgang van een geladen, lyophil in een ongeladen, lyophoob kolloïd* ²³). Volgens Kruyt en Bungenberg de Jong moeten bij de uitvlokking van een lyophil kolloïd zowel de lading als de beschuttende waterlaag worden weggenomen. Zij nemen nu aan, dat bij de reactie tussen tannine en gelatine de lyophile suikergroep van de tannine zich oriënteert naar de actieve groepen in de gelatine; de lyophobe phenolgroep wordt dan naar buiten gericht en verleent het gehele complex een lyophoob karakter; dit gaat gepaard met een ontlading van het complex. De georiënteerde adsorptie is mogelijk door nevenvalentiewerking.

Beschouwt men nu de nieuwste literatuur over de theorie van de plantaardige looiing, dan vindt men vrijwel algemeen de neiging om naast zoutvorming en

semipolaire binding, sterk de nadruk te leggen op punt d, al is de interpretatie hiervan in de finesses wel enigszins gevarieerd. Het is in dit verband interessant erop te wijzen, dat een grotere resistentie van natuurlijke eiwitten samengaat met een verminderde hydrophilie; collageen en andere scleroproteïnen kunnen nl. veel minder water binden dan bijv. protoplasma-proteïnen; terwijl embryonaal weefsel 2000 % water kan binden, staat hier voor collageen een cijfer van 260 % en voor het zeer resistente keratine 30 %; men zou dit dus als een soort natuurlijke looiing op kunnen vatten. Verder is het vrijwel zeker, dat alle looiingen streven naar een omzetting van de geïoniseerde groepen in de huid in niet-geïoniseerde.

Bij de overdracht van de resultaten der onderzoeken met gelatine op de looiing van de huid, mag men niet vergeten, dat men hier te doen heeft met een biologisch materiaal, dat is opgebouwd uit vezels, fibrillen en micellen, zoals we reeds hebben gezien. Als nieuw punt bij de looiing komt hier dan ook naar voren, dat het „rooster” moet worden versterkt door de vorming van brugbindingen tussen de polypeptiden. Juist deze intramicellaire versteviging is oorzaak van de typische verschillen tussen huid en leder en geeft aan het laatste zijn bijzondere eigenschappen (resistentie tegenover koud en warm water, chemische stoffen en rottingsbacteriën; lederachtig opdrogen, ook na opnieuw bevochtigen). Deze bruggen komen tot stand door semipolaire bindingen tussen proteïne en looistof; mogelijk spelen H-bruggen hierbij een belangrijke rol ²⁴).

Deze 3 werkingen: wegnemen van de lading, hydrophoob maken van het collageen en versterking van de structuur door de vorming van brugbindingen, werken dus bij de looiing zeer waarschijnlijk samen en zijn een gevolg van een gecompliceerd systeem van reacties tussen collageen en looistof. Het eindresultaat zal waarschijnlijk wel dit zijn, dat de plantaardige looistof zowel chemisch als fysisch aan de huid wordt gebonden, want evenals bij de chroomlooiing mag men hier de adsorptie van de looistof aan de huidvezels zeker niet uitsluiten. We menen hiervoor nog een nieuw bewijs te hebben gevonden door continue extractie van leder met 45 %-ige alcohol bij 40 °C. Hierbij bleek nl., dat slechts een deel van de looistoffen opgelost kon worden en dat het verloop van de extractie beschreven kon worden als een isotherme desorptie van geadsorbeerde looistof ²⁵).

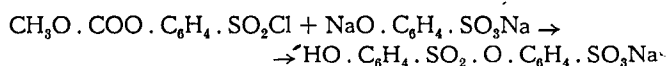
In de praktijk van de plantaardige looiing moet men er rekening mee houden, dat de grootte van de kolloïdale looistofdeeltjes en hierdoor ook de adstringentie, met de concentratie en met de zuurgraad toeneemt. Om verstopping van de fijne capillairen in de huid te voorkomen, waardoor de looiing zou worden stopgezet („doodlooiing”) moet men de plantaardige looiing uitvoeren met een reeks vochten van toenemende concentratie en dalende pH. Hierdoor krijgt men een gelijkmatige looiing over de gehele doorsnede van de huid, maar het gevolg is, dat deze looiing zeer lang duurt. Zo eiste de oude kuiplooiing voor zoolleder, waarbij de huiden met looimaterialen werden ingestrooid, wel ongeveer 2 jaar. De moderne vachelooiing, waarbij men werkt met extracten van plantaardige looistoffen (de looimaterialen worden hier dus vóór de looiing, meestal in gespecialiseerde fabrieken, geëxtraheerd), werkt veel sneller maar duurt altijd nog ca. 2—4 maanden. Door een combinatie

van chroom- en plantaardige looiing toe te passen, is het Lederinstituut T.N.O. er in geslaagd, deze tijd terug te brengen tot 3—3,5 week. Het is hier echter niet de plaats, om op deze nieuwe looiwijze verder in te gaan; belangstellenden verwijzen wij naar de desbetreffende literatuur ²⁶⁾.

3. Synthetische looiing.

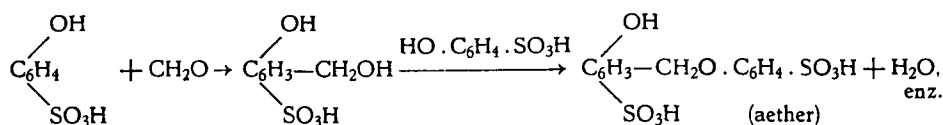
De zuiver synthetische looiing wordt nog slechts weinig toegepast; meestal combineert men deze looiwijze met andere en wel vooral de plantaardige looiing. We kunnen hier niet diep ingaan op het grote aantal synthetische looistoffen, dat reeds bekend is, maar zullen alleen een beknopt overzicht ervan geven, om een indruk te geven van hun chemische bouw. Het principe van de bereiding is steeds: vorming van een zo groot mogelijk molecule, met goede oplosbaarheid in water, waarbij kolloïdale of semi-kolloïdale oplossingen ontstaan. Men werkt nu meestal volgens 2 methodes:

a. *condensatie van Schiff*. De eerste phase is de bereiding van een didepside, bijv. door condensatie van carbomethoxy-phenolsulfochloride met het Na-zout van phenolsulfonzuur, gevolgd door verzeping:

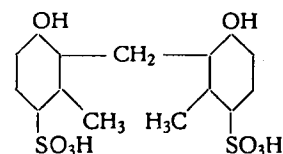
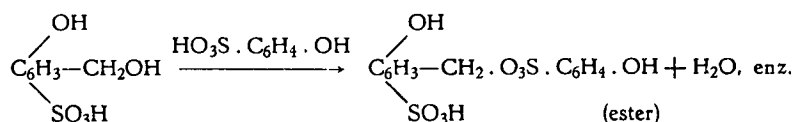


Uit dit didepside maakt men met PCl_5 het zuurchloride, dit wordt gecondenseerd met een nieuw mol. phenolsulfonzuur en geeft een tridepside; zo komt men tot polydepsiden met looiende eigenschappen. Door invoeren van verschillende substituenten in de benzeenkernen, of door uit te gaan van naphthaleen- of anthraceensulfonzuur, kan men komen tot talrijke producten met uiteenlopende eigenschappen.

