



Verstijfseling van aardappelmeel: kolloid-chemische onderzoeken

<https://hdl.handle.net/1874/297169>

1.9.192.1930

**VERSTIJFSELING VAN
AARDAPPELMEEL**

KOLLOID-CHEMISCHE ONDERZOEKINGEN

Verstijfeling van Aardappelmeel

Kolloid-chemische Onderzoekingen

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAD VAN
LICHTER IN DE WET EN NATUURKUNDE AAN

VERSTIJFSELING VAN AARDAPPELMEEL

KOLLOID-CHEMISCHE ONDERZOEKINGEN

IN VERBAND MET DE NATUURKUNDE
VERHOUDINGEN VAN DEN GRAD VAN
LICHTER TEGEN DE VERKRIJGING
VAN DE VERSTIJFING VAN DE WET EN NATUURKUNDE
BETREFFENDE TOEGANGEN EN VERKRIJGINGEN
7 JULI 1901 DEN GRAD VAN LICHTER IN DE WET EN NATUURKUNDE

JAN ANTONIS VAN DER HULST

VERKRIJGINGEN

Handwritten title or text at the top of the page.

81

Handwritten text in the middle of the page.

Handwritten text at the bottom of the page.

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2452 818 8

Verstijfseling van Aardappelmeel

Kolloid-chemische onderzoeken

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN
DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP
GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
Dr. A. A. PULLE, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG
7 JULI 1930, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JAN ANTONIE VAN DER HOEVE

GEBOREN TE WILNIS

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Het voltooien van dit proefschrift is voor mij een welkome gelegenheid U, Hooggeleeren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, dank te zeggen voor het onderwijs, dat ik van U mocht genieten.

In het bijzonder U, Hooggeleerde *Kruyt*, hooggeachte promotor, geldt deze dank. Uw groote belangstelling en Uw scherpe critiek zijn voor mij een aansporing geweest om meer te doen dan een bestaande theorie ten val te brengen. U hebt mij geleerd dat opbouwen ons doel moet zijn. De hartelijke wijze, waarop U mij tegemoet zijt gekomen, zal ik niet licht vergeten.

Dat ik Uw leerling heb mogen zijn, Hooggeleerde *Cohen*, beschouw ik als een groot voorrecht. Nog vele malen denk ik met genoegen terug aan de prettige tijd op Uw laboratorium doorgebracht.

U, Hooggeleerde *Van Romburgh*, dank ik voor het vele, dat ik tijdens en na mijn studietijd van U mocht ontvangen.

U, Hooggeleerde *Ornstein*, ben ik veel dank schuldig voor Uw belangstelling en hulpvaardigheid.

Hooggeleerde *Bungenberg de Jong*, ik ben U zeer erkentelijk voor de belangstelling, die ik bij het bewerken van dit proefschrift van U mocht ondervinden. Uw onschatbare hulp en Uw gastvrijheid hebben mij in staat gesteld een der grootste moeilijkheden op te lossen. Hiervoor dank ik U van harte.

Zeergeleerde *Kolkmeyer*, de tijd van onze samenwerking behoort tot de mooiste van mijn geheele studietijd.

Ten slotte ben ik U, Hooggeachte Directie der firma *Nico ter Kuile*, groote dank schuldig, omdat gij mij hebt veroorloofd de in dit proefschrift verwerkte gegevens te publiceeren.

INHOUD.

INLEIDING	1
DE VERSTIJFSELING	2
<i>Critisch litteratuuroverzicht</i>	2
EIGEN ONDERZOEK OVER DE VERSTIJFSELING VAN AARDAPPELMEEL	9
<i>Microscopisch onderzoek van een groep korrels bij verstijfseling</i>	9
<i>Microscopisch onderzoek van het korrelindividu</i>	11
<i>Bepaling van de verstijfselingstemperatuur</i>	15
<i>Invloed van electrolyten op de verstijfselingstempe- ratuur</i>	17
<i>Verklaring van de invloed der electrolyten op de ver- stijfseling</i>	21
<i>Experimenten ter toetsing van de hierboven ontwik- kelde theorie</i>	23
Lyotrope werking van K_2SO_4 en KJ op amylumsolen	23
De verandering van de weerstand in de kitplekken	26
Invloed van de electrolyten op de grensvlakspanning zetmeel-water	26
<i>Invloed van de afstand der micellen op de verstijfse- lingstemperatuur</i>	29
<i>Invloed van dehydrateerende stoffen op de verstijfse- lingstemperatuur</i>	31
De verstijfselingstemperatuur onder invloed van al- cohol	31
De verstijfselingstemperatuur onder invloed van tan- nine	33
De invloed van tannine op de verstijfselingstempera- tuur van aardappelmeel bij lagere temperaturen	34
Tannine, KJ en amyllum-solubile van Merck	35
<i>De invloed van dehydrateerende stoffen op aardappel- meel-water-electrolytsystemen</i>	38

Alcohol en KCNS	39
DE VERSTIJFSELING IN GEDESTILLEERD WATER	40
<i>De relatieve viscositeit van het amylum-solubile sol als functie van de temperatuur</i>	40
Metingen met KCl-houdende amylum-solubile solen..	42
<i>Gelatineering van amylum-solubile solen en smelting van amylum-solubile gelen</i>	46
Invloed van BaCl ₂ op de gelatineering bij 54 °C	50
<i>De vorming der hydrophobe plekken</i>	55
SAMENVATTING	57
De bouw der aardappelmeelkorrels	57
De korrel als adsorbens	58
De verstijfseling in gedestilleerd water	58
De verstijfseling in electrolytoplossingen	59
De verstijfseling onder invloed van dehydrateerende stoffen	60
Gevolgen van structuurvernieling	60
DE VERSTIJFSELDE KORRELSYSTEMEN	61
<i>Inleiding</i>	61
Het versmelten van gezwollen korrels	62
De peptisatie van gezwollen korrels	64
Gelatineering van amylose solen en smelting van amylose gelen	67
Het uitzakken van verstijfselde korrels	67
De contractie van verstijfselde korrels bij lage temperatuur	68
<i>Mechanische vernieling van gezwollen korrels</i>	71
<i>Overgang van verstijfselde korrels tot coacervaat-systemen</i>	77
<i>Critisch litteratuuroverzicht</i>	77
SAMENVATTING	85

Daar er eenige verwarring bestaat over de begrippen zetmeel, stijfsel en amylose, lijkt het mij van belang zoo goed mogelijk vast te leggen, wat in dit proefschrift met deze namen bedoeld wordt.

Met zetmeel is het met water gewasschen plantenproduct bedoeld; het glutenvrije praeparaat dus.

Stijfsels heb ik de producten genoemd, die veel korrels bevatten, welke hun georganiseerde structuur verloren hebben; verstijfselde systemen dus.

Onder amylosen versta ik de door chemicaliën zwak aangegrepen zetmelen, die met water geen stijfsels maar solen leveren.

INLEIDING.

De studie van het aardappelmeel vormt een grensgebied waar biologen, organisch-chemici en kolloid-chemici elkaars onderzoeksmethoden moeten aanvullen. Aardappelmeel is immers een, door het levende organisme gevormde, organische stof van kolloide natuur. Op dit laatste kan niet voldoende de nadruk worden gelegd. Vele onderzoekers, als *Samec* en zijn school, zijn wel overtuigd van het kolloide karakter der zetmelen, maar zien in het kolloid-chemisch gebeuren te veel het gevolg van een primair verloopende, organische reactie. In het volgende hoop ik te bewijzen, dat het heel goed mogelijk is, dat aardappelmeel een fysisch-chemische verandering ondergaat, die niet het gevolg kan zijn van primair verloopende chemische reacties.

Het volgende onderzoek heeft mij gevoerd tot onderstaande theorie over de bouw van de aardappelmeelkorrel.¹⁾ (Uitvoeriger op pg. 57.)

Een onverstijfelde korrel is een dwangstelsel, opgebouwd uit negatief geladen micellen. De micellen hechten slechts op enkele plaatsen van hun oppervlak aan elkaar. Deze zoogenaamde kitplekken, of hydrophobe plekken, vertoonen geen zwellingsdrang in water en zijn gekenmerkt door een concrete watermantel. Zij zijn het, die het dwangstelsel intact houden en weerstand bieden tegen verstijfseling.

De rest van het miceloppervlak (de hydrophiele plekken) tracht in water te zwellen (poogt een diffuse watermantel te vormen) en tracht zoo de korrel te doen verstijfselen.

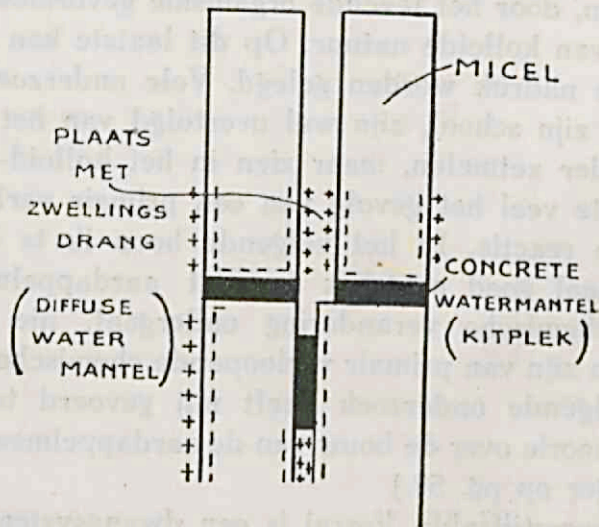
Verstijfseling treedt op, als de zwellingsdrang der hydro-

¹⁾ Voor algemeene beschouwingen over gelstructuren zie:

H. G. Bungenberg de Jong, Cohen-Festband, Zeitschr. f. Physik. Chem. 205 (1927). *Kolloidchem. Beih.* 29, 454 (1929). *I. Ph. Henne-mann* diss. Leiden 1929.

phiele plekken grooter is dan de kitkracht der hydrophobe plekken. We zullen zien, dat dit meestal bereikt wordt, doordat de kitkracht der hydrophobe plekken verzwakt wordt.

Schematisch beeld.



Het doel van dit proefschrift is na te gaan, in hoeverre bovenstaande theorie in staat is de verstijfseling van het aardappelmeel en de eigenschappen van de gevormde pap te verklaren.

DE VERSTIJFSELING.

CRITISCH LITTERATUUR OVERZICHT.

De litteratuur der zetmelen is buitengewoon uitgebreid en verward. Bijna ieder verschijnsel, dat zetmeel vertoont, is een strijdpunt van dikwijls vele en onderling ver verwijderde opvattingen.

Zoo vindt men over de verstijfseling de meest uiteenloopende theorieën.

W. W. *Lepeschkin*¹⁾ heeft een chemische theorie van de verstijfseling ontwikkeld die, zooals uit het volgende zal blijken, niet in staat is de verschijnselen te verklaren.

Lepeschkin neemt n.l. aan, dat de zetmeelkorrels bestaan uit anhydroverbindingen van amylopektine en amylose. Bij de verstijfseling nu worden deze anhydroverbindingen gehydrateerd en amylopektine en amylose gevormd. Deze reacties zijn gekenmerkt door een buitengewoon hoge temperatuurscoëfficiënt, n.l. 57×10^6 — $83,9 \times 10^6$. (*Samec* schrijft in *Kolloidchemie der Stärke* 57—83,9, een getal dat we voorloopig maar als juist zullen aannemen.) *Lepeschkin* tracht deze enorm hoge temperatuurscoëfficiënten te verklaren door de heterogeniteit van het reagerende individu.

Hij geeft een voorbeeld hoe een dergelijke temperatuurscoëfficiënt zou kunnen ontstaan, waarbij blijkt, dat hij de temperatuurscoëfficiënten van opvolgende reacties vermenigvuldigt, wat ten eene male onjuist is, daar de snelheid van een reeks opvolgende reacties bepaald wordt door de langzaamste reactie in de keten.

Maar zelfs afgezien van deze questie, is de theorie van *Lepeschkin* niet in staat de verstijfseling bevredigend te verklaren. Met name is de invloed der electrolyten onverklaarbaar. Ionen, die veel water binden en zoo bij hun binnendringen in de korrel de waterconcentratie verhoogen, (als SO_4 ionen) remmen de verstijfseling, terwijl ionen met veel minder water (CNS-ionen) de verstijfseling bevorderen. Zelfs al mocht men zich uit deze impasse redden door aan te nemen dat de SO_4 ionen hun water zóó krachtig binden, dat zij slechts weinig water ter beschikking stellen van de reactie in het meel, dan blijft men voor de moeilijkheid staan, dat één electrolyt, (b.v. MgCl_2) in kleinere concentraties, de verstijfseling remt en in hoogere bevordert.

Tegenover deze chemische opvatting van het verstijfse-

¹⁾ *Kolloid Zeitschr.* 32, 42 (1923).

lingsproces staat een reeks theorieën, die alle het zwellingsproces op de voorgrond stellen.

Al deze theorieën komen in wezen neer op het overwinnen van een of andere weerstand door de steeds toenemende zwellingsdrang der korreldeelen. Groote verschillen in opvatting zijn er echter over de aard van deze weerstand en zwellingsdrang.

A. Meyer¹⁾ heeft een verstijfselingstheorie ontworpen gebaseerd op zijn trichietentheorie. In radiale richting zijn, volgens hem, twee naaldvormige substanties aanwezig. De z.g. β -amylose heeft de neiging om met water te zwellen en druppels te vormen, terwijl de z.g. α -amylose onveranderd blijft. Het is volgens mij duidelijk, dat deze α -amylose trichieten een tangentiaal gerichte weerstand zullen uitoefenen. Samec²⁾ wijst er op dat deze opvatting, waarbij de substantieele verschillen in de korrel in radiale richting aanwezig zijn, niet voldoende de laagsgewijze bouw tot zijn recht kan doen komen. Deze opmerking is niet geheel steekhoudend, daar zoowel de verhouding tusschen α -en β -amylose in de verschillende lagen verschillend kan zijn, als verschillen in de dichtheid der lagen kunnen voorkomen.

Het hoofdbezwaar tegen de theorie van Meyer is wel, dat volgens deze de verstijfselingsoorzaak gezocht moet worden in de zwellingsdrang der β -amylose, een zwellingsdrang, die zooals blijken zal bij hogere temperatuur afneemt.

Niettegenstaande zijn bezwaar tegen de theorie van Meyer, gaat Samec³⁾, bij de verklaring van de invloed der electrolyten op de verstijfselingstemperatuur, uit van de theorie van Meyer. Hij zoekt dus de oorzaak der verstijfseling in een toenemende zwellingsdrang, terwijl hij het eventueel veranderen van weerstanden buiten beschouwing

¹⁾ A. Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner, Jena 1895, 130.

²⁾ M. Samec, Kolloidchemie der Stärke, Dresden-Leipzig 1927, 166.

³⁾ M. Samec, Chem. Zentr. 1912 I, 1384. Kolloidchem. Beih. 3, 123 (1912) Intern. Zeitschr. f. phys. chem. Biol. 1, 173 (1914) Kolloidchemie der Stärke, 178.

laat. Bij de verklaring der electrolytkurven begint hij de invloed der alkaliën te scheiden van die van de rest der electrolyten.

De invloed van alkaliën wordt door hem op de volgende wijze verklaard: zetmeel bezit het karakter van een zuur en zal als zoodanig loog binden. De gevormde complexen zullen, als kolloidionen in de zin van *Wo. Pauli*, sterker gehydrateerd zijn en dus zal de verstijfselingstemperatuur onder invloed van alkaliën dalen. Principieel kan men geen bezwaar maken tegen een opvatting, die de vorming van alcoholaten op de voorgrond stelt, waarbij de kolloid-chemische eigenschappen veranderd worden. Gezien het nog aan te voeren feitenmateriaal lijkt het mij beter de invloed van de alkaliën meer te beschouwen als een gevolg van weerstandsvermindering, dan als een gevolg van sterke hydratatievergroting.

De invloed der andere electrolyten blijkt enorm groote moeilijkheden op te leveren. Vele electrolyten veroorzaken in lagere concentraties een verhooging van de verstijfselingstemperatuur. Deze verhooging verklaart *Samec* door adsorptiecomplexen van zetmeel met electrolyten aan te nemen. Deze adsorptie zou een sterische remming van de wateropname veroorzaken. Tegen deze opvatting zijn groote bezwaren te maken en wel omdat de opgenomen electrolyten zelf veel water in het zetmeel brengen (hydratie-water der ionen).

Ionen in water zijn als het ware plaatsen van grootere waterconcentratie, doordat de watermoleculen in gerichte toestand om het ion gegroepeerd zijn.¹⁾ Verder zal uit het experimenteele gedeelte van dit proefschrift blijken, dat juist die electrolyten, die de verstijfselingstemperatuur verhoogen, door zetmeel negatief worden geadsorbeerd.

Veel meer moeite heeft *Samec* met zijn verklaring van de daling der verstijfselingstemperatuur onder invloed van hogere electrolytconcentraties. Zooals hij zelf aangeeft,

¹⁾ *Conmar Robinson*, The lyotropic series, diss. Utrecht 1929 10.

zou de daling der verstijfselingstemperatuur te verklaren zijn door de hydratatie der ionen als er positieve adsorptie plaats zou vinden; een opvatting waarvoor volgens hem voorloopig geen aanwijzingen bestaan (*Samec* spreekt van adsorptieverbindingen). Zooals uit het onderzoek in dit proefschrift zal blijken, treedt er inderdaad een verhooging van de adsorptiedrang op, die gepaard gaat met een daling van de verstijfselingstemperatuur.

Samec moet natuurlijk deze theorie van de hand wijzen, want hij heeft reeds bij zijn verklaring van de stijging onder invloed van geringe electrolytconcentraties gebruik gemaakt van positieve adsorptie. Als verklaring van de daling van de verstijfselingstemperatuur onder de invloed van electrolyten geeft *Samec* aan, dat we hier te maken hebben met lyotrope invloeden.

Samec geeft dus geen mechanisch beeld van de verstijfseling onder invloed van electrolyten, maar groepeert deze slechts onder een reeks van verschijnselen, die nauw samenhangen met de ionenhydratatie, welke laatste volgens hem geen bevredigende verklaring geeft. Zooals we later zullen zien is de electrolytbeïnvloeding der verstijfselingstemperatuur zeer goed te verklaren met behulp van de in de inleiding ontwikkelde theorie. De stijging van de verstijfselingstemperatuur onder invloed van geringe electrolythoeveelheden is te wijten aan het verdwijnen van kapillairelectrische effecten en aan weerstandsverhooging in de kitplekken. De daarop volgende daling vindt zijn oorzaak in een weerstandsvermindering van de kitplekken.

De amylopektinetheorie, die de eigenschappen der stijfsels moet verklaren, is niet gebruikt als verklaringstheorie van de verstijfseling zelf. Deze theorie is hiertoe ook niet in staat, omdat zij de invloed der electrolyten niet verklaren kan.

Zooals *Samec* zelf aangeeft, beïnvloeden de electrolyten de verstijfseling, terwijl zich geen chemische reacties met het meel voltrekken. De amylopektinetheorie kan dus geen

rol spelen bij de verklaring der verstijfseling, tenzij men het dwingende verband tusschen de amylophosphorzuurgroep en de viskositeit, zooals dit door Samec is aangegeven, loslaat en hierdoor de waarde der theorie belangrijk doet dalen.

Een reeks onderzoekers laten de weerstand tegen de zwelling en zwellingsdrang gescheiden op twee verschillende plaatsen in de korrel optreden.

Meestal wordt deze opvatting als volgt ontwikkeld: de korrelwand bezit een groote weerstand, terwijl de korrelinhoud tracht te zwellen. Deze weerstandbiedende korrelwand vinden we ook terug bij de onderzoekingen over de inwerking van enzymen op zetmeel. *Lijnst Zwikker* behandelt in zijn dissertatie¹⁾ de questie van de resistente buitenlaag uitvoerig en komt tot de conclusie, dat de buitenlaag niet voorbeschikt is om extra weerstand tegen de inwerkende krachten te bieden.

*Reychler*²⁾ brengt het standpunt naar voren, dat de verstijfseling aanvangt met een zwelling der buitenlagen, waardoor deze poreus worden en de vloeistof kan doordringen in de binnenlagen, die dan een krachtig zwellings-effect vertoonen. Hij steunt hierbij op zijn experimenten over de inwerking van loog op zetmeel. Hij nam microscopisch waar, dat de zwelling eerst gering is en aanvangt in de buitenlagen, daarna treedt vrij plotseling een zeer sterke zwelling op. Deze waarnemingen zijn geheel in overeenstemming met die, welke door mij gedaan werden. Echter kan men uit de grafische voorstelling over de diktetoename als functie van de tijd, in mijn onderzoek (korrel I Pag. 13) zien, dat de zwelling bij een enkele korrel vrij gelijkmatig kan zijn. Volgens mij moet men de weerstand tegen de verstijfseling in de geheele korrel vinden, waarbij de laagsgewijze bouw de beteekenis krijgt van lagen met meer en

¹⁾ J. J. *Lijnst Zwikker*, diss., Amsterdam 1919.

²⁾ A. *Reychler*, Bul. Soc. Chim. Belg. 29, 309 (1920).

minder groote weerstand, waardoor het verschijnsel, dat de laagsgewijze bouw duidelijker is bij zéér geringe zwelling, begrijpelijk wordt.

Een hoogst merkwaardige electrolytinvloed beschrijft *Reychler* in Bull. Soc. Chim. Belg. 29, 118 (1920). Een 70 % NaHgCl_3 oplossing verteert de korrels zonder sterke zwelling; precies hetzelfde geschiedt met een 40 % ZnCl_2 oplossing. Verdunt men de oplossingen, dan treedt het normale zwellingsverschijnsel op. Noch *Reychler*, noch *Samec*, die het verschijnsel op pg. 179 van zijn Kolloidchemie der Stärke beschrijft, geven een verklaring daarvan. Met behulp van de theorie, in de inleiding ontwikkeld, kan men een ongedwongen verklaring van dit verschijnsel geven. Door de electrolyten in hoge concentraties wordt de weerstand van de kitplekken sterk verzwakt, terwijl de zwelling der hydrophiele plekken sterk wordt gedrukt door de hoge zoutconcentratie. Men ziet de korrel wegvreten door het zout doordat de kitkracht te gering geworden is om de micellen bijeen te houden en de micellen zelf niet kunnen zwellen. Verdunt men de electrolytoplossing, dan stijgt zoowel de weerstand der kitplekken als de zwellingsdrang der hydrophiele plekken en men ziet het normale zwellings-effect optreden.

