



Röntgenografische onderzoeken aan hydrophiele kolloïden

<https://hdl.handle.net/1874/321343>

A. qu. 192,
1935.

RÖNTGENOGRAFISCHE
ONDERZOEKINGEN AAN
HYDROPHIELE KOLLOIDEN

J. C. L. FAYEJEE.

qu.
2

A. qu.

192

RÖNTGENOGRAFISCHE ONDERZOEKINGEN
AAN HYDROPHIELE KOLLOIDEN

A. 4. 192, 1935.

Röntgenografische onderzoekingen aan hydrophiele kolloïden

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
Dr. H. BOLKESTEIN, HOGLERAAR IN
DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-
BEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DE
SENAAT DER UNIVERSITEIT TE VERDEDI-
GEN TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
OP MAANDAG 13 MEI 1935
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JOHAN CHRISTIAAN LOUIS FAVEJEE

GEBOREN TE UTRECHT.



N.V. BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO — LEIDEN

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN OUDERS

AAN MIJN AANSTAANDE VROUW

Bij de voltooiing van dit proefschrift wil ik gaarne mijn hartelijke dank betuigen aan allen, die mij onderricht en leiding hebben gegeven.

Allereerst ben ik U, Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor, zeer erkentelijk, dat Gij mij hebt willen toestaan een kolloidchemisch vraagstuk volgens de röntgenografische methode te bestuderen. Ik heb de grote mate van vrijheid, welke Gij mij hierbij gelaten hebt, steeds op hoge prijs gesteld. Aan de besprekingen, welke ik met U hebben mocht, en aan Uw heldere, boeiende colleges zal ik met dankbaarheid terugdenken.

U, Hooggeleerde COHEN, ben ik zeer veel dank verschuldigd voor de grote welwillendheid, waarmee Gij de zo kostbare Röntgeninstallatie tot mijn beschikking hebt willen stellen. De tijd, gedurende welke ik als Uw assistent in de Röntgenafdeling werkzaam mocht zijn, zal als de aangenaamste uit mijn studiejaren in mijn herinnering blijven. Dat ik in de naaste toekomst onder Uw leiding een wetenschappelijk onderzoek zal mogen verrichten, beschouw ik als een bijzonder voorrecht.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, Hooggeleerde KÖGL, voor hetgeen ik door Uw zeer belangwekkende colleges en practica van de Organische Chemie heb geleerd, betuig ik U mijn welgemeende dank.

Ook tot U, Hooggeleerde SCHOORL, gaat mijn dank uit voor het voortreffelijke onderricht, dat ik van U heb mogen ontvangen.

Hooggeleerde RUTTEN, Hooggeleerde SCHMUTZER, tot U wil ik een woord van hartelijke dank richten voor Uw theoretisch en practisch onderwijs; vooral bij mijn latere studie mocht ik ervaren, welk een grote steun de Kristallografie voor mij is geweest.

Het is mij een behoefte uiting te geven aan mijn gevoelens van grote erkentelijkheid jegens U, Zeergeleerde MOESVELD, voor de talrijke waardevolle raadgevingen, welke ik tijdens mijn onderzoek van U mocht ontvangen. Dat Gij Uw belangstelling niet hebt beperkt tot mijn werk, maar ook naar mijn persoon deedt uitgaan, daarvoor kan ik U niet genoeg dankbaar zijn. Voor de wijze, waarop Gij door Uw helder inzicht moeilijke problemen tot een oplossing weet te brengen, had ik steeds grote bewondering.

Zeergeleerde KOLKMELJER, het is mij moeilijk de dank, die ik aan U verschuldigd ben, onder woorden te brengen.