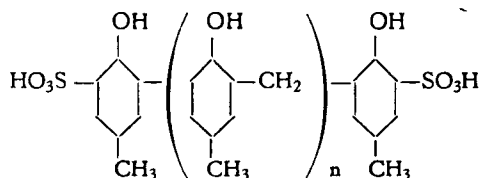
b. *condensatie van Stiasny*. Deze is voor de practijk van het meeste belang. In het algemeen is de bereiding a.v.: de grondstoffen (dezelfde als die, welke onder a zijn genoemd) sulfoneren, condenseran met formaldehyde of een ander aldehyde, partiël neutraliseren. Bevatten de grondstoffen reeds voldoende OH- en andere zure groepen, dan is sulfoneren niet nodig; ze zijn dan reeds in water oplosbaar. Zo ontstaat door condensatie van 2 mol kresolsulfonzuur met 1 mol formaldehyde in eerste instantie dikresylmethaan-disulfonzuur:



of:

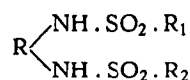


De reactie kan dan natuurlijk weer doorgaan, waarbij langere moleculen ontstaan. Zo krijgt men bijv. door condensatie van p-cresol met H_2SO_4 en formaldehyde, synthetische looistoffen van de vorm:



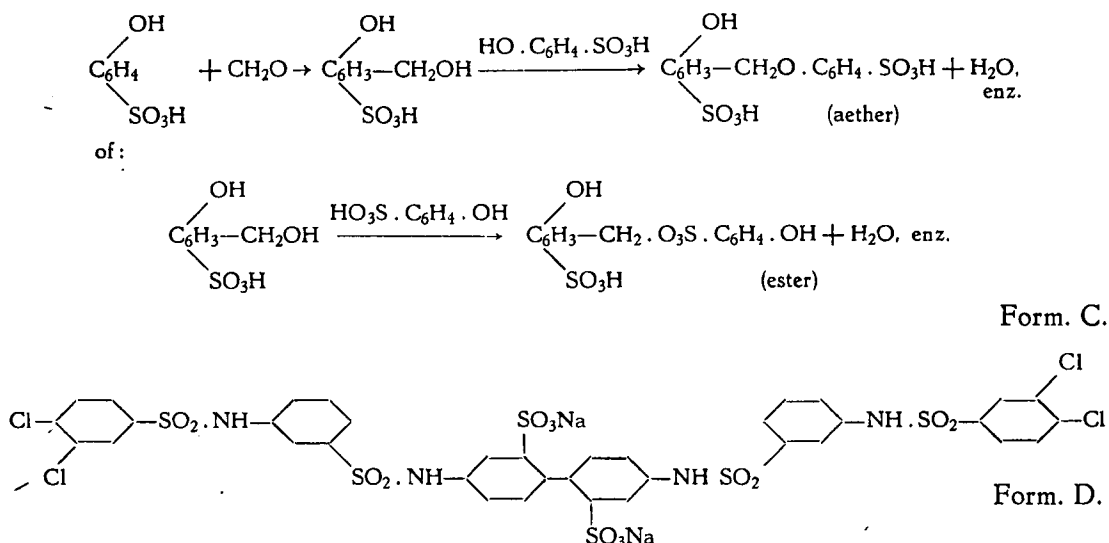
Door een ander reactieverloop kan men i.p.v. de diphenylmethaan-vorm ook een aether- of estervorm krijgen, bijv. voor phenolsulfonzuur. Zie form. C.

Men is echter niet gebonden aan deze twee reactieschema's. Een andere grote groep is bijv. die, waarin sulfimid-groepen arylgroepen verbinden, dus algemeen:



Een zeer bekend voorbeeld is hier de hoofdcomponent van het Tanigan Supra LL. Zie form. D. dus het Na-zout van bis-(1,2-dichloorbenzeen-4-sulfonyl-3'-aminobenzeen-1'-sulfonyl)-benzidine-m,m'-disulfonzuur.

De synthetische looistoffen zijn meestal vrij sterk zuur. Evenals voor de minerale zuren en eenvoudige organische sulfonzuuren, heeft de huid ook voor de synthetische looistoffen een maximaal bindingsvermogen, dat uitsluitend wordt bepaald door het zuur-aequivalent en niet wordt beïnvloed door de looiing. Deze binding wordt bepaald door een chemische reactie tussen de aminogroepen van de huid en de sulfogroepen van het looiende sulfonzuur. In tegenstelling tot de irreversibele binding van minerale zuren en eenvoudige organische zuren, worden echter de synthetische looistoffen irreversibel gebonden en zijn dus niet hydrolyseerbaar.



4. Andere looiwijzen.

De plaatsruimte laat ons niet toe, ook andere minder belangrijke looiwijzen te bespreken. Wij volstaan daarom met een eenvoudige opsomming en hopen hierdoor toch een beeld te geven van de zeer gevarieerde mogelijkheden, welke er zijn: vetlooiing (voor zeemleder); looiing met cellulose-extracten; aldehyd- en chinon-looiing; andere mineraallooiingen dan Cr, zoals Al-, Fe-, Ti-, Zr-, Mo-, Co-looiing; looiing met polyzuren als W-, Mo-, kiezel-, phosphorzuren. Tenslotte worden talrijke combinaties van looiwijzen toegepast, bijv. plantaardig met Cr, Al of synthetisch; formaldehyde of chinon met verschillende andere; vet met Cr, Al of formaldehyde; Cr met Al of Fe; S met plantaardig of aluin, enz.

III. Afwerking.

Vele bewerkingen welke het leder na de looiing ondergaat, zijn zuiver mechanisch en behoeven hier dus niet besproken te worden. Bij de plantaardige looiing volgt op deze mechanische bewerkingen meestal direct het drogen van het leder. Dit is een interessant en bovendien zeer moeilijk proces²⁷⁾; het is echter een zuiver fysisch proces en valt dus eveneens buiten het bestek van dit artikel. Vooral het Cr-leder ondergaat na de eigenlijke looiing nog een drietal chemische processen vóór de mechanische afwerking, welke hier nog kort besproken zullen worden, nl. het neutraliseren, verven en vetten. Deze 3 bewerkingen worden in roterende vaten uitgevoerd.

a. *neutraliseren*. Dit heeft ten doel, het leder in een gunstige conditie te brengen voor de nog volgende processen, nl. het verven en vetten. Dit betekent, dat men moet trachten, het in het leder aanwezige vrije, aan proteïne en — indien men zich op het standpunt stelt dat chroomleder ionogene Cr-complexen bevat — electrovalent aan de Cr-complexen gebonden zuur te neutraliseren en daarbij de Cr-collageen-verbinding (in het bijzonder het zuur, dat aan dit complex semipolair is gebonden) onaangestast te laten. In het algemeen gebruikt men zouten van zwakke zuren en sterke basen, bijv. NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 . Men gebruikt het liefst die zouten, welke een gelijkmatige neutralisatie over de gehele doorsnede van het leder geven; het meest geschikt zijn hiervoor zwak alkalische zouten, zoals bijv. NaHCO_3 . In de laatste tijd gebruikt men als neutralisatiemiddel wel zouten, waarvan de anionen een grote complexaffiniteit hebben. Men gaat hierbij uit van de idee, dat deze anionen, door hun hechte binding aan het Cr-complex in het leder, de affiniteit van dit complex voor zure kleurstoffen verlagen; als gevolg hiervan is na neutralisatie met dergelijke zouten een veel mooier, meer egale verving van het leder mogelijk. Als zodanig gebruikt men zouten van aromatische oxy- en polycarbonzuren (salicyl-, phthaal-, mellithzuur) en alifatische di-, oxy- en aminocarbonzuren (malon-, barnsteen-, adipine-, suiker-, aspara-

ginezuur). Voor een uitvoerige beschouwing, zie ²⁸⁾.

b. *Verven*. Voor het verven van Cr-leder gebruikt men in hoofdzaak zure-, basische- en substantieve kleurstoffen, terwijl tegenwoordig ook de ontwikkelkleurstoffen steeds meer in gebruik komen. Zeemleder wordt meestal met zwavelkleurstoffen geleverd. Na het vatverven volgt meestal nog een bewerking met dekverven en wel met de hand (borstelen) of met de verfspuit. Deze dekverven waren tot voor kort uitsluitend op caseïne- of collodium-basis; de laatste jaren echter heeft het gebruik van dekverven op kunststofbasis reeds een grote vlucht genomen. Zowel het verven met anilinekleurstoffen (in het vat) als met pigmentkleurstoffen is niet specifiek voor de lederbereiding. We kunnen dus deze bewerkingen voldoende bekend veronderstellen en zullen hier dan ook verder geen aandacht aan besteden.

c. *Vetten*. Dit gebeurt in het vat, met driephasen-emulsies, bevattend een dispersiemiddel, disperse fase en emulgator. Als dispersiemiddel gebruikt men water of waterige oplossingen (zouten, alkaliën); als disperse fase triglyceriden, wassen of hogere verzadigde koolwaterstoffen; als emulgator vetalcoholsulfonaten, eigeel, zeep, gesulfoneerde oliën, dégras, melk, lecithine, enz.