Van geheel andere aard is de weerstand in de theorie van *Berthollet — de Vries — Katz*.¹⁾ De vloeistof wordt volgens deze theorie molecuulaïrdispers in de zwellende substantie verdeeld. De weerstand bij deze zwelling wordt veroorzaakt door de intramoleculaire attractiekrachten van het zwellende individu. Deze theorie, die zoowel door *Katz* als door *Samec*²⁾ als verklaringsmogelijkheid wordt aangegeven voor de verstijfseling der zetmelen, is niet in staat de verstijfseling bevredigend te verklaren.

Met name is het onbegrijpelijk, dat tannine de verstijfselingstemperatuur doet dalen. Verder is het uiterst

¹⁾ J. R. Katz, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaft 3, 316 (1924)

²⁾ M. Samec, Kolloidchemie der Stärke, 166.

moeilijk, het verstijfselen bij hogere temperatuur te verklaren terwijl de viscositeit van het stijfselsol blijkt te verminderen door verhooging der temperatuur. De eenige theorie, die een bevredigende verklaring vermag te geven, is de door *C. v. Nägeli*¹⁾ opgestelde micellairtheorie. Deze theorie komt in wezen overeen met de moderne kolloidchemische opvattingen, mits men kohesiekrachten en zwelingskrachten lokaliseert op verschillende plaatsen van het miceloppervlak. Deze opvattingen vinden we terug in de gelatineeringstheorie van *H. G. Bungenberg de Jong*²⁾ en de theorie over het gelevenwicht van *I. Ph. Hennemann*.³⁾ In afwijking met *Nägeli*¹⁾ moet de verstijfseling niet beschouwd worden als een uiteenvallen der grootere micellen in kleinere, maar als een zwelling der micellen.

EIGEN ONDERZOEK OVER DE VERSTIJFSELING VAN AARDAPPELMEEL.

MICROSCOPISCH ONDERZOEK VAN EEN GROEP KORRELS BIJ VERSTIJFSELING.

De verstijfseling kenmerkt zich microscopisch door een sterke zwelling van de korrel.

Deze zwelling kan inzetten in de geheele korrel zonder begeleidente verschijnselen, maar kan ook voorafgegaan worden door vorming van spleten, plooien en puisten.

Deze begeleidente verschijnselen treden voornamelijk dan op, wanneer we de omstandigheden zóo maken, dat een krachtige verstijfseling niet mogelijk is. Zij zijn de gevolgen van een niet gelijkmatige bouw van de korrels. De korrels bezitten plaatsen met ongelijke weerstand tegen de zwelling, een ongelijkmatigheid, die dan voor de dag komt als de omstandigheden zóo zijn, dat de plaats met grootere weerstand

¹⁾ *C. v. Nägeli*, Bot. Ztg. 40, 633 (1881).

²⁾ *H. G. Bungenberg de Jong*, Kolloidchem. Beih. 29, 454 (1929).

³⁾ *I. Ph. Hennemann*, diss. Leiden, 1929.

juist niet zwelt en de plaats met minder weerstand wel; de hierdoor ontstane spanningen vormen de bovenstaande bijverschijnselen.

Bevinden zich twee zwellende korrels dicht in elkaars nabijheid, dan zijn zij in staat met elkaar te versmelten.

Het volgende onderzoek geeft een beeld van de verschijnselen, die men microscopisch waarneemt wanneer men 10 gr. luchtdroog aardappelmeel met 100 c.c. gedestilleerd water 1 uur bij verschillende temperaturen verhit, de pap koelt en bekijkt.

De verhitting geschiedde in een thermostaat.

45.0 °C. Verreweg de meeste korrels zijn normaal; vele vertoonen spleten en insnijdingen, enkele zijn reeds totaal gezwollen.

50.0 °C. Naast zeer veel normale vindt men korrels met scheurtjes en met plooiën en verder gedeeltelijk en geheel gezwollen korrels.

53.5 °C. Het aantal gezwollen korrels is belangrijk toegenomen. Enkele der gezwollen korrels zijn totaal vrij van lijnen op het oppervlak; verreweg de meeste zijn niet gezwollen.

55.4 °C. Naast veel niet gezwollen vindt men veel typisch gezwollen korrels; enkele gevallen van korrelversmelting zijn merkbaar.

58.7 °C. Men ziet nog steeds weinig korrelversmelting, hoewel meer dan bij 55.4 °C. De meeste korrels vertoonen een gezwollen karakter; er zijn nog veel normale te zien.

59.6 °C. Het beeld is als boven maar de versmelting is grooter en de microscopische oplosbaarheid van het beeld geringer.

61.0 °C. Men ziet steeds minder gezwollen korrels door de steeds sterker op de voorgrond tredende korrelversmelting. Met behulp van het polarisatiemicroscop herkent men nog ongezwollen korrels en korreldeelen. Ook bij

69.8 °C kan men dergelijke individuen nog vinden. Enkele weerstaan nog veel hogere temperaturen zonder merkbare verandering.

J. J. Lijnst Zwikker komt in zijn dissertatie A.'dam 1919 tot de conclusie dat 2 uur koken niet voldoende is om sommige korrels te destrueeren.

De verstijfseling is dus voor iedere korrel verschillend, ja zelfs voor ieder korrelgedeelte.

Voor de korrel, als individu, kan men geen temperatuur aangeven waarbij verstijfseling optreedt. Wel kan men iets dergelijks doen als men een groote groep korrels beschouwt.

De aanvangsverstijfselingstemperatuur wordt dan gedefinieerd als de temperatuur, waarbij een groot percentage der korrels gaat zwellen. De grootte van dit percentage is afhankelijk van de gevoeligheid van de gebezigde bepalingsmethode.

De verstijfseling is een opeenvolging van een reeks van processen waarbij zwelling, versmelting en, zooals later zal blijken, peptisatie de hoofdrol spelen.

MICROSCOPISCH ONDERZOEK VAN DE VERSTIJFSELING VAN HET KORRELINDIVIDU.

Een veel verbreide opvatting is, dat de verstijfseling plaats vindt door kapot springen van een huid, die zich om de korrel bevindt en het daarna zich uitstorten van de korrelinhoud in de omringende vloeistof.¹⁾

Om deze opvatting te toetsen werd één korrel onder het microscoop samengebracht met 0,158 N. NaOH en nage-

¹⁾ B.v. Z. Gruzewska J. Phys et Path. gen. 14, 7 (1913) en C R 152 785 (1911).

gaan hoe het beeld veranderde als functie van de tijd.¹⁾ Een twintigtal korrels werd onderzocht; een breuk van de buitenlaag kon in geen der gevallen worden vastgesteld.

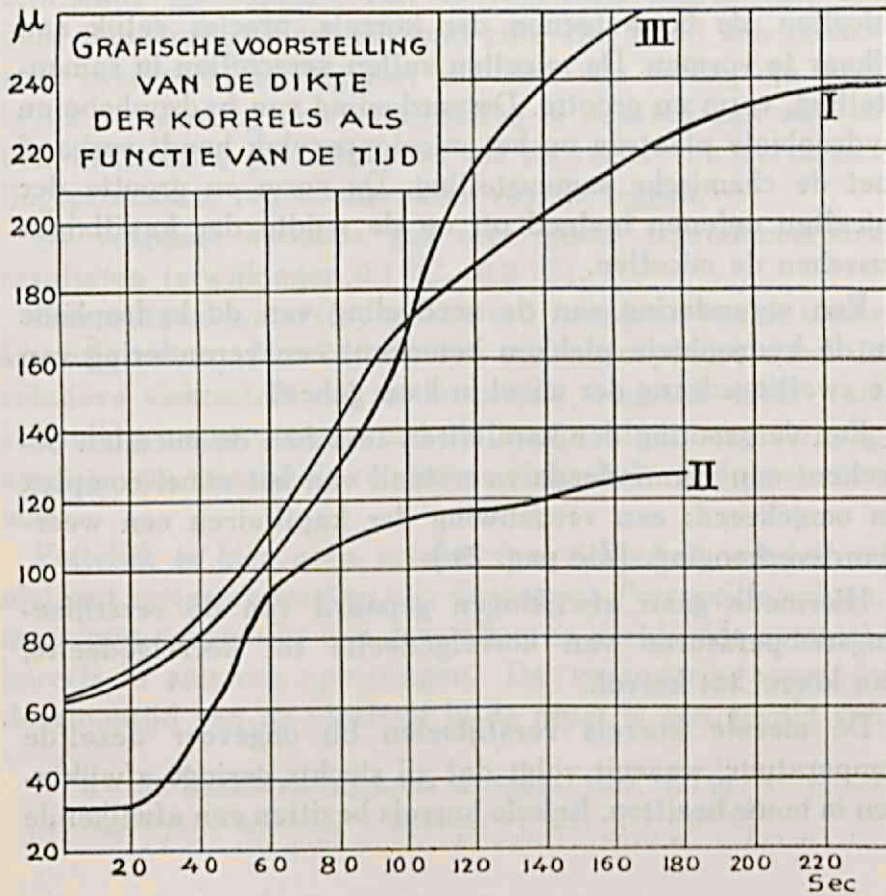
Ook *Lijnst Zwikker* heeft het verschijnsel van verscheuren der buitenlagen niet kunnen waarnemen. De zwelling treedt volgens hem het eerste op in de buitenlagen van de korrel. (Diss. A.'dam 1919.)

Hieronder volgen de afmetingen van 3 korrels als functie van de tijd:

Tijd in sec.	Doorsnede in μ		
	I.	II.	III.
0	64	32	64
5			64
10	68	32	
20	72	32	
30	80	40	
35		48	
40	88		80
45		64	
50		80	
55	104		96
60		96	
65	120		104
75	136	104	
85	152	112	144
90	160		
95	168		152
100	172		
110	176		200
115		116	
120			216
125	192		224
130	196		
140			240

¹⁾ Zie ook A. Reyghler, Bullet. Soc. Chim Belg. 29, 118 en 309 (1920)

		Doorsnede in μ	
Tijd in sec.	I.	II.	III.
145	204		
150		124	248
155	216		
160			256
165		128	
170			264
175	224		
180		128	
190	228		272
205	232		
215			276
220	236		
250	240		280



Merkwaardig is het, dat de aanvang van de zwelling bij vele korrels pas optreedt als de korrels eenige tijd in contact zijn met de loogoplossing. Nog merkwaardiger is het, dat deze vertraging van het zwellingsverschijnsel een vectorieel karakter kan bezitten. Korrel III n.l. begon in de richting, loodrecht op de gemeten richting, pas duidelijk te zwellen na 75 sec. en bereikte z'n maximale zwellingsnelheid na ongeveer 105 sec. Het optreden van scheuren in de korrels is een secundair verschijnsel, dat niet noodzakelijk is voor de verstijfseling der korrels.

Beschouwen we deze proeven in verband met de theorie, die in de inleiding gegeven is, dan zien we dat zij zeer gemakkelijk verklaard kunnen worden.

Evenmin als een plant in staat is alle korrels volkomen gelijk aan elkaar af te leveren, zal zij in staat zijn de micellen, de bouwstenen der korrels, precies gelijk aan elkaar te vormen. De micellen zullen verschillen in samenstelling, vorm en grootte. De verdeeling van hydrophobe en hydrophiele plaatsen op het miceloppervlak houdt verband met de chemische samenstelling. De vorm en grootte der micellen oefenen invloed uit op de wijidte der kapillairen tusschen de micellen.

Een verandering van de verdeeling van de hydrophobe en de hydrophiele plekken beteekent een verandering van de zwellingsdrang der micel in haar geheel.

Een vergrooting der kapillairen tusschen de micellen beteekent een verminderde weerstand van het micel-complex en omgekeerd: een vernauwing der kapillairen een weerstandsverhooging. (Zie pag. 29.)

Hiermede gaan afwijkingen gepaard van de verstijfselingstemperaturen van korrelgedeelte tot korrelgedeelte, van korrel tot korrel.

De meeste korrels verstijfselen bij ongeveer dezelfde temperatuur, waaruit volgt dat zij slechts geringe afwijkingen in bouw bezitten. Enkele korrels bezitten een afwijkende

verstijfselingstemperatuur, die samenhangt met een afwijking van de samenstelling der micellen of de wijde der kapillairen.

BEPALING VAN DE VERSTIJFSELINGSTEMPERAATUUR.

We hebben reeds opgemerkt, dat de z.g. aanvangsverstijfselingstemperatuur of kortweg verstijfselingstemperatuur een tamelijk willekeurig gekozen punt is, daar men afhankelijk is van de gevoeligheid van de waarnemingsmethode. In de litteratuur vindt men verstijfselingstemperaturen door verschillende onderzoekers bepaald met behulp van verschillende methoden.¹⁾ Het is volkomen begrijpelijk dat deze temperaturen verschillend zijn. Het is bij een onderzoek over verstijfseling niet zoo zeer van belang om werkelijk de aanvang der verstijfseling te bepalen dan wel om een willekeurig gekozen punt uit de reeks van verstijfselingsprocessen, reproduceerbaar vast te leggen.

De volgende methode gaf zeer goed reproduceerbare resultaten (afwijkingen 0.1°C — 0.2°C).

Een zetmeel-watersuspensie werd langzaam verhit onder krachtig roeren. Met behulp van een uitlooppipet werd de relatieve viscositeit van de suspensie bepaald. Als verstijfselingstemperatuur werd de temperatuur van de pap aangegeven, waarbij de relatieve „viscositeit” 200 geworden was.

Feitelijk is hier geen sprake van viscositeit, omdat we niet met systemen werken, die de wet van *Poisseeuille* volgen, maar met suspensies van gezwollen en verkleefde zetmeelkorrels in amylose oplossingen. De verandering van de doorglooptijd van de vloeistof in de pipet is een gevolg van

¹⁾ B.v. *M. Samec*, *Kolloidchemie der Stärke*, 1927, 17: 59.7 $^{\circ}\text{C}$. *E. von Sigmund*, *Wochenschr. f. Brauerei* 14 1897, 412 : 65 $^{\circ}\text{C}$.

steeds sterker verstoppfen van de kapillair.¹⁾ Het is dus noodzakelijk de dikte en lengte der kapillair op te geven, daar deze invloed hebben op het vaststellen van de „verstijfselingstemperatuur”.

De inrichting van het toestel was zeer eenvoudig: in een bekersglas van 250 c.c. inhoud werden 15 gr. meel en 150 c.c. gedestilleerd water gebracht en met behulp van een roerinrichting gesuspenderd en in suspensie gehouden. (Toerental der roerinrichting 180 per minuut.) In het bekersglas werden verder een normaalthermometer en een uitlooppipet opgesteld. (Inwendige diameter van de kapillair 1.15 mM., lengte van de kapillair 70 mM.)

Om het bekersglas was een tweede geplaatst van 500 c.c., gevuld met water. De temperatuur van dit water werd door een regelbare vlam langzaam verhit. De verhitting werd zo lang voortgezet, totdat de uitlooptijd van de pap $200 \times$ die van water geworden was. Verhittingsnelheid van de suspensie ± 0.35 °C per minuut.

Eenige meelmonsters van verschillende herkomst werden onderzocht en de volgende resultaten verkregen:

I	60,7 °C	60,8 °C	60,8 °C
II	61,1 °C	60,9 °C	60,9 °C
III	61,0 °C	61,1 °C	61,0 °C

Het verdient vermelding, dat de temperatuur van de pap wanneer we de verhitting voortzetten, plotseling begint te dalen. De volgende reeks laat dit zien:

Tijd na de aanvang Temperatuur:
van de verhitting:

46 min.	59,5 °C	
48 min.	60,0 °C	
51 min.	60,7 °C	... z.g. verstijfselingstemperatuur
53 min.	59,9 °C	
54 min.	59,3 °C	
55 min.	59,4 °C	
56 min.	59,6 °C	

¹⁾ Zie ook *Bungenberg de Jong. Rec. Trav. Chim.* 43, 190 (1924)

INVLOED VAN ELECTROLYTEN OP DE
VERSTIJFSELINGSTEMPERATUUR.

De reeds beschreven methode werd bij dit onderzoek gebruikt. De bedoeling van het onderzoek was vooral de invloed van electrolyten in kleinere conc. na te gaan, dan tot nu door anderen gedaan was.

Invloed van KCl; NH_4Cl ; NaCl; K_2SO_4 ; KJ en KCNS.

Conc.	KCl	NH_4Cl	NaCl	K_2SO_4	KJ.	KCNS
..... N	60.8 °C	60.9 °C	60.9 °C	60.9 °C	60.9 °C	60.9 °C
0.010 N						61.3 °C
0.020 N	61.5 °C	61.8 °C	61.8 °C		61.6 °C	61.6 °C
0.050 N				62.1 °C	61.7 °C	60.9 °C
0.070 N	62.3 °C					
0.100 N	62.7 °C			62.9 °C	61.0 °C	59.8 °C
0.200 N	63.0 °C	63.0 °C	63.1 °C	64.1 °C	59.4 °C	58.0 °C
0.500 N	62.9 °C	63.2 °C	63.3 °C	65.2 °C		52.4 °C (0.530 N.)
1.000 N	62.3 °C	62.9 °C	62.8 °C	68.1 °C		
1.500 N	61.5 °C					
2.000 N	60.8 °C	61.5 °C	62.6 °C		20.9 °C	16.1 °C (2.120 N.)
9.86 N						38.0 °C

Invloed van MgCl_2 ; CaCl_2 en BaCl_2 .

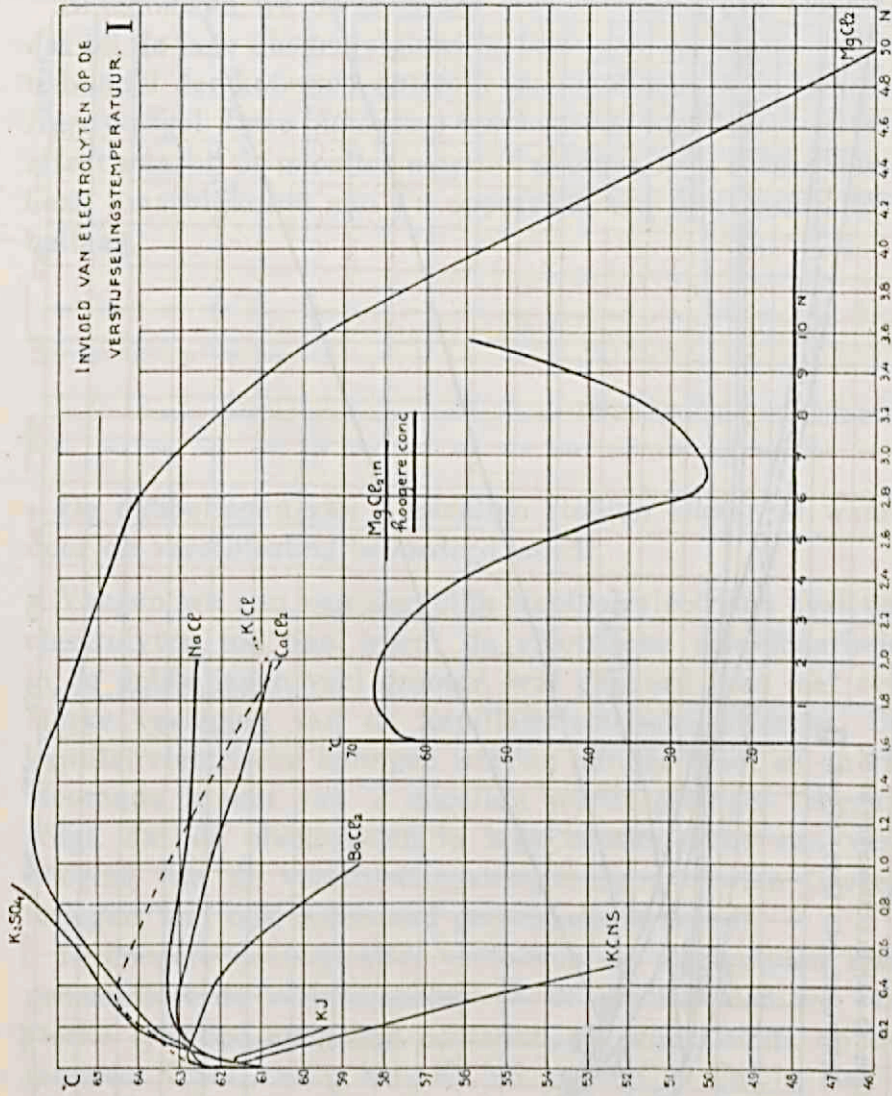
Conc.	MgCl_2	Conc.	CaCl_2	Conc.	BaCl_2
N	60.9 °C	N	61.1 °C	N	60.8 °C
0.0045 N	61.8 °C	0.0050 N	61.8 °C	0.0043 N	61.7 °C
0.018 N	62.6 °C	0.020 N	62.7 °C	0.020 N	62.6 °C
0.045 N	62.7 °C	0.049 N	63.0 °C	0.050 N	62.8 °C
0.091 N	62.7 °C	0.099 N	63.2 °C	0.100 N	62.7 °C
0.181 N	63.6 °C	0.199 N	63.9 °C	0.200 N	62.6 °C
0.452 N	64.5 °C	0.497 N	64.3 °C	0.500 N	61.9 °C
0.905 N	66.3 °C	0.994 N	63.3 °C	1.000 N	58.6 °C
1.810 N	65.9 °C	1.988 N	60.6 °C		
2.72 N	64.3 °C				
3.62 N	59.3 °C				
4.84 N	47.4 °C				
5.32 N	40.8 °C				
6.45 N	25.4 °C				
7.00 N	26.5 °C				
7.95 N	30.5 °C				
9.67 N	54.8 °C				

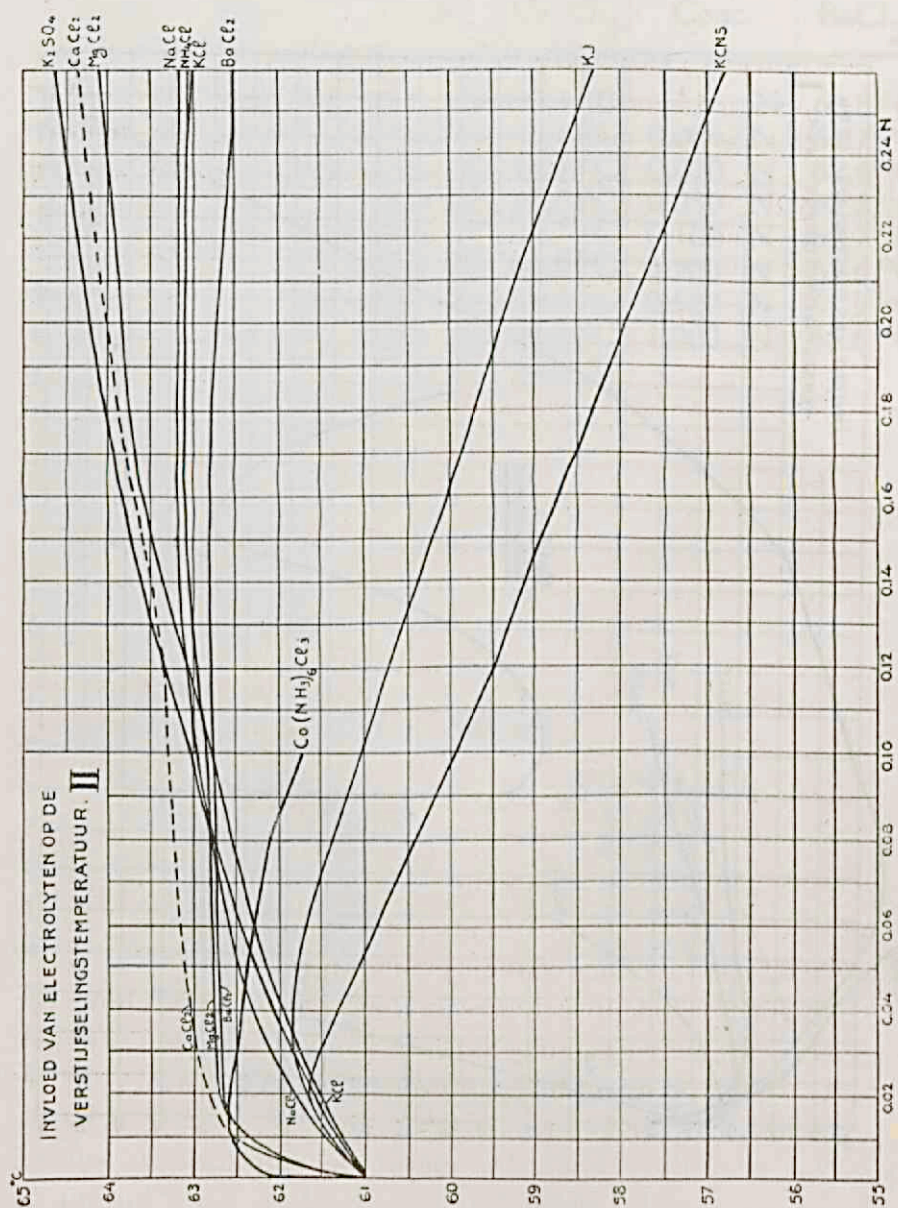
Invloed van $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ (luteo).

