



Eenige aspecten van het kolloïde gedrag van amylose, amylophosphorzuur en cellulose

<https://hdl.handle.net/1874/321345>

EENIGE ASPECTEN VAN HET
KOLLOIDE GEDRAG VAN AMYLOSE,
AMYLOPHOSPHORZUUR
EN CELLULOSE



P. KOETS

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

recht
5

1-21-1922 - 1931

EENIGE ASPECTEN VAN HET
KOLLOIDE GEDRAG VAN AMYLOSE,
AMYLOPHOSPHORZUUR EN CELLULOSE

P. KOETS.

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2738 254 2

EENIGE ASPECTEN VAN HET KOLLOIDE GEDRAG VAN AMYLOSE, AMYLOPHOSPHOR- ZUUR EN CELLULOSE

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUUR-
KUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE
UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAG-
NIFICUS Dr. H. BOLKESTEIN, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBE-
GEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAA
DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP M A A N D A G 1
J U L I 1935, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR, DOOR

PIETER KOETS

GEBOREN TE WOENSEL

N.V. UITGEVERS-MAATSCHAPPIJ „DE TIJDSTROOM”
LOCHEM 1935

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

De Schrijver
wenscht bij het verschijnen van dit proefschrift
uitdrukking te geven aan zijn gevoelens van
grootte erkentelijkheid tegenover zijn Promotor
Prof. Dr. H. R. Kruyt voor de gelegenheid hem
geboden dit onderzoek te volbrengen, voor de
belangstelling bij het uitwerken ervan en voor
de vele gesprekken, waarbij zijn inzichten vorm
hebben gekregen. Maar bovenal voor het ver-
trouwen en den steun, die hij ook in voor-
afgaande jaren en onder uiteenloopende om-
standigheden heeft ontvangen en die hem de
blijdschap in zijn werk hebben doen bewaren.

I N H O U D

HOOFDSTUK I	INLEIDING
HOOFDSTUK II	HET GEDRAG VAN AMYLUM SOLUBILE IN NATRONLOOG
HOOFDSTUK III	OMLADINGSVERSCHIJNSELEN BIJ AMYLOSE- SOLEN
HOOFDSTUK IV	AMYLOPHOSPHORZUUR
HOOFDSTUK V	HET VRAAGSTUK DER AMYLOPECTINE
HOOFDSTUK VI	DISPERSIES VAN CELLULOSE IN NATRONLOOG
HOOFDSTUK VII	EENIGE OPMERKINGEN OVER HYDROPHIELE KOLLOIDEN

Hoofdstuk I

INLEIDING

§ 1. Amylose, het belangrijkste bestanddeel van het plantaardige zetmeel, behoort tot de groep van polymere koolhydraten met de bruto-formule $(C_6H_{10}O_5)_n$, waarvan de organische structuur gedurende de laatste vijftien jaar belangrijk is opgehelderd. Zij worden thans opgevat als te zijn ontstaan uit moleculen van enkelvoudige hexosen (glucose, fructose), die zich in den vorm van gesloten ringen (glucopyranose- of fructofuranoseringen) door bemiddeling van zuurstofbindingen tot ketens hebben aaneengelegd ¹⁾. De lengte van deze ketens, dat is het aantal hexose-eenheden, waaruit de keten is opgebouwd, bepaalt de plaats van de individueele stoffen in de homologe reeks.

Van de polymere koolhydraten, die in de natuur voorkomen, is de ketenlengte het grootst bij cellulose, namelijk 100—200 glucose-eenheden, korter bij amylose met 24—30 glucose-ringen en inuline met 30 fructose-eenheden, terwijl de keten bij glycogeen slechts uit 12 glucose-eenheden is samengesteld ²⁾.

De structuur in vasten toestand is vooral bij cellulose met behulp van de Röntgen-analyse uitvoerig onderzocht, waarbij de voorstelling is ontstaan, dat de ketens evenwijdig aan elkaar zijn gebundeld in een kristalliet, waarin zij zijdelings door cohaesiekrachten zijn verbonden. Naarmate deze ketenmoleculen langer worden, stijgt ook de moleculaire associatiekracht ³⁾.

Met de lengte van de ketens wijzigt zich dan ook het fysisch gedrag van de stof in de homologe reeks, waarvan wij hier alleen op dat ten opzichte van water nadruk willen leggen. Is de keten zeer kort, als bij rietsuiker of maltose, dan gaat de stof in water moleculair-dispers in oplossing. Is de keten zeer lang, zoals bij cellulose of weinig gehydrolyseerde afbraakproducten daarvan, dan is zij ook bij kookhitte in water onoplosbaar. Tus-

¹⁾ Zie voor de bewijsvoering bijv. de samenvatting in: FREUDENBERG, Tannin, Cellulose, Lignin (1933), pp 90—114.

²⁾ Samenvatting bij HAWORTH en HIRST, Transact. Faraday Soc. 29, 14 (1933).

³⁾ MEYER en MARK, Ber. 61, 593 (1928).

schen deze beide uitersten liggen stoffen met gemiddelde ketenlengte, als amylose en glycogeen, die, hetzij bij verwarming of reeds bij kamertemperatuur, zich in water kolloïd-dispers verdeelen.

Het is in het bijzonder aan dezen kolloïden toestand, dat wij in het volgende onze aandacht zullen wijden.

§ 2. Het kolloïde gedrag van oplossingen van amylose is onder meer onderwerp van onderzoek geweest, zowel in een publicatie van BUNGENBERG DE JONG ¹⁾, als in een van KRUYT en EDELMAN ²⁾. Zij hebben de amylose daarbij gerangschikt onder de lyophile kolloïden, dat wil zeggen, zij hebben herkend, dat de factoren, die bepalend zijn voor de stabiliteit van de kolloïde dispersie, ook hier lading en hydratatie zijn.

Terwijl dit resultaat voldoende kan zijn voor een algemeene classificatie, rijzen er verdere vragen, wanneer men de amylose als schakel in de keten van polymere koolhydraten ziet. Immers cellulose heeft geheel dezelfde constitueerende bouwstenen als amylose, de aard van den wand is hier dus waarschijnlijk geheel dezelfde. Volgens het karakter van den wand zou cellulose dus ook lyofiel zijn, niettemin is er geen sprake van, dat van cellulose stabiele dispersies gemaakt kunnen worden als bij amylose of glycogeen. Eerder heeft cellulose in dit opzicht het karakter van een lyophoob kolloïd.

Vergelijkt men amylose met andere lyophile kolloïden, bijv. met agar of arabische gom, dan ook blijkt de boven aangehaalde algemeene klassificatie veel onbeantwoord te laten. Het kolloïd-chemisch gedrag van amylose verschilt toch in vele opzichten van dat der andere stoffen. Reeds is de stabiliteit van de dispersie in water niet met die van een agar- of arabische gom-sol vergelijkbaar. Vooral in iets meer geconcentreerde oplossing vertoont een sol van bijv. amyllum solubile retrogradatie, het wordt steeds meer opalescent en vlokt tenslotte uit.

Terwijl de genoemde lyophile kolloïden met andere, positief geladen componenten het verschijnsel der complex-coacervatie kunnen geven, doet amyllum solubile dit niet of althans in veel

¹⁾ H. G. BUNGENBERG DE JONG, *Rec. trav. chim.* **43**, 190 (1924).

²⁾ KRUYT en EDELMAN, *Koll. Beih.* **36**, 350 (1932)

mindere mate, evenmin als glycogeen. Ook ten opzichte van de auto-complex-coacervatie, een andere kenmerkende eigenschap van de groep der lyophiele kolloïden, gedraagt amylose zich afwijkend, terwijl nu glycogeen onder geschikte condities weer wel tot druppelvorming is te brengen.

Hebben de juist genoemde onderzoekers het gemeenschappelijke aangetoond in het kolloïde gedrag van amylose en dat van andere lyophiele kolloïden, wij hebben getracht het inzicht in dit gedrag te vergrooten door de karakteristieke factoren op te sporen, die amylose als lyophil kolloïd van de andere doen verschillen. Het zoeken naar de eenheid in de verscheidenheid is ongetwijfeld van groot belang, voor een goede kennis van de materie is het kennen van de verscheidenheid in de eenheid van even groote waarde.

H o o f d s t u k II

HET GEDRAG VAN AMYLUM SOLUBILE IN NATRONLOOG

§ 1. Een middel om nader inzicht te krijgen in de ladingsverhoudingen en stabiliteitscondities van amylose-solen hebben wij gemeend te vinden in de verandering van het gedrag van deze solen bij toevoeging van toenemende hoeveelheden NaOH.

Als uitgangsstof maakten wij, evenals dat door BUNGENBERG DE JONG en door KRUYT en EDELMAN is geschied, gebruik van amyllum solubile MERCK, een product met 0.2 % asch. Zooals reeds door SAMEC is opgemerkt ¹⁾, hebben wij in dit preparaat niet het zuivere koolhydraat amylose voor ons. Het bevat als bijmengsel nog gemiddeld 0.2 % P₂O₅, dat organisch, dat wil zeggen grootendeels niet dialyseerbaar, gebonden aanwezig is. Op de herkomst en de beteekenis van deze bijmenging komen wij in Hoofdstuk V terug.

Vroegere onderzoekingen

§ 2. Uit vroegere onderzoekingen is reeds de uitzonderlijke werking van NaOH op amylose alsook op natuurlijk zetmeel naar voren gekomen. SAMEC ²⁾ heeft de binding van NaOH aan zetmeel en de stabiliseerende werking daarvan op zetmeelsolen reeds beschreven. Verschillende onderzoekers hebben van NaOH of KOH gebruik gemaakt om amylose uit zetmeel op gemakkelijke wijze bij gewone temperatuur tot peptisatie te brengen ³⁾. De sterke verlaging van de verstijfselingstemperatuur van zetmeel door kleine hoeveelheden NaOH en de sterke zwellings- en „ver-smelting” van zetmeelkorrels in alkalisch milieu zijn reeds bij herhaling waargenomen ⁴⁾.

¹⁾ SAMEC, Koll. Beih. 33, 269 (1931)

²⁾ SAMEC, Koll. Beih. 8, 33 (1916).

³⁾ GATIN-GRUZEWSKA, Compt. rend. 146, 540 (1908)
FOUARD, L'état colloïdal de l'amidon (1911)

⁴⁾ SAMEC, Kolloidchemie der Stärke (1927) p. 178.

REYCHLER, Bull. Soc. Belg. 29, 118, 311 (1920)

VAN DER HOEVE, Dissertatie Utrecht (1930)

MANDELS en BAILEY, J. Am. Chem. Soc. 55, 1981 (1933)

Duidelijk komt de tegenstelling tusschen NaOH en neutrale electrolyten in hun werking op amylose-solen naar voren in het onderzoek van BUNGENBERG DE JONG over de viscositeit van solen van amyllum solubile. Terwijl toevoeging van neutrale electrolyten in zeer kleine concentraties een verlaging van de relatieve viscositeit veroorzaakte, die, zooals bij dit electroviskeus effect verwacht kon worden, des te grooter werd naarmate de lading van het betrokken kation hooger was, en ook HCl in kleine concentraties viscositeitsverlagend werkte, vertoonde NaOH een afwijkend gedrag. Hier veroorzaakt namelijk toevoeging van NaOH in kleine concentratie onmiddellijk een stijging van de relatieve viscositeit, die bij circa 0.4 milli-aeq. NaOH per Liter een maximum doorloopt, vervolgens tot een NaOH concentratie van 0.75 milli-aeq. daalt, om van dat punt af tot de hoogste onderzochte concentratie van 5 milli-aeq. weer krachtig te stijgen.

Een volkomen soortgelijk gedrag had ook SAMEC ¹⁾ reeds vastgesteld voor den invloed van NaOH en KOH op de viscositeit van oplossingen van aardappelzetmeel. Over de verklaring van deze stijging der viscositeit verschillen de beide auteurs van meening. Uit SAMEC' werk is echter aannemelijk te maken, dat het in de viscositeitskurve optredende maximum en het daarop volgende minimum, tusschen 0 en 1 milli-aeq. NaOH per Liter, samenhangt met het gehalte aan phosphorzuur in het aardappelzetmeel, respectievelijk amyllum solubile. Door langdurig verhitten van zetmeel met water onder druk op 120° gaat namelijk het organisch gebonden phosphorzuur door verzeeping van amylophosphorzuur in dialyseerbaren toestand over ²⁾. Tegelijk hiermee verdwijnen nu het maximum en het minimum uit de viscositeitskromme met loog. Bij voldoende afsplitsing van het organisch gebonden phosphorzuur wordt de invloed van kleine hoeveelheden NaOH op de viscositeit van zetmeeloplossingen weergegeven door een regelmatig verloopende, stijgende kromme.

Terwijl nu SAMEC voor deze toeneming der viscositeit de vorming

¹⁾ SAMEC, Koll. Beih, 8, 33 (1916).

²⁾ SAMEC, Koll. Beih 6, 34 (1914); 8, 33 (1916), zie ook Transact. Faraday Soc. 31, 393 (1935).

van gehydrateerde alcoholaten aanneemt, geeft BUNGENBERG DE JONG er de voorkeur aan deze meer algemeen toe te schrijven aan de versterking van de lyophile eigenschappen van de amylosedeeltjes in alkalisch milieu.

Beide onderzoekers hebben het viscositeitsverloop echter slechts onderzocht bij NaOH concentraties, die 5 milli-aeq. per Liter niet te boven gaan. Waar nu uit andere onderzoekingen bekend is, dat krachtige zwellen en peptisatie van amylose eerst optreedt bij NaOH concentraties van circa 100 milli-aeq. per Liter, hebben wij ook om deze reden het onderzoek van de viscositeit van amylosesolen in de eerste plaats uitgebreid tot hogere NaOH concentraties.

Uiterlijke verschijnselen

§ 3. Bij voortgezette toevoeging van NaOH aan een oplossing van amyllum solubile MERCK treden eenige merkwaardige uiterlijke verschijnselen aan het licht.

Een oplossing van amyllum solubile in water vertoont een opalescentie, die sterker is naarmate de oplossing meer is geconcentreerd en die toeneemt naarmate de oplossing langer wordt bewaard. Op den duur kan, bij voldoende geconcentreerde amyllum-oplossing, de opalescentie in vlokking overgaan.

Verhoging van de concentratie aan NaOH doet aanvankelijk, bij gelijkblijvend amyllumgehalte, deze opalescentie vrijwel niet veranderen. Tusschen 0.12 N en 0.13 N NaOH treedt echter abrupt een verandering op, waarbij de opalescente oplossing volkomen opheldert en nu nog slechts in het licht van een booglamp een Tyndallkegel vertoont. Bij geleidelijke verhoging van de NaOH concentratie treedt er tot 3 N NaOH geen verandering meer op. De Tyndall kegel blijft bestaan. Het systeem blijft geheel vloeibaar. Wordt echter de NaOH concentratie nu verder opgevoerd tot 3.6 N en de oplossing eenige uren rustig aan zich zelf overgelaten, dan treedt gelatineering op tot een geheel doorzichtig, vast gel. Deze „prise en masse” heeft zelfs plaats bij een concentratie aan amyllum van slechts 0.1 %, mits de NaOH concentratie grooter is dan 3.5 N.

Deze gelen blijven ook bij hogere NaOH concentraties optreden

en zelfs bij 9 N NaOH heeft geen uitvlokking plaats. Met den tijd verliezen deze gelen hun vastheid niet, van syneresis hebben wij niets waargenomen.

Niet alleen amyllum solubile solen, ook oplossingen van natuurlijk zetmeel vertoonen deze beide verschijnselen: verdwijnen der opalescentie bij 0.13 N NaOH en gelatineering (prise en masse) bij 3.6 NaOH. Het is zelfs niet noodig het zetmeel daartoe eerst in oplossing te brengen. Het verdwijnen der opalescentie bij 0.13 N NaOH komt overeen met het reeds door REYCHLER en door VAN DER HOEVE waargenomen „versmelten” van de zetmeelkorrels in loog van deze concentratie. Evenzoo ontstaat uit droog zetmeel bij aanmengen met loog tot een eindconcentratie van 3.6 N, na voorbijgaande oplossing, het bovenbeschreven vaste gel. Slechts is het hier gewenscht, teneinde een homogene inwerking te verkrijgen, het droge zetmeel tevoren in een weinig koud water te verdeelen.

Phosphorzuurvrije amylose

§ 4. De vraag rijst hier of de beide boven beschreven verschijnselen toegeschreven moeten worden aan de inwerking van NaOH op het koolhydraat amylose zelf, dan wel of het phosphorzuur, dat immers zoowel in amyllum solubile MERCK als in natuurlijk zetmeel voorkomt, hierbij een rol speelt. Dit laatste moeten wij ontkennen. Wij hebben daartoe namelijk ook amylose bereid, die vrij was, niet alleen van phosphorzuur, maar ook van de andere natuurlijke bijmengsels, als eiwit e.d. en wel volgens de electrodecantatie methode van SAMEC ¹⁾ uit een 4 % oplossing van aardappelmeel. Hierbij scheidt zich, zooals door SAMEC is beschreven, het amylopectine op den bodem van het electro-dialysevat in den vorm van een gel af. De bovenstaande vloeistof, die na drie dagen dialyseeren geheel helder is, is een zeer verdunde oplossing van zuivere amylose (amyloamylose volgens SAMEC). Bij indampen onder verminderden druk vlokt na eenigen tijd de amylose uit deze oplossing uit. Na afcentrifugeeren is dit product zelfs na koken niet meer volledig in water te dispergeeren. Evenmin is

¹⁾ SAMEC en MAYER, Compt. rend. 173, 321 (1921)
SAMEC, MINAEFF en RONZIN, Koll. Beih. 19, 203 (1924).

dit het geval met de amylose, die men uit de oorspronkelijke, verdunde oplossing kan krijgen door precipiteeren met alcohol. De zoo verkregen amylose vertoont geen reductievermogen ten opzichte van Fehling's proefvocht en analytisch is er geen phosphor noch stikstof in aan te toonen. Dit is een eerste aanwijzing, dat het geheel zuivere koolhydraat amylose in zijn oplosbaarheid in water reeds zeer veel lijkt op het hogere polymeer cellulose. Niettemin gaat het in loog van een concentratie van 0.13 N vlot in oplossing en bij verhooging van de NaOH concentratie tot 3.6 N geeft de oplossing het reeds genoemde gelatineeringsverschijnsel.

De beide boven beschreven verschijnselen zijn dus inderdaad eigenschappen van het polymere koolhydraat zelf en zijn niet afhankelijk van de in amyllum solubile of in natuurlijk zetmeel aanwezige bijmengselen.

Viscositeitsverloop bij toenemende NaOH concentratie

§ 5. Wij hebben nu de verandering bepaald van de relatieve viscositeit van een amyllum solubile oplossing in afhankelijkheid van de NaOH concentratie en wel over een concentratie-gebied van 0 tot 3 N NaOH.

Als standaardoplossing gebruikten wij een 2 % oplossing van amyllum solubile MERCK, bereid door een papje van 4 gram droge stof, aangewreven met 20 cc koud water, uit te gieten in 150 cc kokend water in een tevoren gewogen erlenmeyer. Na 20 minuten doorkoken werd afgekoeld, gefiltreerd en met water opgevuld tot 200 gram oplossing. De afzonderlijke verdunningen hiervan werden gemaakt door 1 cc van deze oplossing met de gewenschte hoeveelheid natronloog en water te brengen op 10 cc totaal, zoodat onze eindconcentratie aan amylose constant 0.2 % was.

De viscositeiten werden op de gebruikelijke wijze gemeten met behulp van een OSTWALD viscosimeter volgens BUNGENBERG DE JONG¹⁾ in een thermostaat bij 25 ° C. De meting geschiedde voor iedere nieuwe oplossing onmiddellijk na de menging. Als blanco's

¹⁾ BUNGENBERG DE JONG, Rec. trav. chim. 42, 1 (1923).

werden steeds bepaald de doorlooptijden van dezelfde NaOH concentraties in water.