De grote moeilijkheid bij het vetten van leder is het bereiden van een emulsie met de juiste stabiliteit. Deze mag niet te groot zijn, want de vettende werking heeft juist plaats door een ontmenging van de emulsie, waarbij het vet in het leder wordt afgezet; ook niet te klein, want dan zet zich alle vet af in de oppervlakte-lagen van het leder en krijgt men een onvoldoende vetting in de kern.

Als emulgator gebruikt men in de moderne vetliquors dikwijls gesulfoneerde oliën. Deze hebben als voordelen: een gunstige pH, ze hebben zelf een vettende werking en doordat ze veelal sterk onverzadigd zijn (gesulfoneerde traan), bovendien een looiende werking (vetlooiing), waardoor een extra soepelheid aan het leder wordt gegeven.

We zullen hiermede dit artikel over de chemie van de lederbereiding besluiten en hopen erin geslaagd te zijn, de voornaamste facetten van dit weinig bekende onderdeel van de chemische technologie duidelijk te hebben belicht. De algemene vorm van het artikel liet niet toe, op de verschillende onderdelen ervan dieper in te gaan, maar dit beknopte overzicht, moge reeds een indruk hebben gegeven van de vele interessante problemen, welke men in de chemie van de lederbereiding ontmoet en van de niet onbelangrijke bijdragen, welke de chemie van de lederbereiding heeft opgeleverd voor andere, aangrenzende gebieden van de chemische technologie en van de zuivere chemie.

Waalwijk, Lederinstituut T.N.O.,
November 1948.

¹⁾ Ebert, G., Die Entwicklung der Weiszgerberei (1913), 106.
²⁾ Des Billelles, La tannerie et la préparation des Cuirs (1708).
³⁾ De la Lande, L'art du tanneur (1764).
⁴⁾ Stiasny, E., Gerbereichemie (1931), 3.
⁵⁾ Knapp, F., Natur und Wesen der Gerberei und des Leders (1858).
⁶⁾ Mc Laughlin, G. D. en Theis, E. R., The Chemistry of leather Manufacture (1945), 32—33.
⁷⁾ Speakman, J. C., An introduction to the modern theory of valency (1947), 117.

⁸⁾ Stiasny, E. en Balányi, D., Collegium 1927, 86.
⁹⁾ Stiasny, E. en Grimm, O., Collegium 1927, 505.
¹⁰⁾ Brintzinger, H. en Osswald, H., Z. anorg. allgem. Chem. 223, 253 (1935).
¹¹⁾ Stiasny, E., Cuir tech. 1933, 352.
¹²⁾ Elöd, E. en Siegmund, W., Z. physik. Chem. A 137, 142 (1928); Elöd, E. en Cantor, T., Collegium 1934, 568.
¹³⁾ Gustavson, K. H., J. Am. Leather Chemists' Assoc. 18, 568 (1923); Collegium 1932, 775.
¹⁴⁾ Küntzel, A. en Riesz, C., Collegium 1936, 138.

- 15) Ley, H., Z. Elektrochem. 10, 954 (1904).
- 16) Vlimmeren, P. J. van, Mededeling No. 1 van het Lederinstituut T.N.O. (1946); J. Intern. Soc. Leather Trades Chemists 31, 259 (1947).
- 17) Vlimmeren, P. J. van, De Nederland. Lederind. 58, 403 (1947); 59, 3, 28, 35, 58 (1948).
- 18) Vlimmeren, P. J. van, De Nederland. Lederind., Tech. Bijbl. 1—4 (1946).
- 19) Stiasny, E. en Das, B. M., J. Soc. Chem. Ind. 31, 753 (1912).
- 20) Freudenberg, K., Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe (1920).
- 21) Fischer, E., Ber. 41, 2875 (1908); Fischer, E. en Freudenberg, Ber. 45, 915 (1912).
- 22) Freudenberg, K., Collegium 1921, 353.
- 23) Kruyt, H. R., Kolloid-Z. 31, 338 (1922); Bungenberg de Jong, H. G., Rec. trav. chim. 42, 437 (1923).
- 24) Shuttleworth, S. G. en Cunningham, G. E., J. Soc. Leather Trades Chemists 32, 183 (1948).
- 25) Vlimmeren, P. J. van, loc. cit. (16), pag. 16 resp. 265.
- 26) Vlimmeren, P. J. van en Herwijnen, W. B. van, Mededelingen 2 en 4 van het Lederinstituut T.N.O. (1947). No. 4 is momenteel nog vertrouwelijk.
- 27) Vlimmeren, P. J. van, De Nederland. Lederind. 58, 101 v. (1947).
- 28) Vlimmeren, P. J. van, De Nederland. Lederind. 57, 136, 143 (1946).

Uit Wetenschap en Techniek

Rodenticiden

614.449.932.34 : 699.878.6

Nieuwe Rodenticiden

Naast de reeds jarenlang gebruikelijke rodenticiden als zeeajuin, zinkphosphide, arseentrioxiede, thalliumpraeparaten e.a. zijn er gedurende de oorlogsjaren verscheidene producten uitgewerkt, waarvan een drietal bijzondere aandacht hebben opgeëist. Het zijn het in de U.S.A. ontwikkelde natriumfluoracetaat en α -naphthylthiourem en het Duitse product 2-chloor-4 dimethylamino-6 methylpyrimidine.

Deze producten hebben in de praktijk onder andere namen bekendheid verworven; het natrium-fluoracetaat als 1080, het α -naphthylthiourem als Antu en het Duitse product onder de naam Castrix. Van deze drie producten zijn 1080 en Castrix wel de meest giftige¹⁾. Kalmbach geeft voor 1080 op dat de LD₅₀ dosis (de dosis waarbij 50% van de proefdieren sterft) 0.1—5.0 mg/kg is voor de rat, waarbij hem bleek dat de zwarte rat veel gevoeliger is dan de bruine rat. Voor Castrix vond Dubois voor de albino ratten LD₅₀ = 1 mg/kg tegen resp. 5 en 6 voor 1080 en Antu. Er zijn vele opgaven over de giftigheid en het getallen-materiaal klopt niet altijd. Wellicht vindt dit, voor een deel thans, zijn oorzaak in het door Landgrebe²⁾ geconstateerde feit dat de voedingstoestand van de rat van grote invloed is op zijn gevoeligheid voor giften.

Landgrebe werkte met thiourem en merkte op dat slecht gevoede, drachtige en lacterende ratten aanmerkelijk gevoeliger waren dan normale dieren.