Conc	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$
N	61.0 °C
0.0020 N	62.2 °C
0.0050 N	62.3 °C
0.0100 N	62.4 °C
0.1000 N	61.7 °C

Zie grafische voorstellingen.¹⁾

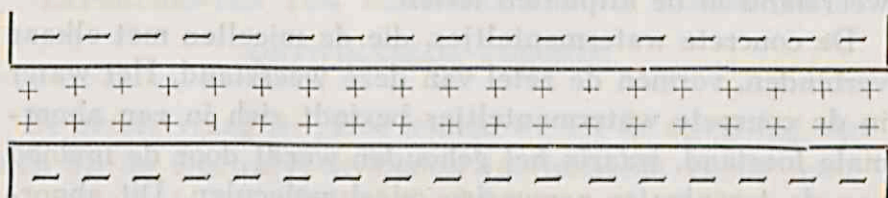
¹⁾ Deze kurven komen in wezen overeen met die van M. Samec, Kolloidchem. Beih. 3, 123 (1912)





VERKLARING VAN DE INVLOED DER ELECTROLYTEN
OP DE VERSTIJFSELING.

Beschouwen we de grafische voorstellingen dan zien we, dat bij de lage electrolytconcentraties een duidelijke valentiebundel der kationen optreedt overeenkomstig de *Schulze Hardy*-regel. Deze bundeling wijst op een kapillairelectrisch effect waarbij de micellen negatief geladen zijn. Iedere micel bezit klaarblijkelijk aan z'n oppervlak een elektrische dubbellaag.



De dubbellagen van 2 micellen stooten elkaar af waardoor de verstijfseling bevorderd wordt.

Voegen we aan een dergelijk kapillairelectrisch systeem electrolyten toe dan wordt de elektrische geleidbaarheid in de dubbellagen veel grooter, wat gepaard gaat met een sterke verlaging van de kapillairelectrische effecten. De kapillairelectrische ladingen worden minder groot en de afstootende kracht van 2 micellen wordt geringer. Hieruit volgt, dat de electrolyten in lage concentraties een verhoging van de verstijfselingstemperatuur moeten teweeg brengen, wat ook inderdaad geconstateerd wordt.

In hogere concentraties vertoonen de electrolyten zeer gecompliceerde verschijnselen. In de grafiek zien we een sterke lyotrope spreiding optreden; ik wijs slechts op de groepen K_2SO_4 ; KCl ; KJ ; $KCNS$ en $MgCl_2$; $CaCl_2$; $BaCl_2$ en $NaCl$; NH_4Cl ; KCl . De meest gecompliceerde kurven vinden we bij $MgCl_2$ en $CaCl_2$. Van deze twee kurven is die van $MgCl_2$ over het grootste concentratie-traject onderzocht en daarom zullen we deze curve aan een nader onderzoek onderwerpen.

Na de stijging der verstijfselingstemperatuur door vermindering der electriche effecten, zien we een tweede stijging optreden gevolgd door een daling en een derde stijging.

Voordat ik er toe overga de experimenten te beschrijven, die uitgevoerd werden om de oorzaken van deze merkwaardige electrolyt-invloed op te sporen, wil ik eerste de electrolyt-kurve verklaren in verband met de in de inleiding opgestelde theorie.

Zooals we zullen zien moeten we voornamelijk op de weerstand in de kitpunten letten.

De concrete watermanteltjes, die de micellen met elkaar verbinden, vormen de zetel van deze weerstand. Het water in de concrete watermanteltjes bevindt zich in een abnormale toestand, waarin het gehouden wordt door de invloed van de ter plaatse aanwezige micel-moleculen. Dit abnormale water vormt een grensvlak met het vrije water en is in staat spanningen blijvend in zich op te nemen (bezit volume-elasticiteit). Zoowel de grensvlakspanning als de volume-elasticiteit dragen een groot gedeelte van de kitkracht. Tezamen vormen zij de totale kitkracht van de watermantel. Electrolyten beïnvloeden nu beide kitkrachtfactoren. Dringen ionen in de watermantel dan sleepen zij een groote hoeveelheid hydratatiewater mee. Zij verwijden de kapillairen tusschen de micellen en brengen het water der kitplekken gedeeltelijk buiten de attractiesfeer der micel-moleculen. Dit heeft weerstandsverzwakking ten gevolge. Vele electrolyten verhoogen de grensvlakspanning, wat weerstandsversterking ten gevolge heeft.

De tweede stijging van de verstijfselingstemperatuur onder invloed van $MgCl_2$ is te wijten aan een verhooging der grensvlakspanning, gepaard gaande met negatieve adsorptie. De daling in hogere concentraties houdt verband met verhoogde adsorptie, verlaagde grensvlakspanning en verlaagde volume-elasticiteit.

In nog veel hogere concentraties gaat $MgCl_2$ groote

invloed uitoefenen op de zwellingsdrang der hydrophiele plekken. Er wordt dan zooveel water door het MgCl_2 gebonden, dat de micellen te weinig water krijgen om behoorlijk te zwellen. Er treedt wel verstijfseling op maar de zwelling is inferieur. We zien, dat de verstijfseling bij wat hogere temperatuur aanvangt en dat bij een belangrijk hogere temperatuur de „relatieve papviskositeit” 200 bereikt wordt.

EXPERIMENTEN TER TOETSING VAN DE HIERBOVEN

ONTWIKKELDE THEORIE.

De eerste vraag is: „Hoe komen we tot de opvatting, dat men bij de electrolyt-invloeden voornamelijk op de weerstandsverandering van de kitplekken moet letten?”

Om deze vraag te beantwoorden verwijs ik naar het volgende onderzoek, waarbij de invloed van 2 lyotroop sterk verschillende electrolyten op stijfselsolen werd nagegaan.

Lyotrope werking van K_2SO_4 en KJ op amylumsolen.

Voor dit onderzoek werd een amylum-solubile van *Merck* en een met HCl omgezet aardappelmeel gebruikt.

Bereiding van het met HCl omgezette meel.

50 gr. meel werd met 1,5 c.c. zoutzuur (30 gewichts %) aangedeegd. Daarna werd dit meel onder langzaam roeren met 950 gr. meel gemengd. Na $\frac{1}{2}$ uur roeren werd de massa langzaam op 87°C gebracht en gedurende twee uur op deze temperatuur gehouden.

Na onderbreken van de verhitting werd een gedeelte van het meel $\frac{1}{2}$ uur met een groote hoeveelheid gedestilleerd water geroerd. We lieten het meel zich afzetten, decan-

teerden de bovenstaande vloeistof en herhaalden deze bewerking, waarna het meel werd afgefiltreerd. Nu werd het meel 18 uur langzaam met een groote hoeveelheid gedestilleerd water bij 20 °C geroerd. Het werd afgefiltreerd en 1 uur met 96 % alcohol geschud, afgefiltreerd en gedroogd.

Van dit omgezette meel werd een 2 % sol gemaakt (8 gr. meel in 400 gr. vloeistof). Het oplossen geschiedde vrijwel zooals aangegeven is door *Bungenberg de Jong*¹⁾ voor het amylum-solubile van *Merck*. Het meel werd met wat water in een mortier verwreven en daarna in 300 c.c. gedestilleerd water, dat juist van de kook was, gespoeld. Het sol werd 20 minuten gekookt, afgekoeld, ingewogen op 400 gr. en gefiltreerd. Op dezelfde wijze werden solen gemaakt van het amylum-solubile (9,3 gr. meel in 400 gr. vloeistof).

Na de bereiding der solen werden zij met water of electrolyt-oplossingen 1 : 1 verdund.

De viskositeit der solen werd bij 61,00 °C $\pm$ 0,05 °C bepaald.

Amylum-solubile van *Merck*.

Waterwaarde van de viskosimeter: 119,6 sec.

	$\frac{t_{s+e}}{t_e}$	$100 \left(\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \right) \left(\frac{\eta_w}{\eta_s - \eta_w} \right)^2$
Sol	1.265	100
Sol + 0.0409N BaCl ₂	1.205	77
Sol + 1.000 N KJ	1.217	82
Sol + 0.500 N K ₂ SO ₄	1.209	79

¹⁾ H. G. *Bungenberg de Jong*. Rev. Trav. Chim. 43, 190 (1924)

²⁾ t_{s+e} = doorlooptijd van het sol + electrolyt.

t_e = doorlooptijd van de electrolytoplossing.

η_{s+e} = viskositeit van het sol + electrolyt.

η_e = viskositeit van de electrolytoplossing.

η_s = viskositeit van het sol.

η_w = viskositeit van water.

Omgezet aardappelmeel.

Waterwaarde van de viskosimeter: 218,8 sec.

	$\frac{t_{s+e}}{t_e}$	$100 \left(\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \right) \left(\frac{\eta_w}{\eta_s - \eta_w} \right)$
Sol	1.127	100
Sol + 0.0409 N BaCl ₂	1.101	80
Sol + 1.000 N KJ	1.114	90
Sol + 0.500 N K ₂ SO ₄	1.103	81

BaCl₂ dient ter ontleding van de solen.

We zien: KJ hydrateert het amyllum solubile en het omgezette aardappelmeel. De viskositeitsstijging door deze hydratatie is belangrijk geringer dan de viskositeitsdaling door het verdwijnen van het electroviskeus effect (vergelijk sol + BaCl₂).

Ook K₂SO₄ schijnt te hydrateeren, hoewel men hier eenige reserve in acht moet nemen, daar de proeven op 0.2 sec. d.w.z. in het gunstigste geval op 1^o/₁₀₀ nauwkeurig zijn, d.w.z. dat de waarde van

$$\left[\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \right] \left[\frac{\eta_w}{\eta_s - \eta_w} \right]$$

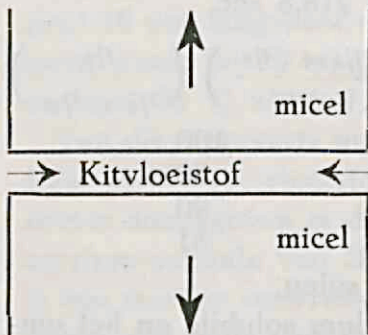
op 1 % nauwkeurig is. De hydratatie van K₂SO₄ komt dus niet boven de waarnemingsfout uit. In geen geval echter dehydrateert K₂SO₄.

Vergelijken we deze resultaten met de invloed van K₂SO₄ en KJ op de verstijfselingstemperatuur dan zien we dat:

- 1e. K₂SO₄ de verstijfselingstemperatuur sterk verhoogt en de micellen niet dehydrateert;
- 2e. KJ de verstijfselingstemperatuur sterk doet dalen terwijl de hydrateerende werking op de stijfselsolen bij 60 °C niet groot is.

We zien dus, dat we de electrolyt-invloed niet mogen beschouwen als gevolg van de invloed op de hydrophiele plaatsen van de micellen (dus op de zwellingsdrang der micellen) maar dat deze het karakter moet bezitten van verandering van de weerstand van de hydrophobe plekken.

Verandering van de weerstand in de kitplekken.



Stellen we ons een kitplek voor zooals hiernaast is aangegeven dan zal, als de micellen uit elkaar getrokken worden, het water in de kitplek zich meer naar binnen verplaatsen. Deze verplaatsing ondervindt 2 weerstanden: 1e. de grensvlakspanning tus- schen micel en water en 2e. de

volume-elasticiteit ¹⁾ van het water in de kapillaire ruimte.

In het volgende onderzoek is het de bedoeling, de invloed der electrolyten op elk dezer factoren te laten zien.

De invloed van de electrolyten op de volume-elasticiteit kan men niet direct meten. Wel zullen electrolyten de micellen, bij hun binnendringen in de concrete watermantel, uit elkaar duwen en zoo een indirecte invloed uitoefenen.

Veel watermoleculen komen buiten de invloed van de micelmoleculen en de abnormaliteit der kitvloeistof neemt af. In overeenstemming hiermede zullen we later laten zien, dat de verstijfselingstemperatuur daalt als de afstand tus- schen de micellen grooter wordt.

*Invloed der electrolyten op de grensvlakspanning
zetmeel-water.*

Het is niet mogelijk deze invloed direct te meten, want we kunnen de grensvlakspanning niet bepalen. Indirect kunnen we echter wel nagaan wat we wenschen te weten. We kunnen n.l. de adsorptie van electrolyten aan *droog*

¹⁾ Onder volume-elasticiteit wordt hier het vermogen van de vloeistof om spanningen blijvend in zich op te nemen verstaan.

zetmeel bepalen en gebruik maken van de wet van *Gibbs*, die zich mathematisch als volgt laat formuleeren.

$$a = - f (C, T, \dots) \frac{d\sigma}{dc} {}^1)$$

hierin is de functie $f (C, T, \dots)$ positief.

Is a negatief dan is $\frac{d\sigma}{dc}$ positief, d.w.z. de grensvlakspanning stijgt met de concentratie. Is a positief dan is $\frac{d\sigma}{dc}$ negatief, d.w.z. de grensvlakspanning daalt met de concentratie.

De proeven werden als volgt uitgevoerd:

50 gram, bij 85 °C gedurende 16 uur gedroogd, aardappelmeel werden bij kamertemperatuur (± 20 °C) geschud met 100 c.c. electrolytvloeistof. Daarna liet ik vloeistof en meel 16 uur met elkaar in contact (van tijd tot tijd schudden) en vervolgens werd de suspensie 1 uur in de schudmachine geschud. Deze suspensie werd 1 uur aan z'n lot overgelaten, de bovenstaande vloeistoflaag afgepipetteerd en geanalyseerd.

De chloriden, het jodide en het rhodanide werden volgens de methode van *Mohr* getitreerd met K_2CrO_4 als indicator. Het sulfaat werd gravimetrisch bepaald.

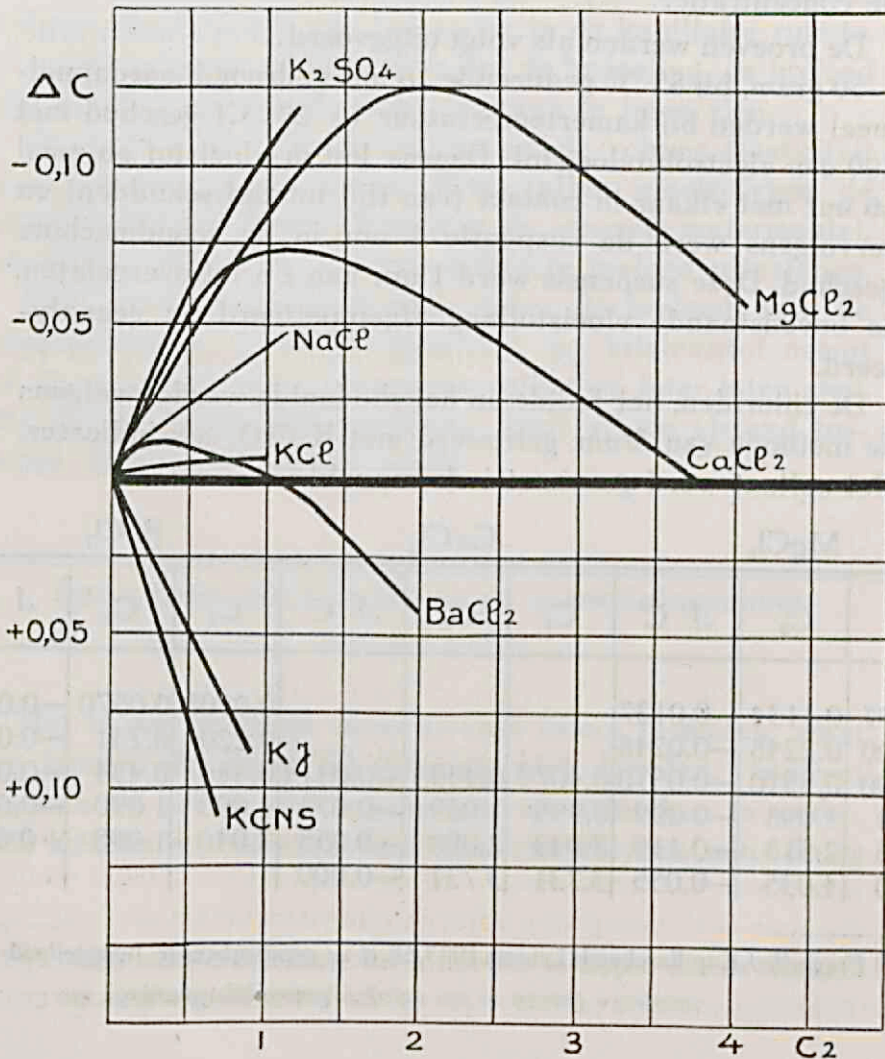
MgCl ₂			Ca Cl ₂			BaCl ₂		
C ₁	C ₂	ΔC	C ₁	C ₂	ΔC	C ₂	C ₂	ΔC
0.0997	0.1134	-0.0137				0.0508	0.0570	-0.0062
0.2000	0.2248	-0.0248				0.220	0.231	-0.011
0.5000	0.5510	-0.0510	0.4079	0.4493	-0.0414	0.446	0.454	-0.008
0.999	1.098	-0.099	0.995	1.069	-0.074	1.090	1.090	-0.000
2.403	2.518	-0.115	2.043	2.098	-0.055	2.040	1.998	+0.042
3.980	4.035	-0.055	3.731	3.731	-0.000			

¹⁾ *Freundlich* Kapillarchemie Leipzig 1923, 66. a = geadsorbeerde hoeveelheid.

σ = grensvlakspanning.

	C_1	C_2	ΔC
K_2SO_4	0.490	0.555	- 0.065
K_2SO_4	1.064	1.183	- 0.119
$NaCl$	0.966	1.014	- 0.048
KCl	1.022	1.024	- 0.002
KJ	1.013	0.924	+ 0.089
$KCNS$	0.509	0.443	+ 0.066
$KCNS$	0.808	0.698	+ 0.110
$KCNS$	0.509	0.448	+ 0.061

uitgevoerd
bij 0 °C



C_1 is de conc. van de oorspr. electrolytopl. in N.

C_2 is de conc. van de electrolytopl. na adsorptie in N.

$\Delta C = C_1 - C_2$.

Een positieve ΔC beteekent positieve adsorptie terwijl een negatieve ΔC , negatieve adsorptie aangeeft.

ΔC positief wil dus zeggen negatieve $\frac{d\sigma}{dc}$

ΔC negatief wil zeggen positieve $\frac{d\sigma}{dc}$

Een positieve $\frac{d\sigma}{dc}$, een verhooging der grensvlakspanning met de electrolytconcentratie, wil zeggen een toename der weerstand van de korrels tegen verstijfseling, bij verhooging van de electrolytconcentratie.

Het meel neemt bij toenemende electrolyt-concentratie steeds meer electrolyt op. Hierdoor wordt de afstand tusschen de micellen grooter. De vergrooting van deze afstand verlaagt de volume-elasticiteit der kitvloeistof, doordat de waterlaagjes gedeeltelijk buiten de moleculaire attractiesfeer der micelwanden komen te liggen. Dit beteekent een daling der verstijfselingstemperatuur.

De opvallende overeenkomst tusschen de C_2 , ΔC kurven en de verstijfselingstemperatuurkurven is een zeer sterke steun voor de in de inleiding ontwikkelde theorie. Absoluut is de overeenstemming niet; men bedenke dat de proefnemingen bij verschillende temperaturen zijn uitgevoerd.

INVLOED VAN DE AFSTAND DER MICELLEN OP DE

VERSTIJFSELINGSTEMPERATUUR.

Steeds is de opvatting naar voren gebracht, dat een verwijding van de kapillairen van de kitplekken samen moet gaan met een daling der verstijfselingstemperatuur.

Tot nu toe hebben we slechts indirecte aanwijzingen gekregen dat deze opvatting juist is. Een direct bewijs kan ge-

leverd worden door de korrels *onder geringe zwelling* te verstijfselen en daarna hun gedrag in koud water te vergelijken met dat van onverstijfselde korrels. De wateropname van de korrels met de verzwakte kitpunten moet belangrijk grooter zijn dan die van de korrels met onverzwakte kitpunten. Verder moet de wateropname grooter zijn, als de verzwakking der kitpunten grooter is.