Reeds tijdens het practicum hebt Gij mijn belangstelling gewekt voor het Röntgenonderzoek. In niet geringe mate hebben hiertoe bijgedragen de vriendschappelijke wijze, waarop Gij met Uw leerlingen omgaat, en de grote vrijheid, welke Gij mij bij het experimenteren toestondt. Het was mij dan ook een grote vreugde, dat mijn keuze kon vallen op een onderzoek, waarvan het voornaamste gedeelte in de Röntgenafdeling uitgevoerd zou moeten worden. Uw uitgebreide theoretische kennis en Uw grote ervaring zijn voor mij, in het bijzonder bij het tot stand komen van dit proefschrift, van onschatbare waarde geweest; Uw voortdurende hulp was mij een onmisbare steun. Wil hiervoor mijn oprechte dank aanvaarden.

Voor de gastvrijheid, welke ik te Uwen huize bij het op schrift brengen van dit onderzoek mocht genieten, betuig ik U mijn hartelijke dank.

Zeergeleerde KOOLJ, Uw wijze van doceren en de sfeer, welke Gij bij Uw lessen wist te scheppen, hebben op mij diepe indruk gemaakt. Dat ik bij mijn studie op de grondslag, door U gelegd, mocht steunen, stemt mij zeer dankbaar.

Tenslotte een woord van hartelijke dank aan het personeel van het VAN 'T HOFF-Laboratorium voor de bereidwilligheid, waarmee het steeds aan mijn wensen tegemoet kwam.

INHOUD.

HOOFDSTUK I.

Inleiding	Blz 1
---------------------	----------

HOOFDSTUK II.

Methodiek.

A. Hoogspanningsinstallatie	4
B. Beschrijving van de camera's	6
C. Preparaat	9
D. Film	12
E. Opneming van een foto	14
F. Opneming van foto's bij verschillende temperaturen	15
G. Opmeting der foto's	19
H. Berekening	22
I. Schatting van de zwartingen der interferentielijnen	22

HOOFDSTUK III.

Onderzoek van enige kolloïden	23
---	----

HOOFDSTUK IV.

Theoretische beschouwing	38
------------------------------------	----

HOOFDSTUK V.

Bespreking der resultaten	45
-------------------------------------	----

SAMENVATTING.

HOOFDSTUK I.

INLEIDING.

Onderzoekingen aan oplossingen van hydrophiele kolloïden hebben BUNGENBERG DE JONG en KRUYT¹⁾ er toe geleid zich een beeld te vormen van de hydratatie van het kolloïde deeltje. Deze hydratatie stellen zij zich als volgt voor:

Van de elektrische krachten, uitgaande van het oppervlak van het kolloïde deeltje, ondervinden de watermoleculen met hun sterke dipolen een grote richtende kracht, waardoor aan het oppervlak van dit deeltje een laag gerichte watermoleculen gevormd zal worden. Daar de elektrische krachten groot zijn²⁾ zullen er meerdere lagen gebonden worden. Op grotere afstand van het oppervlak nemen de krachten af; zij kunnen steeds minder ordenend werken op de watermoleculen, zodat deze hier dan slechts gedeeltelijk georiënteerd en vrijer in hun bewegingen zijn.

BUNGENBERG DE JONG en KRUYT noemen het door het kolloïde deeltje gebonden water de watermantel en onderscheiden deze in een concrete mantel, waarin de watermoleculen sterk georiënteerd zijn, en in een diffuse, die de overgang vormt van de concrete mantel naar het niet gebonden water.

¹⁾ BUNGENBERG DE JONG en KRUYT: Proc. Acad. Sci. Amsterdam 32, 849 (1929), Coll. Z. 50, 39 (1930).

²⁾ MARINESCO (J. chim. physique 28, 86 (1931) berekent de sterkte van het veld vlak bij het oppervlak van een eenwaardig ion op $14 \cdot 10^6$ V/cm. Ook al zou deze sterkte aan het oppervlak van het micel geringer zijn, het is toch wel duidelijk, dat deze elektrische krachten bij de geringe afstanden, welke hier ter sprake komen, zeer groot moeten zijn.