Richter geeft weer enige andere cijfers; tevens blijkt uit zijn gegevens dat deze nieuwe producten veel giftiger zijn dan de eerder bekende. Richter³⁾ geeft het volgende lijstje voor de LD₅₀ in mg./kg.

1080	0.22
strychnine sulfaat	4.8
Antu	6.9
thalliumsulfaat	15.8
zinkphosphide	40.5
arseentrioxiede	138
zeeajuin	133—276 resp. mn. en vr. ratten
bariumcarbonaat	1480

Nu is het onjuist de bruikbaarheid van een rodenticide alleen te beoordelen naar de LD₅₀ waarde. Van groot praktisch belang is ook of het product voor andere dieren (voornamelijk huisdieren) en vooral of het voor de mens giftig is en tevens of er zo dit het geval is een antidotum bestaat tegen de giftige werking.

In dit opzicht zijn 1080 en Castrix geen onschuldige producten. Beide stoffen zijn voor mens en huisdier zeer giftig. Voor 1080 vond Kalmbach⁴⁾ 0.35 mg/kg als LD₅₀ voor hond en kat, terwijl Dubois voor Castrix als LD₅₀ waarden voor resp. cavia, konijn en hond opgeeft 2.66, 5 en 0.5 mg/kg. Deze waarden zijn deels nog lager dan die welke voor de rat gelden. Tot nu toe is voor 1080 geen antidotum bekend, zodat men er voor waarschuwt dit product in bewoonde kommen te gebruiken.

Voor Castrix is onlangs door Dubois¹⁾ een tegengifft ontdekt in pentobarbitalnatrium. Dit product bleek bij de rat, toegediend 1 tot 2 uren na de vergiftiging, de LD₅₀ waarde tot het 20-voudige te kunnen verhogen. Uit een oogpunt van veiligheid voor de omgeving is Antu het meest interessante product. Richter⁴⁾ geeft in een uitvoerig artikel verslag van laboratorium- en praktijkproeven met deze stof. Voor de LD₁₀₀ waarde van deze stof geeft hij de volgende cijfers voor verschillende diersoorten.

Bruine rat, muis en hond	100 mg/kg
zwarte rat, eekhoorn, cavia	100—400 mg/kg
aap, konijn, kip	5000 mg/kg

Opvallend is hier het verschil in giftigheid voor de bruine en de zwarte rat. Antu is in de eerste plaats een vergift voor de bruine rat^{*)}.

Dubois¹⁾ geeft voor de LD₅₀ voor verschillende species anders gegroepeerde waarden.

rat	6 mg/kg
muis	35 mg/kg
hond	50 mg/kg
cavia	143 mg/kg
konijn	> 200 mg/kg
aap	> 200 mg/kg

Richter constateerde dat Antu bij de hond braken veroorzaakt, in de meeste gevallen wordt het dier hierdoor afdoende beschermd.

Antu veroorzaakt een vergrote permeabiliteit van de longcapillairen, het hierdoor ontstane longoedeem veroorzaakt dan de dood.

Richter vermoedt dat Antu op een of andere wijze de cystinestofwisseling beïnvloedt. Hij kon aantonen dat chronische sublethale doses Antu de haargroei belemmeren; door nu bij de voeding cystine te voegen kon dit effect verhinderd worden.

Kalmbach vond bovendien nog invloeden van Antu op de suikerstofwisseling.

Een tegengifft tegen Antu is nog niet bekend. Bjerrum en Dubois⁶⁾ vonden dat ratten die op een dieet met een hoog jodiumgehalte leefden een gift van enige malen de normale dodelijke dosis konden overleven. Het bleek nodig te zijn het jodium tenminste 6 uur voor de toediening van Antu te geven.

Thyroxine en diiodotyrosine bleken van geen invloed op de Antu vergiftiging te zijn.

Richter⁴⁾ beschrijft nog enige groot opgezette proeven in Baltimore (500.000 inwoners), waar in totaal ruim 2800 huizenblokken behandeld werden. Men schatte het resultaat op 90% gedode ratten. Het vergift werd op verschillende wijzen toegediend en wel 1e als 2—5% mengsel met tarwe- of maïsmeel; 2e als stuifpoeder op vruchten en aardappels; 3e als een 100—50%ig poeder dat op de paden die de ratten volgen gestrooid werd; 4e als een poeder dat in de nesten en rattengaten werd gestoven. Bij punt 3 maakte men gebruik van het feit dat ratten hun voedsel dikwijls met de voorpoten aanpakken, en aldus het voedsel met Antu besmeuren. Bij deze grote campagne in Baltimore heeft zich bij de bevolking geen enkel geval

van vergiftiging voor gedaan. Enige honden daarentegen werden het slachtoffer.

Al met al schijnt Antu van de genoemde drie stoffen de meest bruikbare te zijn; 1080 en Castrix dienen door hun algemene giftigheid met voorzichtigheid te worden beoordeeld.

- ¹⁾ *Kalmbach*, Science 102, 232 (1945); *Dubois*, J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed. 37, 307 (1948).
- ²⁾ *Nature* 157, 22 (1946).
- ³⁾ Insect Control Committee. Abstr. Bull. No. 5, 224 (1946).
- ⁴⁾ J. Am. Med. Assoc. 129, 929 (1945).

Antu kan op betrekkelijk eenvoudige wijze bereid worden door α -naphthylamine met rhodaan ammonium te behandelen. Reeds in 1876 werd deze stof door de *Clermont* en *Wehrlin*⁵⁾ beschreven.

M. C. Geerling.

- ⁵⁾ J. Pharmacol. Exptl. Therap. 90, 321 (1947).
- ⁶⁾ Bull. [II] 26, 126 (1876).
- ⁷⁾ Zie voor de dodelijke dosis van Antu ook de mededeling van J. A. A. Ketelaar in Chem. Weekblad 44, 161 (1948). Red.

Ontvangen Boeken¹⁾

A.