± 2 gram aardappelmeel werden in een toegesmolten buis met 20 c.c. van een oplossing bevattende 400 gr. alcohol per L., gedurende 15 minuten bij 115°C verhit in een CaCl_2 bad. Na de verhitting werd gekoeld, het meel uit de buis gehaald, tusschen filtreerpapier onder geringe druk geperst, gewogen en gedroogd bij 95°C . Het meel bevatte $\pm 97\%$ vloeistof. Onder het microscoop gebracht vertoonde het meel het beeld van totaal verstijfselde maar weinig gezwollen korrels.

De gedroogde massa, die uit harde klompjes bestond, werd gedurende 2 uur in water bij 20°C gehouden, afgeperst tusschen filtreerpapier, gewogen en gedroogd. De gedroogde massa had $\pm 270\%$ water opgenomen.

Onverstijfseld meel nam volgens deze methode $\pm 80\%$ water op.

Voerden we de proef op dezelfde wijze uit maar verhitten we slechts tot 80°C en hielden we het verstijfselde meel 24 uur in gedestilleerd water bij 20°C , dan vonden we een wateropname van $\pm 230\%$.

Verstijfselden we meel zonder alcoholtoevoeging bij 85°C dan kregen we een reactieproduct, dat bij kamertemperatuur in 4 uur $\pm 460\%$ water opnam.

Ook de volgende proef bewijst, dat men door mechanische invloeden de verstijfseling kan doen plaats vinden bij lagere temperaturen:

30 gr. meel werden met 300 c.c. gedestilleerd water geschud, de suspensie in 2 deelen gescheiden en het eene gedeelte bevroren door het 16 uur bij -12°C te houden, terwijl het andere bij kamertemperatuur bleef. De suspensie werd ontdooid en nu werd van beide deelen van de oor-

spronkelijke suspensie op de bekende wijze de verstijfselingstemperatuur bepaald: ¹⁾)

Niet bevroren	60,7 °C
bevroren	60,3 °C

Zooals we dus verwachtten neemt meel, dat te voren zwak of krachtig verstijfseld is, meer water op bij kamertemperatuur dan onverstijfseld meel. De in de inleiding gegeven theorie is in staat de eigenschappen van de z.g. koudverstijfselende praeparaten te verklaren.

INVLOED VAN DEHYDRATEERENDE STOFFEN OP DE VERSTIJFSELINGSTEMPERATUUR.

Twee dehydrateerende stoffen werden bij dit onderzoek gebruikt n.l. *alcohol* en *tannine*.

De verstijfselingstemperatuur werd op de reeds beschreven wijze bepaald, doch het vat waarin de suspensie verhit werd, werd afgedekt met behulp van een uitgesneden glasplaatje.

De verstijfselingstemperatuur onder invloed van alcohol.

Alcoholconc.	Verstijfselingstemperatuur.
— gr. p. L.	60,8 °C
25 gr. p. L.	60,5 °C
50 gr. p. L.	60,5 °C
100 gr. p. L.	61,6 °C
150 gr. p. L.	63,3 °C

Na het optreden van een kleine daling zien we de verstijfselingstemperatuur regelmatig stijgen. Om de invloed van alcohol in hogere concentraties na te gaan werd het

¹⁾ Met een ander meelmonster werd deze bewerking eenige malen herhaald en de volgende resultaten verkregen:
niet bevroren 61.1° C. bevroren 60.4° C.

meel 1 uur gekookt met verdunde alcohol in een kolf met terugvloeikoeler. Kookten we zetmeel $\frac{1}{2}$ uur met een oplossing, die 410 gr. alcohol p. L. bevatte, dan was het resulterende product, microscopisch bekeken, vrijwel totaal verstijfseld onder geringe zwelling.

Het bleek, dat 600 gr. alcohol p. L. in staat was alle verstijfselingsverschijnselen tegen te houden.

Om de beteekenis van de geringe daling na te gaan, die alcohol in de lagere concentraties veroorzaakt, werden proeven genomen met gezuiverd meel. Een hoeveelheid meel werd bij 20 °C geëxtraheerd met 96 % alcohol en daarna bij 80 °C gedroogd.

Dit meel gaf de volgende resultaten:

Alcoholconc.	Verstijfselingstemperatuur.
— gr. p. L.	60,3 °C
50 gr. p. L.	60,2 °C

Een tweede hoeveelheid meel werd eerst gewasschen met gedestilleerd water (voor 314 gr. meel 12 L. water gebruikt), daarna geëxtraheerd met alcohol en gedroogd bij 80 °C.

Alcoholconc.	Verstijfselingstemperatuur.
— gr. p. L.	58,8 °C
50 gr. p. L.	58,7 °C

Vergelijken we deze resultaten met die, verkregen met ongereinigd meel dan zien we, dat extractie van het meel de daling van de verstijfselingstemperatuur onder invloed van alcohol tot binnen de proeffout der bepalingen terugdringt.

Verder zien we, dat reiniging van het meel de verstijfselingstemperatuur in water doet dalen. Deze daling gaat gepaard met een vermindering van het aschgehalte en van het met alcohol extraheerbare zuur. Het aschgehalte daalt onder invloed van de extractie met water, het zuurgehalte onder invloed van de alcoholextractie.¹⁾ Het verband van

¹⁾ Aschgehalte v.h. oorspronkelijke meel 0.34 %; na zuivering 0.26 %
Met alcohol extraheerbaar zuur v.h. oorspronkelijke meel 0.36 cc.
0, 1 N p. 10 gr.; na zuivering 0.02 cc. 0, 1 N p. 10 gr. meel. (phenolphthaleïne indicator.)

deze daling van de hoeveelheid der begeleidingsstoffen van het meel, met de daling der verstijfselingstemperatuur is volkomen begrijpelijk. Een daling van het electrolytgehalte gaat gepaard met een vermindering van de electriche geleidbaarheid in de kapillair-electrische dubbellen. De invloed der ladingen komt sterker voor de dag en de stabiliteit der korrels vermindert door de verhoogde afstootende krachten tusschen de micellen.

De verhooging van de verstijfselingstemperatuur hangt samen met de adsorptie van alcohol aan zetmeel, die negatief is, zooals het volgende onderzoek bewijst:

Van 200 c.c. verdunde alcohol werd, op de reeds voor de electrolyten beschreven wijze, de adsorptie aan 100 gr. gedroogd aardappelmeel bepaald. Na de adsorptie werden 50 c.c. alcohol in een destilleerkolf gebracht. 40 c.c. werden overgedestilleerd. Het destillaat werd ingesteld op 50 c.c. en het s.g. werd bij 15 °C bepaald.

S.g. voor de adsorptie 0.9836; na de adsorptie 0.9818.

Volgens de tabel van *H. Ost*, Lehrbuch der Chemischen Technologie, Leipzig 1928, 602, is dan $C_1 = 100.8$ gr. p. L. en $C_2 = 114.2$ gr. p. L.

*De verstijfselingstemperatuur onder invloed
van tannine.*

— gr. p. L.	60,9 °C
5 gr. p. L.	60,8 °C
25 gr. p. L.	60,1 °C
50 gr. p. L.	59,4 °C

Men ziet hier het merkwaardige en onverwachte verschijnsel, dat de verstijfselingstemperatuur daalt onder invloed van een erkend dehydrateerende stof. Bij een voorloopig onderzoek, waarbij een veel minder nauwkeurige methode ter bepaling van de verstijfselingstemperatuur werd gebruikt, bleek dat deze daling bij hogere tannineconcen-

traties blijft voortgaan. Bij dit onderzoek werd gevonden dat 250 gr. tannine p. L. een zeer belangrijke daling van de verstijfselingstemperatuur teweegbrengt ($\pm 13^{\circ}\text{C}$).

Daar de dehydrateerende werking van tannine daalt bij stijgende temperatuur,¹⁾ komt de vraag naar voren of de tannine bij 60°C zetmeel wel dehydrateert. Op het eerste gezicht is het toch wel buitengewoon vreemd, dat een dehydrateerende stof de verstijfselingstemperatuur zou doen dalen.

De questie van de temperatuurscoëfficiënt van de dehydratatie van tannine op amyllum solubile en die van de invloed van tannine op de verstijfselingstemperatuur van zetmeel, was het object van het volgende onderzoek.

De invloed van tannine op de verstijfselingstemperatuur van aardappelmeel bij lagere temperaturen.

Door middel van joodkalium werd de verstijfselingstemperatuur belangrijk verlaagd en daarna de invloed van tannine onderzocht:

2,00 N. KJ opl. 20,9 $^{\circ}\text{C}$

2,00 N. KJ opl. waarin naderhand 20,1 $^{\circ}\text{C}$

50 gr. tannine p. L. is opgelost

50 gr. tannine en 2,00 N. KJ p. L. 18,8 $^{\circ}\text{C}$

Tannine veroorzaakt dus ook een daling van de verstijfselingstemperatuur van het meel-joodkalium-water systeem bij 20°C . De vraag is echter of tannine niet sterk wordt beïnvloed door joodkalium. De vraag of tannine onder deze omstandigheden dehydrateerend werkt, kan worden opgelost door de invloed van tannine en KJ op de viscositeit van amyllum-solubile solen te onderzoeken.

¹⁾ H. G. Bungenberg de Jong, Rec. Trav. Chim 46, 735 (1927)

Tannine, KJ en amyllum-solubile van Merck.

Temperatuur $17,00^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$, ijkingswaarde van de viskosimeter 236,1 sec. De bereiding van het sol geschiedde zooals door *Bungenberg de Jong* is aangegeven voor amyllum solubile van *Merck* (zie pg. 24). Het standaard sol (waarvan de gemeten solen gemaakt werden door 1:1 verdunnen met H_2O of electrolytoplossingen) werd ingesteld op $\pm 1,6\%$.

	$\frac{t}{t_w}$	$100 \left[\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \right] \left[\frac{\eta_w}{\eta_s - \eta_w} \right]$
2.00 N KJ	0.726	
2.00 N KJ met 50 gr. tannine	0.811	
Sol	1.392	100
Sol + KJ	1.006	98
Sol + KJ + tannine	1.055	77

Tannine dehydrateert dus onder deze omstandigheden. Toch is de dehydratatie lang zoo sterk niet als die van tannine op amyllumsolen zonder joodkalium, zooals het volgende proefje bewijst:

Temperatuur 17°C .

Brachten we 10 c.c. van het beschreven amyllum solubile standaard-sol en 10 c.c. van een tannine-oplossing bevattende 100 gr. tannine p. L. samen, dan werd het sol melkachtig en het vlokke gedeeltelijk uit. Voegden we wat BaCl_2 toe dan vlokke het sol onmiddellijk geheel uit.

Brachten we 10 c.c. van het beschreven standaard-sol samen met 10 c.c. van een 4,00 N. KJ-opl. bevattende 100 gr. tannine p. L. dan ontstond een vrij helder sol met paars-bruine tint, dat absoluut niet uitvlokke. In het laatste geval was dus het ontladen sol volkomen stabiel; in het eerste absoluut niet.

Om de temperatuursinvloed op de dehydratatie na te gaan werd het volgende proefje bij 62°C uitgevoerd:

20 c.c. sol werden samengebracht met 10 c.c. BaCl_2 0,0819 N. en 30 c.c. tannine-oplossing van 100 gr. p. L. De

vloei-stof werd wat troebel maar er trad geen uitvlokking op. Bij langzame afkoeling tot 56 °C bemerkten we uitvlokking, die bij 50 °C belangrijk geworden was.

Dit proefje gaf een duidelijke aanwijzing, dat tannine bij ± 60 °C dehydrateerend werkte hoewel geringer dan bij 17 °C.

Om echter te bewijzen, dat tannine dehydrateerend werkte moesten we de invloed van tannine bij ± 50 °C viskosimetrisch nagaan.

De voor dit onderzoek gebruikte solen waren dezelfde als die beschreven zijn voor het onderzoek van de systemen KJ-amylum-water en K_2SO_4 -amylum-water bij 61,00 °C.

Temperatuur 61,00 °C $\pm$ 0,05 °C.

Amylum solubile *Merck*.

	$\frac{t_{s+tann}}{t_{tann}}$	$100 \left[\frac{\eta_{s+tann} - \eta_{tann}}{\eta_{tann}} \right] \left[\frac{\eta_w}{\eta_s - \eta_w} \right]$
Sol + 0 gr. tannine p.L.	1.265	100
Sol + 50 gr. tannine p.L.	1.189	71

Omgezet aardappelmeel.

	$\frac{t_{s+tann}}{t_{tann}}$	$100 \left[\frac{\eta_{s+tann} - \eta_{tann}}{\eta_{tann}} \right] \left[\frac{\eta_w}{\eta_s - \eta_w} \right]$
Sol + 0 gr. tannine p.L.	1,127	100
Sol + 50 gr. tannine p.L.	1.084	66

Hiermede was het bewijs geleverd, dat tannine bij ± 60 °C amyllum solen dehydrateerde.

We hebben dus inderdaad te maken met een stof, die dehydrateerend werkt en de verstijfselingstemperatuur doet dalen.

Gaan we nu na, wat de beteekenis is van deze verschijnselen in verband met de theorie, opgesteld in de inleiding,

dan zien we dat tannine, naast vermindering van de zwellingsdrang der hydrophiele plekken der micellen, verzwakend moet werken op de kitpunten in het meel (de hydrophobe plekken van de micellen). Deze conclusie is in volledige overeenstemming met de looiïngstheorie van *De Jong*.¹⁾ Om het kolloïde deeltje zet zich een tanninerijke waterlaag af, die zich ontmengt met de waterrijke tannine-oplossing waarin de deeltjes gedispergeerd zijn.

De deeltjes nemen dus een tanninerijke waterlaag op. Zij adsorbeeren tannine en de gevormde tannine-waterlaag scheidt zich af van de rest van de vloeistof. Hierdoor wordt 1e de lyophiele samenhang van de plekken met zwellingsdrang en de vloeistof onderbroken en 2e de kitkracht van de waterkapillairen op de hydrophobe plaatsen in het meel veranderd.

Hennemann Diss. Leiden 1929 wijst er op, dat de samenstelling der kitplekken van agargelen veranderd wordt door tannine, omdat de elasticiteitsmodulus van agargelen onder invloed van tannine daalt terwijl andere dehydrateerende stoffen als alcohol en $MgSO_4$ de modulus vergrooten.

Hennemann komt in zijn theorie over het gelevenwicht tot de opvatting, dat de veranderingen van de elasticiteitsmodulus moeten gezocht worden in veranderingen van de spanning van de kitplekken en komt zoo tot een conclusie, die wij van geheel andere zijde ook gedwongen zijn te aanvaarden.

Tannine wordt positief geadsorbeerd; ²⁾ dit heeft tengevolge, dat de grensvlakspanning in de kitpunten vermindert. Verder is het waarschijnlijk, dat ook de volume-elasticiteit van de vloeistof in de kitplekken daalt. Bij de opname van tannine door de micellen wordt water meegesleept en de

¹⁾ *H. G. Bungenberg de Jong*. Rec. Trav. Chim. 46, 736 (1927)

²⁾ De adsorptie van tannine aan aardappelmeel werd op dezelfde wijze bepaald als die van de electrolyten. De concentraties C_1 en C_2 werden bepaald door indampen der oplossingen. $C_1 = 50.0$ gr. p. L. $C_2 = 12.2$ gr. p. L. $\Delta C = 37.8$ gr. p. L.

wijdte der kapillairen grooter gemaakt, waardoor de volume-elasticiteitsweerstand sterk daalt.

De micellen worden dus als het ware tanninewaterdruppels, die zich ontmengd hebben met de rest van de vloeistof. De volgende proef laat over deze druppelvorming niet de minste twijfel:

Mengt men 20 c.c. van een oplossing van omgezet en gezuiverd aardappelmeel (zooals vroeger reeds beschreven is) met 20 c.c. van een tannine-oplossing, bevattende 100 gr. tannine p. L. bij 20 °C, dan kan men onder het microscoop duidelijk druppels constateeren. Verhit men het amyllum-tannine-water-systeem tot 70 °C dan wordt de vloeistof helder. Brengen we deze verhitte vloeistof in een reageerbuis en laten we deze dan aan zijn lot over dan vinden we na afkoeling twee vloeistofflagen boven elkaar. De vloeistof onder in de buis wordt halfvast bij langer staan. Verwarmen we de buis dan wordt deze halfvaste massa weer totaal vloeibaar.

We hebben hier dus een geval van buitengewoon duidelijke coacervatie²⁾ met amyllum, dat bij lage temperatuur moeilijk coacervaten levert.

DE INVLOED VAN DEHYDRATEERENDE STOFFEN OP AARDAPPELMEEL-WATER-ELECTROLYT-SYSTEMEN.

We hebben reeds gezien, dat tannine de verstijfselings-temperatuur van aardappelmeel in 2,00 N. KJ doet dalen en dat dit effect terug te voeren is tot weerstandsvermindering in de kitpunten van het meel.

Bij de invloed der electrolyten is voor de dag gekomen, dat deze samenhangt met hun lyotropie, met hun waterbinding. Voegen we een stof toe, die zelf veel water bindt,

¹⁾ *De Jong en Kruyt Coacervation, Proceedings Kon. Akad. v. Wet. A'dam vol. XXXII No. 7, 849 (1929)*

dan wordt aan de ionen water onttrokken en moet hun lyotrope werking verminderen. Experimenteel is deze conclusie te toetsen door alcohol aan de electrolyt-oplossing toe te voegen.

Alcohol en KCNS.

15 gr. meel werden $\frac{1}{2}$ uur gekookt met 15 c.c. van een alcoholische oplossing bevattende 600 gr. alcohol p. L. en ingesteld op 1,00 N. KCNS. De typische verstijfseling onder sterke zwelling treedt niet op. Wel worden de korrels verstijfseld maar dit geschiedt onder geringe zwelling. Onder het polarisatiemicroscoop gezien is het beeld vrijwel gelijk aan dat, verkregen door aardappelmeel $\frac{1}{2}$ uur met 400 gr. alcohol p. L. te koken; alleen treft men nu nog vrij veel onverstijfselde korrels aan.

Herhalen we de proef met 1,00 N. KCNS en 700 gr. alcohol p. L. dan zien we dat de meeste korrels onverstijfseld zijn. Een belangrijk aantal korrels lichten bij gekruiste nicols wel op maar vertoonen geen assenkruis meer. Enkele korrels zijn gedeeltelijk gezwollen.

We zien, dat de alcohol in staat is de invloed van KCNS op het meel totaal op te heffen. Echter blijkt de beïnvloeding wederzijds te zijn. De KCNS-toevoeging heeft tengevolge gehad, dat we de alcohol-concentratie belangrijk moesten verhoogen om de verstijfseling van het meel bij 80 °C tegen te houden. Dit is volkomen begrijpelijk: KCNS is nog niet volkomen gedehydrateerd en wordt door het zetmeel positief geadsorbeerd. Hierdoor wordt de voor het meel beschikbare waterhoeveelheid grooter en moeten we meer alcohol toevoegen om de verstijfseling geheel tegen te houden.

Nu we deze effecten alle verklaren kunnen met behulp van de theorie, zullen we overgaan tot *de verstijfseling van aardappelmeel in gedestilleerd water*. We zullen zien, dat temperatuursverhoging van het zetmeel-watersysteem een verhoogde verstijfselingsdrang teweeg brengt bij verminderde zwellingsdrang der micellen.

DE VERSTIJFSELING IN GEDESTILLEERD WATER.
DE RELATIEVE VISKOSITEIT VAN HET AMYLUM SOLUBILE
SOL ALS FUNCTIE VAN DE TEMPERATUUR.

Voor dit onderzoek werd hetzelfde amyllum-solubile gebruikt als *Bungenberg de Jong*¹⁾ in 1924 gebruikte. Ook het sol werd gemaakt op de wijze als genoemde onderzoeker heeft beschreven (zie ook pg. 24).

Bij het onderzoek werd gebruik gemaakt van twee *Ostwald* viskosimeters met hooge waterwaarde.

Daar er met twee viskosimeters bij verschillende temperaturen werd gewerkt, was het van belang na te gaan of zij dezelfde systematische fout bezaten.

Om deze belangrijke kwestie te toetsen, werden de viskosimeters bij twee verschillende temperaturen met gedestilleerd en uitgekookt water geijkt.

25,48 °C Viskosimeter

A	335.6 sec.
B	371.7 sec.

64,96 °C

A	168.7 sec.
B	186.6 sec.

Voor de verhouding $\frac{B}{A}$ vonden we bij 25,5 °C 1,107⁶ en bij 65 °C 1,106¹. De afwijking in de verhouding $\frac{B}{A}$ bij de twee temperaturen viel niet buiten de waarnemingsfout die ± 1 ‰ bedroeg.

Het afgefilterde amylose sol werd even opgekookt ter verdrijving van lucht; daarna afgekoeld tot 15 °C en het verdampte water weer toegevoegd. Het sol werd nu 1 : 1 verdund met uitgekookt gedestilleerd water van 15 °C. Dit verdunde sol werd in de viskosimeter A gebracht terwijl de viskosimeter B met water werd gevuld.

¹⁾ *H. G. Bungenberg de Jong* Rec. Trav. Chim. 43, 190, (1924)

		A.	B.
—	64.90 °C	236.6 sec.	186.5 sec.
1 uur	25.48 °C	485.4 sec.	371.6 sec.
18 uur	64.97 °C	236.2 sec.	186.2 sec.
19 uur	25.50 °C	484.9 sec.	371.7 sec.
20 uur	64.96 °C	236.6 sec.	186.3 sec.
21 uur	25.51 °C	485.2 sec.	371.6 sec.

De eerste kolom van bovenstaande tabel geeft het aantal uren aan, dat verliep van den aanvang der metingen tot het overbrengen van de viskosimeters in de thermostaten van de temperatuur aangegeven in kolom 2.

We zien, dat zoowel de verdamping als de verandering van het sol slechts een geringe rol spelen.

Als resultaat zien we dat:

$$\frac{t_{\text{sol}}}{t_{\text{water}}} \text{ bij } 25.48^{\circ}\text{C} \quad 1.448 \text{ is}$$

en

$$\frac{t_{\text{sol}}}{t_{\text{water}}} \text{ bij } 64.90^{\circ}\text{C} \quad 1.404 \text{ is.}$$

Bij stijgende temperatuur daalt de relatieve viscositeit van het sol. Deze daling kan tweeërlei beteekenis hebben: het is ten eerste mogelijk, dat de daling te wijten is aan hydratatievermindering maar ook is het mogelijk, dat een verandering van het electroviskeus effect de oorzaak is.

Verhooging van de temperatuur zal n.l. het geleidingsvermogen van het sol doen toenemen. Deze verhooging van het geleidingsvermogen van het sol zal de electroviskeuze effecten verminderen.