Gedurende den tijd noodig voor het meten van de geheele serie veranderde de doorlooptijd van de waterige amyllum oplossing zelf een weinig ²⁾. Wij hebben voor deze verandering echter geen correctie in onze metingen ingevoerd. Deze retrogradatie toch is op te vatten als een zich aaneenleggen van micelconglomeraten ten gevolge van het feit, dat in water de stabiliteitsvoorwaarden voor het sol onvoldoende zijn, waardoor het op den duur de neiging heeft te vlokken. Volgens de opvatting, die wij later zullen ontwikkelen, wordt deze verkleefing der deeltjes bij het inbrengen in een loogconcentratie boven 0.13 N weer geheel teniet gedaan, daar de condities voor een stabiel sol nu wel aanwezig zijn. Wij hebben dan ook in voldoende alkalisch milieu geen rekening ge-

TABEL I

Eindconc. NaOH in aeq. per L.	t_s	t_0	$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$	$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ in %
0	99.9	92.1	0.085	100
0.05	105.3	92.7	0.136	159.8
0.1	106.7	93.4	0.142	166.6
0.15	107.0	94.1	0.137	160.8
0.2	106.8	94.8	0.126	148.4
0.3	106.9	96.3	0.110	129.9
0.6	110.0	101.0	0.100	118.0
0.9	116.4	106.3	0.095	112.4
1.2	122.6	112.1	0.093	109.0
1.8	136.0	124.9	0.089	105.1
2.4	152.3	139.9	0.088	104.1
3.0	171.7	157.8	0.088	104.1

²⁾ BUNGENBERG DE JONG, Rec. trav. chim. 43, 189 (1924).

houden met een retrogradatie, die zich aan het amyllumsol in waterig milieu voltrekt. Voor zoover het de metingen betreft bij loogconcentraties kleiner dan 0.13 N, waar naar onze opvatting de condities nog niet zoodanig zijn, dat een verklefing van de soldeeltjes weer wordt opgeheven, zou een correctie moeten worden aangebracht. Wij hebben deze oplossingen echter zoo snel na de blanco oplossing kunnen meten, dat inmiddels daarin nog geen waarneembare viscositeitsverandering had plaats gehad. De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in Tabel I. Hier vermeldt de eerste kolom de eindconcentratie aan NaOH der gemeten oplossingen in normaliteiten, in de tweede en derde kolom geven respectievelijk t_s aan de doorlooptijden in seconden van de amylose-loog oplossingen en t_0 de doorlooptijden van de even sterk geconcentreerde blanco loogoplossingen. De vierde kolom vermeldt de uit deze beide gegevens berekende relatieve viscositeiten, die in de laatste kolom nogmaals zijn uitgedrukt in procenten van de relatieve viscositeit van de NaOH-vrije

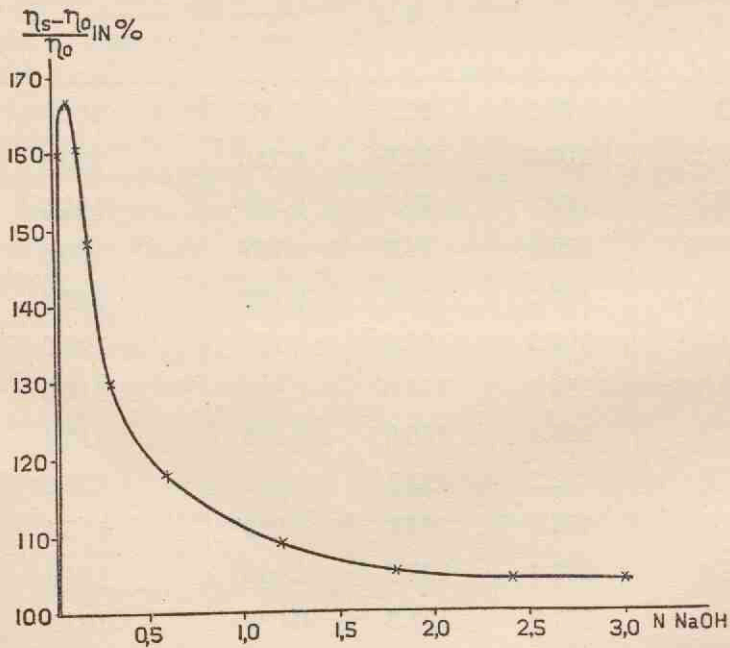


fig. 1.

amylose oplossing. De gegevens van de laatste kolom zijn in figuur 1 in kurve gebracht.

Analyse van de viscositeitskurve

§ 6. Wij meenen tot een bevredigende verklaring van het viscositeitsverloop te kunnen komen, door in het bijzonder na te gaan den invloed van NaOH op de in het micel aanwezige hydroxylgroepen der glucoseketens als mogelijke ladings- en hydratatiecentra.

Deze organische hydroxylgroepen hebben zwak zuur karakter, zij zijn in staat in water H-ionen af te splitsen, een dissociatie, die in evenwicht staat met de waterstofionen-concentratie van de buitenvloeistof. In tegenstelling echter met de sterker zure groepen, die in arabische gom (COOH) en in agar (SO_4H) in het micel-oppervlak aanwezig zijn en die in water tot een uitgesproken zure reactie kunnen leiden, ondergaan de amylose-hydroxylgroepen in water slechts een uiterst zwakke dissociatie.

Aan het miceloppervlak bevindt zich dan een atmosfeer van H-ionen, tegenover eenige negatieve ladingsplekken, waardoor een potentiaalverval wordt te voorschijn geroepen. In water is deze potentiaal nog zeer zwak, te gering om voldoende stabiliteit in dispersie te geven en het verklevan der micellen tot conglomeraten tegen te gaan. Misschien beter gezegd: de vorming van deze potentiaal bij dispersie van de droge stof in water is onvoldoende om de cohaesie van de kristallieten onderling geheel te overwinnen.

Wij willen geenszins den indruk wekken alsof het geheele potentiaalverval uitsluitend in de ionisatie der hydroxylgroepen gezocht moet worden. Waren deze ionogene plekken in het geheel niet aanwezig, de amylose zou in water toch een negatieve potentiaal vertoonen, zooals wij in Hoofdstuk III nader zullen bespreken. De potentiaal, optredend als gevolg van de ionisatie der OH-groepen in het oppervlak, vormt slechts een deel van de totale grensvlakpotentiaal van het micel en wanneer wij in dit hoofdstuk juist deze ionogene plaatsen nader in het oog vatten, is dit, omdat de invloed van toegevoegde NaOH juist op deze groepen als kenmerkend kan worden beschouwd.

Het traject van 0—0.13 N NaOH

De eerste toevoeging van NaOH zal leiden tot een verlaging van de waterstofionen-concentratie, waarvan een verdere dissociatie van de hydroxylgroepen in het miceloppervlak het gevolg zal zijn. Waterstofionen worden aan de buitenvloeistof afgegeven en het deeltje zelf blijft steeds meer negatief geladen achter. Er vormen zich meer ladingsplekken op het oppervlak, waartegenover zich nu een atmosfeer van Na-ionen stelt. In een andere terminologie zou men kunnen spreken van de vorming van Na-alcoholaatgroepen in het oppervlak, die sterker zijn geïoniseerd dan de oorspronkelijke hydroxylgroepen. Dat inderdaad het aantal ladingsplekken door voortgezette ionisatie in dit gebied stijgt, zullen wij in het volgend hoofdstuk met behulp van de hexol-omladingsgetallen verder aannemelijk maken.

In de eerste plaats zullen die hydroxylgroepen geïoniseerd worden, die het gemakkelijkst toegankelijk zijn, d.w.z. die, welke gelegen zijn in het oppervlak van het micel of in het vrije oppervlak der micelconglomeraten. Allengs kan zich op deze wijze bij stijgende NaOH concentratie om het deeltje een dubbellaag opbouwen. Het hierdoor optredende, hogere potentiaalverval zal op zich zelf al leiden tot een stijging van de relatieve viscositeit. Bovendien echter worden de gevormde ionogene plekken tevens hydratatiecentra, als gevolg waarvan de viscositeit eveneens zal stijgen.

Het traject van 0.13—1.5 N NaOH

Meer weerstand dan bij de ionisatie van de in het vrije oppervlak liggende hydroxylgroepen zal worden overwonnen bij die van de hydroxylgroepen, die zich bevinden op de plaatsen, waarmee de micellen in een conglomeraat samenhangen, de „kitplekken” in het beeld van VAN DER HOEVE, hetzij dan, dat deze hydroxylgroepen zelf aan de verkleving deelnemen, dan wel dat zij slechts zijn afgeschermd in ingesloten ruimten. Voor de alcoholaatvorming aan deze groepen moet immers bovendien de kristallietcohesie worden overwonnen. Het is dan ook plausibel, dat de ioniseering van deze groepen, waarmee het uiteenvallen van het

conglomeraat gepaard gaat, zal plaats hebben bij een iets hogere NaOH-concentratie en eerst dan, wanneer de vrij liggende hydroxylgroepen reeds tot dissociatie zijn gekomen.

Het uiteenvallen van de conglomeraten tot enkelvoudiger eenheden gaat gepaard met een sterke verkleining van het viscosimetrisch volume, die nu de daling van de relatieve viscositeit verklaart. Het is dan ook begrijpelijk, dat de NaOH-concentratie, waarbij het maximum in de viscositeitslijn optreedt, coincideert met de concentratie, waarbij de opalescentie der amylose oplossing verdwijnt en waarbij de „versmelting” van de zetmeelkorrels optimaal wordt.

Er is in dit gebied nog een tweede oorzaak aan te wijzen, die tot viscositeitsdaling zal leiden. De steeds toenemende evenwichtsconcentratie der NaOH zal leiden tot het indrukken van de ionenatmosfeer, die zich vanaf het micelgrensvlak heeft gevormd, waardoor de ξ -potentiaal daalt. Bovendien zal bij stijgende loogconcentratie de wand zelf worden ontladen, hetgeen in de terminologie der Na-alcoholaatvorming gesproken is: de stijgende loogconcentratie veroorzaakt het terugdringen van de dissociatie van het Na-zout van dit zwakke zuur ¹⁾.

Een aanwijzing, dat het indrukken van de ionenatmosfeer in dit gebied van belang wordt, vinden wij in het optreden van auto-complexcoacervatie van het sol bij toevoeging van alcohol. Bij een NaOH concentratie van 0.6 N is daartoe een alcoholconcentratie van 30 vol. % noodig, bij 1.0 N is 25 vol. % alcohol voldoende. Hogere alcohol concentraties doen het geheele sol vlokken. De

¹⁾ Met het woord ontlading wordt bij de hydrophiele kolloïden gewoonlijk aangeduid die toestandsverandering, welke het gevolg is van het terugdringen van de ionenatmosfeer binnen het vastzittende gedeelte van de dubbellaag, d.i. van het verlagen van de ξ -potentiaal. In het bovenstaande gebruiken wij dit woord ook — en misschien met meer recht — voor de vermindering van het aantal ladingscentra van den wand (in het binnenbelegsel van de dubbellaag) door den overgang van de geïoniseerde plaatsen in ongedissocieerde -ONa groepen, waardoor de ionenatmosfeer ter plaatse gedeeltelijk zal verdwijnen.

Men kan naast elkaar onderscheiden de oorspronkelijke amylose, welke een ladingsnulpunt (geheel ongedissocieerde -OH groepen in den wand) heeft in zuur milieu en het uiteindelijk geheel bezette Na-amylaate, dat een ladingsnulpunt (geheel ongedissocieerde -ONa groepen in den wand) heeft in alkalisch milieu. Deze beide vormen kunnen door toevoeging van NaOH in elkaar overgaan, waarbij het Na-ion als pH- bepalend ion fungeert.

coacervatie manifesteert zich in den vorm van microscopisch kleine druppeltjes, die na eenige uren reeds in vloksels overgaan. Dat coacervatie kan optreden is nu duidelijk, immers van de beide, daartoe noodige condities: a) verzwakking van de capillair-electrische lading en b) gedeeltelijke dehydratatie, is de eerste door de stijging van de loogconcentratie veroorzaakt, de tweede door toevoeging van een voor vlokking onvoldoende hoeveelheid alcohol tot stand gebracht.

Deze voortgaande ontlading van het micel door stijgende NaOH concentratie en de daarmee gepaard gaande vermindering van de hydratatie der oppervlaktegroepen, zou op den duur moeten leiden tot het te gronde gaan van het sol.

Inderdaad ziet men dat gebeuren bij het kiezelzuur sol. Ook hier kan men aannemen, dat het de vorming van ionogene plekken in het oppervlak van het micel is, die bijdraagt tot de stijging van de relatieve viscositeit van het negatieve sol bij toevoeging van kleine hoeveelheden NaOH. Ook hier ontwikkelt zich daarbij een meer volledige dubbellaag. Verdere opvoering van de NaOH-concentratie voert nu tot indrukken van de dubbellaag en tot ontlading en inderdaad vlokt het sol bij 0.2 N en hogere NaOH concentraties. Bij lang staan van het vloksel in loog kunnen ook de binnen in het micel gelegen hydroxylgroepen tot reactie komen en bij omschudden gaat dan het vloksel moleculair-dispers als Na-silicaat in oplossing.

Bij het amylosesol komt de viscositeitsdaling tot stilstand vóór het vlokkinggebied is bereikt. Vanaf ongeveer 1.5 N NaOH neemt de curve een horizontaal verloop aan.

Het traject van 1.5—3.0 N NaOH

Bij cellulose, dat zich voor een dergelijke analyse beter leent, hebben wij kunnen aantonen, dat bij voldoende hoge NaOH concentratie tenslotte alle in het micel gelegen hydroxylgroepen tot reactie komen en NaOH gaan binden (zie Hoofdstuk VI), een conclusie, waartoe ook Liepatoff bij cellophaan is gekomen ¹⁾. Bij cellulose begint deze inwendige Na-alcoholaatvorming

¹⁾ LIEPATOFF, Zeitsch. anorg. Chem. 192, 383 (1930).

duidelijk op te treden bij circa 1.5 N NaOH en het is te verwachten, dat bij de geringere ketencohaesie der amylose reeds bij lagere NaOH-concentratie een uitwisselen van H tegen Na in het kristallietrooster zal plaats hebben. Dat voor deze reactie weer een hogere NaOH-concentratie noodig is dan bij de vrije of de in de cohaesie-plaatsen der micellen gelegen hydroxylgroepen, is te verwachten, immers hier moet de weer hogere cohaesie der molecuulketens in het micel worden overwonnen. Het indringende Na-ion brengt een sterkere hydratatie der binnen het micel gelegen hydroxylgroepen met zich mee. Dit hydratatiewater moet tusschen de ketens zijn plaats vinden, wat als gevolg zal hebben, dat deze uiteen gaan wijken en het micel gaat uitdijen. Deze vergrooting van het micelvolume werkt direct viscositeitsverhoogend. Men zou dan ook mogen verwachten, dat, waar bij stijgend NaOH-gehalte de Na-binding in het micel steeds toeneemt, de viscositeitskurve niet horizontaal zou verlopen, maar zou stijgen. Men moet echter overwegen, dat bij stijgend NaOH-gehalte het indringend Na-ion steeds minder hydratatiewater met zich kan brengen, immers in hooge concentratie werkt NaOH ook zelf uitzoutend.

Voegt men in dit stadium een hoeveelheid alcohol aan het sol toe, juist voldoende om den diffusen hydratatiemantel aan de buitenzijde van het micel te verstoren, zoodat de nu uitgedijde micellen zich op daarvoor geschikte plaatsen met elkaar kunnen verkleven, dan ziet men het geheele sol vast worden tot een helder doorzichtig gel. In een 0.2 % amyllum solubile sol gebeurt dit bijv. voor een loogconcentratie van 1.8 N bij 20 vol % alcohol. De micellen, die op enkele punten ten opzichte van elkaar geïmmobiliseerd zijn, vullen nu blijkbaar door hun uitgedijden toestand de geheele ruimte van het sol. Verhooging van de alcoholconcentratie verstoort ook de inwendige hydratatie der micellen en het sol vertoont nu een normale vlokking.

Bij concentraties hooger dan 3.5 N NaOH heeft ten slotte de oppervlakkige dehydratatie van het micel reeds door de loog zelf plaats. Het sol gelatineert nu ook zonder toevoeging van alcohol.

SAMENVATTING

De verandering van de relatieve viscositeit van amyllum solubile sol wordt gemeten in afhankelijkheid van de loogconcentratie over een traject van 0 tot 3 N NaOH. Zij stijgt krachtig tusschen 0 en 0.12 N, daalt vervolgens tot een concentratie van 1.2 N, om van daaraf tot 3 N NaOH een constante waarde te behouden.

De voorstelling wordt gevormd, dat de hydroxylgroepen in het oppervlak van het amylose-micel door dissociatie van de waterstofionen als ladings- en hydratatiecentra kunnen fungeren. De mate van dissociatie wordt bepaald door de pH van het milieu. In neutraal en zwak zuur milieu is deze dissociatie zeer gering, de ladingsdichtheid van het oppervlak klein, de condities onvoldoende om de kristallietcohaesie in de micellen geheel te overwinnen. In alkalisch milieu worden de functies der hydroxylgroepen als ladings- en hydratatiecentra versterkt door toename van de dissociatie, gevolgd door uitwisseling van het H-ion tegen het Na-ion in het oppervlak. Bij voortgezette toevoeging van NaOH neemt de ladingsdichtheid van den wand toe en kan zich om het deeltje een dubbellaag opbouwen, die bij circa 0.1 N NaOH een maximale uitgebreidheid heeft.

In tegenstelling met lyophile kolloïden als agar of arabische gom, waar zich door de grootere ionisatie-tendens der oppervlakte-groepen ($-\text{SO}_4\text{H}$, $-\text{COOH}$) reeds in neutraal milieu een voldoende ladingsdichtheid en een uitgebreide dubbellaag aan den micelwand ontwikkelen, is daarvoor bij amylose een gebied van hogere pH vereischt.

Bij toenemende NaOH-concentratie zal dissociatie en uitwisseling van de H- tegen Na-ionen achtereenvolgens plaats hebben:

- a. bij de in het vrije oppervlak van micel of micelconglomeraat liggende OH-groepen (traject van 0.— 0.1 N NaOH, verhooging van de ladingsdichtheid en opbouwen van de dubbellaag),

- b. bij de OH-groepen gelegen op de plaatsen van het miceloppervlak, waarmee deze in de conglomeraten zijn verkleefd, waartoe een dergelijke NaOH-concentratie moet worden bereikt, dat de kristallietcohaesie kan worden overwonnen (traject van

0.1—1.2 N, uiteenvallen van de conglomeraten, daling van het viscosimetrisch volume),

c. bij de OH-groepen, die deel uitmaken van de binnen in het kristalliet gelegen molecuulketens. Hiervoor is een NaOH-concentratie noodig, waarbij de molecuulcohesie kan worden overwonnen (traject boven 1.2 N, optreden van inwendige hydratatie, uitdijen van het micel).

Deze processen grijpen waarschijnlijk gedeeltelijk over elkaar heen.

In het traject van 0.1—1.2 N heeft ook indrukking van de dubbellaag en ontlading van den wand plaats. Dit kan het optreden van auto-complex-coacervatie bij toevoeging van kleine hoeveelheden alcohol in dit gebied verklaren.

In het traject tusschen 1.5 en 3.0 N NaOH veroorzaakt toevoeging van weinig alcohol gelatineering van het sol, tengevolge van oppervlakkige dehydratatie van de nu sterk gezwollen micellen. Ten slotte wordt deze dehydratatie in concentraties boven 3.5 N NaOH door de loog zelf bewerkt.