- W. Bladergroen, *Physikalische Chemie in Medizin und Biologie*, 2. Auflage. Wepf & Co., Verlag, Basel, 1949, 16 × 24 cm, XXIV + 675 pp., 193 Abb., geb. SFr. 45.—.
- S. C. Bokhorst en W. de Lange, *Leerboek der scheikunde ten dienste van de Hogere Burgerschool A. Deel IIA, Algemene toegepaste scheikunde*, zesde druk. J. B. Wolters, Groningen-Batavia, 1948, 14 × 23 cm, 300 pp., 130 fig., ing. f 4.40, geb. f 4.90.
- J. H. N. van d. Burg en J. Strijland, *Literatuuronderzoek naar de invloed van de waterstofionenconcentratie op de eigenschappen van looistofoplossingen*. Algemene Technische Afdeling T.N.O., 's-Gravenhage, 1949, 20 × 29 cm, 24 pp. stencil, 17 tabb., 20 graf., f 6.25.
- A. C. Cumming and S. A. Kay, *A textbook of quantitative chemical analysis*, 10th. ed. Gurney and Jackson, London-Edinburgh, 1948, 15 × 23 cm, XV + 533 pp., 85 fig., geb. 18 s. 6 d. net.
- L. F. Curtiss, *Measurement of radioactive isotopes*. National Bureau of Standards Circular 473. For the U.S. Department of Commerce and the National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington, 1948, 15 × 24 cm, 12 pp., 2 fig., 5 cents.
- H. F. Dammers, *Nieuwe bepalingmethode voor het bevochtigend vermogen ten opzichte van textielweefsels en toepassing ervan op een aantal Nederlandse en Duitse textielhulpmiddelen*. Rapport T.A. 238. Algemene Technische Afdeling T.N.O. 's-Gravenhage, 1949, 20 × 29 cm, 30 pp. stencil, 5 tabb., 3 fig., 10 graf., f 9.—.
- H. F. Dammers, *Bepaling van het dispergerend vermogen ten opzichte van calciumzepen van een aantal Nederlandse en Duitse textielmiddelen*. Rapport T.A. 241. Algemene Technische Afdeling T.N.O. 's-Gravenhage, 1949, 20 × 29 cm, 10 pp. stencil, 1 tabel, 2 fig., 1 graf., f 2.65.
- H. F. Dammers, *Bepaling van de waswerking ten opzichte van ruwe wol voor Serfoam D.C.P. en Leonil F. F. H.* Rapport T.A. 245. Algemene Technische Afdeling T.N.O., 's-Gravenhage, 1949, 20 × 29 cm, 11 pp. stencil, 4 tabb., 1 fig., f 3.05.
- O. L. Davies, *Statistical methods in research and production*. With special reference to the chemical industry, second edition. Published for Imperial Chemical Industries Ltd. by Oliver and Boyd, London-Edinburgh, 1949, 16 × 26 cm, XI + 292 pp., fig., geb. 28 s. net.
- A. H. de Haas van Dorsser en D. A. van Meel, *Theorie van het drogen met behulp van 'lucht*. Dampoverzicht van een vrij vloeistof-oppervlak in een turbulente gasstroom. Rapport T.A. 244. Algemene Technische Afdeling T.N.O., 's-Gravenhage, 1948, 20 × 29 cm, 24 pp. stencil, 10 fig., f 5.30.
- G. Gamow, *Het ontstaan en vergaan van de zon*. Subatomaire energie en de levensloop van de sterren. Bewerkt door J. J. Raimond Jr. Van Stockum, Den Haag, 1949, 15 × 23 cm, 256 pp., 63 fig., geb. f 8.90.
- A. A. Hulshoff, A. Th. Knoppers en J. A. C. van Pinxteren, *Middelen tegen malaria*. Voor het Rijksinstituut voor Pharmacotherapeutisch onderzoek bij het Staatsdrukkerij- en Uitgeversbedrijf, 's-Gravenhage, 1948, 17 × 24 cm, 108 pp., geen prijs.
- G. V. James, *Water treatment*. A comprehensive guide to the treatment of water for all purposes and effluents purification. Sterilisation, coagulation, filtration, storage of industrial and domestic water. The Technical Press Ltd., London, 1949, 16 × 25 cm, XI + 247 pp., 23 fig., geb. 30 s. net.
- H. L. Klöpping, *Organische verbindingen met fungicide werking* (Literatuurstudie). Rapport no. 30 van het Organische chemisch Instituut T.N.O., Utrecht, 1949, 20 × 29 cm, 98 pp. stencil, f 12.50.
- J. Kooy en C. A. Nierstrasz, *Vraagstukken over chemische analyse*. (Opleiding voor analyst). Zutphen, W. J. Thieme & Cie, 15 × 23 cm, 32 pp., f 1.25.
- R. L. Krans en M. P. Vrij, *Leerboek der natuurkunde voor de hogere klassen van het Gymnasium en Middelbaar Onderwijs*, Deel 2. J. B. Wolters, Groningen-Batavia, 1948, 15 × 21 cm, IX + 258 pp., 496 fig., ing. f 4.25, geb. f 4.75.
- G. A. Krause, *Het concentreren door uitvriezen* (Octrooi-overzicht). Rapport T.A. 243. Algemene Technische Afdeling T.N.O., 's-Gravenhage, 1949, 20 × 29 cm, 25 pp. stencil, 15 fig., f 5.50.
- J. Kreyger en G. van Scherpenzeel, *Sublimatiedroging* (Literatuurstudie). Rapport T.A. 237. Algemene Technische Afdeling T.N.O., 's-Gravenhage, 1948, 20 × 29 cm, 40 pp. stencil, 25 fig., + aanvulling van 25 pp., f 9.50.
- J. Lagas, *Aanduidingen en vermeldingen van het Jam-Limonadebesluit*. Schematisch overzicht van de voornaamste eisen, alsmede enige praktische gegevens voor Limonadefabrikanten. Uitgave van de B.B.M., Heemraadssingel 167, Rotterdam, 1948, 22 × 23 cm, 15 pp., geen prijs.
- W. Langenbeck, *Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten*, zweite Auflage. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1949, 16 × 24 cm, VIII + 136 pp., Abb., DM 15.—.
- P. Laroux, *Constitution chimique et activité des molécules thérapeutiques*, Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1948, 15 × 23 cm, 118 pp., 310 frs.
- A. Matagrín, *Manuel du savonnier*, 3ème édition. Gauthier-Villars, Paris, 1949, 13 × 18 pp., XXIV + 450 pp., 50 fig., 850 frs.
- Analyse der Metalle*. Herausgegeben vom Chemiker-Fachausschuss der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e.V. Erster Band: Schiedsverfahren, 2. Auflage. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1949, 17 × 26 cm, VIII + 508 pp., 25 Abb., DM 36.—, geb. DM 38.40.
- Natuurkundige voordrachten*. Nieuwe reeks No. 26. Voordrachten gehouden in de Maatschappij Diligentia te 's-Gravenhage. W. P. van Stockum & Zoon, 's-Gravenhage, 1949, 16 × 24 cm, XI + 151 pp., geen prijs.
- W. Radsma, *Inleiding tot de physiologische chemie voor studenten in de geneeskunde*. Eerste deel: Bouwstoffen van dierlijke organismen, afbraak en vorming van lichaamstoffen. J. B. Wolters' Uitgevers-Mij. N.V., Groningen-Batavia, 1948, 15 × 24 cm, X + 392 pp., geb. 16.—.
- A. M. Schwartz en J. W. Perry, *Surface active agents. Their Chemistry and Technology*. Interscience Publishers, Inc., London-New York, 1949, 16 × 23 cm, XI + 579 pp., geb. \$ 10.00.
- H. J. Slijper, *Beknopt leerboek der scheikunde en haar toepassingen*. Deel IIA: anorganische scheikunde, vijfde druk. Zutphen, W. J. Thieme & Cie, 1948, 15 × 23 cm, IV + 116 pp., 31 fig., f 2.25, geb. f 2.75.
- The South-African Sugar Year Book 1946—1947*, 17th year of publication. A reference book and guide to the Sugar Industry of South Africa. For the South African Sugar Journal by W. Brown & Davis, Ltd., Durban, 1948, 14 × 22 cm, 221 pp., geb. 5 s.
- Synthèses organiques*. Volume II. Editions d'ensemble révisée des volumes annuels X à XIX. Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1949, 19 × 27 cm, XIII + 566 pp., 23 fig., 2400 frs.
- Tables of scattering functions for spherical particles*. National Bureau of Standards Applied Mathematics Series 4. For the U.S. Department of Commerce by U.S. Government Printing Office, Washington 1949, 20 × 25 cm, XIII + 119 pp., \$ 0.45.
- N. J. A. Taverne en N. B. van Went, *Leidraad bij het onderwijs in de scheikunde*. Deel IA: Anorganische scheikunde, deritiende druk. N.V. Uitgevers-Mij. W. E. J. Tjeenk Willink, Zwolle, 14 × 20 cm, 88 pp., 14 fig., ing. f 1.40.
- J. C. Tonnou en A. Drenth, *Bouwplaten*. Samenstelling, fabricage, eigenschappen en toepassing. Rapport T.A. 253. Alge-