In de formule van *von Smoluchowski*

$$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o} = \frac{5}{2} \varphi \left[1 + \frac{\sigma}{\alpha^2 \eta} \left(\frac{\psi}{2\pi} \right)^2 \right]^{1)}$$

¹⁾ η_s = viscositeit van het sol. η_o = viscositeit van het oplosmiddel
 $\varphi = \frac{\text{som van het volume der deeltjes}}{\text{totaal volume der oplossing}}$ σ = specifieke weerstand.
 α = straal van het soldeeltje. ψ = potentiaalverschil in de dubbellaag.

vinden we een uitdrukking voor het electroviskeus effect, die voor lyophiele systemen wellicht niet quantitatief geldig is, maar toch in ieder geval de verschijnselen vrijwel volledig kan beschrijven. Een vermindering van de specifieke weerstand σ heeft tengevolge, dat de factor $\frac{\sigma}{a^2\eta} \left(\frac{\psi}{2\pi}\right)^2$ een kleinere waarde krijgt, wat gepaard gaat met een verlaging van

$$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$$

Men houde er echter rekening mede, dat ook ψ , a en η veranderen met de temperatuur.

Bepaling van de specifieke weerstand van het sol.

bij 25.5 °C = 3200 Ohm

bij 64.9 °C = 1536 Ohm.

Om de factor $\frac{\sigma}{a^2\eta} \left(\frac{\psi}{2\pi}\right)^2$ geheel te elimineeren werd met behulp van electrolyten σ zeer klein gemaakt en ψ sterk gedrukt.

Metingen met KCl-houdende amylum-solubile-solen.

Uit het onderzoek van *Bungenberg de Jong* over amylum-solubile-solen blijkt, dat het electroviskeus effect ongeveer 25 % van de totale viskositeit bedraagt en dat een concentratie van 50 m. aeq. KCl p. L. volkomen in staat is het electroviskeus effect te doen verdwijnen (reeds 5 m. aeq. KCl doen het electroviskeus effect bijna te niet).

Met behulp van verdunningen 1 : 1 van een nieuw standaard sol en een oplossing van 100 m. aeq. KCl p. L. werden de volgende resultaten verkregen:

			A.	B.
—	uur	25.42 °C	445.5 sec.	373.0 sec.
1	uur	64.93 °C	219.1 sec.	187.2 sec.
2	uur	25.51 °C	443.8 sec.	372.3 sec.
3	uur	80.99 °C	178.0 sec.	153.7 sec.
4	uur	54.92 °C	253.5 sec.	215.5 sec.
4 ¹ / ₂	uur	25.50 °C	443.3 sec.	371.8 sec.

De viskosimeter B was met KCl-opl. gevuld, terwijl A het sol met KCl bevatte. De eerste kolom geeft de tijd van overbrenging in een andere thermostaat aan, gerekend vanaf de aanvang der metingen.

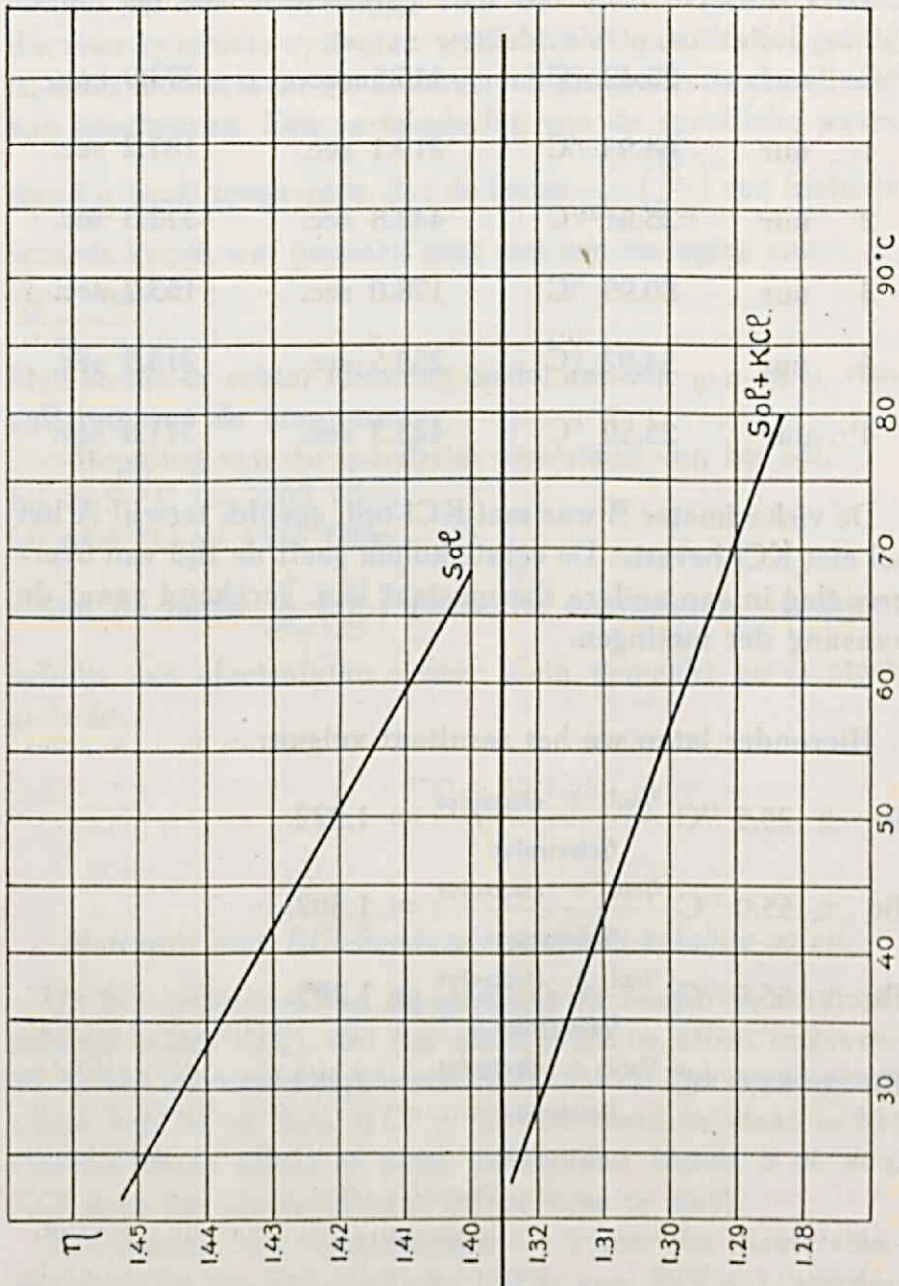
Hieronder laten we het resultaat volgen:

$$\text{Bij } \pm 25,5 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \frac{\eta_{\text{sol}} + \eta_{\text{electrolyt}}}{\eta_{\text{electrolyt}}} = 1,322.$$

$$\text{Bij } \pm 55,0 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \frac{\eta_{\text{sol}} + \eta_{\text{electrolyt}}}{\eta_{\text{electrolyt}}} = 1,302.$$

$$\text{Bij } \pm 65,0 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \frac{\eta_{\text{sol}} + \eta_{\text{electrolyt}}}{\eta_{\text{electrolyt}}} = 1,295.$$

$$\text{Bij } \pm 81,0 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \frac{\eta_{\text{sol}} + \eta_{\text{electrolyt}}}{\eta_{\text{electrolyt}}} = 1,283.$$



We zien, dat na het verdwijnen van het electroviskeus effect, de relatieve viscositeit daalt bij stijgende temperatuur.

Bij $\pm 25.5^{\circ}\text{C}$ en $\pm 65.0^{\circ}\text{C}$ is het electroviskeus effect vrijwel gelijk (bij 65.0°C iets geringer).

In de vergelijking van *von Smoluchowski* is dus de factor $\frac{\sigma}{\alpha^2 \eta} \left(\frac{\psi}{2\pi} \right)^2$ vrijwel constant gebleven.

De veranderingen van α , η en ψ hebben dus die van σ gecompenseerd.

Het belangrijkste resultaat van de metingen is wel dat het dalen van de relatieve viscositeit, bij het stijgen van de temperatuur geen verandering van het electroviskeus effect beteekent. De daling is te wijten aan een afname van de straal der deeltjes. *De deeltjes zijn bij hogere temperatuur minder gehydrateerd.*

Vergelijken we amyllum-solubile-solen en aardappelmeel-suspensies bij verschillende temperaturen dan valt op, dat aardappelmeel-suspensies tusschen 55°C en 65°C een vrij plotselinge en zeer sterke stijging van de viscositeit vertoonen, terwijl amyllumsolen in dit temperatuursgebied viskosimetrisch geen abnormaliteiten bezitten. Verder zien we, dat de amyllum-solubile deeltjes in het sol bij de verhoogde temperatuur minder water opnemen, terwijl de aardappelmeel-suspensies bij temperatuursverhoging (in het kritische gebied) belangrijke hoeveelheden water opnemen.

De zwelling van de aardappelmeelkorrel is dus niet te verklaren uit de eigenschappen van het in oplossing gebrachte meel. De zwelling van de micelgroepen (de korrels) wordt bij hogere temperatuur grooter, terwijl de zwellingsdrang der micellen zelf vermindert. Dit kan alleen als de zwelling der micelgroepen door een andere factor beheerscht wordt dan de zwelling der micellen zelf.

Deze factor vinden we in de samenkitting van de micellen.

De korrels gaan niet zwellen doordat hun samenstellende deelen sterker zwellen maar doordat de krachten, die deze samenstellende deelen bijeenhouden, verminderen.

Het volgende onderzoek brengt een bewijs voor deze opvatting.

GELATINEERING VAN AMYLUM-SOLUBILE-SOLEN EN
SMELTING VAN AMYLUM-SOLUBILE-GELEN.

Het 1 % amylum-solubile-sol vertoont geen gelatineeringsverschijnselen; 4 % solen vertoonen echter duidelijke gelatineeringsverschijnselen.¹⁾ De 10 % solen geven bij 25 °C vaste gelmassa's. Dit is in het kort het gedrag van de amylum-solubile-solen, bij verschillende concentraties.

De meer geconcentreerde solen werden op dezelfde wijze gemaakt als beschreven is voor de minder geconcentreerde. Het sol werd echter door een Buchner stoomtrechter gefiltreerd en daarna op het gewenschte gehalte ingesteld.

Het sol werd bij 70 °C bewaard.

De viskosimeters voor dit onderzoek hadden een veel geringere waterwaarde dan die bij het voorafgaande onderzoek gebruikt werden.

A. bij 25,52 °C 30,1 sec. en bij 64,68 °C 16,7 sec.

B. bij 25,52 °C 27,8 sec. en bij 64,68 °C 15,5 sec.

Metingen met een sol bevattende 6,03 gr. amylum-solubile per 100 gr. sol.

Tijd na 't plaasten in de thermostaat	temperatuur	A. met sol	B. met sol + 1 m mol KCl
3 min.	64,80 °C	114,0 sec.	103,7 sec.
9 min.		113,8 sec.	103,4 sec.
16 min.		113,6 sec.	103,1 sec.
20 min.		113,5 sec.	103,3 sec.
38 min.		113,6 sec.	
45 min.		113,5 sec.	
6 min.	25,50 °C	422,0 sec.	377,5 sec.
18 min.		484,8 sec.	425,5 sec.
29 min.		541,6 sec.	467,8 sec.
45 min.		631,3 sec.	537,8 sec.

¹⁾ A. Meyer (Untersuchungen über die Stärkekörner Jena 1895, 18) heeft in overeenstemming hiermede bevonden, dat een 4 % amylose sol bij 50 °C gelatineert.

Tijd na 't plaatsen in de thermostaat	temperatuur	A. met sol	B. met sol + 1 m. mol KCl
8 min.	64,78 °C	211,6 sec.	183,8 sec.
13 min.		211,8 sec.	183,3 sec.
18 min.		211,6 sec.	183,4 sec.
3 min.	80,20 °C	185,7 sec.	
9 min.		180,0 sec.	
27 min.		177,6 sec.	
44 min.		175,2 sec.	
66 min.		172,3 sec.	
139 min.		171,4 sec.	
143 min.		170,8 sec.	
156 min.		170,4 sec.	
183 min.		167,5 sec.	

De serie metingen met het sol met KCl moest onderbroken worden wegens een vuiltje in de viskosimeter.

We zien dat bij 65 °C de viskositeit niet belangrijk verandert, terwijl bij 25 °C een zéér sterke verhooging en bij 80 °C een belangrijke daling is te constateeren.

Metingen met een sol bevattende 4,12 gr. amylum-solubile per 100 gr. sol.

Nu werden aan het sol in viskosimeter A 1 m. aeq. KCl en aan het sol in viskosimeter B 1 m. aeq. BaCl₂ toegevoegd. We vergeleken dus de invloed van een tweewaardig ion met die van een éénwaardig.

Tijd na het plaatsen in de thermostaat	Temperatuur	A met Sol + KCl	B met Sol + BaCl ₂
6 min.	25,52 °C	128,8 sec.	118,6 sec.
11 min.		129,4 sec.	118,9 sec.
17 min.		130,0 sec.	119,6 sec.
32 min.		131,2 sec.	120,5 sec.
72 min.		133,3 sec.	122,2 sec.
101 min.		134,0 sec.	123,0 sec.
122 min.		134,6 sec.	123,3 sec.

Tijd na het plaatsen in de thermostaat	Temperatuur	A met Sol + KCl	B met Sol + BaCl ₂
3 min.	69,85 °C	55,0 sec.	50,6 sec.
7 min.		55,1 sec.	50,6 sec.
22 min.		55,1 sec.	50,5 sec.
41 min.		55,0 sec.	50,3 sec.
46 min.		55,1 sec.	50,4 sec.
8 min.	25,55 °C	144,9 sec.	131,0 sec.
18 min.		146,5 sec.	132,8 sec.
1053 min.		185,7 sec.	165,6 sec.
1059 min.		185,9 sec.	166,0 sec.
4 min.	70,10 °C	69,6 sec.	62,4 sec.
8 min.		69,4 sec.	62,4 sec.
13 min.		69,2 sec.	62,3 sec.
31 min.		68,9 sec.	62,1 sec.
52 min.		68,7 sec.	62,1 sec.
76 min.		68,6 sec.	62,0 sec.
8 min.	54,96 °C	90,3 sec.	81,2 sec.
22 min.		91,4 sec.	82,4 sec.
39 min.		92,3 sec.	83,0 sec.
85 min.		93,6 sec.	84,3 sec.
11 min.	70,06 °C	73,0 sec.	65,7 sec.
15 min.		72,9 sec.	65,5 sec.
66 min.		72,6 sec.	65,3 sec.
75 min.		72,4 sec.	65,4 sec.
18 min.	59,69 °C	86,8 sec.	77,7 sec.
21 min.		86,8 sec.	77,7 sec.
45 min.		87,3 sec.	78,1 sec.
63 min.		87,6 sec.	78,4 sec.
70 min.		87,5 sec.	78,5 sec.
6 min.	79,65 °C	64,2 sec.	57,4 sec.
11 min.		63,9 sec.	56,8 sec.
29 min.		63,4 sec.	56,6 sec.

Uit het onderzoek volgt, dat bij 70 °C en daar boven de gelen smelten, terwijl bij 60 °C en daar beneden de solen gelatineeren.

De electrolyten hebben een merkwaardige invloed. Bij 25 °C verlangzaamt een meer ontladende electrolyt de viskositeitsstijging en bij de smeltprocessen werkt de meer ontladende electrolyt remmend t.o.v. de minder ontladende. In overeenstemming hiermede hebben we in de eerste serie gelatineeringsproeven gevonden dat bij 25 °C KCl toevoeging remmend werkt op de viskositeitsstijging.

Om deze merkwaardige electrolyt-invloeden nogmaals te toetsen werd een 3e serie proeven ingezet.

Een standaard sol met 6,03 gr. amylum-solubile per 100 gr. sol werd bij 70 °C bewaard.

Voor de metingen werd bij 10 c.c. van het standaard sol 2 c.c. water of electrolyt-oplossing gevoegd.

Tijd na het plaatsen in de thermostaat	Temperatuur	A met sol	B met sol + 1 m.aeq BaCl ₂
7 min.	25,51 °C	216,6 sec.	186,2 sec.
13 min.		220,3 sec.	188,4 sec.
34 min.		234,8 sec.	200,3 sec.
8 min.	79,22 °C	71,8 sec.	62,6 sec.
11 min.		71,6 sec.	62,6 sec.
27 min.		71,6 sec.	62,5 sec.

Daar klaarblijkelijk te weinig gel gevormd was om een behoorlijke smelting bij 79 °C te krijgen, werden de viskosimeters weer bij 25,5 °C gebracht.

17 min.	25,51 °C	298,0 sec.	241,5 sec.
34 min.		314,2 sec.	255,6 sec.

We zien een snellere gelatineering optreden bij 25,5 °C nu het gel bij 79 °C geweest is.

5 min.	79,45 °C	87,8 sec.	74,6 sec.
8 min.		86,5 sec.	
11 min.		86,4 sec.	73,5 sec.

Tijd na het plaatsen in de thermostaat	Temperatuur	A met sol	B met sol + 1 m aeq BaCl_2
25 min.	79,45 °C	86,4 sec.	73,5 sec.
46 min.		86,0 sec.	73,5 sec.
56 min.		85,9 sec.	73,3 sec.
73 min.		85,8 sec.	73,1 sec.
87 min.		85,5 sec.	73,0 sec.

Nu met hogere electrolytconcentraties.

		A met sol + 5m.aeq BaCl_2	B met sol + 16.7m.aeq BaCl_2
10 min.	25,52 °C	191,6 sec.	174,7 sec.
24 min.		197,0 sec.	179,3 sec.
44 min.		202,2 sec.	183,8 sec.
73 min.		207,4 sec.	188,2 sec.

We zien dat verhooging van de electrolytconcentratie de snelheid van de viskositeitsstijging bij 25,5 °C doet afnemen. De groote vraag is: wat is de beteekenis van dit verschijnsel? Een verlangzaming van de gelatineering kan het niet zijn want door de electrolyttoevoeging worden de soldeeltjes ontladen en de samenkitting der deeltjes wordt dus bevorderd. Het gevormde gel is echter, in het geval dat electrolyten aanwezig zijn, ook ontladen waardoor de structuur van het gel compacter is en het insluiten van vloeistof geringer (de micellen stooten elkaar minder af). Het gevolg is dat het gevormde gel minder viskeus is. De langzamere stijging der viskositeit bij 25 °C, bij aanwezigheid van electrolyten, zou dus terug te voeren zijn tot de vorming van een minder viskeus gel. De vormingssnelheid van het gel zou echter vergroot worden. Het volgende experiment brengt het bewijs voor deze opvatting:

Invloed van 16,7 m. aeq BaCl_2 op de gelatineering bij 54 °C.

Een der viskosimeters moest gerepareerd worden en de ijkingswaarde der 2 viskosimeters bij 54 °C bepaald worden.

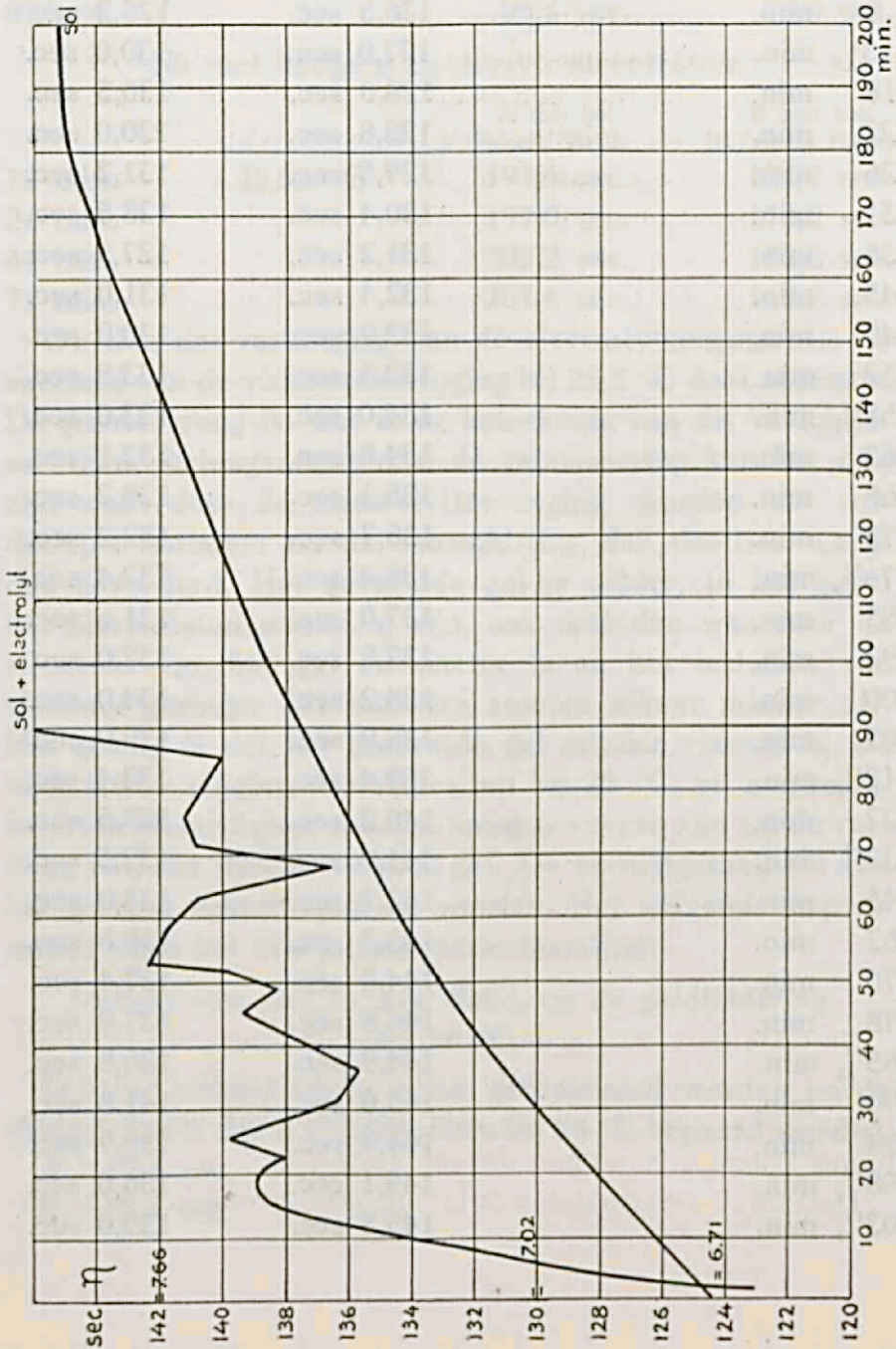
A. 18,5 sec.