Tot deze opvatting kwamen zij op grond van het verschil tussen de hoeveelheden gebonden water, enerzijds berekend uit de viscositeit volgens de formule van EINSTEIN¹⁾, anderzijds berekend uit het GORTNER-effect²⁾ en de coacervatie³⁾. Dit verschil wordt nu aldus verklaard, dat bij de viscositeit beide mantels, zowel de concrete als de diffuse, het volume van het deeltje vergroten. Bij het GORTNER-effect en de coacervatie daarentegen speelt alleen de concrete mantel een rol, omdat de diffuse mantel voor opgeloste stoffen doordringbaar is, respectievelijk vrij gemakkelijk aan het hydrophiele deeltje onttrokken kan worden.

Op grond van de genoemde opvatting achtten wij het waarschijnlijk, dat de aanwezigheid van de concrete watermantel met behulp van Röntgenstralen aan te tonen zou zijn. Het \times doel van dit onderzoek⁴⁾ is dus: na te gaan, of in kolloïden gebonden water in het Röntgenogram tot uiting komt en zo mogelijk een inzicht te verkrijgen in de structuur van de concrete watermantel.

Zijn de watermoleculen in deze mantel alleen volgens lagen georiënteerd, dan is het mogelijk, dat uit het Röntgenogram de dikte van elke laag moleculen afgeleid kan worden. Is genoemde dikte d , dan zal op de film een enkele lijn van \times de eerste orde ontstaan, daarnaast mogelijk ook lijnen van hogere orde, behorende bij glanshoeken θ_1 enz., volgende uit de bekende betrekking van BRAGG: $2d \sin \theta = k\lambda$, waarin k de orde voorstelt. Zijn bovendien de moleculen in de lagen zelf georiënteerd, dan zal deze mantel een (benaderde) kristal-

¹⁾ EINSTEIN: Ann. Physik 19, 289 (1906), 34, 591 (1911).

²⁾ NEWTON en GORTNER, Bot. Gazette 74, 442 (1922), GORTNER, Coll. Symp. 1, 392 (1923), ROBINSON, J. econom. Entomology 20, 80 (1927), KRUYT en WINKLER, Z. anorg. allgem. chem. 188, 200 (1930).

³⁾ Zie noot 1 blz. 1.

⁴⁾ Omtrent een voorlopig resultaat van dit onderzoek zijn reeds mededelingen verschenen: KOLKMELJER en FAVEJEE, Nature 132, 602 (1933), Z. Krist. (A) 88, 226 (1934).

structuur moeten bezitten en dan ligt het voor de hand deze te vergelijken met die van een van de ijsmodificaties. In dit geval zullen wij op de DEBYE-SCHERRER-foto van het kolloid, behalve de lijnen van de stof zelf, meerdere lijnen van deze ijsmodificatie mogen verwachten. Hierbij hebben wij rekening te houden met het feit, dat — door de aanwezigheid van de grote elektrische krachten aan het oppervlak van het kolloide deeltje — het rooster min of meer gedeformeerd zal zijn.

In hoofdstuk II beschrijven wij de methodiek; hoofdstuk III bevat de beschrijving van het onderzoek aan zetmeel, agar en arabische gom; hoofdstuk IV geeft een theoretische beschouwing en in hoofdstuk V behandelen wij de verklaring van de door ons waargenomen verschijnselen.

HOOFDSTUK II.

METHODIEK.

A. Hoogspanningsinstallatie.

In figuur 1 vindt men een schakelschema van de door ons gebruikte hoogspanningsinstallatie. Daarin vormen de kenotrons K_1 en K_2 en de condensatoren C_1 en C_2 met de transformator T de GREINACHER-schakeling¹⁾, tot omzetting van de hooggespannen wisselstroom in gelijkstroom van ongeveer de dubbele spanning. Het ene gedeelte van de GREINACHER-schakeling is bij P met de aarde verbonden, het andere gedeelte enerzijds met een vonkenbrug B ²⁾, anderzijds over een milliampèremeter MA met de gloeikathode van de Röntgenbuis R . Deze is een Philips Strichfocus-Materialuntersuchungsröhre, waarvan de koperen antikathode en het middenstuk, dat van vier Lindemannvensters voorzien is, (evenals de camera) geaard zijn.