- mene Technische Afdeling T.N.O., 's-Gravenhage, 1949, 20 × 29 cm, 166 pp., 11 fig., f 15.—
- L. Troost en Ed. Péchard, *Traité élémentaire de chimie*. 24e édition entièrement refondue par G. Champetier. Masson et Cie, Editeurs, 1948, 14 × 22 cm, 1062 pp., 548 fig., broché 1600 frs. cart. 2000 frs.
- Verslag over het jaar 1946 van de Vereniging tot exploitatie ener Proefzuivelboerderij te Hoorn. Voór de Vereniging bij de Landsdrukkerij te 's-Gravenhage, 16 × 24 cm, XIII + 160 pp., f 1.50.
- C. G. Verver, *Over smering en smeermiddelen*. Een eenvoudige beschrijving van de grondslagen en techniek van de smering. De soorten van smeermiddelen en hun onderzoek. De technische Uitgeverij H. Stam, Haarlem-Antwerpen-Batavia, 1949, 16 × 24 cm, 80 pp., 28 fig., ing. f 3.— (100 ex. f 2.40, 250 ex. f 2.15, 500 ex. f 2.05 en 1000 ex. f 1.90 p. st.).
- M. J. Visscher, *Practische scheikunde voor de opleiding van analisten*. D. B. Centen's Uitgevers-Mij. N.V., Amsterdam, 1949, 15 × 24 cm, 128 pp., f 4.50.
- De voedselvoorziening der wereld. Congresverslag uitgegeven door het Verbond van wetenschappelijke onderzoekers Leiden 1949, 16 × 24 cm, 90 pp., geen prijs.

1) De onder A vermelde boeken kunnen door de leden ter bespreking worden aangevraagd; de onder B vermelde worden aan dengene, die daarvoor belangstelling heeft, zonder meer afgestaan; in geval zich meer dan één gegadigde aanmeldt, beslist het lot aan wie het gevraagde zal worden toegekend.

Korte economische berichten

Vestiging of uitbreiding van rubberverwerkende industriële bedrijven.

In de Staatscourant van 21 April 1949 is gepubliceerd een beschikking van de Minister van Economische Zaken, houdende een ontheffing van de verboden, vervat in artikel 2, sub 1, van het Bedrijfsvergunningenbesluit 1941 ten aanzien van de rubberverwerkende industrie.

Ingevolge deze beschikking is voor de vestiging of uitbreiding van rubberverwerkende industriële bedrijven voortaan geen voorafgaande bedrijfsvergunning meer vereist, tenzij met de vestiging of uitbreiding van een zodanig bedrijf een vergroting van de hier te lande bestaande rubbermengwalscapaciteit (door de inbedrijfstelling van rubbermengwalsen) gepaard gaat.

* * *

Vrijlating prijzen.

In de Staatscourant van 22 April 1949 werd een beschikking gepubliceerd, waarin wordt bepaald, dat ten aanzien van medische instrumenten en laboratoriumbenodigdheden de prijsbepalingen zijn opgeheven.

P.E.Z.

* * *

Opheffing van enige verboden tot vestiging resp. uitbreiding van industriële bedrijven.

In de Staatscourant van 25 April 1949 is een aantal ontheffingen van de in het Bedrijfsvergunningenbesluit 1941 vervatte verboden gepubliceerd.

In de eerste plaats is een algemene ontheffing verleend van het verbod om in een bestaand industrieel bedrijf (op de aanwezige apparatuur) over te gaan tot het voortbrengen of bewerken van goederen, welke tot dusverre niet werden voortgebracht of bewerkt (artikel 2, sub 2).

Dit verbod, hetwelk destijds ter voorkoming van z.g. „branchevervaging” werd opgenomen, heeft thans in het algemeen zijn actualiteit verloren. Wel moest voor de vervaardiging van een aantal goederen uitzonderingen gemaakt worden, o.a. met het oog op terzake bestaande overeenkomsten in Benelux-verband.

Voorts wordt een ontheffing verleend van het verbod tot vestiging, resp. uitbreiding van industriële bedrijven, in de bedrijfstak van de houtindustrie, behoudens de meubelindustrie en de triplex- en multiplex-industrie.

Op het gebied van de groothandel werd ten slotte ontheffing verleend van de verboden tot het gaan verhandelen van nieuwe non-ferro-metalen. Dit houdt in, dat zowel voor de vestiging van nieuwe groothandelsbedrijven op dit gebied als voor het gaan verhandelen van genoemde metalen in reeds bestaande groothandelsbedrijven in het vervolg geen voorafgaande vergunning meer vereist is.

Bij Koninklijk Besluit van April 1949 zijn benoemd:

tot ridder in de orde van de Nederlandse Leeuw:

Prof. Dr. Ir. M. J. L. Dols te Delft, raadsadviseur bij het Ministerie van Landbouw, Visserij en Voedselvoorziening;

Prof. Dr. Ir. C. J. van Nieuwenburg, hoogleraar in de analytische scheikunde aan de T.H. te Delft;

Prof. Dr. Jan Smit, hoogleraar in de microbiologie aan de de Landbouwhogeschool te Wageningen;

Ir. N. G. de Voogt, lid van de Octrooiraad;

tot officier in de Orde van Oranje Nassau:

Dr. S. C. Bokhorst, directeur van de eerste hogere burgerschool B met 5-jarige cursus te Amsterdam;

Dr. H. J. Hardon, tijd. wnd. Hoofdamtenaar ter beschikking van de Secretaris van Staat voor Economische Zaken in Indonesië te Batavia;

tot ridder in de Orde van Oranje Nassau:

Ir. J. A. Emmens, directeur van Heineken's Bierbrouwerij Mij. N.V. te Rotterdam, voorzitter van de Technische Adviescommissie van het Nationaal Comité voor Brouwerij;

B. A. Pouli Wilkens, directeur van de strostoffabriek „Phoenix” te Veendam.

* * *

Dr. Ir. G. J. van der Bie te Buitenzorg is met ingang van 1 Mei a.s. benoemd tot directeur van het Indonesisch Instituut voor Rubberonderzoek te Buitenzorg als opvolger van Dr. Ir. Honig.

* * *

Dr. H. L. Booij te Leiden is thans werkzaam als conservator bij het laboratorium voor medische chemie aan de Rijksuniversiteit te Leiden.

* * *

Ir. P. C. A. Wijga te Amsterdam is thans werkzaam als scheikundige bij de N.V. Rubatex, fabrikanten in schuimrubber aldaar.

* * *

Verbetering. (Zie Chem. Weekbl. 16 April j.l. blz. 265).

Aan de Vrije Universiteit te Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren R. F. Rekker, Y. Schaafsma en H. van Winsum.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde op proefschrift „Water bonding and water determination in foods”, de heer D. A. A. Mossel, geboren te Amsterdam.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde op proefschrift „De microbiologische aminozuurbepaling en haar toepassing bij de analyse van menselijk globine op verschillende leeftijden” de heer A. C. van der Linden, geboren te Pekalongan (Java).

* * *

Aan de Rijksuniversiteit te Groningen is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde op proefschrift „Isomerisatie van nitrophenylsulfonfylureumderivaten” de heer J. Groot, geboren te Tilburg.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde op proefschrift „Bijdrage tot de kennis van de voedingswaarde van boter” de heer E. H. Groot geboren te Zandvoort.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn bevorderd tot apotheker mevrouw A. H. Cohen-Kranen en de heren D. D. Boer, Gouw Soen Hok, R. J. van der Laan en F. Wentzel.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

(’s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680)

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 5 Maart onder 156 en 157 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als buitengewone leden.

Candidaat-leden.

202: Horn (Dipl. ing. H.), Heerlen, Molenberglaan 15; voorgesteld door Ir. I. G. Wolf te Sittard en Dr. D. A. A. Mossel te Utrecht.

Adreswijzigingen, enz.