H o o f d s t u k III

OMLADINGSVERSCHIJNSELEN BIJ AMYLOSE-SOLEN

§ 1. Wanneer het juist is, dat in stijgend alkalisch milieu de hydroxyl-groepen in het oppervlak van het amylose-micel zich in steeds grootere mate tot ladingscentra ontwikkelen, moet dit tot uiting komen in de concentratie van meerwaardige positieve ionen, noodig om het sol electrophoretisch om te laden, dat wil zeggen, de hoeveelheid meerwaardige positieve ionen, die op het miceloppervlak geadsorbeerd moet worden, om het totaal der aanwezige negatieve ladingen naar buiten te compenseeren, moet in alkalisch milieu stijgen.

Om dit na te gaan hebben wij de hoeveelheid hexolnitraat noodig voor de electrophoretische omlading van een amyllum-sol voor verschillende waterstofionenconcentraties bepaald. De methodiek en de theorie hiervan zijn door H. G. BUNGENBERG DE JONG en zijn medewerkers uitgewerkt en reeds uitvoerig beschreven ¹⁾. Ten einde een microscopisch zichtbaar ontmenggebied te krijgen, was het noodig te werken in een aceton-water milieu, dat wij samenstelden door toevoeging van 12.5 cc aceton op 50 cc totaal oplossing. De ladingsnulpunten werden voor iedere pH bepaald voor drie amyllum-concentraties, waartoe per 50 cc oplossing respectievelijk 2, 5 en 10 cc van een 2 % oplossing van amyllum solubile, tezamen met de gewenschte hoeveelheid loog en hexolnitraat, werden toegevoegd. Met het oog op den eigen zuurgraad van de amylose werd tevoren door titratie-kurven vastgesteld de hoeveelheid loog, die bij ieder der drie amyllum-concentraties moest worden gevoegd om een bepaalde, gelijke eind-pH te verkrijgen.

De meting der electrophorese-snelheden geschiedde in een kuwet volgens het principe van die beschreven door BUNGENBERG DE JONG en VAN DER LINDE ²⁾, met gebruikmaking van een potentiaalverschil tusschen de zilver-electroden van 100 V.

- 1) BUNGENBERG DE JONG en VAN DER LINDE, *Biochem. Zt.* **262**, 161, 390 (1933).
BUNGENBERG DE JONG en DE HAAN, *Biochem. Zt.* **263**, 33 (1933).
- 2) Inmiddels nader beschreven in: BUNGENBERG DE JONG en TEUNISSEN, *Rec. trav. chim.* **54**, 460 (1935) onder I.

Verandering in alkalisch gebied

§ 2. Voor een serie pH's, die door toevoeging van loog aan de amyllum-oplossing werden verkregen, zijn de resultaten in tabel II vereenigd.

Hierin geeft de eerste kolom aan de pH, waarop telkens de drie amyllum concentraties met loog werden ingesteld. De tweede kolom vermeldt de evenwichtsconcentratie in duizendste mil-liaeq. (μ aeq.) per Liter van hexolnitraat in het ladingsnulpunt, verkregen door de voor dit punt toegevoegde hoeveelheid hexol-nitraat voor de drie amyllumconcentraties te extrapoleeren naar de amyllumconcentratie nul. In de derde kolom is geplaatst het hexolgetal, dat is de absolute hoeveelheid hexol in μ aeq., die in het ladingsnulpunt per gram amyllum aan het oppervlak is geadsorbeerd. Tenslotte is in de laatste kolom de reciproke waarde van dit hexolgetal vermeld, dat is de hoeveelheid amyllum in grammen, waarvan de totale negatieve oppervlaktelading in oplossing juist zou kunnen worden gecompenseerd door adsorp-tie van 1 aeq. hexol.

Voor hoogere loogconcentraties wordt de doorvoering van deze methode bemoeilijkt en tenslotte onmogelijk gemaakt door de ontleding, die het complexe hexolzout in het sterkere alkalisch

TABEL II

pH	Evenw. conc. hexol μ aeq. p. L.	Geadsorb. hexol μ aeq. p. gr.	Reciprook hexol-getal
6.0	1.0	39.3	25400
7.0	2.1	42.5	23500
8.0	12.3	50.5	19800
9.0	214	63.3	15800
10.0	565	100	10000
10.8	870	329	3040

milieu ondergaat. Uiterlijk manifesteert zich dit door het verlopen van de kleur der oplossing van roodbruin naar rose. In de metingen treedt dan gelijktijdig een verschuiving van de electrophorese-snelheden met den tijd op naar grooter negatieve resp. kleiner positieve waarden. Bij pH 10.8 is deze ontleding reeds zeer storend, zoodat aan de daarvoor vermelde getallen geen waarde van bijzondere nauwkeurigheid moet worden toegekend.

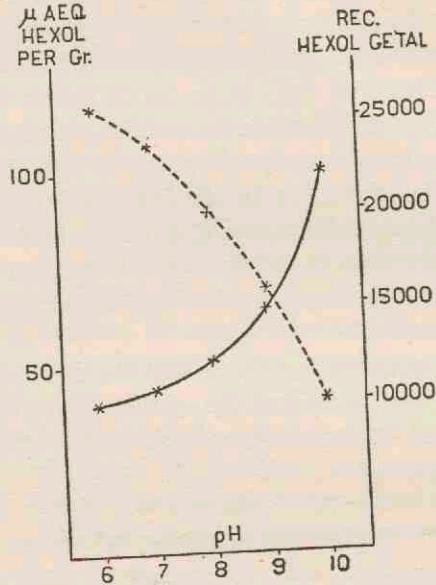


fig. 2.

In fig. 2 is het verloop van de geadsorbeerde hoeveelheid hexol per gram amyllum in het ladingsnulpunt als functie van de pH door een getrokken lijn aangegeven, terwijl de gestippelde lijn het verloop van het reciproke hexolgetal weergeeft.

Het is uit tabel II en uit de figuur wel zonder meer duidelijk, dat bij stijgende pH de hoeveelheid te adsorberen hexol, noodig om een gegeven hoeveelheid amyllum electrophoretisch om te laden, toeneemt, dat wil zeggen: het aantal ladingsplekken op het amyllum-miceloppervlak neemt toe bij dalende waterstofionenconcentratie der oplossing.

De daling van het reciproke hexolgetal is aanzienlijk en uit de tendens van de kurve zou men kunnen afleiden, dat, wanneer de bepaling ook bij concentraties van 0.1 N NaOH mogelijk was, daar waarden voor het reciproke hexolgetal gevonden zouden worden, die in de orde van grootte zouden komen van die van agar of arabinezuur. Met andere woorden, het is niet onwaarschijnlijk, dat de ladingsdichtheid, die laatstgenoemde kolloïden reeds in zuiver water ontwikkelen, ook bij amylose valt te realiseren, maar slechts bij een andere H^+ / OH^- verhouding dan in water het geval is, een conclusie, waartoe ook de analyse van de viscositeitskurve ons heeft geleid. Dit zou dan zijn oorzaak moeten vinden in de verschillende neiging tot ionisatie der oppervlakte-groepen in beide gevallen.

Bij nadere beschouwing is het resultaat van deze serie proeven echter niet zoo eenvoudig, als het op het eerste gezicht lijkt. Ten eerste valt op de abnormaal sterke stijging van de hexol-evenwichtsconcentratie bij hooger NaOH-gehalte. Dit kan zijn verklaring vinden eenerzijds in de dichtheidstoename van de Na-ionen atmosfeer van de dubbellaag bij hoogere ladingsdichtheid van den wand, anderzijds wellicht door de toenemende moeilijkheid verdere hexolionen op het oppervlak te doen adsorberen, wanneer dit reeds voor een zeker gedeelte is belegd met hexolionen, die immers een belangrijke overschotlading naar buiten hebben.

Een andere moeilijkheid is de volgende: Neemt men aan, dat het de dissociatie der H-ionen in het oppervlak is, die de grootte van de potentiaalsprong micel-water mede bepaalt, dat wil zeggen in de terminologie van VERWEY ¹⁾, dat de H- en OH-ionen voor het amylosesol als potentiaal-bepalende ionen fungeeren, dan moet deze dissociatie, dus de ladingsdichtheid en dus het hexolgetal, in lineair verband staan met de logarithme van de concentratie dezer ionen in de buitenvloeistof, dus met de pH. Het is niet uitgesloten, dat dit voor het begin der kurve, bij lage pH, inderdaad het geval is; in hoogere NaOH concentraties gaat het echter zeker niet meer op.

¹⁾ VERWEY, Dissertatie Utrecht (1934).

Men moet hierbij echter niet uit het oog verliezen, dat er dan reeds in het sol een belangrijke hoeveelheid NaOH is gebracht, die met iedere verschuiving over een pH-eenheid met het tienvoudige stijgt, terwijl daarnaast voor het bereiken van het omladingspunt een hoeveelheid hexolnitraat moet worden toegevoegd, die juist in dit gebied onevenredig sterk met de pH stijgt. Deze ophooping van electrolyten zal in de eerste plaats haar invloed doen gelden op de uitgebreidheid van de diffuse ionendubbellaag van het deeltje. Deze zal steeds verder binnen het vastzittende gedeelte van de dubbellaag worden gedrukt, waardoor bij gelijkblijvende wandlading de electrophoretische potentiaal zal dalen. Wil men deze potentiaal niettemin op een bepaalde waarde houden, dan zal dit slechts kunnen gebeuren door de lading van den wand zelf verder te verhoogen, d.w.z. hierop weer meer ionen te doen adsorbeeren. Het is dan ook niet uitgesloten, dat de gevonden hexol-omladingsgetallen iets grooter zijn, dan met de ware ladingsdichtheid zou overeenkomen.

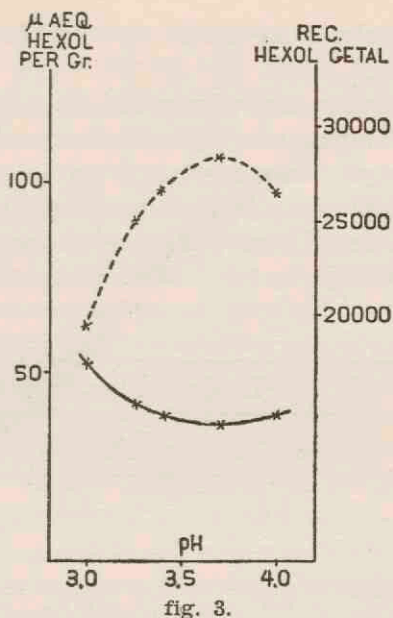
Verandering in zuur gebied

§ 3. De vraag rijst nu, of bij toenemende waterstofionen-concentratie der oplossing de dissociatie der hydroxyl-groepen in het miceloppervlak geheel kan worden teruggedrongen en welke waarde in dat geval de grensvlak-potentiaal, respectievelijk het hexolgetal zullen hebben.

Daartoe hebben wij bij een amyllum solubile sol, waaraan toenemende hoeveelheden HCl waren toegevoegd, de verandering van het hexol-getal gemeten, op dezelfde wijze als hierboven beschreven. Ook hier geschiedde de meting voor iedere pH in drie amyllum-concentraties, terwijl de benodigde hoeveelheid HCl weer uit titratiecurven werd afgeleid.

De resultaten van deze serie zijn in tabel III en in fig. 3 weergegeven. De beteekenis van de lijnen in deze figuur is dezelfde als in fig. 2.

Bij toeneming van de waterstofionen-concentratie, daalt aanvankelijk inderdaad de hoeveelheid voor omlading te adsorbeeren hexol, d.w.z. daalt de ladingsdichtheid van den wand verder. Na het passeeren van pH circa 3.7 neemt het hexolgetal dan



wel weer toe, echter manifesteert zich daarbij gelijktijd een uitgesproken stijging van de evenwichtsconcentratie. Dezelfde beschouwingen, die hieraan in de vorige paragraaf werden verbonden, zijn ook hier van toepassing: de antagonistische werking van de stijgende hoeveelheid HCl en de invloed van de

TABEL III

pH	Evenw. conc. hexol μ aeq. p. L.	Geadsorb. hexol μ aeq. p. gr.	Reciprook hexol-getal
4.0	13.0	38.0	26300
3.7	13.4	35.2	28400
3.4	39.2	37.6	26600
3.2	55.6	40.0	25000
3.0	138	51.7	19400

toenemende electrolyt-concentratie op de uitgebreidheid van de diffuse dubbellaag.

Er is echter een andere aanwijzing, dat pH 3.7 een kenmerkend punt is voor het amyllumsol. Wij hebben voor drie amyllum-concentraties, verkregen door resp. 2, 5 en 10 cc van een 2 % amyllum solubile oplossing te verdunnen op 50 cc, nagegaan de verschuiving van de pH met toenemende concentraties HCl. De resultaten hiervan zijn in tabel IV weergegeven.

TABEL IV

cc 0.01 N HCl per 50 cc sol	Eindconcentratie amyllumsol		
	0.08 %	0.20 %	0.40 %
0	5.2	4.8	4.5
0.5	4.1	4.0	3.9
1.0	3.7	3.7	3.6 ⁵
2.0	3.4	3.4	3.4
3.0	3.2	3.2	3.2

Hieruit volgt, dat, wanneer de oplossing een pH van circa 3.7 heeft bereikt, de concentratie van het amyllumsol van geen invloed meer is, d.w.z. dat vanaf die pH de amyllum niet meer bijdraagt tot de bepaling van de waterstofionen-concentratie, hetgeen daarvoor nog uitgesproken het geval is. Het beeld, dat hier de dissociatie der aanwezige oppervlaktegroepen geheel is teruggedrongen, vindt hierin bevestiging.

Niettemin blijkt nu, dat ook in dit milieu het amyllummicel nog een duidelijke electrophoretische beweging vertoont naar de positieve pool, d.w.z. dat er een potentiaalverval deeltje-vloeistof is blijven bestaan. Ook uit anderen hoofde is er bij lyophile koloiden al verondersteld, dat er naast de potentiaal tengevolge van de ionisatie van de oppervlaktegroepen (ladingscentra), nog een andere bron van electrokinetische activiteit moet zijn ¹⁾.

¹⁾ KRUYT, *Transact. Faraday Soc.* **31**, 28 (1935)
BUNGENBERG DE JONG en VAN DER LINDE, *Biochem. Ztschr.*
262, 161 (1933).

Men heeft deze gezocht in een polaire wateradsorptie op die deelen van het oppervlak, die zich tusschen de ionogene groepen bevinden, hoewel het hierbij de vraag blijft of deze orientatie gevolg, dan wel oorzaak van den potentiaalsprong is.

Wij geven er voorloopig de voorkeur aan deze overblijvende potentiaal als van dezelfde geaardheid te beschouwen als die aan een paraffine-water grensvlak, temeer, waar de bouw van het gedeelte van den amylosewand gelegen tusschen de ionogene plekken, ook dien van een paraffine-wand nabij moet komen.

De totale potentiaal amylosemicel-water zou dan uit twee deelen zijn opgebouwd: 1. een potentiaal tengevolge van dissociatie der ionogene groepen en de ontwikkeling hiervan tot ladingscentra en 2. een „paraffine-grensvlakpotentiaal”.

Deze laatste zou dan het electrokinetisch gedrag moeten beheerschen, wanneer de dissociatie van de ionogene groepen is teruggedrongen, in ons geval in een milieu met pH ongeveer 3.7.

Om na te gaan in hoeverre deze overblijvende potentiaal inderdaad vergelijkbaar is met die van een paraffine-grensvlak, hebben wij in dit pH gebied de concentratie aan $AlCl_3$, noodig voor omlading van het amyllumsol, bepaald. Wij kozen $AlCl_3$ om een vergelijking te kunnen maken met de waarnemingen van KRUYT en RUYSSSEN ¹⁾ aan paraffine-capillairen.

Deze paraffine-capillairen werden daarbij vóór de potentiaalmeting doorgespoeld met de betrokken electrolytoplossing, waarbij aan den wand zooveel electrolyt kan worden geadsorbeerd, tot deze in evenwicht staat met de nieuw toegevoerde oplossing. De electrolyt-concentraties, waarbij volgens deze auteurs de potentiaal van den capillairwand van teeken verandert, is dan ook het beste te vergelijken met de evenwichtsconcentratie bij het ladingsnulpunt in onze metingen.

Voor dit ladingsnulpunt vonden wij de waarden in tabel V weergegeven.

Dat in zuurder milieu de evenwichtsconcentratie nog iets stijgt, hoewel de geadsorbeerde hoeveelheid verder daalt, is wel toe te schrijven aan het toegevoegde HCl, dat voor het verkrijgen van dit milieu noodzakelijk is.

¹⁾ KRUYT en RUYSSSEN, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 37, 498 (1934).

TABEL V

pH	Evenw. conc. AlCl ₃ μ aeq. p. L.	Geadsorb. AlCl ₃ μ aeq. p. gr.
4.5	14	46
3.7	23	40

Voor de omladingsconcentratie van paraffine vonden KRUYT en RUYSSSEN nu 5.25 μ aeq. AlCl₃ per Liter, terwijl met eenige andere gegevens uit de literatuur het volgende tabelletje is samen te stellen voor de Al-omlaad-concentraties bij verschillende stoffen:

KRUYT, Koll. Ztschr. 22, 81 (1918)	glas	2.3 μ aeq.
POWIS, Zt. phys. Chem. 89, 91 (1915)	cylinderolie	50-60 μ aeq.
LOTTERMOSER, Transact. Faraday Soc. 31, 411 (1935)	cellulose	200 μ aeq.
BRIGGS, J. phys. Chem. 32, 641, 1646 (1928)	cellulose	1600 μ aeq.

Men ziet, dat de voor amyllum bij pH 3.7—4.5 gevonden waarde van 14—23 μ aeq. heel goed past bij de voorstelling, dat de besproken rest-potentiaal met die van een paraffine-grensvlak vergelijkbaar is.

SAMENVATTING

Er wordt aangetoond, dat de hoeveelheid positief hexol-ion, die op het amylose-oppervlak moet worden geadsorbeerd om de aanwezige negatieve ladingen electrophoretisch te compenseeren, met stijgende alkaliteit van de oplossing toeneemt, bij stijgende zuurgraad daalt. De conclusie in het voorgaande hoofdstuk gevormd, dat de ladingsdichtheid van den amylose-wand stijgt met toenemende pH van het milieu, wordt hiermede bevestigd.

Bij toevoeging van NaOH resp. HCl boven een bepaalde grens treden secundaire invloeden op, die zich manifesteren in een abnormale stijging van de hexol-evenwichtsconcentratie, die voor deze adsorptie noodig is.

In voldoende zuur milieu wordt de dissociatie van de oppervlaktegroepen geheel teruggedrongen. Er blijft niettemin een electrophoretische activiteit bestaan. Uit omladingsbepalingen met AlCl_3 wordt aangetoond, dat de resterende grensvlakpotentialiaal in orde van grootte vergelijkbaar is met die van een paraffine-wand.

H o o f d s t u k IV

AMYLOPHOSPHORZUUR

§ 1. De geringe ladingsdichtheid van amylose in neutraal of zwak zuur gebied, waarvan wij de oorzaak hebben gezocht in de zwakke dissociatie der hydroxylgroepen in dat milieu, kan in enkele gevallen het afwijkende kolloïde gedrag verklaren in vergelijking met dat van andere lyophile biokolloïden, als agar of arabische gom, bij welke het sterker ionogeen karakter der oppervlaktegroepen reeds in water een hooge ladingsdichtheid doet ontstaan.

Dat de geringe stabiliteit van een amyllumoplossing aan deze onvoldoende ladingsdichtheid valt toe te schrijven, hebben wij reeds besproken. Ook de kleine loopsnelheid in de electrophoresekuvet kan hierin ten deele haar oorzaak hebben. Het is verder niet onwaarschijnlijk, dat het hooge goudgetal der polymere koolhydraten samenhangt met hun geringe ladingsdichtheid.