B. 17,4 sec.

Solconcentratie van de gemeten solen 5,71 gr. amyllum-
solubile per 100 gr. sol.

Tijd na het plaatsen in de thermostaat	temperatuur	A met sol	+ 16.7 B met sol m.aeq BaCl ₂
5 min.	54,2 °C	125.4 sec.	121,5 sec.
9 min.		126,5 sec.	125,2 sec.
13 ¹ / ₂ min.		127,0 sec.	130,0 sec.
18 min.		128,0 sec.	130,5 sec.
22 min.		128,8 sec.	130,0 sec.
26 min.		129,5 sec.	131,2 sec.
31 min.		130,4 sec.	128,5 sec.
36 min.		131,2 sec.	127,5 sec.
45 min.		132,4 sec.	131,0 sec.
49 min.		132,9 sec.	130,0 sec.
52 ¹ / ₂ min.		133,5 sec.	133,8 sec.
58 ¹ / ₂ min.		134,0 sec.	133,0 sec.
63 min.		134,8 sec.	132,1 sec.
68 min.		135,3 sec.	128,2 sec.
72 min.		135,7 sec.	132,2 sec.
76 ¹ / ₂ min.		136,4 sec.	132,4 sec.
85 min.		137,0 sec.	131,6 sec.
93 min.		137,8 sec.	137,0 sec.
100 min.		138,2 sec.	134,0 sec.
105 min.		138,9 sec.	139,0 sec.
112 ¹ / ₂ min.		139,4 sec.	133,4 sec.
122 min.		140,2 sec.	129,5 sec.
132 ¹ / ₂ min.		141,0 sec.	132,5 sec.
145 min.		142,2 sec.	134,0 sec.
162 min.		143,3 sec.	138,5 sec.
170 min.		144,0 sec.	137,4 sec.
178 min.		144,6 sec.	137,0 sec.
185 ¹ / ₂ min.		144,9 sec.	136,8 sec.
190 min.		145,0 sec.	141,8 sec.
194 min.		144,9 sec.	139,9 sec.
198 ¹ / ₂ min.		145,1 sec.	136,6 sec.
203 ¹ / ₂ min.		145,3 sec.	135,0 sec.

Tijd na het plaatsen in de thermostaat	temperatuur	A met sol	+ 16.7 B met sol maeq BaCl ₂
209 $\frac{1}{2}$ min.	54,2 °C	145,9 sec.	133,4 sec.
215 min.		146,2 sec.	142,9 sec.
220 $\frac{1}{2}$ min.		146,2 sec.	134,2 sec.
228 min.		146,8 sec.	



We zien, dat de viskositeitsstijging van sol met electrolyt aanvankelijk veel sneller is dan die van sol zonder electrolyt. De stijging is regelmatig totdat zij vrij plotseling ophoudt, waarna de „viskositeit" een onregelmatig karakter vertoont. De electrolyttoevoeging doet de onregelmatigheden veel eerder optreden. Zonder electrolyt is de regelmatige viskositeitsstijging veel grooter.

Bezien wij de vloeistof van de met electrolyt ontladen amyllumoplossing met een sterk vergrootende loupe, dan vinden we na de gelatineering kleine stukjes gel hierin zweven. De onregelmatigheid der kurve is dus te verklaren doordat deze kleine gelpartikeltjes de kapillair van de viskosimeter verstoppert. Het vormen van deze partikeltjes is te wijten aan de sterke mechanische inwerking, van het heen en weer loopen van de vloeistof in de viskosimeter, op de gevormde gelstructuren.

Deze merkwaardige tweeledigheid van het gelatineeringsproces wordt uitvoerig behandeld door *Bungenberg de Jong* in z'n onderzoek over „Die Viskositätsänderungen bei Beginn der Gelatinierung von verdünnten Agarsolen". Rec. Trav. Chim 47, 797 (1928).

De meeste belangrijke feiten zijn de gelatineering van de amyllumsolen en de smelting van de amyllumgelen.

Bij 70 °C smelten de gelen en bij 60 °C gelatineeren de solen van het amyllum-solubile. Deze feiten zijn niet direct afhankelijk van de hydratatie van de geldeeltjes. Bij hogere temperatuur n.l. smelten de gelen, terwijl de hydratatie van het geldeeltje geringer is dan bij lagere temperatuur. We zien hier hetzelfde als bij de korrels van aardappelmeel en van amyllum-solubile (dat bij 67 °C een dunne stijfsel levert).

De stabiliteit van aardappelmeel-suspensies, van amyllum-suspensies en van amyllum-hydrogelen wordt bij hogere temperatuur *niet* in gevaar gebracht door verhoogde afstootende krachten tusschen de geldeeltjes.

De amyllumhydrogelen zijn nu veel gemakkelijker ob-

jecten om theoretisch te behandelen dan de korrelsystemen van aardappelmeel en amyllum-solubile, die een georganiseerde structuur bezitten. De gelatineeringstheorie van *Bungenberg de Jong* ¹⁾ leert dat bij de gelatineering twee soldeeltjes, samentreden doordat een *gedeelte* van hun oppervlak onvoldende beschermd is door lading en hydratatie. In het gevormde gel vormen lading en hydratatie de expansieve krachten, terwijl de oppervlakte-energie der samenhangende deeltjes van het gel een contractie veroorzaakt.

De aanwezige lading en hydratatie zijn factoren, die het gel trachten te peptiseeren, terwijl de grensvlakspanning en de elastische krachten in de kitplekken ²⁾ factoren zijn, die hieraan weerstand bieden. Bij hogere temperatuur worden zoowel hydratatie, grensvlakspanning en de elastische krachten lager. Doordat de weerstand in de kitplekken het sterkst daalt bij de temperatuursverhoging wordt de stabiliteit van het gel geringer. Op zeker moment overtreft de peptiseerende invloed de weerstand en de gelen gaan smelten. Voor het hydrogel is bij $\pm 65^{\circ}\text{C}$ evenwicht tusschen beide invloeden, bij hogere temperatuur overweegt de peptisatie, bij lagere de gelatineering.

Bij de korrelstructuren hebben wij te maken met gelen die in 3 opzichten afwijken van de beschreven hydrogelen:

- 1e. bezitten hun micellen minder vloeistof;
- 2e. zijn de micellen dichter gepakt;
- 3e. bezitten de korrels georganiseerde structuren.

De micellen die minder vloeistof bezitten dan in vrije toestand, trachten dit tekort aan te vullen door hun hydrophiele plekken te laten zwellen. Daarbij moeten zij de kitkrachten van de hydrophobe plekken overwinnen. Door de temperatuur te verhoogen dalen zwellingsdrang, grensvlakspanning en elasticiteitsweerstand. De twee laatste factoren dalen het sterkste en de korrels geven bij een bepaalde

¹⁾ *Cohen-Festband. Zeitschr. f. Physik Chemie* 1927—205.

²⁾ *I. Ph. Hennemann* diss. Leiden 1929—73.

temperatuur gehoor aan de zwellingsdrang der hydrophiele plekken op het miceloppervlak. De micellen worden uit elkaar gerukt en de buitenvloeistof stroomt in de vergroote intermicellaire ruimten, de korrel zwelt.

Dat het amyllum-solubile tusschen 60°C en 70°C z'n stabiliteit verliest en daarmee in hetzelfde temperatuursgebied „oplost" als waarin het hydrogel z'n stabiliteit gaat verliezen, is min of meer toeval. Zooals we gezien hebben verschillen de korrels in drie opzichten van de hydrogelen. De drogere micellen zullen een sterkere zwellingsneiging vertoonen dan micellen die reeds wat water hebben opgenomen; de zwellingsdrang bij de korrels zal dus grooter zijn dan de peptisatiedrang bij de hydrogelen. Daarentegen zal de dichtere structuur een grootere weerstand betekenen. Dat de stabiliteit van beide systemen in hetzelfde temperatuurstraject verloren gaat, bewijst alleen dat de verhoogde zwellingsdrang juist wordt gecompenseerd door de verhoogde weerstand.

Een bewijs dat deze opvatting de juiste is, wordt geleverd door het reeds beschreven experiment, waarbij aardappelmeelkorrels onder geringe zwellingsdrang worden verstijfseld en daarna een veel geringere stabiliteit t.o.v. water bezitten.

DE VORMING DER HYDROPHOBE PLEKKEN.

Zooals we gezien hebben is de opvatting, dat amyllum-soldeeltjes omgeven zouden zijn door een homogene hydratatiemantel en overal even sterk geladen zouden zijn, niet in staat de gelatineeringsverschijnselen te verklaren. Ieder soldeeltje bezit aan z'n oppervlak hydrophiele en hydrophobe plekken; deze hydrophobe plekken geven aanleiding tot samenkitting van de soldeeltjes. Deze samenkitting betekent uitvlokking of gelatineering van het sol.

De gelatineering is natuurlijk afhankelijk van de hoeveelheid voorhanden hydrophobe plekken.

Een pas gekookt sol vertoont bij 25,5 °C niet zoo'n sterke gelatineering als een sol, dat eenigen tijd bij 80 °C heeft gestaan. Dit verschijnsel hebben we reeds bij de beschreven experimenten viskosimetrisch gevonden.

Om deze merkwaardige invloed op de gelatineering te demonstreeren werd de volgende proef genomen:

Drie reageerbuizen werden voor een kwart gevuld met een sol bevattende 6,85 gr. amylum-solubile per 100 gr. sol (het sol had 6 uur bij 70 °C gestaan):

De eerste buis werd $\pm$ 15 uur bij 80 °C gehouden.

De tweede buis werd $\pm$ 15 uur bij 70 °C gehouden.

De derde buis werd $\pm$ 15 uur bij 62 °C gehouden.

Vergeleken we de buizen na de verhitting, dan was de inhoud van de eerste het helderste, die van de tweede iets troebeler en die van de derde veel troebeler.

Na de verhitting der drie buizen werden zij bij 25,5 °C gehouden:

na 15 minuten was de 1e buis vast, 2 en 3 waren vloeibaar;

na 45 minuten was 1 vast, 2 dik vloeibaar, 3 dun vloeibaar;

na 4 uur was 1 vast, 2 vast (minder dan 1), 3 half vast.

We zien dat bij 80 °C voorbehandelen de latere gelatineering sterk in de hand werkt. Voorverhitten tot 70 °C maakt de gelatineering veel minder intensief, terwijl het voorverhitten tot 62 °C een enorme verzwakking van de gelatineering bij 25,5 °C teweegbrengt.

Deze verschijnselen wijzen er op, dat bij 80 °C veel hydrophobe plekken gevormd worden. Bij lagere temperatuur vereenigen zich de krachtigste kitplekken, wat ongunstig is voor de latere gelatineering bij 25 °C.

We zien dat de theorie, die in de inleiding ontwikkeld is, in staat is de verstijfselingsverschijnselen te verklaren. Omdat tusschen de beschrijving der verschillende experi-

menten de theorie voortdurend getoetst is, zullen we theorie en verschijnselen hier in het kort nog even samenvatten, alvorens over te gaan tot het gedrag der verstijfde korrels.

SAMENVATTING.

De bouw der aardappelmeelkorrels.

Een zetmeelkorrel is opgebouwd uit micellen, die aan elkaar gekit zijn door kapillaire waterlaagjes. Deze micellen zijn in gehydrateerde toestand, de soldeeltjes van het amyllumsol. De micellen bezitten op hun oppervlak plekken met zwellingsdrang (hydrophiele plekken) en plekken zonder zwellingsdrang (hydrophobe plekken). De eerste trachten diffuse watermantels te vormen en zoo de korrel te doen zwellen; de laatste vormen een concrete watermantel en kitten de micellen aan elkaar. De hydrophobe plaatsen zijn bij kamertemperatuur volkomen in staat de zwellingsdrang der hydrophiele plekken te weerstaan. De kitkracht der hydrophobe plekken is terug te voeren tot de grensvlakspanning en de volume-elasticiteit van het waterlaagje, dat geheel of gedeeltelijk binnen de moleculaire attractiesfeer ligt van de micellen, die het kit.

De micellen zijn niet willekeurig geplaatst, maar zijn te beschouwen als staafjes, die met hun lengteas in de radiale richting van de korrel liggen. Dit verklaart de polarisatieverschijnselen van de korrel, die terug te voeren zijn tot hetzij staafjesdubbelbreking, hetzij tot een door richtings-effect versterkte eigendubbelbreking.

De micellen bezitten voornamelijk op de hydrophiele plaatsen, negatieve lading. Deze lading die een dubbellaagkarakter bezit, stoot de micellen onderling af en is dus een factor, die de stabiliteit van de korrel vermindert.

De kracht van de kitplek wordt grooter, naarmate de

waterlaagjes dunner worden, doordat de watermoleculen meer in de attractiesfeer der micelmoleculen komen te liggen en daardoor de abnormaliteit van het kitwater groter wordt.

Drogen we een luchtdroge aardappelmeelkorrel bij hogere temperatuur, dan zal er water uit de grootere kapillairen verdreven worden. Des te intensiever we drogen, des te meer kapillairen hun water verliezen en des te geringer de korrelsamenhang wordt. Natuurlijk komen bij hogere temperatuur ook chemische reacties op de voorgrond.¹⁾

De korrel als adsorbens.

Gedroogd zetmeel adsorbeert slechts enkele electrolyten positief. De meeste electrolyten worden, althans in lage concentraties, negatief geadsorbeerd. Deze adsorptie hangt nauw samen met de invloed der electrolyten op de verstyfelsingstemperatuur.

Tannine wordt positief geadsorbeerd en alcohol negatief. Ook hier is er nauw verband tusschen adsorptie en de invloed op de verstyfelsingstemperatuur en wel een zelfde verband als bij de electrolyten. Negatieve adsorptie gaat in eerste instantie gepaard met een verhooging van de verstyfelsingstemperatuur, terwijl positieve adsorptie samenhangt met een daling van de verstyfelsingstemperatuur. Het verband wordt gegeven door de invloed van de adsorptie op de grensvlakspanning kitvloeistof-vrije vloeistof.

De verstyfelsing in gedestilleerd water.

Gaan we een zetmeel-suspensie in water verwarmen, dan zien we de korrels vrij plotseling bij $\pm 60^{\circ}\text{C}$ zwellen. Dit zwellingsproces is niet te danken aan een verhoogde wateropname van de hydrophiele plekken want deze nemen bij hogere temperatuur minder water op.

¹⁾ Zie Samec Kolloidchemie der Stärke 1927 131.

Het zwellingsproces beteekent een overwinnen van de weerstand der kitplekken. We moeten dus concluderen dat de weerstand der kitplekken verminderd is. Dit is volkomen begrijpelijk want door temperatuursverhooging daalt 1e. de volume-elasticiteit van het water in de kitplek, daalt 2e. de grensvlakspanning en zet 3e. het waterlaagje uit waardoor de micellen wat verder uit elkander gedreven worden, wat ook al een vermindering van de weerstand beteekent.

De verstijfseling in electrolyt-oplossingen.

Hier hebben we te maken met een buitengewoon gecompliceerd verschijnsel.

In de kleinere concentraties overheerscht de ontladende werking der electrolyten; duidelijk komt de valentie-bundeling voor de dag. Verhoogen we de concentratie dan treden meer complexe verschijnselen op, waarbij de lyotropie der ionen een hoofdrol speelt.

Weer moeten we voornamelijk op de kitpunten letten, zooals een onderzoek met amyllum-solubile heeft geleerd.

Eèn factor der kitkracht zal toenemen n.l. de grensvlakspanning kitvloei-stof-vrije vloeistof. Door enkele electrolyten echter wordt deze grensvlakspanning verlaagd; deze electrolyten doen dan ook de verstijfselingstemperatuur dalen. Vele electrolyten vertoonen in hoogere concentraties een omkeering van het effect.

De ionen, die in de kapillairen dringen, sleepen een groote hoeveelheid water mee, waardoor de afstand der micellen grooter wordt en de volume-elasticiteit vermindert, doordat meer watermoleculen buiten de moleculaire attractiesfeer der micellen komen. Des te hooger de concentratie der electrolyten wordt, des te meer komt deze factor op de voorgrond.

In zeer hooge concentraties (niet zoo hoog bij Mg SO_4) wordt bij electrolyten, die niet veel water binden, de totale waterbinding door de groote ionen-hoeveelheid zóó groot

dat de tot nu toe op de achtergrond geschoven werking der hydrophiele plekken een hoofdrol gaat spelen. Het karakter der verstijfseling verandert hiermee dan ook. Het verstijfselingsproces wordt over een grooter temperatuurstraject verdeeld.

De verstijfseling onder invloed van dehydrateerende stoffen.

Alcohol. In kleinere concentraties wordt een bevorderende invloed waargenomen, die zich echter laat terugvoeren tot extractie van electrolyten (organische zuren), daarna stijgt de verstijfselingstemperatuur met de concentratie. Alcohol gedraagt zich volgens de verwachting, want het wordt negatief geadsorbeerd.

Tannine. Deze dehydrateerende stof verlaagt de verstijfselingstemperatuur. Dit verschijnsel laat zich in goede overeenstemming brengen met de hier ontwikkelde verstijfselingstheorie enerzijds en de looïngstheorie van *Bungenberg de Jong* anderzijds. De tannine wordt door het deeltje (de micel) positief geadsorbeerd en sleept water mee. De hydratiedrang der hydrophiele plekken daalt, maar de weerstand der kitplekken vermindert, doordat de kapillairen wijder worden en de grensvlakspanning geringer.

Gevolgen van structuur-vernieling.

De theorie hierboven gegeven houdt rekening met de mogelijkheid, dat door verstijfseling met geringe zwelling, een zwellingsverschijnsel bij veel lagere temperatuur is op te roepen.

Door verstijfseling met geringe zwelling worden de weerstand biedende vlceistof-kapillairen wijder en daardoor wordt het systeem minder stabiel tegenover water bij lagere temperatuur.

DE VERSTIJFSELDE KORRELSYSTEMEN.

INLEIDING.

Zooals we zullen zien is de zwelling der korrels, die bekend is als het verschijnsel „verstijfseling”, slechts een inleiding tot een reeks van processen, die zeer nauw samenhangen met die zwelling.

De verstijfselde korrels kunnen samensmelten en kunnen in kleinere deelen uiteenvallen. Hierbij spelen, zooals we zullen zien, mechanische invloeden een groote rol.

De peptisatie der korrels treedt bij hoogere temperatuur steeds op, zij is te vergelijken met de peptisatie van de hydrogelen van het amyllum-solubile.

De versmelting der korrels treedt voornamelijk dan op, als de korrels de voor de zwelling noodzakelijke hoeveelheid water niet krijgen kunnen.

De volgende theorie is de leiddraad bij het nu volgende onderzoek:

De aardappelmeelstijfsels zijn heterogene systemen. Zij bestaan uit al of niet versmolten, verstijfselde korrels, gesuspendeerd in een amylosesol of amylosegel. Zij zijn dus te beschouwen als gellen met plaatsen van ongelijke dichtheid, of als gelsuspensies in een sol van analoge samenstelling. In een dgl. stijfsel zullen, al naar gelang de omstandigheden, de volgende processen kunnen optreden:

- 1e. verdere versmelting van verstijfselde korrels;
- 2e. peptisatie van verstijfselde korrels;
- 3e. peptisatie van amylosegelen;
- 4e. gelatineering van amylosesolen;
- 5e. uitzakken van verstijfselde korrels;
- 6e. contractie van verstijfselde korrels.

Het verband van deze theorie met de verstijfselingstheorie is, dat bij de verstijfseling nog vele kitplekken intact blijven. Zij zijn de zetel der krachten, die de verstijfselde korrels beschermen tegen verdere vernietiging. Bij lage temperatuur neemt de grensvlakspanning in deze plekken toe, wat ge-

paard gaat met contractie van de korrels. Bij hooge temperatuur worden de grensvlakspanning en de volume-elasticiteit geringer, waardoor de korrels steeds meer peptiseeren. De samensmelting van twee korrels, die elkaars zwelling beïnvloeden, is te verklaren doordat de twee korrels het tusschen hen aanwezige water bij hun zwelling zoover gebruiken, tot het oorspronkelijk groote vloeistofkanaal tot een kapillair is geworden van de afmetingen van de vloeistof-kapillairen in de korrels zelf. Hierbij is het mogelijk dat micellen van verschillende korrels zich vereenigen, doordat zij met hydrophobe plaatsen tegen elkaar komen.

De zwelling der korrels is een proces, dat de korrels mechanisch zeer sterk aangrijpt. Los gebonden micellen zullen hierbij in de buitenvloeistof treden en zoo een amylosesol van het, de korrels omringende, water maken. Wordt dit sol meer geconcentreerd, men bedenke dat de korrels veel water gebruiken, dan kan dit sol gelatineeringsverschijnselen vertoonen. Het is natuurlijk vanzelfsprekend, dat chemische reacties in de micellen de oppervlakte-eigenschappen der micellen doen veranderen en zoo de eigenschappen der stijfsels zullen wijzigen.

Het belangrijkste van deze theorie is, dat zij de mogelijkheid van mechanische vernietiging der gezwollen korrel-structuren toelaat, een mogelijkheid die b.v. niet tot uiting komt in de amylopektine-theorie van Samec.

Alvorens de litteratuur te behandelen wil ik eerst eenige proeven bespreken, die een sterke steun opleveren voor de hierboven ontwikkelde theorie.

Achtereenvolgens zullen we de experimenten bespreken, die de zes genoemde processen ieder afzonderlijk zullen laten zien.

I. *Het versmelten van gezwollen korrels.*

De volgende eenvoudige berekening laat zien, dat zwelling der korrels niet het eenige proces der papvorming kan

zijn: Verhitten we een verdunde zetmeel-suspensie tot 75 °C dan blijkt dat de korrels gemiddeld $42 \times$ in volume toenemen (gemiddelde van 400 microscopische metingen).

Deze volumetoename verkrijgen de korrels door opname van water. Verstijfselen we 10 gr. meel in 100 c.c. water door het te verhitten tot 75 °C dan vinden we ongeveer dezelfde volumetoename. We zien dat er een sterke afwijking is tussen de microscopisch gemeten zwelling en de mogelijke zwelling berekend uit de voorhanden hoeveelheid water ($\pm 15 \times$). Er moet zich dus nog een 2e proces voltrekken, dat de microscopische metingen vervalscht. Peptisatie van de meeste korrels is ondenkbaar, daarvoor is de viscositeit van de stijfsel veel te hoog. Het microscopische beeld vertoont na de verstijfseling opvallend weinig korrels. Het meerendeel der korrels heeft zich aan de meting onttrokken, doordat het een versmolten massa heeft gevormd met een zeer onduidelijk microscopisch beeld. Men kan dit bewijzen door alcohol over het praeparaat te gieten, waardoor de korrel-structuren weer voor de dag komen. De korrels, die men meten kan, zijn onversmolten korrels, die zich afteekenen tegen de versmolten massa. Deze korrels zijn vrijwel totaal gezwollen, doordat zij niet door andere korrels in hun zwelling gestoord zijn.