- Blz. 27: Alewijn (Jhr. W. F.), Soest, Hildebrandlaan 15.
„ 28: America (Drs. H. J. B.), Maastricht, Kesselskade 61.
„ 34: Boldingh (Dr. J.), Dordrecht, Twintighoevenweg 23.
„ 35: Booij (Dr. H. L.), Leiden, Cobethstraat 57.
„ 39: Buizer (F. G.), chem. cand., Bilthoven, Bilderdijklaan 84.
„ 47: Dijk (Dr. J. van), Batavia, Java, Gedong Pandjang 53.
„ 49: Favejee (Dr. J. Ch. L.), Wageningen, Goudenregenstraat 5.
„ 56: Hannewijk (Ir. J.), Dordrecht, Hooftstraat 57.
„ 65: Jong (Ir. W. E. van Rijswijk de), Arnhem, Jan van Goyenstraat 8.
„ „: Jonge (Dr. J. de), Eindhoven, Pasteurlaan 58.
„ 68: Keuzenkamp (Drs. A.), Delft, Nassaulaan 7.
„ 80: Meiss (Mej. Ir. J. C.), 's-Gravenhage, van Alkemade-laan 598.
„ 83: Mijs (W. J.), chem. cand., Leiden, Groenhovenstraat 5.
„ 91: Reitsma (P. J. J.), chem. cand., Amsterdam-N, Spreeuwenpark 441.
„ 98: Sluis (Drs. J. J. van der), Amsterdam-Z., van Eeghenstraat 193 huis.
„ 99: Spiers (Dr. C. W. F.), Leeuwarden, Maria Louisastraat 25.
„ 104: Tjio Tek Beng, chem. cand., Utrecht, Voorstraat 54 bis.
„ 111: Vrieze (Drs. J. J. de), Bandoeng, Java, Huygensweg 2.

Secities

Nederlandse Vereniging voor Biochemie.

(Sectie van de Ned. Chemische Vereniging).

Vergadering

op Zaterdag 14 Mei 1949 in de collegezaal van het Laboratorium voor Physiologische Chemie, J. D. Meyerplein 3 te Amsterdam. Aanvang half elf.

Agenda:

- Dr. B. S. J. Wöstmann (45 minuten): Verschillende polarografische bepalingen van: a. cystine; b. vitamine K³; c. katalase-activiteit van bacteriën.
R. Vogels (30 minuten): Onderzoekingen over de werking van vitamine D met behulp van radio-actieve isotopen.
Dr. E. H. Groot (30 minuten): Vetzuren in- en voedingswaarde van boter.

Pauze tot 2 uur.

Gemeenschappelijke lunch; plaats der lunchgelegenheid zal op de vergadering bekend gemaakt worden.

Dr. H. J. Klein Obbink (30 minuten): Aangeboren skeletafwijkingen bij ratten door deficiënte voeding van de moederdieren.

Dr. A. C. v. d. Linden (45 minuten): Micro-biologische aminozuurbepalingen. Toepassing op de bepaling van de samenstelling van de globine van bloed van pasgeborenen en van volwassenen.

Dr. J. P. Spruyt (20 minuten): Bepaling van vitamine C.

Dr. H. J. Oosterhuis (20 minuten): Quantitatieve bepaling van subtiline.

Drs. A. P. Jansen (15 minuten): Micro-biologische vitaminebepalingen.

Alle voordrachten komen uit het Nederlands Instituut voor Volksvoeding, directeur Prof. Dr. B. C. P. Jansen. Het ligt in de bedoeling ook andere directeurs van Laboratoria in de toekomst te verzoeken een overzicht te willen geven van het werk hetwelk door hen en hun medewerkers wordt verricht. Indien enigszins mogelijk, zullen tijdens de vergadering nadere mededelingen worden gedaan betreffende de deviezenaanvragen voor het 1e Internationale Biochemische Congres te Cambridge. Aan leden die hun contributie over het jaar 1949 nog niet hebben voldaan, wordt verzocht dit bedrag — f 2.50 voor leden, f 1.50 voor student-leden — alsnog over te maken op postrekening 148325 ten name van de Secretaris-Penningmeester van de Nederlandse Vereniging voor Biochemie te Utrecht.

De Secretaris-Penningmeester:
Dr. H. van Goor,
Mr. Sickeszlaan 38, Utrecht.

Examens voor Analyst

Voor de oproepen voor de klinische analystexamens, eerste en tweede gedeelte, zie men het Chemisch Weekblad van 23 April j.l.

De aandacht wordt er op gevestigd, dat de aanmelding voor bovengenoemde examens 14 Mei a.s. sluit.

Mededelingen van verwante verenigingen

Nederlandse Vereniging voor Textielchemie

(Secretariaat: Cromhoffsbleekweg 142, Enschede).

Algemene Ledenvergadering op Zaterdag 7 Mei a.s., des namiddags om 2.30 uur, in de grote vergaderzaal van het Hotel „Des Pays Bas”, Janskerkhof te Utrecht.

Agenda:

1. Jaarverslag.
2. Financieel verslag.
3. Bestuursverkiezing.
Ir. G. Jannink treedt af en stelt zich niet herkiesbaar. In zijn plaats stelt het bestuur voor Dr. A. Sarluy uit Nijverdal.
4. Ingekomen stukken.
Behandeling van een voorstel van de heer W. G. Ordeman te Schiedam, om het „I” (Indanthren) etiket af te schaffen en dit te vervangen door een algemene kwaliteitsaanduiding voor de echtheden van geverfde stoffen, welke onafhankelijk is van de verfstofproducenten.
5. Stichting Textielcongres Nederland.
Voorstel om deze stichting te beschouwen als een overkoepelend orgaan van de bestaande verenigingen tot coördinatie van werkzaamheden, zoals door Dr. B. H. Holsboer voorgesteld in zijn inleiding voor het afgelopen Textielcongres.
6. Rondvraag.

Pauze.

- 4.00 uur: Lezing door Dr. J. Niederhauser van Francolor te Parijs, over het onderwerp:
„Ueber das Faerben von Polyamid- und Polyvinylfasern.”

De Secretaris:
H. H. Kors.

Bond voor Materialenkennis.

Kring voor verf, rubber, asfalt en andere plastische materialen.

Kunststoffendag, te houden op Vrijdag 20 Mei a.s. te Utrecht in Restaurant „Esplanade”, Lucas Bolwerk.

Agenda:

- 11.00 uur: Opening door de voorzitter.
11.10 uur: Dr. A. J. Staverman: „Chemische structuur en mechanische eigenschappen”.
12.05 uur: Discussie.
12.20 uur: Film: „Methods of processing Plastic Materials”, aangeboden door het kunststoffeninstituut T.N.O.
12.45 uur: Gemeenschappelijke lunch.
Deelnemers aan deze lunch dienen aanmelding daartoe vóór 15 Mei a.s. aan Restaurant Esplanade toe te zenden.
14.10 uur: Drs. M. Stel: „Het mechanisme van de condensatie en de polymerisatie”.
15.05 uur: Discussie.
15.20 uur: Ir. D. J. van Wijk: „Toepassingen van kunststoffen in de bouwrijverheid”.
16.15 uur: Discussie.
16.30 uur: Sluiting.

De secretaris: Dr. P. G. Meerman.

Mededelingen van verschillende aard

Ontwerp van wet tot bevordering van het zuiver-wetenschappelijk onderzoek.

Een ontwerp van wet tot bevordering van het zuiver-wetenschappelijk onderzoek is bij de Tweede Kamer ingediend.

Op 26 Maart 1946 had de toenmalige minister-president een commissie in het leven geroepen, welke de opdracht ontving te onderzoeken in hoeverre de overheid haar zorgen voor de beoefening der wetenschappen om haars zelfs wil, diende uit te breiden of te wijzigen.