Zijn voldoende ladingscentra op het miceloppervlak van een lyophil kolloïd aanwezig, dan is het mogelijk door adsorptie van tegengestelde geladen ionen tot autocomplexcoacervatie te komen. Hoe grooter de ladingsdichtheid, met des te lager waardig tegengesteld ion kan dan coacervatie of complex-flocculatie worden bewerkstelligd. Zoo gebeurt dit bij Na-agar en Na-arabinaat reeds bij 4—1 zouten. Amylum is echter in water zelfs met een 6—1 zout (hexolnitraat) niet tot coacervatie te brengen ¹⁾. Bij bezetting van de beschikbare ladingscentra met hexolion is de ladingstegenstelling tusschen de miceloppervlakken te gering om deze ten opzichte van elkaar te immobiliseeren. Toevoeging van aceton, waardoor de adsorptie van electrolyten wordt bevorderd, kan in dit geval flocculatie teweeg brengen. Voert men echter de ladingsdichtheid van het amyllumicel op, door de waterstofionenconcentratie van de oplossing te doen dalen, dan nadert de toestand tot dien der anderen kolloïden. Wij vonden dan ook, dat amyllum solubile reeds in een milieu

¹⁾ Zie bijv. samenvattend overzicht bij BUNGENBERG DE JONG, VAN DER LINDE en DE HAAN, Rec. trav. chim. 54, 17 (1935).

van 0.05 N NaOH met hexolnitraat autokomplexvlokkings kan geven, zonder dat toevoeging van aceton noodig is.

Op dezelfde oorzaak, te geringe attractie der tegengesteld geladen miceldeelten tengevolge van onvoldoende ladingsontwikkeling bij amyllum, is reeds gewezen om het ontbreken der complexcoacervatie tusschen amyllum solubile en positief geladen eiwitten te verklaren ¹⁾. Geheel ontbreken doet de complexvorming bij amyllum solubile en gelatine niet, maar het verschijnsel treedt in veel geringer mate op, dan met arabische gom of andere negatieve componenten het geval is. Glycogeen, dat geheel phosphorzuurvrij is, vertoont geen enkele aanduiding van coacervatie met gelatine e.d.

De ontwikkeling van de ladingscentra van het amylose-micel door verlaging van de waterstofionenconcentratie sluit echter een geheele verandering van het milieu in zich.

Wanneer het beeld juist is, dat het de verschillende dissociatiegraad van de oppervlaktegroepen is, die amylose in oplossing van andere lyophiele kolloïden onderscheidt, moet het mogelijk zijn door invoering van sterker ionogene groepen in de amylose deze meer het karakter der andere lyophiele kolloïden te geven. Van de verhooging van lading en hydratatie door invoering van een sterk ionogene groep, waardoor zelfs een normaal niet dispergeerbaar kolloïd volkomen tot dispersie kan worden gebracht, is de xanthogeneering van cellulose een bekend voorbeeld.

Verestering van amylose met phosphorzuur

§ 2. Om verschillende redenen hebben wij voor amylose de phosphyleering gekozen, zooals die reeds door KERB ²⁾ en later door SAMEC en MAYER ³⁾ is beschreven.

6 gram amyllum solubile werden op de gebruikelijke wijze in 150 cc heet water opgelost. Na afkoeling werd de oplossing in een hoog cylinderglas in ijs geplaatst en met 24 gram zuiver CaCO₃ vermengd. Uit een druppeltrechter werd nu een oplossing van 5 gram POCl₃ in 10 cc chloroform bijgedruppeld in zulk

¹⁾ BUNGENBERG DE JONG, *Protoplasma* 15, 110 (1932).

²⁾ KERB, *Biochem. Ztschr.* 100, 3 (1919).

³⁾ SAMEC en MAYER, *Koll. Beih.* 16, 91 (1929).

een mate, dat de geheele hoeveelheid in ongeveer 2 uur was toegevoeld. Gedurende de toevoeging en nog ongeveer een half uur na afloop daarvan werd met een mechanische roerder het reactiemengsel krachtig geroerd, terwijl met behulp van ijs de temperatuur beneden 4° C. werd gehouden. Na afloop der menging werd 200 cc koud water toegevoegd en het geheel zonder verdere afkoeling gedurende den nacht aan zich zelf overgelaten. Hierbij heeft nog eenige koolzuurontwikkeling plaats, terwijl het mengsel van Ca-carbonaat en -phosphaat zich grootendeels op den bodem afzet. De oplossing werd door centrifugeeren geheel van dit neerslag bevrijd en daarop vermengd met een gelijk volume 98 % alcohol.

Hierbij precipiteert het gevormde Ca-zout van amylophosphorzuur, terwijl het tevens gevormde CaCl_2 grootendeels in het alcohol-watermengsel in oplossing blijft. Het zeer vlokkinge precipitaat werd door decantatie met 50 % alcohol eenige malen gewasschen en zonder voorafgaande droging in ongeveer 500 cc koud water opgelost.

Het is gewenscht het precipitaat niet te lang met alcohol in aanraking te laten en het evenmin door afzuiging te ver te drogen, daar in beide gevallen de her-oplossing in water door veroudering schijnt te worden belemmerd.

Om de laatste hoeveelheden electrolyt (voornamelijk CaCl_2) en de nog aanwezige alcohol te verwijderen en tevens het Ca-zout van amylophosphorzuur in het vrije zuur over te voeren, werd de zoo verkregen oplossing, die zeer sterk opalescent is, in een electro-dialysator tegen gedestilleerd water gedialyseerd. De daarvoor noodige spanning werd langzaam opgevoerd tot ongeveer 60 V, op zoodanige wijze, dat geen merkbare temperatuurstijging in het dialysevat optrad. Na 2—3 dagen was in de oplossing geen Ca meer aan te toonen. Het einde van de dialyse kenmerkt zich meestal, doordat zich een geconcentreerde oplossing van amylophosphorzuur door electrodecantatie in den vorm van een licht opalescente laag onder een waterheldere bovenlaag afscheidt. Deze laag werd afgeheveld en de amylophosphorzuuroplossing door verdunning op een drooggewicht van, als regel, 1 % gebracht.

Voor de bepaling van het phosphorgehalte van dit zuur hebben

wij de methode van MARGRET SØRENSEN ¹⁾ voor de bepaling van kleine hoeveelheden phosphor in organische stoffen, het meest practisch gevonden: indampen en destrueeren in een Kjeldahlkolf met geconcentreerd zwavelzuur en salpeterzuur, overvoeren van het phosphorzuur in ammoniumphosphormolybdaat, oplossen hiervan in loog en terugtitreeren met zwavelzuur.

Het amylophosphorzuur op bovenbeschreven wijze bereid (I) bevatte 0.5 % P_2O_5 op de droge stof berekend. Verestering van dezelfde hoeveelheid amyllum met de dubbele hoeveelheid $POCl_3$ als boven beschreven (10 gram $POCl_3$ in 20 cc chloroform, onder toevoeging van 30 gram $CaCO_3$) leverde een amylophosphorzuur (II) met 0.8 % P_2O_5 .

Ladingsdichtheid van amylophosphorzuur

§ 3. In de eerste plaats hebben wij willen nagaan of inderdaad de ladingsdichtheid ten gevolge van de invoering van deze ionogene groepen is gestegen ten opzichte van het oorspronkelijke amyllum.

Men zou kunnen opperen, dat hierbij op de plaats van iedere R-OH groep, die als ladingsplek bij de amylose fungeerde, nu een tweewaardige R-O PO_3H_2 groep is ontstaan, waardoor het hexolgetal dus tweemaal zoo groot verwacht zou kunnen worden. Dit blijkt in het geheel niet het geval te zijn; bij nader inzien is het ook niet waarschijnlijk, immers, ten eerste zal de estervorming niet alleen aan de „lading-actieve”, maar ook aan de andere hydroxylgroepen plaats vinden en bovendien zullen de niet veresterde hydroxylgroepen zich na de reactie weer tot ladingscentra ontwikkelen in de verhouding van de dan heerschende waterstofionen-concentratie van de amylophosphorzuur-oplossing.

Inderdaad gaf de bepaling van het hexolgetal, die wij om een vergelijking mogelijk te maken in hetzelfde aceton-water milieu verrichtten als tevoren, een resultaat, dat met de laatste opvatting in overeenstemming is. Terwijl bij pH 4.5 voor de compensatie van de negatieve ladingen van het amyllum-sol 0.38×10^{-4} aeq. hexol per gram moet worden geadsorbeerd, bedraagt dit

¹⁾ MARGRET SØRENSEN, Compt. rend. Lab. Carlsberg 15 no. 10.

voor amylophosphorzuur I 2.88×10^{-4} aeq., voor II 4.24×10^{-4} aeq. hexol per gram, dat wil zeggen, dat het aantal ladingsaequivalenten zich bij amylophosphorzuur I tot het ruim 7-voudige, bij II tot het 11-voudige heeft ontwikkeld. De verhouding van het aantal éénwaardige -OH-ladingscentra van amyllum tot het aantal tweewaardige $-OPO_3H_2$ ladingscentra der amylophosphorzuren bedraagt globaal 1 : 3.5 resp. 1 : 5.5 en niet 1 : 1, zooals uit de oorspronkelijke veronderstelling zou volgen.

In overeenstemming met de verwachting leidt invoering van een sterker ionogene groep in het amyllumicel dus tot een verhoging van de ladingsdichtheid van het oppervlak, waardoor een grooter overeenkomst met kolloiden als agar en arabische gom wordt verkregen. Evenals deze stoffen blijken de amylophosphorzuren nu onder daarvoor geschikte condities complexen met eiwitten te kunnen vormen, waartoe amyllum, tengevolge van zijn geringe ladingsdichtheid niet in staat is. Met het oog op de mogelijke biologische beteekenis van deze complexvorming van amylophosphorzuur zullen wij daarop nader ingaan.

Coacervatie met eiwitstoffen

§ 4. Maakt men van oplossingen van amylophosphorzuur en van een eiwit een reeks mengsels in verschillende verhoudingen bij een door de geheele reeks constant gehouden pH, die beneden het isoelectrische punt van het eiwit ligt, dan kan men in een bepaald traject van mengsels een duidelijke troebeling zien optreden. De ligging van dit traject in de reeks der verhoudingen hangt af van de gekozen pH. Ligt deze dicht bij het isoelectrische punt van het eiwit, dan treedt de troebeling op bij relatief veel amylophosphorzuur in het mengsel; is de pH ver naar den zuren kant verschoven, dan bij relatief veel eiwit.

Bij waarneming onder het microscoop direct na de menging blijkt de troebeling veroorzaakt te worden door zeer kleine druppeltjes. Van het vloeistofkarakter kan men zich overtuigen door voorzichtig op het dekglas te drukken, waarbij de druppeltjes zich op de bekende wijze tot rolletjes vervormen.

Na eenige uren staan vlokken de troebele mengsels meest alle uit, waarbij de vloksels bezinken. De samenstellende deeltjes van

deze vloksels hebben als regel slechts een geringen samenhang en bij omschudden gaat het vloksel gemakkelijk in een zeer fijne suspensie over.

Dat wij hier inderdaad te maken hebben, aanvankelijk met een microcoacervaat, daarna met een geflocculeerd complex-systeem, gevormd door wederzijdsche uitvlokkings van het negatief geladen amylophosphorzuur en het positief geladen eiwit, wordt nog door de volgende waarnemingen bevestigd.

Toevoeging van alkali in kleine hoeveelheden aan het troebele mengsel doet de troebeling eerst afnemen en ten slotte geheel verdwijnen. De positieve lading van het eiwit, dat dicht bij het isoelectrische punt wordt gebracht, wordt namelijk verminderd en bij voldoende hoge pH wordt het eiwit zelf negatief geladen, waardoor de ladingstegenstelling met den anderen component is verdwenen.

Hetzelfde effect wordt bereikt door toevoeging van zuur, waarbij nu de lading van het amylophosphorzuur eerst wordt vermindert en ten slotte bij voldoende hoogen zuurgraad beide complex-componenten kunnen worden ontladen.

Ook toevoeging van neutrale zouten kan de pas gevormde troebeling weer doen verdwijnen, in overeenstemming met hetgeen reeds herhaaldelijk bij andere complexcoacervaten is gevonden. De oorzaak is dan te zoeken in de vermindering of vernietiging van de capillair-electrische potentiaal van de betrokken kolloïden. Voegt men te voren aan de te mengen oplossingen voldoende electrolyt toe, dan treedt de troebeling in mindere mate of in het geheel niet op.

Anderzijds is het bij de complexen, die wij uit amylophosphorzuur en eiwitten hebben gemaakt, ons niet gelukt deze anders dan in den vorm van zeer kleine druppeltjes te verkrijgen, belangrijk kleiner dan bij vele andere coacervaten het geval is, terwijl van afscheiding van een macroscopische, vloeibare phase in geen enkel geval sprake was. Er is reeds vermeld, dat deze coacervaatdruppeltjes spoedig in vloksels overgaan. Is dat eenmaal geschied, dan is het complex ook in hoogere mate irreversibel geworden en het kan met neutraalzouten als KCl, die de vorming kunnen belemmeren, niet weer worden gepeptiseerd. Met alkali is dit nog wel mogelijk en in sommige gevallen ook met KCNS.

Deze beide eigenschappen, het ontbreken van macroscopische coacervatie en de overgang in irreversibeler vlokseis, schijnen voor de complexverbindingen van het amylophosphorzuur karakteristiek te zijn. In hoeverre dit samenhangt met een onvoldoende solvatatie, dan wel met een veronderstelde denaturatie van den eiwitcomponent ¹⁾, kunnen wij niet zeggen.

Nadere kwantitatieve gegevens over de mate van complexvorming kunnen uit een viscosimetrisch onderzoek van de mengsels worden verkregen.

Wanneer twee solen van hydrophiele kolloïden worden vermengd en de micellen behouden in de resulterende oplossing volkomen hun individualiteit, dan kan de viscositeit van het mengsel additief uit die van de beide componenten worden berekend. In het geval van twee tegengesteld geladen kolloïden treedt echter een afwijking van de additiviteit op, die des te grooter is, naar mate de tegengestelde ladingen elkaar meer compenseeren. Het traject der mengverhoudingen, waarin de afwijking van de additiviteit maximaal is, valt samen met dat van de grootste troebeling der mengsels ²⁾.

Wij hebben het verloop der viscositeiten bij verschillende pH's bepaald voor mengsels van amylophosphorzuur-sol met solen van gelatine en van twee plantaardige eiwitten.

Amylophosphorzuur - gelatine

Het amylophosphorzuur, dat wij gebruikten, bevatte 0.8 % P_2O_5 en werd in 0.12 % oplossing gemengd met een 0.12 % oplossing van een gelatine, die door verdere zuivering van een product van de Lijm- en Gelatinefabriek „Delft” was bereid en een iso-electrisch punt 5.0 had. De viscositeiten der mengsels werden gemeten in een viscosimeter volgens Ostwald bij 40.0° C., direct na menging der solen. De gewenschte waterstofionenconcentratie der mengsels werd verkregen door toevoeging van

- 1) BUNGENBERG DE JONG, DEKKER en WINKLER, *Rec. trav. chim.* **53**, 607 (1934).
- 2) BUNGENBERG DE JONG en DEKKER, *Biochem. Zt.* **212**, 318 (1929), BUNGENBERG DE JONG en ONG SIAN GWAN, *Biochem. Ztschr.* **221**, 166 (1930).

de noodige hoeveelheid NaOH of HCl en gecontroleerd met behulp van de chinhydron-electrode en van kleurindicatoren.

De resultaten zijn in tabel VI vereenigd. Hierin geeft de derde kolom de experimenteel gevonden relatieve viscositeit van de mengsels weer, de vierde de relatieve viscositeit berekend volgens de regel der additiviteit uit die der zuivere solen en hun verhouding in de mengsels. De laatste kolom geef aan welk percentage de gevonden viscositeit bedraagt van de additief berekende.

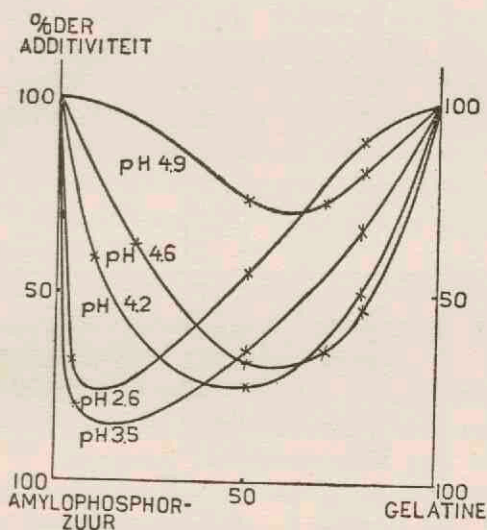


fig. 4.

De gegevens zijn in fig. 4 in grafiek gebracht. Het beeld stemt geheel overeen met hetgeen in het geval van complexcoacervatie verwacht kan worden. Hoe lager de pH, dat is, hoe verder de gelatine van het iso-electrisch punt verwijderd is en dus hoe grooter de positieve lading van dezen component, des te minder bedraagt het gelatinegehalte van het mengsel nodig om het minimum in de viscositeitslijn te bereiken. Verlaging van pH doet echter tegelijkertijd de negatieve lading van het amylophosphorzuur verminderen, waardoor het effect van de ladings-tegenstelling wordt verzwakt. De wederzijdsche attractie van de tegengesteld geladen micellen en als gevolg daarvan de gedeel-

TABEL VI

pH	cc amylophosphorzuur sol	cc gelatine sol	$\left(\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}\right)_{\text{exp.}}$	$\left(\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}\right)_{\text{ber.}}$	% der additiviteit
2.6	100	—	0.075	—	100
	95	5	0.023	0.082	28.1
	80	20	0.027	0.102	26.5
	50	50	0.079	0.143	55.4
	20	80	0.165	0.184	89.7
	—	100	0.211	—	100
3.5	100	—	0.109	—	100
	95	5	0.022	0.113	19.5
	80	20	0.019	0.126	15.1
	50	50	0.052	0.151	34.4
	20	80	0.118	0.176	67.0
	—	100	0.193	—	100
4.2	100	—	0.111	—	100
	90	10	0.064	0.108	59.3
	80	20	0.041	0.105	39.0
	50	50	0.023	0.094	24.4
	20	80	0.043	0.085	50.6
	—	100	0.078	—	100
4.6	100	—	0.113	—	100
	80	20	0.064	0.104	61.5
	50	50	0.028	0.090	31.2
	30	70	0.028	0.081	34.6
	20	80	0.035	0.076	46.1
	—	100	0.067	—	100
4.9	100	—	0.115	—	100
	80	20	0.099	0.105	94.3
	50	50	0.066	0.090	73.3
	30	70	0.059	0.080	73.7
	20	80	0.061	0.075	81.3
	—	100	0.065	—	100

telijke dehydratatie, is blijkbaar maximaal bij pH 3.5. Zichtbare coacervatie heeft niet alleen plaats bij de mengverhouding, die door het minimum in de viscositeitslijn wordt weergegeven, maar ook over eenigen afstand aan weerszijden daarvan. De coacervaatdruppeltjes, die zich bij de mengverhouding van het minimum afscheiden, vertoonen in de electrophorese-kuvet slechts weinig of geen beweging, de totale tegengestelde ladingen van de componenten houden elkaar hier juist in evenwicht. Bij een iets hooger gelatine-gehalte, dan met de samenstelling in het minimum overeenkomt, ontstaan druppeltjes met een duidelijk positieve, electrophoretische lading. De totale lading van het eiwit overheerscht over die van den negatieven component. De wederzijdsche afstooting van deze positieve overschotladingen is er oorzaak van, dat in het complex een minder dichte pakking en een hoogere hydratatie tot stand komt, dan in het geval van volledige compensatie. Naar buiten uit zich dit in een hoogere relatieve viscositeit.

Eenzoo ontstaan bij mengverhoudingen, waar het amylophosphorzuur in grootere hoeveelheid aanwezig is, druppeltjes en flocculi met een negatieve overschotlading.