Op de volgende wijze gelukt het de versmelting microscopisch te volgen:

Een met water flink bevochtigde hoeveelheid meel wordt op een voorwerpsglasje uitgestreken. Het geheel wordt ultramicroscopisch met een zwakke vergrooting bekeken. (Leitz Helldunkelfeld Kondensor, objectief 16 mM., occ. 4).

Na toevoegen van een druppel 2 % loog kan men versmeltingsverschijnselen waarnemen. Men ziet de lichtende ring, die men oorspronkelijk om de korrel kan waarnemen, op het aanrakingsvlak van de korrels kleiner worden en verdwijnen. Ook één enkele korrel in loog krijgt een steeds kleinere lichtende ring maar altijd blijft men een rand zien. Voegt men later alcohol toe dan treden korrelfiguren op,

die in dezelfde positie t.o.v. elkaar liggen, als de oorspronkelijke korrels vóór het versmelten; de korrelfiguren blijven met elkaar verbonden. Men ziet nu niet een donkere verstijfelde korrel met een lichtende rand, maar over het gehele korreloppervlak ziet men sterke strooiing van licht.

II. *De peptisatie van verstijfelde korrels.*

Om deze verschijnselen na te gaan is het gewenscht de meelconcentratie niet hoog te nemen, zoodat de versmeltingsverschijnselen zooveel mogelijk op de achtergrond worden geschoven.

10 gr. aardappelmeel werden aangeroerd met 50 c.c. gedestilleerd water en deze suspensie werd, onder heftig roeren, uitgegoten in 950 c.c. kokend water, 1 minuut werd doorgekookt en dan werd de pap in de *Ostwald* viskosimeter gebracht, die reeds te voren in een bad van 100 °C gebracht was. Het microscopische beeld van deze pap bestond uit veel gezwollen korrels. De viskositeit van deze pap werd bij 100 °C gemeten als functie van de tijd.

IJkingswaarde van de viskosimeter 16,6 sec.

Resultaat der metingen:

Tijd na het moment van bereiding van de pap.	Doorlooptijd.
---	---------------

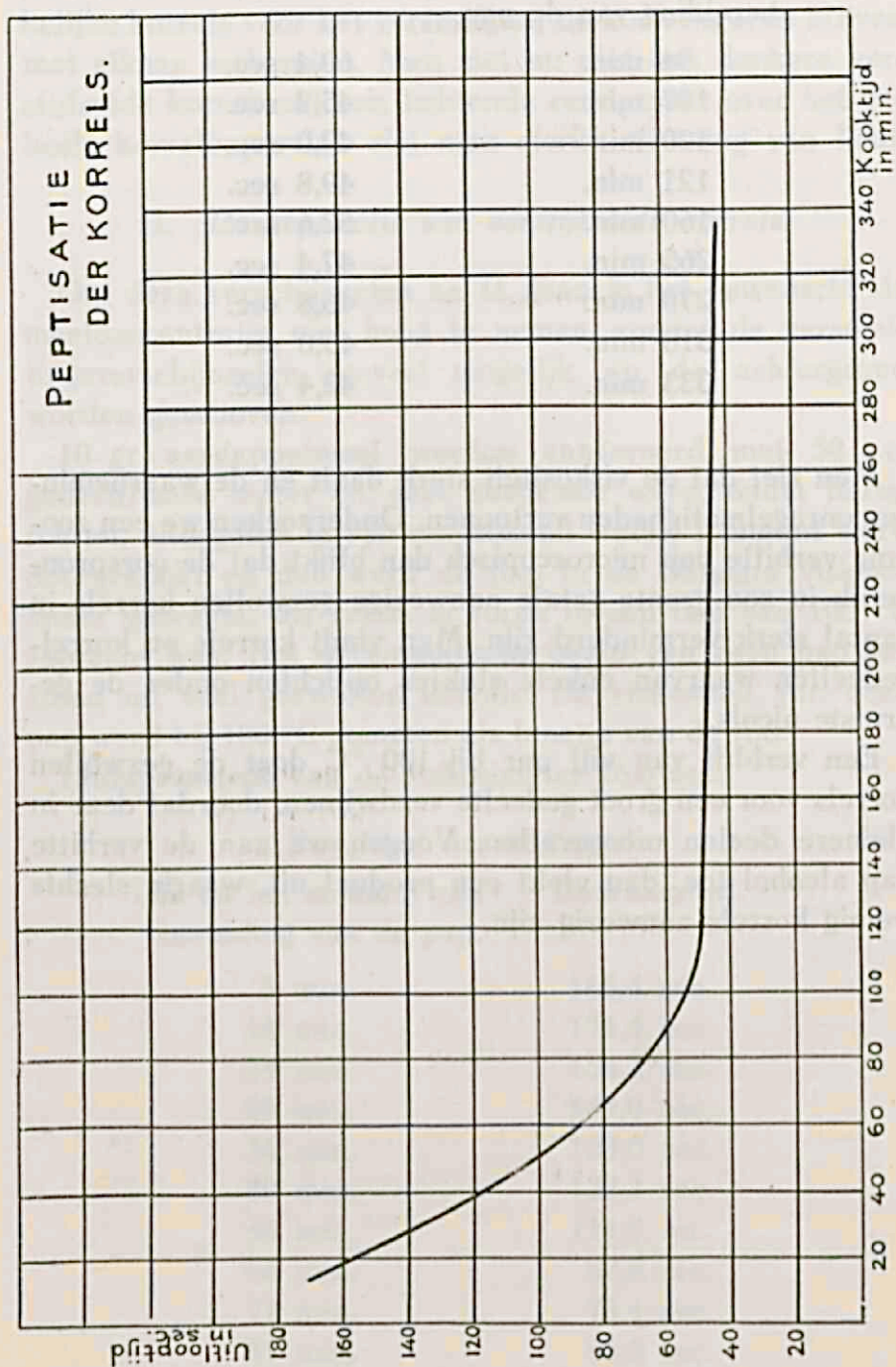
8 min.	165,4 sec.
14 min.	174,4 sec.
24 min.	156,2 sec.
29 min.	149,0 sec.
34 min.	128,0 sec.
39 min.	122,2 sec.
44 min.	111,0 sec.
64 min.	82,8 sec.
71 min.	78,4 sec.
81 min.	66,0 sec.
89 min.	63,8 sec.

Tijd na het moment van bereiding van de pap.	Doorlooptijd.
---	---------------

94 min.	60,4 sec.
107 min.	45,2 sec.
120 min.	49,0 sec.
121 min.	49,8 sec.
160 min.	52,6 sec.
265 min.	47,4 sec.
270 min.	46,8 sec.
318 min.	45,0 sec.
333 min.	42,4 sec.

Men ziet dat de viskositeit sterk daalt en de waarnemingen onregelmatigheden vertoonen. Onderzoeken we een zoo lang verhitte pap microscopisch dan blijkt dat de oorspronkelijk in zoo groote getale aanwezige gezwollen korrels in aantal sterk verminderd zijn. Men vindt korrels en korrelgedeelten waarvan enkele stukjes oplichten onder de gekruiste nicols.

Een verblijf van vijf uur bij 100 °C doet de gezwollen korrels voor een groot gedeelte verdwijnen, doordat deze in kleinere deelen uiteenvallen. Voegen we aan de verhitte pap alcohol toe, dan vlokt een product uit, waarin slechts weinig korrels aanwezig zijn.



III en IV. *Gelatineering van amylosesolen en smelting van amylosegelen.*

Voor deze verschijnselen verwijs ik naar de proeven met amylose-solubilesolen.

V. *Het uitzakken van verstijfselde korrels.¹⁾*

Laten we een verdunde aardappelmeelstijfsel eenige tijd aan z'n lot over, dan blijkt dat de viskositeit van de vloeistof uit de onderste lagen grooter is dan die van de vloeistof uit de bovenste lagen. De korrels van zoo'n stijfsel dalen onder invloed van de zwaartekracht.

Als weerstand ondervinden zij de viskositeit van de omringende vloeistof en tevens, omdat de korrels geladen systemen zijn, een electroviskeus effect.

Met eenige moeite kan men dit aantoonen.

Roert men 5 gr. meel aan met 100 c.c. gedestilleerd water, giet men de suspensie in 900 c.c. kokend gedestilleerd water onder krachtig roeren uit en kookt men een minuut door, dan kan men met de verkregen pap na snelle afkoeling tot 15 °C, uitzakkingsproeven doen. Het is buitengewoon moeilijk een geschikt criterium te vinden om de uitzakkingsgraad te beoordeelen. Het eenvoudigste is te wachten tot de bovenstaande vloeistoflaag helder geworden is, of beter wanneer men 2 lagen in de vloeistof kan constateeren, want een heldere bovenvloeistof is zeer moeilijk te verkrijgen. Ook de beoordeeling wanneer 2 lagen optreden, is zeer moeilijk, want de bovenste laag is slechts te onderscheiden van de onderste door een geringere lichtstrooiing.

¹⁾ Dergelijke verschijnselen werden ook door *Beyrerinck* geconstateerd. Versl. Kon. Akad. v. Wet, 1911-1912, 1252.

De aard van de lichtbron en de beschouwingsrichting t.o.v. de richting van het, door de vloeistof vallende, licht hebben invloed op het resultaat.

We lieten bij de experimenten de beschouwingsrichting samenvallen met de belichtingsrichting en stelden het praeparaat op 2 M. afstand van een 150 kaars lamp.

Een reeks proeven werd ingezet om na te gaan wat de invloed van electrolyten op de uitzakking van de korrels was. Er werd opgenomen hoeveel milli aeq. electrolyt p. L. pap moest worden toegevoegd om na twee uur twee lagen te vormen.

KCl 0,60 m. aeq.

BaCl₂ 0.04 m. aeq.

Al₂(SO₄)₃ 0,018 m. aeq.

Duidelijk kan men de invloed van de valentie van het kation zien optreden. De electrolyt-hoeveelheden om het oppervlak der korrels te ontladen zijn enorm veel kleiner dan die we moeten gebruiken om de korrels ook inwendig te ontladen. Electrolyten zullen niet alleen ontladen, maar ook in het algemeen de grensvlakspanningen in de korrels veranderen, waardoor de mogelijkheid van korrelcontractie of -dilatacie naar voren komt. De scheiding tusschen vloeistof en gezwollen korrels kan uiterst gemakkelijk teweeg worden gebracht door aluminiumsulfaat.

Giet men 5 gr. meel, dat met 100 c.c. gedestilleerd water aangeroerd is, uit in 900 c.c. kokend (gedestilleerd) water, kookt men 1 minuut door en koelt men snel af tot 15 °C, dan krijgt men, na toevoeging van 0,12 milli aeq. aluminiumsulfaat, in 12 uur tijd een zeer goede scheiding tusschen korrels en vloeistof. De vloeistof blijkt een stijfselsol te zijn.

VI. *De contractie der verstijfelde korrels bij lage temperatuur.*¹⁾

100 gr. aardappelmeel werden met 100 c.c. gedestilleerd water aangeroerd en daarna onder krachtig roeren uitge-

¹⁾ Zie ook Wo. Ostwald Koll. Zeitschr. 25, 26 (1919).

goten in 900 c.c. gedestilleerd water van 95 °C. De pap werd 1 minuut in kokend waterbad verhit en daarna afgekoeld tot 16 °C. Van deze pap werd een weinig tusschen twee voorwerpsglasjes geklemd (flink persen zoodat slechts een zeer dunne laag achterblijft) en bekeken met behulp van de Helldunkelfeld condensor van *Leitz* (objectief 16 mM. oculair 4).

Met behulp van hars werd de verdamping van water tegengegaan.

Een pas gemaakte pap vertoonde microscopisch en ultramicroscopisch een zeer onduidelijk beeld. Eenige gezwollen en ongezwollen korrels waren zichtbaar in de vormlooze massa. Na 45 min. kwam er echter een ultramicroscopisch beeld voor de dag, dat veel meer differentieering vertoonde. Er waren vormen te onderkennen, die denken deden aan gezwollen korrels, zij waren omlijnd door lichtende randen. Na 16 uur was er enorm veel meer differentieering te zien. Er traden gesloten ringen en niet gesloten bogen op, verder waren er veel lichtende puntjes te zien. Eenige niet gezwollen korreldeelen lichtten sterk op. Na 24 uur was het beeld nog duidelijker geworden. Het microscopische beeld ging hiermede niet parallel. Reeds in de aanvang waren, bij zeer sterke diaphragmeering van het invallende licht, eenige korrelstructuren te zien en na 24 uur was het beeld niet sterk veranderd. Wel werd de indruk gewekt, alsof het aantal korrelstructuren iets grooter was geworden.

Na 49 uur vertoonde het ultramicroscopische beeld bijna geen donkere plaatsen meer. Enorm veel lijnen en vlekken met sterke strooiing waren zichtbaar.

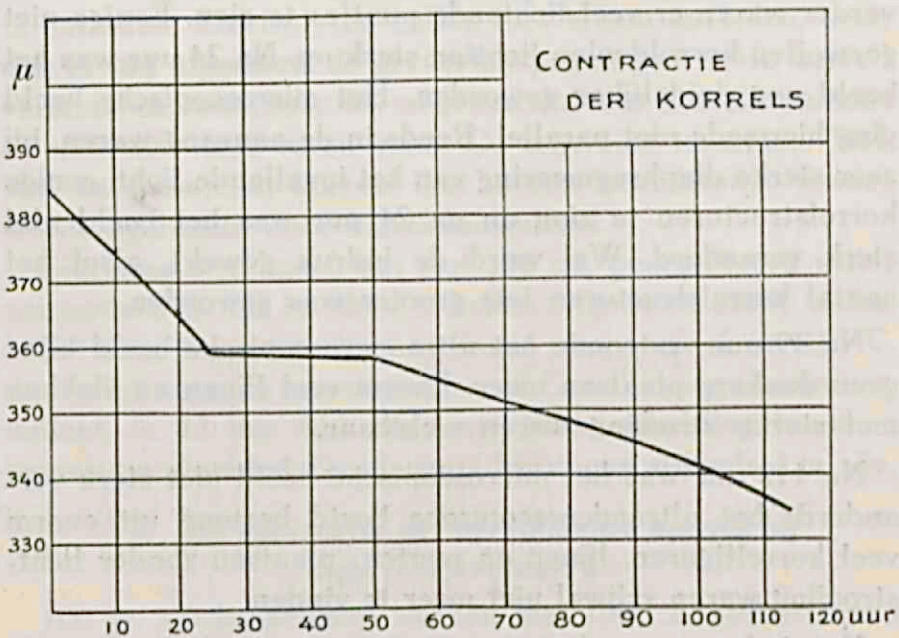
Na 112 uur was het microscopische beeld niet sterk veranderd; het ultramicroscopische beeld bestond uit enorm veel korrelfiguren, lijnen en punten; plaatsen zonder lichtstrooiing waren vrijwel niet meer te vinden.

Naast deze veranderingen trad een verandering van de korrelgrootte op. Een, in het normale microscopische beeld

optredende, korreelfiguur werd gemeten als functie van de tijd:

Tijd na de papbereiding. Diameter in μ

—	uur	384
16 $\frac{1}{2}$	uur	368
24	uur	359
49	uur	359
64	uur	352
96	uur	344
112	uur	336



We zien dat er contractie plaats vindt.

MECHANISCHE VERNIELING DER GEZWOLLEN KORRELS.¹⁾

Het beeld, dat we ons van pap gevormd hebben, n.l. een gezwollen, versmolten en gedeeltelijk gepeptiseerde korrelmassa, die bij hogere temperatuur in kleinere partikeltjes uiteenvalt, doet een anomalie bij het koken verwachten.

Stellen we ons een pap voor, die geheel uit een versmolten korrelmassa bestaat, dan zullen zich bij het koken van die pap dampbellen vormen uit het water in de gezwollen en versmolten massa. Bij deze fasenovergang van het water wordt de korrelstructuur ter plaatse uiteengerukt en de vorming van kleinere partikeltjes in de hand gewerkt.

De vorming van dampbellen zal een grooter effect hebben dan het bewegen van reeds gevormde dampbellen in de pap.

Naast deze korrelvernietiging vinden, bij hogere temperatuur, nog andere processen plaats n.l. korrelvernietiging door grootere moleculaire beweging, door vermindering van de kitkracht der hydrophobe plekken en door chemische reacties als hydrolyse.

Het moet dus mogelijk zijn, onder bepaalde omstandigheden, de pap sneller in viscositeit te doen dalen door koken dan door oververhitten zonder veel dampontwikkeling. Het doel van het volgende onderzoek was na te gaan in hoeverre deze vooropstellingen experimenteel te toetsen waren.

Bereidingsmethode van de pap.

Het was noodzakelijk een bereidingsmethode te vinden, die een in viskosimetrisch opzicht, zich homogeen gedragende pap opleverde. De volgende methode bleek aan deze eisch te voldoen. Het meel werd met het volle quantum water krachtig geschud en schuddende in kokend water

¹⁾ A. Meyer (Untersuchungen über die Stärkekörner Jena 1895, 16) vond, dat men met behulp van een eierklopper stijfsels bij 100 °C sneller kan doen overgaan tot amylosesolen.

geplaatst, totdat de gevormde pap 80°C had bereikt, waarna (nog steeds schuddende) werd afgekoeld tot 20°C . Een pap bevattende 0,5 gr. meel en 100 gr. water werd op deze wijze gemaakt en gecontroleerd in een *Ostwald* viskosimeter met ijkingswaarde 21,8 sec. Vier monsters van deze pap gaven de volgende resultaten:

37,5 sec.; 38,2 sec.; 38,6 sec. en 38,3 sec.

Vóór iedere monsternamen moest de pap geschud worden, want de viscositeit van de pap veranderde onder invloed van de zwaartekracht. Een pap die 42 uur gestaan had, gaf de volgende resultaten:

De viscositeit van een monster onder uit het vat was 77,6 sec. en van een monster boven uit het vat 24,4 sec.

Meer geconcentreerde pappen waren minder gevoelig voor de zwaartekracht en daarom werden bij het volgende onderzoek meer geconcentreerde pappen gebruikt; namelijk 5,00 gram aardappelmeel per 100 gram water en 4,39 gram aardappelmeel per 100 gram water.

1e Proef. De pap werd op de reeds beschreven wijze bereid. Twee papmonsters werden genomen, het eerste werd gekookt in een kookkolf voorzien van een terugvloei-keeler, het tweede werd in een toegesmolten buis verhit. Zoowel de kookkolf als de buis werden in één verhittingsbad geplaatst. Dit verhittingsbad was gevuld met een kokende CaCl_2 oplossing (met kookpunt 108°C). De verhitting werd 1 uur voortgezet, daarna werden het kolfje en de buis snel gekoeld tot 20°C . Van beide papmonsters werd nu de viscositeit bepaald, met behulp van een uitlooppipet met een waterwaarde van ongeveer 1 sec.

Verhitte pap 76,0 sec.

Gekookte pap 56,4 sec.

2e Proef. Eén monster pap werd in een toegesmolten buis verhit, vrij gasvolume $2\frac{1}{2}$ c.c., pap 10 c.c.).

Een tweede monster werd in een toegesmolten kolf verhit (vrij gasvolume 24 c.c., pap 20 c.c.).

Een derde monster pap werd in hetzelfde verhittingsbad gekookt, met een terugvloeikoeler op het kolfje.

Temperatuur van het CaCl_2 bad 114°C . Verhittingsduur 1 uur.

Gekookte pap	15,0 sec.
Pap verhit in gesloten kolf	29,2 sec.
Pap verhit in gesloten buis	53,0 sec.

3e Proef. Het vorige onderzoek herhaald.

Temperatuur van het CaCl_2 bad 112°C . Verhittingsduur 1 uur.

Gekookte pap	24,8 sec.
Pap verhit in gesloten kolf (20 c.c., vrij gasvolume 20 c.c. pap)	29,2 sec.
Pap verhit in gesloten buis (1 c.c., vrij gasvolume 10 c.c. pap)	186,6 sec.

4e Proef. De vorige proef werd herhaald in koolzuur-atmosfeer.

Temperatuur van het CaCl_2 bad 113°C . Verhittingstijd 1 uur.

Gekookte pap (CO_2 óver de pap gevoerd)	18,7 sec.
Pap verhit in gesloten kolf (20 c.c. CO_2 , 20 c.c. pap)	99,4 sec.

Er trad echter een effect op waarmee rekening gehouden diende te worden. In de kookkolven met terugvloeikoeler vormden zich tegen de wand meer geconcentreerde paphoeveelheden, wat er op wees dat de koking voornamelijk aan de wand plaats vond en dat het condenswater van de terugvloeikoeler slechts een gedeelte van de pap verdunde. De pap, die gebruikt werd voor de viskositeitsmetingen was door dit effect minder geconcentreerd.

Door de concentraties te bepalen, kwamen we tot de conclusie dat we, wilden we vergelijkbare pappen meten, de pap voor de kolven, die onder druk kwamen, moesten instellen op 4,39 gram meel per 100 gram water.

5e Proef. Een pap bereid uit 5.00 gram meel en 100 gram water werd op de bekende wijze in een kolf met terugvloeiakoeler, die in het CaCl_2 bad geplaatst was, gekookt. Tegelijkertijd werd een pap, bevattende 4,39 gram meel per 100 gram water, verhit in een kolf, bevattende 40 c.c. pap en 33 c.c. vrij gasvolume. Deze kolf werd vóór het plaatsen in het chloorcalciumbad eerst 6 min. in een kokend waterbad gezet, opdat de temperatuur van het chloorcalciumbad snel zou worden aangenomen.

Temperatuur van het CaCl_2 bad 114°C . Verhittingstijd 1 uur.

Gekookte pap 17,8 sec.

Verhitte pap 38,8 sec.

6e Proef. Het vorige onderzoek herhaald bij 110°C .
5 gram meel + 100 gram H_2O :

Gekookt pap 24,2 sec.

Verhitte pap (40 c.c. pap, 20 c.c. vrij gasvolume) 36,7 sec.

4,39 gram meel + 100 gram H_2O :

Verhitte pap (40 c.c. pap, 20 c.c. vrij gasvolume) 30,0 sec.