Uit de Memorie van Toelichting blijkt, dat deze voorbereidingscommissie er op heeft aangedrongen, dat tenminste op de volgende vijf manieren hulp bij wetenschappelijk onderzoek zal worden verleend:

a. Door subsidies ten behoeve van het uitvoeren van een nauwkeurig omschreven onderzoek van zuiver-wetenschappelijke aard, te verrichten door al dan niet universitaire instellingen of personen.

b. Door subsidiëring van nieuwe instellingen of voorzieningen in het leven te roepen voor het zuiver-wetenschappelijke onderzoek in ons land.

c. Door de beschikbaarstelling van gelden in eenmaal ten behoeve van speciale, niet uit anderen hoofde financierbare aanschaffingen, welke noodzakelijk blijken voor het welslagen van enig zuiver-wetenschappelijk onderzoek.

d. Door stipendia aan Nederlandse geleerden om in het buitenland een speciaal onderzoek uit te voeren of te voltooien, of wel om daar speciale ervaringen of gegevens te verzamelen, alsook aan Nederlandse geleerden om aan enig instituut in Nederland zelf een onderzoek of studie te verrichten.

e. Door toelagen aan befaamde buitenlandse onderzoekers om hen in staat te stellen in Nederland te doceren of hun wijze van onderzoek te demonstrenen.

Als de beste oplossing voor de financiering van de organisatie is de stichting van een fonds gekozen, waarin jaarlijks een zodanig bedrag wordt gestort, dat nieuwe onderzoeken op ieder gewenst ogenblik kunnen aanvangen en eenmaal begonnen werk zo nodig gedurende een zeker aantal jaren kan worden voortgezet. In dat fonds zullen, maar gehoopt wordt, behalve de jaarlijkse rijksbijdrage, ook gelden door anderen worden gestort.

Nwe. Courant (bekort).

Wij ontvingen:

Verslag van de Keuringsdienst van Waren voor het gebied Utrecht over 1947.

N.V. Polak & Schwarz Essencefabrieken te Zaandam, Prijs-courant voor Synthetische reukstoffen. Maart 1949.

Proefstation voor Aardappelverwerking. Kort bericht no. 21 (April 1949): Drs. J. Hofstee, Fluorescentie van aardappel-meel.

Vraag en Aanbod

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Nederl. Chem. Vereniging.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd:

Nederlands Tijdschr. Natuurkunde 1946: titelblad, inhoud en alphab. register; 1947. no. 1, 2, 4, 7, 8 en de symposiumverslagen no. 1 en 2.

Chem. Jaarboekje Deel IIIA: Tijdschriftenlijst.

Chem. Weekblad 1903/04 t/m 1908, 1910, 1913, 1916 t/m 1918, 1920, 1921, 1940, 1943, 1945, liefst ongebonden, en het register op de Chem. Weekbladen.

Fowler, Statistical mechanics, 2nd ed. 1936.

T. P. Hilditch, Industrial fats and waxes, 2e druk.

Ter overneming aangeboden:

Holleman, Anorg. Chemie, 1944.

Feigl, Qual. analysis by spot-tests, 1939.

Moll en Burger, Natuurkunde, 3 dln.

Winkler, Herinneringen.

Glasstone, Textbook of physical chemistry 1948.

L. de Broglie, De la mec. ondulatoire à la théorie du noyau, 3 dl. 1943—1946.

L. de Broglie, Théorie générale des particules à spin 1943.

L. Brillouin, Statistiques quantiques 2 dl. 1930.

B. G. Escher, Alg. geologie 1940.

H. A. Kramers, Grundl. der Quantentheorie 1938.

Finkelnburg-Mecke-Teller, Molekül- u. Kristallgitterspektren 1934.

Falkenhagen, Elektrolyte 1932.

Heitler, Quantum theory of radiation 1936.

Palmer, Valency 1945.

Salmon-Fiedler, Anal. Geometrie des Raumes 1922.

A. G. Webster, Dynamics of particles etc. 1925.

v. d. Waerden, Gruppentheor. Meth. i. d. Quantenmechanik 1932.

Schintlmeister, Elektronenroehre als physik. Meszgeraet 1943.

Scheffer, Thermodynamica 1945.

Een in goede staat verkerende anal. balans (Bunge).

Le Lait jrg. 24, 1944, losse nrs.

J. Dairy Science 28, 1945, losse nrs.

De opgaaft van het aangeboden en gevraagde wordt tweemaal geplaatst. Wenst men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaft nodig. Men wordt dringend verzocht dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer nodig is.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 18.

Chemisch bedrijf in het Gooi zoekt voor haar afdeling documentatie enz. een vrouwelijke kracht, bij voorkeur met universitaire chemische opleiding.

Sugar Research Ltd, 108 Creek Street, Brisbane, zijnde de researchorganisatie van de Queensland Sugar Millers, zoekt een wetenschappelijk gevormd directeur.

Het Gerechtelijk Laboratorium van het Ministerie van Justitie, vraagt voor spoedige indiensttreding een toxicoloog (apotheker of scheikundige).

Correspondentie

Correspondentie over advertenties. Alle correspondentie over advertenties, dus zowel aanbieden van advertenties ter opneming in het Chemisch Weekblad als antwoorden op advertenties, adressere men, ter voorkoming van vertraging en ter vermijding van onnodige moeite en extra porti, uitsluitend aan de N.V. D. B. Centen's Uitgevers Maatschappij, Sarphatikade Amsterdam-C en niet aan het Secretariaat van de Nederlandse Chemische Vereniging of aan het Redactiebureau van het Chemisch Weekblad.

Agenda van vergaderingen

6 en 7 Mei: Sectie voor organische chemie (Utrecht): Symposium „Organische radicalen”. Zie het programma in Chem. Weekblad, pg. 281.

7 Mei: Nederlandse Vereniging voor Textielchemie (Utrecht): Dr. J. Niederhauser, Ueber das Faerben von Polyamid- und Polyvinylfasern. Zie Chem. Weekblad pg. 323.

7 Mei: Verbond van wetenschappelijke onderzoekers (Utrecht): Symposium Financiële belemmeringen bij de toegang tot de universiteit. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 301.

7 en 8 Mei: Genootschap voor geschiedenis der Geneeskunde, Wiskunde en Natuurwetenschappen (Leiden): Wetenschappelijke vergadering. Zie het volledige programma in Chem. Weekblad pg. 267.

11 Mei: Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie (Utrecht): Symposium constructiematerialen voor de chemische industrie. Zie Chem. Weekblad pg. 282.

12 Mei: Nederlandse Vereniging voor Kleurenstudie ('s-Gravenhage): Kleurendag. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 231.

13 Mei: Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o. (Eindhoven): Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar, Insecticiden. Zie Chem. Weekblad pg. 251.

14 Mei: Ned. Natuurk. Ver. en Mathematisch Centrum (Amsterdam): Symposium over moderne rekenmachines. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 267.

14 Mei: Nederlandse Vereniging voor Biochemie (Amsterdam). Zie voor het volledige programma Chem. Weekblad pg. 323.

20 Mei: Bond voor Materialenkennis (Utrecht): Kunststoffendag. Zie voor het programma Chem. Weekblad pg. 323.

21 Mei: Nederlandse Natuurkundige Vereniging (Amsterdam): Wetenschappelijke vergadering. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 284.

28 Mei: Raad van Overleg (Utrecht). Men zie voor de agenda Chem. Weekblad pg. 301.

28 Mei: Nederlandse Vereniging voor Fotografie en Fotochemie (Utrecht): Symposium over de fotografische plaat en haar wetenschappelijke toepassingen. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 265.