Vermeld is reeds, dat neutrale zouten de coacervatie door hun ontladende werking op de componenten kunnen verminderen en zelfs geheel te niet doen. Om een indruk van de grootte van dezen invloed te krijgen hebben wij de viscositeitsmeting voor mengsels bij pH 3.5 herhaald na vooraf aan de beide zuivere solen KCl te hebben toegevoegd tot een gehalte van 0.02 N.

TABEL VII

pH	cc amylophosphorzuur sol	cc gelatine sol	$\left(\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}\right)_{\text{exp.}}$	$\left(\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}\right)_{\text{ber.}}$	% der additiviteit
3.5	100	—	0.100	—	100
	90	10	0.091	0.101	90.1
	60	40	0.096	0.103	93.2
	30	70	0.100	0.106	94.4
	—	100	0.108	—	100

Het resultaat is in tabel VII samengevat en vertoont bij vergelijking van de waarden voor dezelfde pH in tabel VI een belangrijke afzwakking van het minimum.

Amylophosphorzuur - leucosine

De mengsels van het zelfde amylophosphorzuur-sol met een sol van het uit tarwe bereide albumine leucosine ¹⁾ werden op dezelfde wijze als boven beschreven op hun viscositeit onderzocht, slechts werd de temperatuur verlaagd op 30.0° C. De resultaten zijn in tabel VIII en in figuur 5 weergegeven. De verschijnsels zijn gelijk aan die voor het systeem amylophosphorzuur-gelatine beschreven.

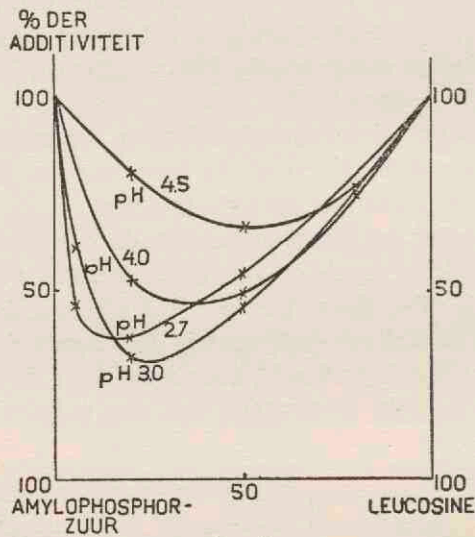


fig. 5.

Amylophosphorzuur - Aardappel albumine

Om nog een plantaardig eiwit ter beschikking te hebben, hebben wij een albumine gezuiverd uit aardappelperssap.

¹⁾ Wij danken ook op deze plaats Dr. H. L. BUNGENBERG DE JONG van de Maatschappij De Korenschoof voor het beschikbaar stellen van een hoeveelheid van dit eiwit.

TABEL VIII

pH	cc amylo-phosphor-zuur sol	cc leucosine sol	$\left(\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}\right)_{\text{exp.}}$	$\left(\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}\right)_{\text{ber.}}$	% der additiviteit
2.7	100	—	0.111	—	100
	95	5	0.049	0.107	45.8
	80	20	0.035	0.096	36.4
	50	50	0.039	0.073	53.5
	—	100	0.035	—	100
3.0	100	—	0.111	—	100
	95	5	0.065	0.107	60.7
	80	20	0.030	0.096	31.3
	50	50	0.032	0.072	44.5
	20	80	0.037	0.049	75.5
	—	100	0.033	—	100
4.0	100	—	0.112	—	100
	80	20	0.049	0.095	51.6
	50	50	0.034	0.070	48.5
	20	80	0.033	0.044	74.9
	—	100	0.027	—	100
4.5	100	—	0.114	—	100
	80	20	0.076	0.095	80.1
	50	50	0.044	0.067	65.7
	20	80	0.027	0.038	76.1
	—	100	0.020	—	100

Zorgvuldig geschilde aardappelen werden in een molen tot pulp gemalen en onder een hydraulische pers uitgeperst. Het verzamelde, donkergroene sap werd met ammoniumsulfaat verza-

digd, de neergeslagen, onzuivere proteïnen werden eenige uren met koud water geschud, waarna de gefiltreerde oplossing weer met ammoniumsulfaat werd verzadigd. Deze bewerking werd viermaal herhaald, waarna het precipitaat vuilwit is en in oplossing de oorspronkelijke, donkergroene kleur van het sap vrijwel is verdwenen. De waterige oplossing van het laatste precipitaat werd nu gedurende drie dagen geëlectrodialyseerd. Naar-

TABEL IX

pH	cc amylophosphorzuur sol	cc albumine sol	$\left(\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}\right)_{\text{exp.}}$	$\left(\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}\right)_{\text{ber.}}$	% der additiviteit
2.6	100	—	0.115	—	100
	90	10	0.071	0.107	66.3
	80	20	0.055	0.098	56.1
	50	50	0.040	0.072	55.5
	25	75	0.034	0.050	68.0
	—	100	0.028	—	100
3.5	100	—	0.120	—	100
	95	5	0.085	0.115	73.9
	75	25	0.037	0.096	38.6
	50	50	0.023	0.073	31.5
	25	75	0.021	0.049	42.8
	—	100	0.025	—	100
4.4	100	—	0.122	—	100
	80	20	0.069	0.101	68.4
	50	50	0.031	0.070	44.3
	25	75	0.024	0.044	54.5
	—	100	0.018	—	100

mate het nog aanwezige ammoniumsulfaat geheel verdween, sloeg nog wat globuline neer, dat door filtratie werd verwijderd. De viscositeitsmetingen geschieden op dezelfde wijze als de vorigen bij 30.0 ° C. Tabel IX en fig. 6 geven de resultaten weer, waaruit ook hier het optreden van complexcoacervatie wordt bevestigd.

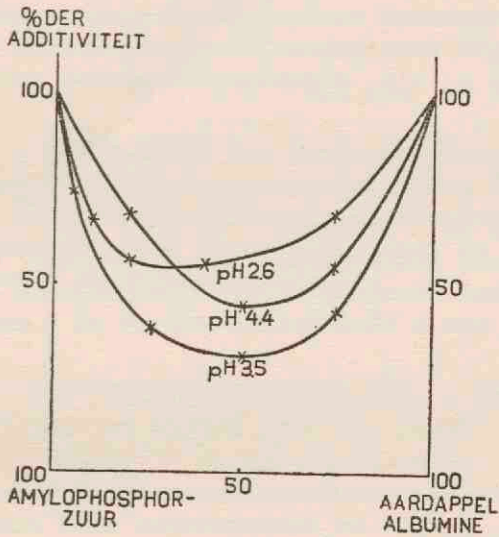


fig. 6.

SAMENVATTING

Wanneer de conclusie juist is, dat het verschil in ladingsdichtheid en dus in het kolloide gedrag, dat door deze grootte wordt bepaald, tusschen amylose eenerzijds en lyophile kolloïden als agar en arabische gom anderzijds, gezocht kan worden in de dissociatie-graad van de oppervlaktegroepen in neutraal milieu, moet invoering van sterker ionogene groepen in het amylosemicel dit meer het karakter van de andere lyophile kolloïden geven.

Inderdaad blijkt amylophosphorzuur, door verestering van amylose verkregen, een des te hogere ladingsdichtheid te bezitten, naarmate meer phosphorzuurgroepen worden gebonden. Boven-

dien blijkt amylophosphorzuur nu, evenals de genoemde lyophile kolloïden, het verschijnsel der coacervatie te geven met positieve componenten, waartoe onveresterde amylose niet in staat is.

De coacervatie-verschijnselen worden beschreven voor amylophosphorzuur met gelatine, leucosine en een aardappel-albumine.

Hoofdstuk V

HET VRAAGSTUK DER AMYLOPECTINE

§ 1. De waarneming, dat amylose na verestering met phosphorzuur in staat is met eiwitten complexcoacervaten te geven, leidt tot eenige nieuwe beschouwingen over het amylopectine-probleem.

Het is aan de aanwezigheid van de amylopectine, het moeilijk dispergeerbare bestanddeel van de zetmeelkorrel, dat het optreden van een hoge viscositeit in oplossingen van natuurlijk zetmeel wordt toegeschreven, alsook haar neiging om bij afkoeling z.g. stijfsels te geven. De literatuur over de amylopectine is zeer uitgebreid, maar tot een bevredigend beeld is men nog niet gekomen.

Wij willen in de eerste plaats opmerken, dat een dergelijke hoog viskeuze oplossing van zetmeel geen ware kolloïde oplossing is. Reeds het niet volgen van de wet van Poiseuille ¹⁾ kan wijzen op de aanwezigheid van micelconglomeraten of gelfragmenten in de oplossing. Door centrifugeeren kan inderdaad een dergelijke gelfractie uit de dispersie worden afgescheiden ²⁾. Bij behandeling in de ultracentrifuge vertoonen zich in de absorptiecurve twee maxima, waarvan die van de snelste sedimentatie wordt toegeschreven aan de amylopectine, de andere aan de veel langzamer sedimenteerende amylose zelf ³⁾. Voorafgaande verwijdering van de amylopectine-fractie door electro-dialyse doet het eerst genoemde maximum verdwijnen.

Op grond van deze verschijnselen kan men zich een zetmeel-oplossing voorstellen als te zijn een sol van amylose, waarin de amylopectine-fractie min of meer fijn is gesuspenderd.

Nadat vroeger de aanwezigheid van niet uitwaschbaar phos-

¹⁾ ROTHLIN, *Biochem. Ztschr.* **98**, 34 (1919).

KARRER en KRAUSZ, *Helv. Chim. Acta* **12**, 1144 (1929).

²⁾ SHERMAN en BAKER, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 1885 (1916).

³⁾ LAMM, *Koll. Ztschr.* **69**, 44 (1934).

phorzuur in zetmeel was vastgesteld en daaruit de conclusie was gevormd, dat amylose in de zetmeelkorrel ten deele als phosphorzure ester aanwezig is, heeft aanvankelijk SAMEC het eerst dit amylophosphorzuur met de amylopectine vereenzelvigd ¹⁾. Grond hiervoor was niet alleen het aantreffen van niet dialyseerbaar phosphorzuur in meerdere of mindere mate in de amylopectinefracties van de meest uiteenlopende zetmeelsoorten, maar ook het feit, dat door verzeeping van de phosphorzure ester (bijv. door koken) een verlaging van de viscositeit van de zetmeeloplossing kon worden bereikt, dus blijkbaar de daarvoor verantwoordelijke amylopectine werd ontleed.

Deze veronderstelling is later herhaaldelijk in twijfel getrokken ²⁾. Inderdaad is er bij een oplossing van amylophosphorzuur, dat door verestering van zuivere amylose is verkregen, van een hoge viscositeit geen sprake.

In latere publicaties heeft SAMEC er den nadruk op gelegd, dat in de amylopectine, behalve kleine hoeveelheden kiezelzuur en vetzuren, steeds stikstofhoudende stoffen kunnen worden aangetoond ³⁾. Dit stikstofgehalte kan bij verschillende zetmeelsoorten zeer wisselen: in aardappel-amylopectine is het gering ten opzichte van het phosphorzuurgehalte, terwijl uit de amylopectine van de tarwe fracties zijn bereid, waarin het stikstofgehalte dat van het phosphorzuur belangrijk overtrof.

SAMEC wijzigde nu de amylopectine-theorie in zooverre, dat hij een chemische binding aannam tusschen het amylophosphorzuur en een basisch eiwit, die geheel een „salzartig” karakter zou hebben ⁴⁾. Ook deze voorstelling bleek op den duur niet bevredigend en in zijn laatste publicaties toont SAMEC zelf aan, dat van een strenge base-zuur neutralisatie in klassieken zin niet gesproken kan worden ⁵⁾.

1) SAMEC, *Kolloidchemie der Stärke* (1927), pp. 26, 27.

2) KARRER en KRAUSZ, *Helv. Chim. Acta* **12**, 1144 (1929).
TAYLOR en SCHOCH, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 4248 (1933).
HIRST, PLANT en WILKINSON, *J. Chem. Soc.* 1932 II, 2375.

3) SAMEC, *Biochem. Ztschr.* **186**, 337 (1927), **195**, 72 (1928).
SAMEC en BLINC, *Koll. Beih.* **30**, 163 (1930).
SAMEC, *Ztschr. ges. Getreide-, Mühlen- und Bäckereiwesen* **21**, 111 (1934).

4) SAMEC, *Biochem. Ztschr.* **186**, 358 (1927).

5) SAMEC, *Koll. Beih.* **40**, 449 (1934).

Opvatting als complex

§ 2. Het ligt nu voor de hand na te gaan of het van voordeel kan zijn de amylopectine te beschouwen als een complex van amylophosphorzuur en een of meer proteïnen, analoog aan de geflocculeerde coacervaten, die in het vorig hoofdstuk zijn beschreven. De binding van de componenten zou dan niet een van klassiek chemischen, stochiometrischen aard zijn, maar eerder gezocht moeten worden in de wederzijdsche aantrekking en uitbalanceering van de tegengestelde ladingen der kolloïde micellen, waarbij deze micellen grootendeels hun individualiteit in het complex behouden.

Er is reeds op gewezen, dat het bij een gegeven pH af zal hangen van de verhouding der beide kolloïden of het complex naar buiten electrisch neutraal zal zijn (volkomen wederzijdsche compensatie der tegengestelde ladingen), dan wel een positieve of negatieve overschotlading zal dragen. Het verschillend electrophoretisch gedrag van de amylopectinen of hun fracties is langs dezen weg begrijpelijk te maken.

In aardappel-amylopectine overheerscht het gehalte van amylophosphorzuur sterk over dat van de proteïne. Het is dan ook te verwachten, dat het resulterende complex een negatieve overschotlading zal dragen, zich dus electrophoretisch naar de anode zal bewegen, wat inderdaad experimenteel wordt waargenomen. Bij tarwe kan de amylopectine, die de amylose in de zetmeelkorrel omringt, volgens SAMEC en ANTONOVIC¹⁾ in verschillende lagen gescheiden worden, waarbij het gehalte aan amylophosphorzuur afneemt van de binnenste naar de buitenste, het eiwitgehalte zich in omgekeerde richting beweegt en in de buitenste lagen het hoogst is. Vatten wij deze lagen op als complexen met wisselende verhouding der componenten, dan zou verwacht kunnen worden, dat de binnenste lagen, waar de negatieve component overheerscht, een negatieve overschotlading zullen hebben, dat echter de buitenste lagen, waar het proteïne-gehalte stijgend is, minder negatief, wellicht zelfs positief geladen zullen zijn.

¹⁾ SAMEC, *Kolloidchemie der Stärke*, pp. 89, 90.
 SAMEC en BLINC, *Koll. Beih.* 30, 163 (1930).
 SAMEC en ANTONOVIC, *Koll. Beih.* 23, 377 (1926).

In het laatste geval zijn dan de middelste lagen juist electrisch gecompenseerd. Inderdaad hebben SAMEC en zijn medewerkers gevonden, dat de binnenste lagen van de tarwe-amylopectine zich naar de anode bewegen, terwijl zij bij de buitenste een beweging naar de kathode of althans een aanwijzing in die richting hebben geconstateerd.

Dit schema vereischt dan tevens, dat de hydratatie van de amylopectine in de tarwezetmeelkorrel van laag tot laag moet verschillen en minimaal moet zijn in die lagen, waar de totale ladingen van de componenten elkaar het beste compenseeren en de micellen elkaar dus het dichtste hebben kunnen naderen. Verschillende onderzoekers hebben deze kenmerken reeds bij amylopectine opgemerkt en zelfs de conclusie uitgesproken, dat amylopectine chemisch met amylose identiek zou zijn, er alleen fysisch van zou verschillen door een dichtere pakking der moleculen en een geringere hydratatie ¹⁾. Deze eigenschappen zijn echter inhaerent aan de complexcoacervaten, waar de attractie tengevolge van de ladingstegenstelling de micellen dichter tot elkaar doet naderen en minder gehydrateerd doet zijn, dan in de vrije kolloïde oplossing het geval is.

Deze vermindering der hydratatie zou juist een sterk verlaagde viscositeit doen verwachten, terwijl deze bij zetmeeloplossingen juist zeer hoog is. Wij hebben er echter reeds op gewezen, dat deze oplossingen geen ware, maar een structuur-viscositeit hebben.

In schijnbare tegenspraak met de complex-theorie zijn de eerste waarnemingen van SAMEC, dat phosphyleering van amylose alleen reeds in staat is een hoge viscositeit te voorschijn te roepen, hetgeen hem aanleiding gaf de amylopectine met amylophosphorzuur te vereenzelvigen. Als uitgangsmateriaal gebruikte hij echter amylose, die te voren uit amylopectine was verkregen door voortgezette verzeeping in oplossing bij 120° en verwijdering van het phosphorzuur door dialyse ²⁾. De stikstofhoudende stoffen bleven hierbij nu waarschijnlijk in oplossing

- ¹⁾ DE VRIES, Bot. Jahresber. 1, 122 (1885).
LEPISCHKIN, Koll. Ztschr. 32, 42 (1923).
NOWOPOKROWSKI, Koll. Ztschr. 52, 302 (1930).
HIRST, PLANT en WILKINSON, J. Chem. Soc. 1932 II, 2375.
- ²⁾ SAMEC, Kolloidchemie der Stärke, pp. 24—26.

en gaven met het bij de verestering nieuw gevormde amylophosphorzuur opnieuw coacervatie. Deze nieuw gevormde complexen kunnen, als gelfragmenten in de oplossing van de overmaat amylose gedispergeerd, tot een hoge viscositeit aanleiding geven.

Bij de geflocculeerde coacervaten van amylophosphorzuur en eiwitten, die in het vorige hoofdstuk zijn beschreven, deden wij een hiermee analoge waarneming. Deze flocculi kunnen door korten tijd koken met een oplossing van amyllum solubile daarin volledig worden gedispergeerd tot een schijnbaar homogene oplossing, waaruit zij zich bij afkoeling niet meer afscheiden. De viscositeit van een zoo verkregen oplossing is duidelijk hoger dan die van een even sterk geconcentreerde amyllum-oplossing, zooals uit de volgende metingen blijkt:

Relatieve doorlooptijd bij 25° C.:

2 % oplossing van amyllum solubile $t_s/t_0 = 4.044$.

Toegevoegd 0.2 gram geflocculeerd coacervaat en 10 cc water op 100 cc oplossing van amyllum solubile, $t_s/t_0 = 6.366$.

Samec heeft verschillende amylopectine-fracties onderscheiden naar de kleur, die zij met een J-KJ oplossing aannemen. Deze kleur kan van blauw in violet, rood en geel overgaan. Terwijl nu een oplossing van amylophosphorzuur met een bepaalde hoeveelheid J-KJ zich zuiver blauw kleurt, vonden wij met de complexen in het vorige hoofdstuk beschreven kleuren, die des te meer naar violet en rood verliepen, naarmate de hoeveelheid proteïne erin toenam.

Verschillende experimenten zijn beschreven, waarbij de eigenschappen van natuurlijk zetmeel door behandeling met verdund HCl of verdunde KOH worden veranderd. Daarbij worden dan producten verkregen, die in water sneller in dispersie gaan, daarbij een oplossing geven, die dunvloeibaarder is en geen neiging tot stijfselforming meer vertoont. Blijkbaar is het hier de amylopectine-component van het zetmeel, die een belangrijke verandering heeft ondergaan. Het behandelen van zetmeel met verdund HCl is vooral in de praktijk van belang bij de bereiding van z.g. oplosbare zetmelen.

Van het standpunt van de complex-coacervatie is het begrijpelijk, dat zoowel HCl als KOH amylopectine tot ontleding moeten

brengen, immers zoowel door verschuiving van de pH naar den zuren als naar den alkalischen kant, ontstaan media, waarin, hetzij door opheffing van de ladingstegenstelling, hetzij door vernietiging van de ladingen, complexvorming niet meer mogelijk is. Wel is het vloeibare coacervaat belangrijk meer reversibel, dan het reeds gevlokte complex, maar ook bij deze leidt voldoende lang voortgezette inwerking van base of zuur tot een toestand, waarin de micellen van de complexcomponenten vrij van elkaar aanwezig zijn. Kan dan een der componenten bijv. door uitwasschen worden verwijderd, dan zal bij terugkeer binnen het coacervatie-gebied geen of een veel geringere complexvorming kunnen optreden.