Hiermede is het voldoende bewezen, dat het mogelijk is de grootere korrelvernietiging door oververhitting te compenseeren, ja zelfs te overtreffen door dampbellen-ontwikkeling.

Men zij bij het experimenteeren echter voorzichtig. Allerlei neveninvloeden spelen een rol:

1e. kookpuntsvertragingen;

2e. optreden van te sterke dampontwikkeling aan de wand van de kookkolf; de hoofdmassa der pap wordt dan naar boven gedrukt en er *ontwikkelen* zich te weinig dampbellen in deze hoofdmassa;

3e. speelt het gasvolume boven de pap in de gesloten kolven een rol, evenals het feit of dit gasvolume zich onder of boven de verhittingsvloeistof bevindt;

4e. speelt de mate van verhitting een rol bij de pap in de gesloten kolven.

Van deze factoren zijn slechts de drie laatste geschikt voor experimenteel onderzoek.

Invloed van de factoren 2 en 4.

Een kolf met 65 c.c. pap en 3 c.c. vrij gasvolume werd op 120 °C verhit, een andere met 30 c.c. pap en voorzien van terugvloeikoeler, werd in hetzelfde verhittingsbad geplaatst. De onder druk verhitte pap bestond uit 4,39 gram meel per 100 gram water, de andere uit 5.00 gram meel per 100 gram water:

pap onder druk verhit 12,5 sec.

pap „normaal" gekookt 57,5 sec.

Aan de wand van de kolf, voorzien van terugvloeikoeler, trad zoo'n dampontwikkeling op, dat de pap naar boven werd gedrukt.

Invloed van factor 3.

Men ziet reeds vele voorbeelden tusschen de beschreven proeven, die er op wijzen dat een grooter gasvolume t.o.v. de paphoeveelheid in de kolf een lagere viscositeit veroorzaakt (iets wat duidelijk is daar de kans op dampontwikkeling toeneemt met het vergrooten van het gasvolume boven de pap).

Om duidelijk het gevolg van de gasruimte en de temperatuur van deze gasruimte te demonstreeren werd een kolf gedeeltelijk met pap gevuld, luchtledig gepompt en toegesmolten. Deze kolf werd tot even boven het papoppervlak in de verhittingsvloeistof (temp. 114 °C) geplaatst. De kolf bevatte 20 c.c. pap en 60 c.c. vrije ruimte. De pap begon zacht te koken en bleef gedurende de geheele verhitting (1 uur) koken, terwijl zich een condensaat boven in de kolf vormde, dat van tijd tot tijd in de pap druppelde.

Dat koken een zeer aparte plaats inneemt blijkt ook afdoende uit het volgende:

Kookten we een pap, bevattende 5 gram meel op 100 gram water, gedurende 1 uur in een waterbad met een CaCl_2 oplossing, die bij 107°C kookte, koelden we daarna af tot 20°C en maten we de viskositeit dan vonden we

6 min. na aanvang van het koelen 68,0 sec.

en 8 min. na aanvang van het koelen 62,8 sec.

(Kooktemperatuur $100,1^\circ\text{C}$.)

Verhitten we een pap, bevattende 4,39 gram meel op 100 gram water, in een waterbad op $\pm 99,0^\circ\text{C}$ gedurende 1 uur dan vonden we

6 min. na de aanvang van het koelen 237,8 sec.

11 min. na de aanvang van het koelen 307,5 sec.

(Deze pap werd 8 min. in het waterbad voorverhit.)

Van belang was het te weten hoe de 20 c.c. pap zich, in het 40 c.c. groot rondbodempje, gedurende de verhitting op het waterbad, thermisch gedroeg.

Brachten we een thermometer in het midden van de pap en roerden we niet dan vonden we na

— min.	60 $^\circ\text{C}$
3 min	85 $^\circ\text{C}$
8 min.	97,5 $^\circ\text{C}$
18 min.	98,5 $^\circ\text{C}$
34 min.	99,2 $^\circ\text{C}$
49 min.	99,2 $^\circ\text{C}$
68 min.	99,2 $^\circ\text{C}$

Deze temperatuur-tijdtabel is daarom van belang, omdat men bezwaar zou kunnen maken tegen de proeven waarbij pap verhit werd onder druk. Men zou n.l. kunnen veronderstellen, dat de pap midden in een kolf en veel lagere temperatuur zou bezitten dan het buitenbad. Dit is blijkens het bovenstaande niet het geval, temeer daar iedere kolf, die onder druk verhit werd, van tijd tot tijd werd omgedraaid waardoor de gasbel door de pap steeg en de pap wat geroerd werd.

De beschreven proeven verheffen boven alle twijfel dat inderdaad mechanische krachten de korrelstructuren vernielen kunnen en zoo de „viskositeit” der aardappelmeelpappen kunnen doen dalen.

DE OVERGANG VAN VERSTIJFSELDE KORRELS TOT COACERVAATSYSTEMEN.

In 1912 beschreef *Beyerinck*¹⁾ een experiment, waarbij onder het microscoop een 1 % aardappelmeelpap en een matig geconcentreerde tannine-oplossing werden samengebracht. Binnen in de korrel traden druppels op. De verklaring van dit verschijnsel is zeer eenvoudig: De tannine heeft de lyophiele samenhang tusschen micel en omringende vloeistof onderbroken, waardoor de hydratatiemantel der micellen veel kleiner geworden is. Verder heeft de tannine de aanwezige kitpunten sterk verzwakt, zoodat de micellen een grootere bewegingsvrijheid hebben verkregen. De tannine heeft aldus van het hydrogel geheel of gedeeltelijk een sol gemaakt en het laatste geeft aanleiding tot het vormen van coacervaten. Men kan dergelijke coacervaten ook maken door bij verstijfseld aardappelmeel een alcoholische loogoplossing te voegen (500 gr. alcohol en 20 gr. NaOH p. L.). De alcohol maakt dan de micellen kleiner en de NaOH verzwakt de kracht der kitplekken. Het gevormde sol coacerveert.

CRITISCH LITTERATUUR-OVERZICHT.

De meest op de voorgrond tredende theorie der stijfsels is de z.g. amylopektine-theorie. *Maquenne* en *Roux*²⁾ onderscheiden in het meel twee soorten substanties: de

¹⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 1911-1912/1252.

²⁾ C. R. 140, 1303 (1905).

amylosen en de amylopektine. De amylosen zijn verbindingen, die in water oplossen zonder verstijfselingsverschijnselen terwijl de amylopektine de typische stijfselvormer is.

Zeer veel onderzoekers hebben dit idee overgenomen en hebben methoden aangegeven om de amylose en de amylopektine te scheiden.¹⁾ Alle methoden komen neer op de scheiding van een sol en een gel, dat in het sol gedispergeerd is. De amylopektine is een meer resistente stof²⁾ tegenover de invloeden, waaraan men de stijfsel blootstelt, dan de amylose. Deze opvatting is in volkomen overeenstemming met het voorafgaande onderzoek, men leze slechts voor amylopektine: gezwollen korrel en voor amylose: gepeptiseerde korrel. De reactiviteit der solen zal natuurlijk veel grooter zijn dan die van de gezwollen korrels. In de solen worden de micellen gemakkelijk van alle zijden aangegrepen, terwijl de micellen in een gel beschermd worden door de omringende micellen waarmede zij één geheel vormen. Samec en zijn medewerkers³⁾ trachten een diepere beteekenis te geven aan het dualisme amylopektine—amylose. Zij beschouwen amylopektine als een phosphorzure amylose ester. Als steun voor deze theorie wijzen zij er op, dat amylopektine meer phosphorzuur bevat dan amylose, als beide producten een intensieve reiniging hebben ondergaan door dialyse. Volgens onze opvatting is dit een gevolg van de mindere toegankelijkheid van de micelcomplexen tegenover die van de vrije micellen. Hiermede willen wij niet ontkennen dat er amylophosphorzuren in het meel voorkomen, maar willen wij aangeven, dat we zoo'n micelcomplex onmogelijk kunnen beschouwen als een „molat”, een molecuulcomplex waarvan de stabiliteit *alleen* door chemische reacties in gevaar wordt gebracht.

¹⁾ Samec Kolloidchemie der Stärke 1927, 12. Z. Gruweska C. R. 146, 540 (1908).

²⁾ Samec Kolloidchemie der Stärke. Erstes Kapitel.

³⁾ M. Samec und F. von Hoeff Kolloidchem Beih, 5, 141 (1913).

Het onderzoek van *J. Northrop* en *J. M. Nelson*¹⁾ laat over het bestaan van amylophosphorzuren niet de minste twijfel. Zeer onaangenaam voor de theorie van *Samec* is echter de bestendigheid van de door hun afgezonderde producten. *Samec* neemt n.l. aan dat de viskositeitsdaling der stijfsels, als deze bij hogere temperatuur verhit worden, te wijten is aan een verzeeping van de phosphorzure esters, terwijl de Amerikaansche onderzoekers hun producten hebben verkregen op een methode, die volgens deze opvatting zéér sterke verzeeping teweeg had moeten brengen. *Northrop* en *Nelson* wijzen zelf op deze tegenstrijdigheid terwijl *Samec*²⁾ zich bercept op de verandering van het phosphorgehalte van de stijfsels na verhitting en dialyse. Het is echter niet moeilijk een verklaring te geven voor deze tegenstrijdigheid. De amylophosphorzuren van *Northrop* en *Nelson* zijn zeer goed oplosbare producten, die zeer zeker in vele opzichten verband zullen houden met de in de zetmelen aanwezige amylophosphorzuren. Het lijkt mij waarschijnlijk, dat ook de amylophosphorzuren van de zetmelen zelf oplosbaar zijn in water, al is het dan ook niet zoo sterk als de gehydrolyseerde producten, die *Northrop* en *Nelson* verkregen hebben. De proeven van *Samec* komen dan neer op een peptiseering der gezwollen korrels waarbij de ingesloten amylophosphorzuren door dialyse beter te verwijderen zijn.

Dat er inderdaad organisch gebonden phosphorzuur door het membraan kan gaan, heeft *Samec* aangetoond. Zetmeel dat door ultraviolette stralen belicht is, levert oplossingen die bij dialyse organisch gebonden phosphorzuur door het membraan verliezen (*Kolloid Chem. Beih.* 23, 377 1926).

Het is begrijpelijk dat met het dalen van de viscositeit van een stijfsel, de electriche geleidbaarheid stijgt, evenals de hoeveelheid dialyseerbare phosphor. Een groot bezwaar

¹⁾ *J. Am. Soc.* 38, 472 (1916).

²⁾ *M. Samec* *Kolloidchemie der Stärke* 1927-22. Zie ook *J. J. Lijnst* *Zwikker* diss. A'dam 1919, 10.

tegen de verzeepingstheorie van Samec is verder de abnormaliteit in de viskositeitslijn van de stijfsels bij het kookproces. Een chemische theorie staat hier tegenover de niet te overbruggen moeilijkheid van een negatieve temperatuurscoëfficiënt van de chemische reactie-snelheid. De door mij ontwikkelde peptisatie-theorie doet deze abnormaliteit echter verwachten.

Verder zoekt Samec¹⁾ steun voor zijn opvatting bij de synthetische amylophosphorzuren. Hij laat zien dat de invoering van een phosphorzuurgroep in een „niet gelatineerende“ amylose, gegelatineerde producten *kan* opleveren. Tevens blijkt uit het onderzoek dat er ook niet gegelatineerde phosphorzure verbindingen ontstaan zijn. Bij zijn beschouwingen houdt Samec onvoldoende rekening met het feit, dat gelatineering niet alleen gebonden is aan de samenstelling der stof maar ook aan de omstandigheden als concentratie, temperatuur, lading en hydratatie. Natuurlijk is het mogelijk dat de aanwezigheid van amylophosphorzuren de gelatineering van amylosen bevordert, maar voor de noodzakelijkheid van hun aanwezigheid is geen bewijs geleverd.

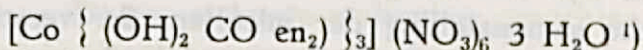
Samec toont aan dat verzeeping van de gegelatineerde phosphorzure esters de gelstructuur verloren doet gaan, maar levert geen bewijs, dat verlies van de gelstructuur *steeds het gevolg* is van verzeeping. Slechts als dit laatste zou worden aangetoond, zou de theorie van Samec juist zijn. De proeven over de invloed van dampontwikkeling in de gelen doen echter reeds zien, dat het wel degelijk mogelijk is de gelen op andere wijze te vernietigen dan door verzeeping.

De opvatting, dat de eigenschappen der zetmelen verklaard kunnen worden door de chemische processen, die er in plaats vinden, onder negeering van de mogelijkheid van de invloed der mechanische krachten, is onjuist.

Verder is de theorie van Samec niet in staat de invloed

¹⁾ Samec en Anka Mayer Kolloidchem. Beih 16, 89 (1922).

van geringe electrolythoeveelheden op de stijfselsolen bevredigend te verklaren. B.v. is de theorie van Samec niet in staat de invloed van hexolzout



op zetmeelsolen te verklaren terwijl deze invloed door de door H. G. Bungenberg de Jong ²⁾ ontwikkelde theorie volkomen bevredigend wordt verklaard.

Groote moeilijkheden ondervindt de amylopektine-theorie als zij verklaring moet geven van de eigenschappen der verschillende zetmeelsoorten. Lijnst Zwikker ³⁾ is het niet eens met de amylophosphorzuur-theorie van Samec, omdat er bij de verschillende zetmelen geen verband bestaat tusschen de viscositeit en het amylopektine-gehalte der oplossingen. Deze moeilijkheid brengt Samec er later toe, meerdere amylopektinen in te voeren (zie de tabel op pg. 30 v. Kolloidchemie der Stärke 1927).

Bij het tarwemeel voert Samec ⁴⁾ de chemische opvatting der zetmelen nog verder door. Hij neemt aan dat de amylopektine van het tarwemeel een verbinding is van een amylophosphorzuur met eiwit. Een dergelijk complex zou moeten verklaren, dat een belicht gel van tarwemeel bij kataforeseproeven een positief karakter blijkt te bezitten. De positieve lading zou dan verklaard worden door het basische karakter van het eiwit. Hiertegen is aan te voeren, dat het basische karakter reeds geneutraliseerd moet zijn door de binding van het eiwit met het amylophosphorzuur. In dezelfde publicatie neemt Samec stelling tegenover de opvatting van Lijnst Zwikker ⁵⁾ dat men de oorzaken van de verschillen der amylopektinen moet zoeken in de verzadiging van de amylophosphorzuren met verschillende kationen.

Al deze moeilijkheden verdwijnen, zoo gauw men afziet

¹⁾ en = $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{NH}_2)_2$.

²⁾ Rec des Trav. Chim. 43, 194 (1924).

³⁾ diss. Amsterdam 1919, 40.

⁴⁾ Biochem. Zeitschr. 186, 337.

⁵⁾ Rec. des trav. bot. neerlandais 18. 98 (1921).

van de opvatting, dat de amylophosphorzuren alleen de eigenschappen der stijfsels beheerschen. De verschillen der zetmelen zijn dan terug te voeren tot: 1e. verschillen in chemische samenstelling der micellen; 2e. verschillen in ladingstoestand van het micel-oppervlak; 3e. verschillen in dichtheid van de pakking der micellen (kapillair-wijdte). Het is dan volkomen begrijpelijk, dat de viscositeit der stijfsels geen direct verband houdt met de hoeveelheid organisch gebonden phosphorzuur in het meel. Men wordt niet gedwongen tot aannemen van moleculen met proporties van kolloide deeltjes, zooals *Samec* dit b.v. moet doen voor tapioca-amylopektine, dat per phosphoreequivalent 2806 $C_{12} H_{20} O_{10}$ groepen¹⁾ bevat (als bol gedacht heeft zoo'n molecuul *ongehydrateerd* een middellijn van 12 $\mu\mu$).

Amylophosphorzuur en z'n verbindingen zijn niet meer de eenig beheerschende factoren voor de lading der zetmelen, zoodat een omlading als door hexolzout geen moeilijkheden behoeft op te leveren. Verder worden de proeven van o.a. *Alsberg* en *Bakhuizen* begrijpelijk. Deze onderzoekers^{2) 3) 4)} wijzen er op, dat intensief malen van meel in staat is de korrels in koud water te laten zwellen en te laten peptiseeren. Deze gemalen korrels bezitten onder het polarisatie-microscop geen assenkruis meer. Deze proeven, die in zekere zin aansluiten aan de proeven van *Lijnst Zwikker*⁵⁾ over het fijnwrijven van meel, zijn te beschouwen als mechanische vernietigingen van de korrelstructuur, waardoor de weerstand tegen verstijfseling verminderd wordt. Zij zijn door chemische theorieën uiterst moeilijk te verklaren.

¹⁾ Kolloidchemie der Stärke 30.

²⁾ Carl L. Alsberg en E. P. Griffing. Cereal chemistry. St. Paul 1925/325

³⁾ Carl L. Alsberg en E. E. Perry Journ of biological chemistry Baltimore 63, 66 (1925).

⁴⁾ H. L. van de Sande Bakhuizen roceedings Society for Experimentale. Biology and Medicine New York 23, 195 (1925).

⁵⁾ J. J. van Lijnst Zwikker diss Amsterdam 1919, 12.

Concludeerend kunnen we zeggen, dat de amylopektinetheorie, zooals deze door *Samec* en anderen ontwikkeld is, niet in staat is de eigenschappen der zetmelen bevredigend te verklaren. De enorm hooge moleculair gewichten, die hij gedwongen is aan te nemen voeren *Samec* tot de opvatting, dat men niet aan moleculen moet denken maar aan molecuulaggregaten, waarin de elementair-moleculen worden samengekit door restvalenties en „Kristallbildungskräfte”.¹⁾ Dergelijke aggregaten spiegelen ons dan reuzemoleculen voor.

Deze opvatting komt grootendeels overeen met de voorstelling der kolloïdchemici over de samenstelling van een micel, vooral als *Samec* niet uitsluitend „elementairmoleculen” maar ook watermoleculen en electrolyten aan het complex doet deelnemen.

Zoo'n micel, zoo'n aggregaat voert dan een zelfstandig bestaan of wordt door kapillaire waterlaagjes gekit aan andere micellen. Deze opvatting laat de mogelijkheid open voor mechanische vernietiging van micelgroepen.

Het korrel-individu der zetmelen is een complex van molecuulaggregaten terwijl de theorie van *Samec*, in z'n interpretatie der feiten, de korreleenheid te veel opvat als één geheel molecuulaggregaat. Hiermede hangt samen dat men ieder verschijnsel terug wil voeren tot een chemisch proces en te weinig ruimte overlaat voor mechanische processen.

Een zeer sterke steun meent *Samec*²⁾ te vinden in het toepassen van de amylopektinetheorie op de experimenten met ontascht aardappelmeel, volgens *Wolff en Fernbach*.³⁾ Een dergelijk ontascht meel levert veel dunnere stijfsels dan een normaal meel. Dit verschijnsel is echter ook verklaarbaar met behulp van de, in dit proefschrift ontwikkelde,

¹⁾ M. *Samec*. Kolloïdchemie der Stärke 1927, 448.

²⁾ *Samec und von Hoeft*. Kolloïdchem. Beih. 5, 141 (1913).

³⁾ *Wolff und Fernbach* C.R. 140, 1403 (1905).

theorie. Ontascht meel zal n.l. een grootere kapillair-electrische lading bezitten. Hierdoor stooten de micellen elkaar onderling sterker af en zal er bij verstijfseling grootere peptisatie optreden.

Verder spelen chemische invloeden, als zwakke hydrolyse (Wolff en Fernbach gebruiken immers zoutzuur) een rol.

SAMENVATTING.

In de inleiding van dit proefschrift is een theorie over de bouw van de aardappelmeelkorrel ontwikkeld, die instaat bleek de volgende tegenstellingen te verklaren:

1e. bij hoogere temperatuur trad verstijfseling van een aardappelmeel-suspensie in water op terwijl de micellen van het meel *minder* gehydrateerd waren;

2e. tannine werkte *bevorderend* op de verstijfseling terwijl deze stof *dehydrateerend* werkte;

3e. kaliumsulfaat *remde* de verstijfseling en *dehydrateerde* de micellen *niet*.

De kitkracht der hydrophobe plekken werd, naast de volume-elasticiteit van de kitvloei-stof, voornamelijk teruggevoerd tot de grensvlakspanning kitvloei-stof—vrije vloei-stof. Steun hiervoor werd gevonden in het samengaan van positieve adsorptie met verlaging van de verstijfselings-temperatuur en van negatieve adsorptie met verhooging van de verstijfselingstemperatuur.

Stijfsels werden beschouwd als labiele systemen onderhevig aan vele kolloïdchemische processen als gelatineering, korrelversmelting en peptisatie. De amylopektine-theorie van Samec bleek niet in staat te zijn de abnormaliteit der stijfsels bij koken te verklaren.

STELLINGEN.

I.

Bij de zwelling der gelen lette men vooral op de weerstand der kitplekken in deze gelen.

II.

De theorie, dat watermoleculen bij hun adsorptie gericht worden, is niet in staat de eigenschappen van de vloeistof in de kitplekken der gelen te verklaren.

Conmar Robinson, diss. Utrecht 1929, 10.

III.

In tegenstelling met de opvatting van *Katz* is het waarschijnlijker, dat de *Röntgen*-interferentielijnen bij het rekken van caoutchouc ontstaan door gelijkrichting van kristallieten.

J. R. Katz, *Die Naturwissenschaften* 13, 412 (1925).

IV.

De theorie, dat katalysatoren een niet gebalanceerd electricch krachtveld moeten bezitten, is te toetsen door de katalytische eigenschappen van cobaltzouten met steeds meer verzadigde nevenvalenties na te gaan.

R. G. Norrish, *Journ. Chem. Soc.* 1923, 3006.

V.

De organische chemie zal in vele gevallen (speciaal bij oplossingen) het begrip „groote moleculen” moeten laten vallen. Zij worden ons slechts voorgespiegeld, doordat de stof kolloiddispers verdeeld is.

VI.

De theorie van *Schlenk* over de additie van alkaliemetalen aan onverzadigde verbindingen is niet te handhaven.
Ann. 479 (1930).

VII.

Het gebruik van standaardstoffen in de calorimetrie, voor het bepalen van verbrandingswarmten, is niet aan te bevelen.

VIII.

Ten onrechte beweert *Ostwald*, dat een verlaging van de dispersiteit van kleurstoffen steeds begeleid wordt door een verschuiving van het absorptie maximum naar grotere golflengten.

Wo. *Ostwald* en *H. Rudolph*, Kolloidchem. Beih. 30, 416 (1930).

U
19