Bij bewerking van zetmeel met HCl is het voornamelijk de eiwitcomponent, die op deze wijze kan worden uitgewasschen. TAYLOR en zijn medewerkers ¹⁾ verwijderen het proteïne uit zetmeel door dit met alcoholisch zoutzuur te verwarmen, ten einde een naar hun meening „zuiver” zetmeel te krijgen. Dat zij in dit „gezuiverde” zetmeel de resultaten van SAMEC niet kunnen reproduceeren en er daardoor toe komen het bestaan van een amylopectine te verwerpen, behoeft ons achteraf niet te verwonderen.

De bewerking met zuur of base zal in vele gevallen geleid kunnen hebben tot complicaties in den vorm van hydrolyse van de amylose of verzeeping van de phosphorzure ester. Zien wij hiervan af, dan moeten wij op grond van de hierboven ontwikkelde voorstelling verwachten, dat, wanneer uit tarwe-amylopectine het eiwit in sterkere mate wordt verwijderd dan het amylophosphorzuur (of dan dit zuur wordt verzeept), er een product moet ontstaan, dat in eigenschappen lijkt op aardappel-amylopectine. Immers, door verwijdering van den positieven component gaat het complex over in een, waarin het negatieve amylophosphorzuur overheerscht. Deze verandering is door SAMEC geconstateerd ²⁾, zonder dat hij daarvoor met de neutralisatietheorie een bevredigende verklaring kon geven.

-
- ¹⁾ TAYLOR en IDDLES, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 713 (1926).
TAYLOR en WALTON, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 3431 (1929).
TAYLOR en SCHOCH, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 4248 (1933).
²⁾ SAMEC, *Koll. Beih.* **33**, 95 (1931).

Omgekeerd is te verwachten, dat aardappel-amylopectine, als complex met een groote negatieve overschotlading, in staat moet zijn onder geschikte condities met positief geladen eiwitten coacervatie of complexvorming te geven, waarbij uiteindelijk weer producten gelijkend op tarwe-amylopectine moeten worden verkregen. In deze richting kunnen de viscositeitsveranderingen, die SAMEC bij toevoeging van eiwit aan een oplossing van aardappel-zetmeel waarnam, alsmede de door VON PRZYLECKI beschreven binding van eiwit aan aardappel-amylopectine worden verklaard ¹⁾.

Amylum solubile

§ 3. Voortgezette verwijdering van den eiwit-component moet tenslotte leiden tot een product met de eigenschappen van een oplosbaar zetmeel. In het gevormde systeem kan geen coacervatie of complexvorming meer plaats vinden door het ontbreken van een van de daarvoor noodzakelijke componenten.

Het is als zoodanig, dat wij meenen het amyllum solubile Merck, waarmee wij het grootste deel van onze waarnemingen hebben gedaan, te moeten opvatten, namelijk als een natuurlijk zetmeel, waaruit de eiwit-component is verwijderd. De oplossing hiervan is dan ook een sol van amylose, vermengd met een kleine hoeveelheid uit de amylopectine-fractie resterend amylophosphorzuur. Het is deze kleine hoeveelheid organisch gebonden phosphorzuur, die de stabiliteit van een amylose-oplossing in water belangrijk verhoogt. Wij hebben reeds in Hoofdstuk II beschreven, dat amylose, die geheel van phosphorzuur is bevrijd, zich slechts in alkalisch milieu laat dispergeeren.

In het kleine phosphorzuur-gehalte van amyllum-solubile preparaten moet waarschijnlijk ook de oorzaak worden gezocht van het feit, dat de ladingsdichtheid van amyllum-solubile door een reciprook hexol-getal in de orde van 20000 wordt weergegeven, terwijl dit bij glycogeen-preparaten volgens PFLÜGER, die geen phosphorzuur bevatten en als het zuivere koolhydraat kunnen

¹⁾ SAMEC, Koll. Beih. 40, 449 (1934).
VON PRZYLECKI en DOBROWOLSKA, Biochem. Ztschr. 245, 388, 248, 16 (1932).

worden opgevat, onder gelijke omstandigheden waarden van 50000 bereikt.

Het valt dan ook te verwachten, dat amyllum solubile Merck complexvorming met eiwitten zal geven, al wordt het gevormde complex of coacervaat dan waarschijnlijk door de groote overmaat amylose in dispersie gehouden en scheidt het zich niet visueel af.

Viscositeitsmetingen met mengsels van solen van amyllum solubile Merck en gelatine bevestigen deze verwachting. Wij werkten met 0.2 % oplossingen bij 40 ° C. De resultaten zijn in tabel X vereenigd, op dezelfde wijze als dat in tabellen VI—IX is geschied.

TABEL X

pH	cc amyllum solubile sol	cc gelatine sol	$\left(\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}\right)_{\text{exp.}}$	$\left(\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}\right)_{\text{ber.}}$	% der additiviteit
3.2	100	—	0.130	—	100
	90	10	0.114	0.148	77.0
	80	20	0.122	0.166	73.5
	60	40	0.177	0.203	87.2
	40	60	0.230	0.239	96.2
	—	100	0.314	—	100
3.6	100	—	0.147	—	100
	90	10	0.108	0.155	69.6
	80	20	0.110	0.164	67.1
	60	40	0.139	0.181	76.8
	40	60	0.173	0.198	87.4
	—	100	0.232	—	100

Vergelijking met waarden voor overeenkomstige pH's in de tabellen voor amylophosphorzuur en gelatine doet zien, dat de bij amyllum solubile optredende minima aanmerkelijk minder uitgesproken zijn. Stelt men reeksen samen van mengsels, waarvan de verhouding in de omgeving van het minimum ligt, dan treedt bij het minimum een duidelijke troebeling op, zonder dat het echter tot visueele afscheiding van druppeltjes of vlokken komt.

Glycogeen

§ 4. In een door hem onderzocht glycogeenpraeparaat meende SAMEC ¹⁾ een polymeer koolhydraat gevonden te hebben, dat niettegenstaande het hooge phosphorzuurgehalte, dat 0.8 % P₂O₅ bedroeg, in oplossing geen hooge viscositeit vertoonde en bij electro-dialyse een in vergelijking met aardappelzetmeel slechts geringe afscheiding van „amylopectine” gaf. Van het praeparaat wordt echter uitdrukkelijk vermeld, dat het zeer ver gezuiverd was en in het bijzonder geen stikstof meer was aan te toonen. Het ligt dan ook voor de hand, dat deze afwezigheid van den eiwitcomponent voor het ontbreken van de complexverbinding aansprakelijk is.

In kwalitatieve proeven vonden wij toch, dat met phosphorzuur veresterd glycogeen, evenals amylophosphorzuur, duidelijke coacervatie-verschijnselen geeft met oplossingen van gelatine en eiwitten, waarvoor wij o.a. serumalbumine gebruikten. De coacervatie kan door toevoeging van zuur of alkali, dus door verandering van de pH, worden opgeheven. Aanwezigheid van electrolyten als NaCl kan de vorming van het coacervaat verhinderen of het eenmaal gevormde weer opheffen. Bij niet te groote zoutconcentratie kan toevoeging van alcohol het verschijnsel dan weer voor den dag roepen.

Het is mogelijk, dat deze verschijnsels van physiologische betekenis kunnen zijn, wanneer tenminste glycogeen ten deele met phosphorzuur veresterd in het organisme voorkomt. De veel gebruikte bereidingsmethode volgens Pflüger kan over dit laat-

¹⁾ SAMEC en ISAJEVIC, Compt. rend. 176, 1419 (1923).

ste geen aanwijzing geven, omdat een eventueele phosphorzure ester in het daarbij gebruikte, zeer geconcentreerde loogmilieu wel volledig zal worden verzeept.

SAMENVATTING

Aan de hand van de literatuur wordt nagegaan of het van voordeel kan zijn de in natuurlijk zetmeel voorkomende amylopectine op te vatten als een complex van amylophosphorzuur en een of meer eiwitten, in den zin van de geflocculeerde coacervaten in het voorgaande hoofdstuk beschreven. Het electrophoretisch gedrag van amylopectine-fracties moet dan ten deele ook worden gezocht in de verhouding, waarin de componenten in het complex aanwezig zijn. Een aantal waarnemingen en tegenstrijdigheden worden uit dit gezichtspunt besproken.

Verwijdering van een der complex-componenten uit natuurlijk zetmeel moet leiden tot een product met de eigenschappen van z.g. oplosbaar zetmeel. Amylum solubile kan dan worden beschouwd als een mengsel van amylose en amylophosphorzuur, verkregen door den eiwitcomponent uit zetmeel te verwijderen.

Hoofdstuk VI

DISPERSIES VAN CELLULOSE IN NATRONLOOG ¹⁾

§ 1. Men kan aannemen, dat de ladingsverhoudingen aan het oppervlak van een cellulose-micel in hooge mate dezelfde zullen zijn, als die, welke wij voor amylose in Hoofdstuk II en III hebben beschreven, immers de gelijke aard van de bouwstenen van deze kolloïden maakt een groote overeenkomst in de structuur van het miceloppervlak waarschijnlijk.

Niettemin zijn de stabiliteitscondities van een dispersie voor cellulose schijnbaar geheel andere dan voor amylose. Cellulose toch is in water niet tot een bestendige dispersie te brengen, ook niet wanneer door toevoeging van alkali de ladingsdichtheid van het oppervlak als bij amylose wordt verhoogd en zelfs in een milieu van ongeveer 0.1 N NaOH, waar de dubbellaag in analogie aan amylose als maximaal uitgebreid kan worden beschouwd, is bij cellulose van een stabiele dispersie geen sprake. Slechts de kunstmatige belading van het oppervlak met sterk ionogene groepen kan de daarvoor noodige voorwaarden doen ontstaan.

Twee mogelijkheden kunnen voor een verklaring hiervan geoperd worden. Men zou kunnen veronderstellen, dat een grooter „micelgewicht” van de cellulose een rol speelt, dat wil zeggen, dat de grootere zijdelingsche cohaesie van de celluloseketens oorzaak zou zijn, dat meer ketens in het micel zijn gebundeld, dan bij amylose en dat bij eenzelfde belading per eenheid van het buitenoppervlak deze onvoldoende zou zijn om deze grootere massa in suspensie te houden. Of wel, en dit lijkt ons waarschijnlijker, men kan veronderstellen, dat de werking der oppervlaktebelading bij de amylose wordt ondersteund door een grootere inwendige hydratatie van het micel, die dan weer in de geringere cohaesie der ketens haar oorzaak moet hebben. Ver-

¹⁾ De in dit hoofdstuk verwerkte gegevens zijn ten deele ontleend aan een onderzoek, verricht gedurende een dienstverband met de Soc. An. La Soie Art. de Valenciennes. Voor de verleende toestemming tot publicatie in dezen vorm betuigen wij ook hier onzen dank.

hooging van de inwendige hydratatie bij het cellulose-micel zou dan ook eerder tot dispersie moeten voeren en wij meenen dat bevestigd te hebben gevonden in de, in dit hoofdstuk beschreven, oplossingen van cellulose in geconcentreerde natronloog.

Gegevens uit de literatuur

§ 2. Er zijn in de literatuur verschillende verhandelingen te vinden over in loog oplosbare cellulose ¹⁾. In bijna alle daar beschreven gevallen heeft men wel niet meer met chemisch intacte cellulose te maken, maar is de loog-oplosbaarheid verkregen door meer of minder krachtige inwerking van zuren, al of niet onder gelijktijdige oxydatie. Zoo heeft men gebruik gemaakt van zwavelzuur, zoutzuur (in oplossing of gasvormig), salpeterzuur en phosphorzuur en het is niet twijfelachtig, dat zich hierbij hydro- of oxycellulose hebben gevormd, waarvan de grootere oplosbaarheid in loog bekend is ²⁾. Deze kan ten deele verklaard worden uit de verkorting, die de celluloseketen bij de hydrolyse heeft ondergaan, waardoor zich producten vormen, die in eigenschappen dichter bij amylose staan, deels wellicht ook uit de vorming van carboxyl-groepen door oxydatie in het oppervlak.

Minder vaak is de dispersie in loog beschreven van cellulose, waarvan men op grond van de voorgeschiedenis kan aannemen, dat zij chemisch nog intact zal zijn. Voor de enkele gevallen, waarvoor deze loogoplosbaarheid is aangegeven ³⁾, is kenmerkend, dat de cellulose daarbij tevoren een normalen dispersietoestand heeft doorlopen, hetzij door oplossing in koperoxydammoniak of wel als acetylcellulose in organische vloeistof. Wordt deze cellulose nu uit de dispersie geregenereerd, dan blijkt zij gedurende korten tijd in een zoodanigen toestand te verkeeren, dat zij in loog van geschikte concentratie dispergeer-

1) KNOEVENAGEL en BUSCH, *Cellulosechemie* 3, 42 (1922).
HESS, WELTZIEN en MESZMER, *Ann.* 435, 1 (1923).
KARRER en LIESER, *Cellulosechemie* 7, 1 (1926).
LIESER, *Cellulosechemie* 7, 85 (1926).

2) Zie bijv. DORÉE, *The methods of cellulose chemistry* (Londen, 1933) p. 168 ff.

3) HEUSER, *Cellulosechemie* (Berlijn, 1927) p. 176.
HESS, *Die Chemie der Cellulose* (Leipzig 1928) p. 321.

baar is. Wordt hiermede te lang gewacht, dan treedt een veroudering van het cellulose-neerslag op, waarbij dit vermogen weer verloren gaat. Uit deze aanwijzingen blijkt echter, dat cellulose als zoodanig in loog oplosbaar kan zijn.

Bereiding

§ 3. Om een oplossing van intacte cellulose in loog te verkrijgen hebben wij dit juist aangeduide principe gevolgd, namelijk, de cellulose met loog aan te tasten op het oogenblik, waarop zij juist uit een andere dispersie is geregenereerd.

Als voorafgaande dispersietoestand hebben wij daartoe de oplossing als xanthogenaat (viscose) gekozen en de cellulose daaruit door ontleding van de verbinding door koken neergeslagen. Als uitgangsmateriaal gebruikten wij linters met een kopergetal 0.22 ¹⁾. Het xanthogenaat werd op de gebruikelijke wijze door mercerisatie en daarop volgende behandeling met CS₂ bereid. Dit product werd opgelost in een zoodanige hoeveelheid 1 % natronloog, dat de uiteindelijke celluloseconcentratie iets minder dan 1 % bedroeg. De ontleding van het xanthogenaat werd nu tot stand gebracht door de oplossing onder voortdurend krachtig roeren langzaam te verwarmen. Wanneer de temperatuur daarbij tot tegen de kooktemperatuur is gestegen, treedt vrij plotseling een reactie in, waarbij onder gasontwikkeling de cellulose neerslaat, terwijl de kleur van de oplossing van roodbruin in oranje-geel overgaat. Bij deze bewerking wordt het xanthogenaat door de loog snel verzeept en de geregenereerde cellulose, die in deze geringe loogconcentratie onoplosbaar is, vlokt uit.

De oplossing kan nu worden gedecanteerd en het volumineuze neerslag op een daarvoor geschikten doek in een Büchner-trechter worden afgezogen en onder voortdurend omwerken met een spatel herhaaldelijk met koud water worden uitgewassen. De bijproducten, die ten deele aan het neerslag zijn geadsorbeerd, laten zich vrij spoedig verwijderen, waarbij de kleur van de geregenereerde cellulose van geelgroen tenslotte in zuiver

¹⁾ Bepaald volgens DOKKUM, Leipz. Monatsh. 1925, 212, vg. Chem. Weekbl. 30, 241 (1933).

wit overgaat. Er is dan practisch geen zwavel meer in de cellulose aan te toonen.

Wordt nu het nog waterhoudende neerslag in een mortier aangemengd met loog van zoodanige concentratie, dat het uiteindelijke mengsel 2—3 N NaOH is, dan gaat het hierin practisch geheel in dispersie tot een opalescente, zeer viskeuze oplossing. Eventueele onopgeloste deelen en vezeltjes kunnen door centrifugeeren worden verwijderd.

Voor de hieronder vermelde waarnemingen hebben wij in den regel oplossingen bereid, die een cellulosegehalte hadden van 2 % en een looggehalte van 3 N NaOH.

De cellulose, die uit een dergelijke loogoplossing weer kon worden geregenereerd, bijv. door aanzuren met azijnzuur, had een kopergetal 0.35, zoodat van eenige belangrijke aantasting niet gesproken kan worden.

Bestendigheidsgebied

§ 4. Deze cellulose-loog oplossingen zijn slechts in een gebied tusschen bepaalde loogconcentraties bestendig. Zoowel bij vermindering van het looggehalte door verdunnen der oplossing met water, als door opvoeren ervan door toevoeging van sterkere loog, vlokt op een zeker oogenblik de oplossing uit. De grenzen der bestendigheid hebben wij met behulp van onderstaande reeks bepaald, waarbij wij 1 cc van de 2 % cellulose-oplossing met de gewenschte middelen op 10 cc hebben verdund, zoodat een constante eindconcentratie van 0.2 % cellulose werd behouden. Het resultaat werd na 24 uur bewaren bij 25° C. bekeken en is in tabel XI weergegeven.

Zoowel bij 1.2 N als bij 3.6 N NaOH begint de oplossing instabiel te worden, beneden de eerste en boven de tweede concentratie komt het geheel tot uitvlokking.

De vlokkingen in deze beide gebieden zijn echter niet vergelijkbaar. Uit de zwakkere loogconcentraties slaat de cellulose weinig gezwollen, scherp wit en goed bezinkend neer, in de geconcentreerdere is het vloksel sterk gezwollen, half doorschijnend en het bezinkt slecht. De mate van bezinking kan natuurlijk ook

TABEL XI

Eindconc. NaOH in aeq. per L.	Uiterlijk
0.3	sterke vlokking
0.6	sterke vlokking
0.9	vlokking
1.2	zwak troebel
1.5	helder
1.8	max. helderheid
2.1	max. helderheid
2.4	helder
2.7	helder
3.0	helder
3.3	helder
3.6	zwak troebel
3.9	vlokking
4.5	vlokking
5.1	vlokking

een functie zijn van de dichtheid van het milieu. Op het verschil in geaardheid van deze vlokkingen zullen wij in de volgende paragraaf nader ingaan.

Analyse

§ 5. Om een nader inzicht in de samenstelling van de celluloseloog oplossing te krijgen, hebben wij getracht vast te stellen, hoe de verdeeling van het Na-ion is tusschen dispersiemiddel en gedispergeerde stof. Daartoe hebben wij over een traject van 0—10 N NaOH op verschillende punten het precipitaat geanalyseerd. Boven 3.6 N en beneden 1.2 N behoeft dit slechts te

worden afgezonderd. In het tusschenliggende gebied, het traject van de bestendige oplossingen, hebben wij de cellulose kunstmatig tot uitvlokken gebracht door toevoeging van 10 vol. % alcohol, waarbij door gelijktijdige toevoeging van een berekende hoeveelheid loog ervoor werd gewaakt, dat de oorspronkelijke loogconcentratie van het milieu niet werd gewijzigd.

Aan de analyse kleven zeer veel bezwaren, waartoe niet alleen de experimenteele behooren, maar ook die, welke de interpretatie betreffen. De neerslagen uit de loogmilieus boven 1.2 N houden hardnekkig vloeistof vast en zijn daarvan ook door centrifugeeren niet te bevrijden. In de massa, die ter analyse komt, bevindt zich dan ook meestal veel moederloog, waardoor de nauwkeurigheid van de bepaling in het gedrang komt.

De wijze van analyseeren is het beste aan de hand van een voorbeeld duidelijk te maken.

Uit een oplossing werd verkregen 3.306 gram neerslag. Door analyse werd hierin gevonden 428 mgr. NaOH en 107 mgr. droge cellulose, zoodat het resteerende water 2771 mgr. bedroeg.

Wij hebben nu de veronderstelling gemaakt, dat dit water geheel voorhanden is in den vorm van de evenwichtsmoederloog. Deze moederloog werd getitreerd op 3.15 N NaOH, hetgeen overeenkomt met 11.23 gew. % NaOH. Daar dus in 100 gr. moederloog zich bevinden 11.23 gr. NaOH op 88.77 gr. water, moet de gevonden 2771 mgr. water correspondeeren met $\frac{2771}{88770} \times 11230$

mgr. = 351 mgr. NaOH. Er blijft dus voor de cellulose over $428 - 351 = 77$ mgr. NaOH. Dat is per 107 mgr. cellulose 77 mgr. NaOH of per 0.66 millimol $C_6H_{10}O_5$ 1.93 millimol NaOH of per 1 mol $C_6H_{10}O_5$ 2.9 mol NaOH.

De veronderstelling, dat alle water in het neerslag als moederloog kan worden opgevat, is bestrijdbaar. Het is immers niet uitgesloten, dat een deel van het gebonden water electrolytvrij op het celluloseoppervlak aanwezig is, al lijkt dat ons in dit bijzondere geval, waar wij een andere wisselwerking van de loog ten opzichte van de cellulose veronderstellen dan bij neutrale electrolyten, niet zeer waarschijnlijk. De fout, die wij kunnen maken door deze mogelijkheid te verwaarloozen, is vooral bij hogere loogconcentraties waarschijnlijk gering en wij gelooven

het gevonden cijfermateriaal als een voorloopige oriëntering te kunnen aanvaarden.

De verkregen resultaten zijn in tabel XII weergegeven.

TABEL XII

Normaliteit der loogoplossing	Mol NaOH per mol $C_6H_{10}O_5$
0.05	0.035
0.47	0.28
1.40	0.76
3.15	2.91
5.70	3.29
9.45	3.59

De cijfers zijn in fig. 7 in kurve gebracht. Men kan deze kurve dus opvatten als weer te geven de samenstelling van het Na-cellulose-alcoholaat, dat telkens in evenwicht is met een bepaalde loogconcentratie als buitenvloeistof. In de figuur geven de gestippelde lijnen de begrenzing aan, waartusschen de cellulose in loog als dispersie bestendig is.

De richtingsverandering van de kurve, wanneer een bezetting van 3 mol Na per $C_6H_{10}O_5$ is bereikt, lijkt ons belangrijk. Wij kunnen niet met zekerheid zeggen of de stijging, die daarna nog plaats heeft, een reële betekenis heeft, dan wel het gevolg is van analyse-afwijkingen.

Dat bij een bezetting van 3 Na/ $C_6H_{10}O_5$ een keerpunt optreedt, wordt plausibel, wanneer wij bedenken, dat de glucoseringen in het ketenmolecuul zoodanig zijn gekoppeld, dat per $C_6H_{10}O_5$ -groep 3 vrije OH-groepen aanwezig zijn. Het is dus te verwachten, dat cellulose per $C_6H_{10}O_5$ -groep 3 Na⁺ kan opnemen en niet meer (overigens analoog aan de vorming van triacetaten, trimethylcellulose, enz.). Dit zal echter alleen dan mogelijk zijn, wan-

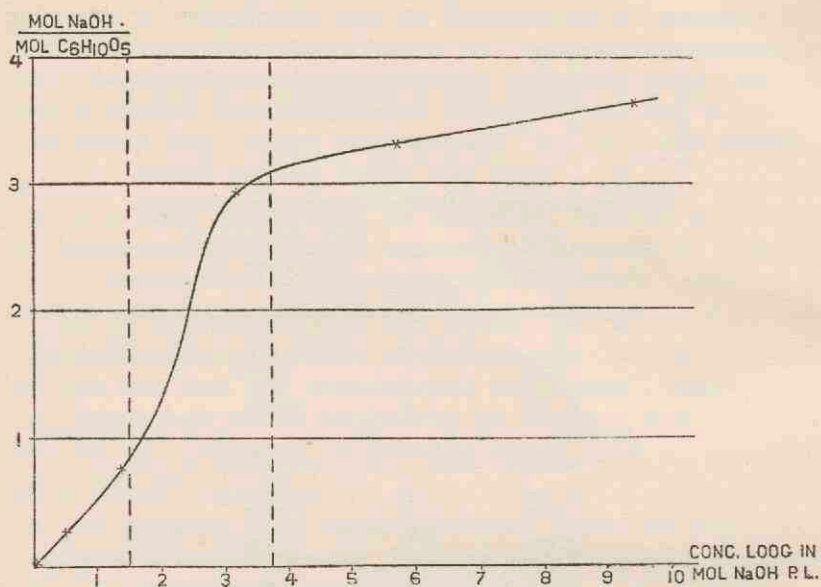


fig. 7.

neer de cellulose volledig en tot in alle glucose-resten voor NaOH toegankelijk is. Blijkbaar is dit nu bij onze uit dispersie geregenereerde cellulose wel het geval, bij natieve niet, terwijl het bij weer verouderde cellulose niet meer het geval is ¹⁾.

§ 6. Wij komen voor de cellulose-loog dispersie dan tot het volgende beeld. Het Na-cellulose-alcoholaat staat in dissociatie-evenwicht met de omringende loogoplossing. Bij stijgende NaOH-concentratie worden achtereenvolgens 1 en 2 OH-groepen per glucosering bezet, tenslotte alle aanwezige groepen. Stijgt de concentratie boven 3.6 N NaOH, dan vlokt, waarschijnlijk door de uitzoutende werking van de loog zelf, het volledig bezette Na-cellulose-alcoholaat uit (tweede vlokkingengebied). Daalt de NaOH-concentratie, dan dissocieeren de in het micel

¹⁾ Vergelijk hiermede de resultaten van BANCROFT en CALKIN, J. phys. Chem. 39, 1 (1935), waarbij voor de binding van NaOH door katoen een soortgelijke curve als de onze wordt gevonden. De hoeveelheid Na/C₆H₁₀O₅ is voor dezelfde NaOH-concentraties echter belangrijk lager dan bij ons en een bezetting van 3 Na/C₆H₁₀O₅ wordt niet bereikt.

gebonden Na-ionen weer af. Is tenslotte minder dan gemiddeld 1 Na/C₆H₁₀O₅ gebonden, de inwendige hydratatie daarmee grootendeels verdwenen, dan vlokt bijna zuivere cellulose uit. Het gebied van NaOH-concentraties, waarin de cellulose-dispersie stabiel is, komt geheel overeen met het traject van de viscositeitskurve der amylose-loog oplossingen, waarin deze een horizontaal verloop heeft aangenomen. Voor de verklaring van dit verloop hebben wij daar reeds het optreden van de inwendige hydratatie en als gevolg daarvan het verhoogde micelvolumen aangenomen.

Terwijl dus amylose reeds in dispersie gehouden kan worden alleen door de oppervlaktebelading, is daarvoor bij cellulose bovendien een zekere mate van inwendige hydratatie noodig, die eerst kan optreden, wanneer bij circa 1.5 N NaOH de molecuulcohesie kan worden overwonnen.

De vergroting van het micelvolumen door deze inwendige hydratatie is bij cellulose echter geringer dan bij amylose. Bij de laatste veroorzaakte oppervlakkige dehydratatie het vormen van een gel, dat het geheele sol-volume inhielt, bij cellulose treedt daarbij alleen vlokking op. Behalve door verhooging van de loogconcentratie kan dit bereikt worden door toevoeging van alcohol tot 4—5 vol %. Dat het hier alleen om een dehydratatie van het miceloppervlak gaat, blijkt uit het zeer gezwollen en vloeistofrijke karakter van het vloksel ¹⁾. Eerst door dit af te zonderen en met alcohol van 50—60 % verder te behandelen, kan geheele dehydratatie worden verkregen.

Ook het optreden van thixotropie bij cellulose-oplossingen met een concentratie van meer dan 1 % cellulose, wijst op een stijging van het micelvolumen. De oplossingen worden bij staan vast, maar laten zich door krachtig schudden weer geheel in den vloeibaren toestand overbrengen.

Het is ons op geen enkele wijze gelukt soortgelijke cellulose-dispersies met KOH-oplossingen te bereiken. Het is mogelijk, dat de oorzaak hiervan gezocht moet worden in de geringere hydratatiegraad van het kalium-ion, waardoor bij een zelfde

¹⁾ Vergelijk het gedrag van geranine-solen bij toevoeging van kleine hoeveelheden alcohol: LIEPATOFF, Ztschr. anorg. Chemie 194, 374 (1930).

mate van uitwisseling, de inwendige hydratatie van het micel nog te gering is.

SAMENVATTING

In analogie met vroeger in de literatuur beschreven waarnemingen blijkt cellulose, die uit een verdunde xanthogenaat-oplossing wordt geregenereerd, stabiele dispersies te kunnen geven met NaOH-oplossingen in een concentratiegebied tusschen 1.5 en 3.6 NaOH. Buiten deze grenzen vlokt cellulose resp. een Na-cellulose-alcoholaat uit.

Door analyse wordt aangetoond, dat bij stijgende NaOH-concentratie een geleidelijke uitwisseling van het H-ion der hydroxylgroepen tegen Na^+ plaats heeft, tot gemiddeld per glucosering 3 Na^+ is gebonden, dat wil zeggen, tot alle in het micel aanwezige OH-groepen zijn bezet. Deze toestand wordt bereikt bij een NaOH-concentratie van circa 3.5 N.

Deze volledige uitwisseling is bij geregenereerde, maar niet verouderde cellulose blijkbaar mogelijk, bij natieve cellulose niet.

De benedenste grens van het dispersie-gebied wordt bepaald door de NaOH-concentratie, waarbij gemiddeld 1 Na per $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ is gebonden.

De conclusie wordt gevormd, dat, terwijl voor een stabiele dispersie van amylose de ladingsontwikkeling aan den micelwand reeds voldoende is, daarnaast bij cellulose de vorming van een voldoende inwendige hydratatie wordt vereischt. Deze kan zich eerst ontwikkelen in NaOH-concentraties, waarbij de ketencohaesie in het kristalliet kan worden overwonnen.

H o o f d s t u k VII

EENIGE OPMERKINGEN OVER HYDROPHIELE KOLLOIDEN

§ 1. In het eerste hoofdstuk hebben wij reeds er op gewezen, dat in de reeks der polymere koolhydraten het gedrag van de individuen ten opzichte van water zich met de ketenlengte wijzigt en men bij toenemende ketenlengte achtereenvolgens stoffen ontmoet, die zich moleculair-dispers in water verdeelen, dan zulke, die een kolloid-disperse verdeling geven met de eigenschappen van een hydrophiel sol, terwijl bij groote ketenlengte de stof geheel onoplosbaar blijkt en zich bij suspendeeren in water eerder zou gedragen als van een hydrophoob kolloid verwacht zou kunnen worden.

Bij de bespreking van de ladingsverhoudingen van een hydrophiel kolloid uit deze reeks kwamen wij tot het inzicht, dat deze kunnen worden opgevat als te worden beheerscht door de ionisatie van de oppervlakte-groepen, dat is, dat hier de ionenconcentratie van de buitenvloeistof (in casu die der H^+ - en OH^- -ionen) voor de grootte van de grensvlakpotentiaal bepalend is, een inzicht, dat in hooge mate analoog is aan de door VERWEY ¹⁾ uitgewerkte voorstellingen bij zuiver hydrophobe kolloiden.

Deze laatste analogie behoeft ons echter allerminst te verwonderen, immers in andere onderzoekingen is reeds overtuigend vastgesteld, dat het verschil tusschen hydrophiele en hydrophobe kolloiden niet in een principieel verschil der ladingsverhoudingen gezocht moet worden en wij kunnen hier niet beter doen dan de formuleering van KRUYT uit 1930 ²⁾ te herhalen voor zijn opvatting, dat: „ het onderscheid tusschen hydrophiele en hydrophobe kolloiden niet gelegen is in het feit, dat de elektrische lading slechts bij de laatste een rol speelt, maar dat de lading in het algemeen in beide soorten systemen eenzelfde beteekenis heeft; de hydratatie treedt intusschen bij de hydrophiele kolloiden als

¹⁾ VERWEY, Dissertatie Utrecht (1934).

²⁾ KRUYT, Chem. Weekblad **27**, 161 (1930).

nieuwe stabiliteitsfactor op en wel naast de elektrische lading". Is deze formulering ook nu nog onverminderd juist, op de hieruit onmiddellijk voortvloeiende vragen, hoe deze hydratatie bij de hydrophiele kolloïden tot stand komt en hoe hiermede de karakteristieke groepsverschillen der hydrophiele systemen tegenover de hydrophobe verklaard kunnen worden, is intusschen nog geen in alle opzichten bevredigend antwoord gegeven. Het is met deze vragen, dat de kolloïdchemie zich in sterkere mate zal moeten bezighouden, wil zij het inzicht in haar materie verdiepen.

Het antwoord op de eerste vraag wordt grootendeels gegeven door de opvatting, dat hydratatie is het oriënteren van de waterdipolen in een electrisch veld, dat zich in het oppervlak van het kolloïde deeltje door de aanwezigheid van geïoniseerde of reeds als zoodanig polaire groepen zou vormen. In vele gevallen speelt de aanwezigheid van zuurstof in dergelijke groepen daarbij een rol. Men zou nu kunnen verwachten, dat juist stoffen als kiezelzuur, aluminiumhydroxyde e.d. uit hoofde van het groote aantal mogelijke hydratatie-centra typische hydrophiele kolloïden zouden zijn. Inderdaad hebben deze stoffen volgens de onderzoekingen van BARTELL typische hydrophiele wanden, in soltoestand vormen zij echter die eigenaardige groep, die tusschen de uitgesproken hydrophiele en hydrophobe systemen instaat.

§ 2. In het schematische beeld, dat veelal van een hydrophiel kolloïd wordt gevormd, denkt men zich een bolvormig deeltje, dat in het oppervlak polaire groepen draagt, die nu water als een mantel om het deeltje kunnen oriënteren. Deze watermantel heeft men nu (nog steeds in een schematisch beeld) moeten onderverdeelen in een concreet en een diffuus gebonden gedeelte, om het verschijnsel te kunnen weergeven, dat van het totaal gebonden water een gedeelte, dat als in de coacervaten vaak een belangrijke fractie van het geheel kan zijn, op bijzondere wijze is gebonden.

Deze schematische voorstelling geeft echter aanleiding tot de volgende beschouwing. Het kolloïde deeltje is een conglomeraat van moleculen en wanneer nu de polaire groepen in het oppervlak niet kunstmatig zijn aangebracht, maar deel uitmaken van het

constitueerende molecuul van het kolloid (men denke bijv. aan de -COOH-groepen van het arabinezuur), wordt deze zelfde groep ook in het inwendige van het kolloide deeltje even vaak herhaald als daarin moleculen aanwezig zijn. In principe zijn deze groepen binnen het deeltje evenzeer in staat hydratatie-centra te worden, als de in het oppervlak gelegen groepen. Zal het water om ook deze inwendige groepen georiënteerd worden, dan moeten de condities zoodanig zijn, dat de weerstand gevormd door de cohaesie van de constitueerende moleculen overwonnen kan worden, dit te meer, daar het in vele gevallen waarschijnlijk juist deze zelfde groepen zijn, die door hun polaire natuur voor de cohaesie van de moleculen in het micel aansprakelijk zijn. Naast de hydratatie-capaciteit van de polaire groepen zal de associatiekracht van de constitueerende moleculen dus bij de bepaling van de totale hydratatie van het kolloide deeltje een rol spelen. Deze associatiekrachten zullen bij bepaalde kolloïden zelfs de roosterkrachten van het kristalliet kunnen zijn.

Men kan, behoudens een later te bespreken beperking, deze verhoudingen gedemonstreerd vinden in de reeks der polymere koolhydraten: glucose-glycogeen-amylose-cellulose. Met de lengte van de molecuulketen stijgt de moleculaire associatiekracht ¹⁾. De hydratatie-capaciteit wordt echter steeds bepaald door dezelfde polaire groep. Bij zeer korte keten is de moleculaire cohaesie gering en kan geheel door de hydratatie worden overwonnen. De vrije energie is bij volledige hydratatie, in moleculair-disperse oplossing, geringer, dan wanneer het kristalliet in water door de cohaesiekrachten zou worden samengehouden. Aan het andere einde van de reeks, bij cellulose, is de molecuulcohaesie te groot, dan dat zij door de hydratatie-krachten kan worden overwonnen. Slechts door de hydratatie-capaciteit van de inwendige groepen te verhoogen door het H-ion tegen het Na-ion uit te wisselen, kan nu de zuivere moleculaire cohaesie worden overwonnen en kan inwendige hydratatie plaats hebben.

Bij stoffen met gemiddelde ketenlengte is een traject te verwachten, waarbij de contraheerende en de expansieve krachten

¹⁾ MEYER en MARK, Ber. 61, 593 (1928).
HERZOG, HOFFMANN en KRATKY, Oppenheimer's Handbuch der Biochemie, Ergänzungsband (1930) pp. 1—62.

elkaar in evenwicht houden en waarbij zich tusschen de ketens tot een zeker bedrag watermoleculen aan de polaire groepen kunnen oriënteren. De ketens worden hierbij zijdelings van elkaar verwijderd en wel des te meer, naarmate de keten korter is.

De toestand, die in dit laatste geval wordt bereikt, zou men kunnen beschouwen als die van een druppeltje van een geconcentreerde oplossing van het betrokken molecuul, die echter hierin van een normale oplossing verschilt, dat de moleculen in het druppeltje in een geordenden toestand ten opzichte van elkaar liggen, bijv. de ketens hun evenwijdige ligging in groote mate bewaren. Deze zeer geconcentreerde oplossing is dan niet mengbaar met de buitenvloeistof.

Bij het oplossen van glycogeen in water ziet men inderdaad, dat de droge stof overgaat in zeer viskeuze, geheel doorzichtige druppels, die zich eerst langzaam in het water verdeelen.

Bij de langere ketens van amylose heeft deze inwendige hydratatie door inbrengen van de droge stof in water alleen nog niet plaats, eerst bij koken met water tot dispersie tot een sol optreedt, begint zij waarschijnlijk een rol te spelen.

Het is door naast de hydratatie-capaciteit der polaire groepen als factor van de hydrophilie van het kolloide deeltje, ook rekening te houden met de grootte der cohaesie-krachten (roosterkrachten) van de constitueerende moleculen, dat men inzicht in de indeeling der kolloide stoffen kan krijgen.

Een extreem geval is bijv. gedispergeerd metallisch zilver, waar men een uiterst geringe hydratatie (door het ontbreken van polaire groepen, zoowel oppervlakkig als inwendig) aantreft naast een zeer hoge roosterenergie van het ionenrooster.

Een negatieve kool gedraagt zich in suspensie geheel als een lyophoob kolloid. De polaire groepen zijn alleen aan het oppervlak kunstmatig aangebracht, ontbreken in het inwendige van het deeltje, terwijl daar tevens hoge roosterkrachten heerschen. In tegenstelling hiermede vindt men bij de meeste biokolloiden polaire groepen als constituent van het molecuul en dus, bij de bundeling van deze moleculen tot een micel, door het geheele deeltje aanwezig. Bovendien zijn deze moleculen in vele gevallen langgerekte ketens, die door zijdelingsche associatiekrachten zijn verbonden. De grootte van deze krachten kan echter met

de lengte van de keten aanmerkelijk stijgen.

Bij de eerder genoemde tusschengroep van enkele metallische oxyden heeft men ongetwijfeld te maken met een zeer hoge hydratatie-capaciteit, daarnaast echter tevens met zeer hoge associatiekrachten.

De toestand van bijv. SiO_2 in het kwartskristal is een van lagere vrije energie dan die van het gehydrateerde molecuul in het sol. Wil men uit den kristaltoestand naar het sol komen, dan moet men eerst door toevoeren van veel vrije energie de stof moleculair-dispers, bijv. als SiCl_4 verdeelen. Bij inbrengen in water ontstaat het geheel gehydrateerde Si(OH)_4 , aanvankelijk nog moleculairdispers verdeeld. Daar echter de cohaesie-energie grootter is dan de hydratatie-energie zullen de moleculen zich onder afstooten van water tot grootere complexen aaneenleggen („Häufungsgeschwindigkeit” volgens HABER) ¹⁾. Zou ieder peptiseerend electrolyt kunnen worden vermeden, dan zou tenslotte de cohaesie de hydratatie geheel moeten overwinnen. In deze conglomeraten zal zich daarna door veroudering een rekristallisatie kunnen voltrekken, waarbij de moleculen een pakking met een geringeren energie-inhoud zullen innemen („Ordnungsgeschwindigkeit”). Soortgelijke beschouwingen kan men ook houden voor stoffen als ijzer- en aluminiumoxyde, waarbij ook weer de pakking in het kristal een lagere energietrap voorstelt, dan de gehydrateerde toestand in het sol.

Een toestand van inwendige hydratatie zal bij deze stoffen dan ook geen stabiele toestand kunnen zijn.

§ 3. Streven de juist genoemde kolloide stoffen er naar onder afstooting van water tot een zoo groot mogelijke moleculaire cohaesie te komen, zoodat een toestand van intramicellaire zwelling hier niet wordt waargenomen, geheel anders zijn de verschijnselen bij de biokolloiden, die uit ketenmoleculen zijn opgebouwd.

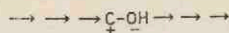
Voor de polymere koolhydraten met gemiddelde ketenlengte, dat zijn die, welke zich in water kolloïd-dispers kunnen verdeelen, hebben wij aangenomen, dat de contraheerende tendens tenge-

¹⁾ HABER, Ber. 55, 1719 (1922).

volge van de moleculaire associatie-krachten en de expansieve door de hydratatie aan de inwendige polaire groepen elkaar bij een bepaald bedrag der inwendige hydratatie in evenwicht zullen houden.

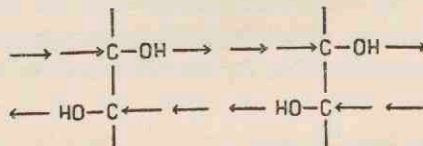
Echter hebben de krachtvelden, welke tot de zijdelingsche cohesie der organische ketenmoleculen bijdragen (waarbij dus hoofdvalenties geen rol spelen), een zoo geringe werkingssfeer, dat bij het tusschenschuiven van eenige watermoleculen tusschen twee ketens, deze reeds geheel buiten elkanders directe attractiesfeer geraakt zouden zijn. Treedt dus geen ander effect op, dan zou de ketenbundel reeds bij een geringe inwendige hydratatie geheel in vrije gehydrateerde ketens uiteen moeten vallen. Blijven echter de ketens in het uitgedijd micelverband bijeen, dan kan dit optredend cohesie-effect slechts in de bijzondere wijze van binding van het hydratatie-water gezocht worden.

Deze hydratatie zal waarschijnlijk in hoofdzaak plaats hebben aan de polaire groepen van de glucose-keten, waarbij men gewoonlijk slechts let op de negatieve ladingscentra, die in de OH-groepen gelocaliseerd gedacht kunnen worden. Deze voorstelling is onvolledig, immers zal evenzeer een werking uit moeten gaan van de overeenkomstige positieve ladingscentra. Vatten wij de C-OH groep als geheel als dipool op, dan kan men de water-oriëntatie schematisch als volgt weergegeven:



waarbij de pijl een bepaalde oriëntatie van de waterdipool aangeeft.

Nu liggen echter de OH-groepen in het molecuul afwisselend ter weerszijden van het vlak van den glucosering. Denkt men zich nu de ketens volkomen evenwijdig aan elkaar geplaatst, dan kan men zich de water-oriëntatie tusschen de ketens schematisch als volgt voorstellen:



waarbij het vlak van den glucose-ring loodrecht op dat van het papier is gedacht. Een dergelijke ligging van de ketens ten opzichte van elkaar is wel denkbaar, immers in watervrijen toestand kan de zijdelingsche cohaesie tot stand komen, doordat de krachtlijnen van het negatieve ladingscentrum in de eene keten loopen naar het positieve ladingscentrum van de dipool in de naastliggende keten. Men ziet dan, dat de watermoleculen georiënteerd zijn, maar dat de richting van de oriëntatie alterneert aan naast elkaar liggende C-atomen. Door deze afwisselende oriëntering trekken de naast elkaar liggende waterdipolen elkaar aan, terwijl zij bij gelijke richting juist afstootend op elkaar zouden werken¹⁾. Door deze ordening ontstaat een krachtige hydratatie en de zijdelingsche cohaesie der ketens wordt nu door de sterke waterbinding tusschen de ketens tot stand gebracht.

Het is duidelijk, dat een dergelijke ordening van het water door wederzijdsche versterking der dipolen, slechts effectief kan zijn bij een bepaalde lengte van de ketens. De wateroriëntatie aan het einde van de ketens zal door de werking van het vrije water worden verstoord en eerst bij voldoende lengte van de ketens zal deze verstoring niet geheel naar binnen kunnen doordringen.

Ruimtelijk staan de C-OH bindingen niet loodrecht op het vlak van den glucosering, zooals in het schema is aangegeven. Naast elkaar liggende C-OH bindingen maken dan ook een hoek met elkaar, evenals de oriënteringsrichtingen van de waterdipolen. Slechts uit een ruimte-model zal zijn op te maken tot welke structuur van het gebonden water in het kristalliet dit aanleiding zal geven.

Een soortgelijke beschouwing als hier voor de koolhydraatketens is gegeven, kan ook gehouden worden voor andere biokolloïden, die polaire groepen op regelmatige wijze verdeeld in hun ketenmolecuul dragen en waarvan deze ketenmoleculen door zijdelingsche associatie-krachten in het micelverband worden gehouden.

§ 4. De vraag moet nu worden gesteld, of de voorstelling, waartoe wij voor het hydrophiel kolloïd gekomen zijn, namelijk die

1) Vergelijk DE BOER en DIPPEL, Rec. trav. chim. 52, 214 (1933).

van een inwendig gehydrateerd micel, voordeel heeft boven het schematische beeld van een compact deeltje omgeven door een uitgebreiden watermantel.

Nieuw is onze voorstelling niet. Reeds SCARPA geeft naar aanleiding van dehydratatie-proeven van gom- en gelatine-solen en de daarbij optredende verandering in optisch gedrag, als mogelijke verklaring aan, dat men zich het emulsoid moet voorstellen als „aus veilleicht ultramikroskopischen Tröpfchen der konzentrierten Lösung der Substanz bestehend..., die in der verdünnten Lösung derselben suspendiert sind". 1). Het is inderdaad niet goed in te zien, waarom de lichtverstrooiing bij het compacte deeltje anders zou zijn dan bij een deeltje van een hydrophoob kolloid. Wordt echter de solvaatvloeistof voor een belangrijk deel tusschen de moleculen van het deeltje opgenomen, waardoor de dichtheid meer tot die van het dispersie-middel nadert, dan wordt het begrijpelijk.

Ook KRAEMER en WILLIAMSON 2) en voorts SHEPPARD 3) hebben, hoewel het hier in de meeste gevallen kolloide oplossingen van cellulose in organische vloeistoffen betreft, een „zwerm"-vorming van de keten-moleculen in uitgedijd verband aangenomen om het viscosimetrisch gedrag van deze solen te kunnen verklaren. Voor eenige jaren heeft LENS 4) om dezelfde redenen een soortgelijk voorstel gedaan. Hij nam aan, dat de constituerende moleculen van het micel door inwendige hydratatie uiteen weken en wel des te verder, naarmate zij meer van het midden van het deeltje verwijderd waren, zoodat een geleidelijke overgang in stofconcentratie optrad bij overgang van de buitenvloeistof naar het midden van het micel. Hoewel hij geen aanwijzing geeft, hoe de samenhang van de uit elkander gedreven moleculen gedacht moet worden, is het niet uitgesloten, dat zijn voorstelling beter met de werkelijkheid overeenkomt, dan ons schematisch beeld. Het is immers wel denkbaar, dat wanneer eenmaal een wateroriëntatie heeft plaats gehad tusschen de ketens, die aan het oppervlak van het deeltje gelegen zijn, de daar-

1) SCARPA, Koll. Ztschr. 15, 8 (1914).

2) KRAEMER en WILLIAMSON, J. Rheology 1, 76 (1929).

3) SHEPPARD, J. Rheology 1, 471 (1930).

4) LENS, Dissertatie Utrecht (1931).

bij gevormde laag het doordringen van het water naar de meer naar binnen gelegen deelen belemmert.

Het ligt voor de hand het binnen het deeltje georiënteerde water geheel als concreet gebonden water te beschouwen. Slechts uitgaande van de aan het buitengrensvlak gelegen ketenmoleculen kan een wateroriëntatie voorkomen, die zich naar het vrije water uitstrekt en allengs meer door de warmtebeweging wordt verstoord. Neemt men nu door voorzichtige dehydratatie deze buitenste oriëntering ten deele weg, zoodat onder geschikte condities de grensvlakken der deeltjes binnen elkaars attractiesfeer kunnen komen, dan zal het conglomeraat ook des te meer vloeistofkarakter hebben, naarmate de afzonderlijke micellen dit karakter door hun inwendige hydratatie meer hebben kunnen naderen. Het is op deze wijze wellicht begrijpelijk, waarom glycogeen, dat door de korte keten een sterke inwendige hydratatie kan hebben, bij toevoeging van alcohol vloeistofdruppels geeft ¹⁾, terwijl amylose, met een minder inwendig gehydrateerd micel, onder dezelfde omstandigheden vlokkingen geeft. Wij hebben echter tevens reeds beschreven, dat amylose in een NaOH-concentratie boven 0.1 N, waar ook reeds waarschijnlijk inwendige uitwisseling tegen het Na-ion en als gevolg daarvan inwendige hydratatie optreedt, nu bij toevoeging van alcohol eveneens zich in vloeistofvorm afscheidt. Is deze inwendige hydratatie gering, dan kan bij langer verblijf in hetzelfde milieu de dehydrateerende werking zich ook naar binnen uitstrekken en gaat het druppeltje in een vast vlokkel over.

Bij de dextrinen (en hiertoe behoort bijv. ook het oplosbaar zetmeel van de Huron Milling Co.), die een ketenlengte hebben, welke tusschen die van glycogeen en amylose in ligt, zullen de verschijnselen, welke met de inwendige hydratatie samenhangen, ook een overgang vormen tusschen die der beide genoemde koolhydraten.

¹⁾ BUNGENBERG DE JONG, VAN DER LINDEN en DE HAAN, Rec. trav. chim. 54, 17 (1935).

SAMENVATTING

Bij de factoren, die bepalen of een stof zich bij kolloide verdeling als een hydrophiel of als een hydrophoob lichaam zal gedragen, moet behalve op de aanwezigheid van polaire groepen, die als hydratatie-centra kunnen optreden, gelet worden op de grootte van de cohaesiekrachten van de constitueerende moleculen.

In de reeks van polymere koolhydraten zijn bij korte keten de hydratatie-krachten groter dan de cohaesie-krachten en gaat de stof moleculair-dispers in oplossing. Bij lange ketens zijn de cohaesie-krachten zeer groot en blijft de stof onopgelost. Bij gemiddelde ketenlengte houden de beide tendenzen elkaar in evenwicht en gaat de stof als hydrophiel kolloid in oplossing en wel des te beter, naarmate de inwendige hydratatie groter is.

Een voorstelling wordt gegeven van de wijze waarop het hydratatie-water tusschen de ketens van de polymere koolhydraten georiënteerd kan zijn.

Het beeld, waarbij in het hydrophiele deeltje het concreet gebonden water intramicellair is gebonden, kan de karakteristieke eigenschappen van de groep der hydrophiele kolloïden beter verklaren, dan de schematische voorstelling waarbij het gebonden water als geheel in den vorm van een uitgebreiden mantel zich om het compacte deeltje bevindt.

STELLINGEN

1. Voor de kennis der lyophile kolloïden is het begrip der adhaesie-intensiteit van BARTELL slechts van betrekkelijke waarde.

2. Bij de vergelijking van het kolloïde gedrag der polymere koolhydraten onderling is het noodig rekening te houden met de wijziging, die de fysische eigenschappen ten gevolge van verandering der ketenlengte ondergaan.

3. De bepaling van het „gebonden” water volgens NEWTON en GORTNER is te verkiezen boven de ultrafiltratie-methode van GREENBERG.

NEWTON en GORTNER, *Bot. Gaz.* **74**, 442 (1922)

GORTNER, *Coll. Symp.* **1**, 392 (1923)

GREENBERG en GREENBERG, *J. biol. Chem.* **97**, XLV (1933)
J. gen. Physiol. **16**, 559 (1933)

4. Het kan van voordeel zijn bij de bestudeering van allotrope omzettingen in metalen het rooster van de metastabiele modificatie te beschouwen als een regelmatig gedeformeerd rooster van de stabiele.

5. De bepaling van diacetyl in den vorm van nikkeldimethylglyoxim verdient voorloopig nog de voorkeur boven de spectrophotometrische methode, zooals deze door MOHLER en ALMASY is beschreven.

MOHLER en ALMASY, *Ztschr. anal. Chem.* **96**, 399 (1934)

6. Terecht kan men met LÜDTKE twijfelen aan de juistheid van de meening van ERICH SCHMIDT en zijn medewerkers over de aanwezigheid van de carboxylgroep als bestanddeel van het cellulose-molecuul en van de conclusies, die zij daaraan voor den samenhang van cellulose en xylaan in hout verbinden.

ERICH SCHMIDT c.s., *Cell. Chem.* **13**, 129 (1932)

Ber. **60**, 510 (1927), **67**, 2037 (1934), **68**, 542 (1935)

LÜDTKE, *Biochem. Ztschr.* **233**, 11 (1931)

SCHWARZKOPF en WEISZ, *Cell. Chem.* **15**, 29 (1934)

7. De polysacchariden, die door SCHIEMANN en medewerkers uit pneumococcon - Type I zijn afgezonderd en die, in tegenstelling met de specifieke polysacchariden van HEIDELBERGER en AVERY, in bepaalde gevallen immuniteit konden doen ontstaan, hebben als werkzaam bestanddeel waarschijnlijk het later door AVERY en GOEBEL geïsoleerde acetyl-polysaccharide bevat.

SCHIEMANN, LOEWENTHAL en HACKENTHAL, Ztschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. 112, 315 (1931)

SCHIEMANN en CASPER, Ztschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. 108, 220 (1927)

AVERY en GOEBEL, J. exp. Med. 58, 731 (1933)

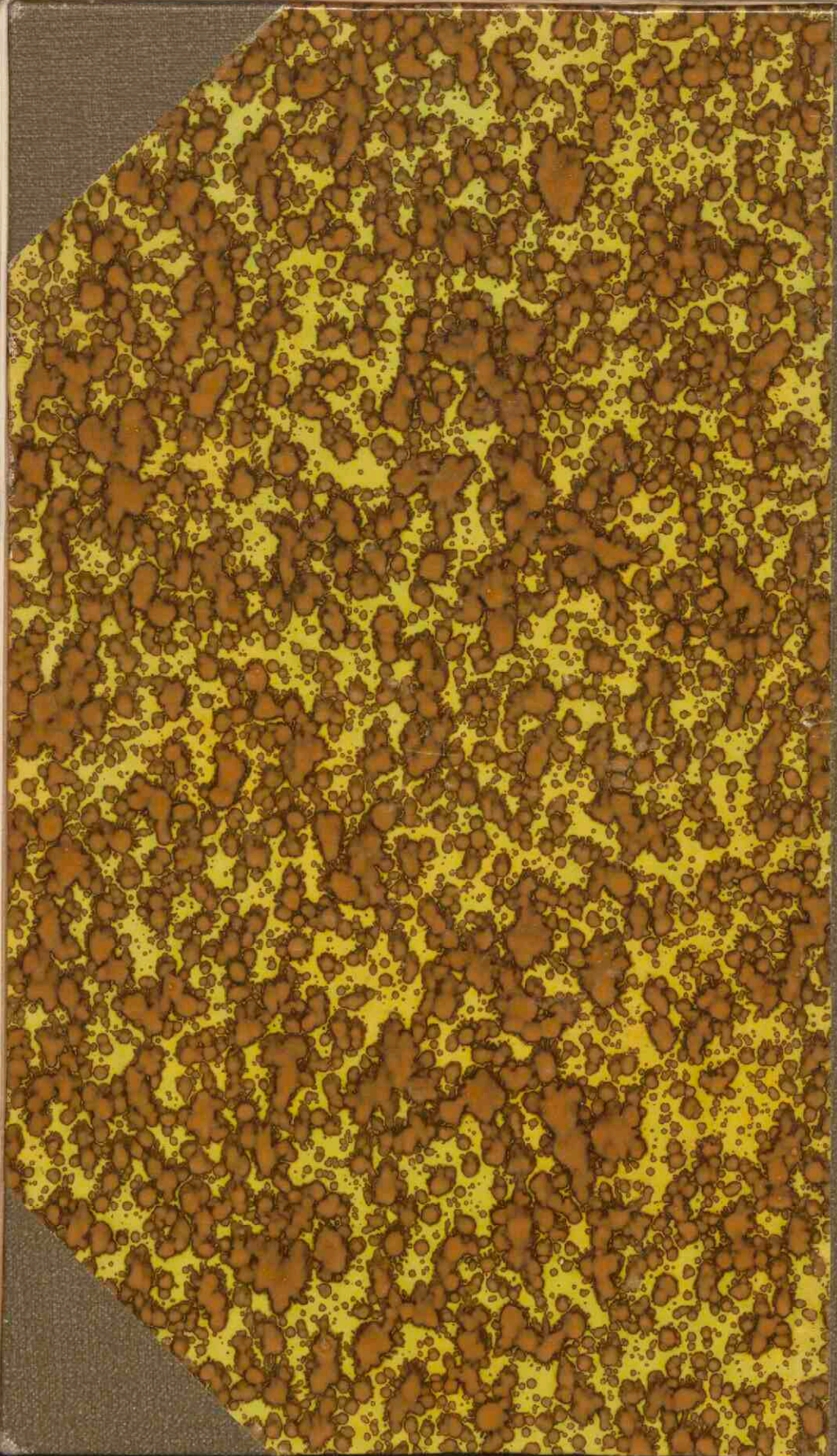
8. De suggestie van SCHIEMANN, dat de door OSTWALD en HERTEL waargenomen fase-scheiding bij menging van solen van amyllum en arabische gom een soortgelijk verschijnsel zou zijn als de precipitatie van specifiek polysaccharide met homolog antiserum is niet houdbaar. De tot nu toe gepubliceerde waarnemingen laten niet toe de precipitatie van eiwitvrije specifieke polysacchariden met immuunserum afdoende kolloïdchemisch te verklaren.

SCHIEMANN, Ztschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. 110, 578 (1929)

9. KOREVAAR's beschouwing van de techniek als geïsoleerd abstract begrip en niet als historisch, aan bepaalde maatschappijvormen gebonden verschijnsel, voert zijn betoog noodwendig tot onjuiste voorstellingen. Niet aan de snelle ontwikkeling van de techniek, maar aan de te trage evolutie van de maatschappelijke verhoudingen moeten de kwalen van onzen tijd worden geweten.

KOREVAAR, Techniek en Wereldbeschouwing (Volksuniversiteitsbibliotheek 59, 1934)

Rijkszins voor Psychopaten
te Avereest.



diss