De transformator T wordt gevoed door een omvormer, welke gedreven wordt met gelijkstroom van 220 V van het stadsnet en die wisselstroom levert van 500 per. en tot 220 V. De gloeidraden van K_1 en K_2 worden verhit door wisselstroom van 13 V, verkregen uit de transformatoren T_1 en T_2 (125/13 V).

¹⁾ GREINACHER: Verh. d. D. Phys. Ges. 1914, 320.

²⁾ Betreffende de vonkenbrug B willen wij vermelden, dat wij enige soorten weerstanden in de afvoer naar de aarde geprobeerd hebben; het best voldeden ons drie achter elkaar geschakelde repen lei, met een lengte, breedte en dikte van resp. 28.5, 2.0 en 0.6 cm.

C_1 bestaat, evenals C_2 , uit twee achter elkaar geschakelde DUBILIER-condensatoren, elk van $0.002 \mu\text{F}$.

De gloeistroom voor de Röntgenbuis wordt geleverd door een transformator T_3 (125/13 V) en gemeten met de ampèremeter A_1 . De regeling van deze gloeistroom geschiedt in de

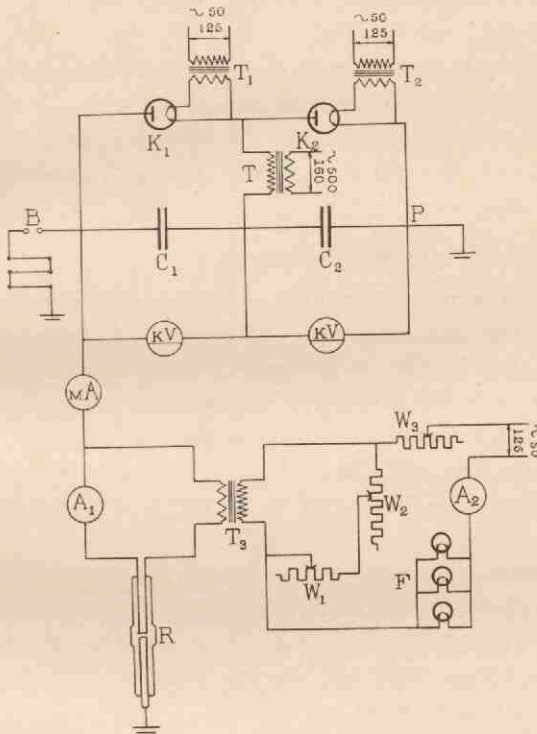


Fig. 1.

met het stadsnet (125 V wisselstroom) verbonden primaire keten. Deze bevat een schuifweerstand W_3 , de primaire van de transformator T_3 , drie naast elkaar geschakelde ijzerdraadlampen F en de ampèremeter A_2 . Parallel met de primaire van de transformator T_3 zijn twee schuifweerstand W_1 en W_2 geschakeld. Het milliampèrage van de hooggespannen

gelijkstroom (af te lezen op mA) wordt nu geregeld met deze weerstanden, de spanning op de buis door de veldsterkte van de wisselstroomdynamo van de omvormer te wijzigen.

Als bescherming tegen de hoge spanning aan de kathodeszijde (bovenaan de buis) brengen wij om de top van de buis een geaarde plaatijzeren cylinder, welke tot even boven de vensters reikt, aan.

De voltmeters voor hoge spanning van HARTMANN en BRAUN, kV, die elk in de helft van de kring ingeschakeld zijn, wijzen tijdens de expositie ongeveer 20 à 25 kV aan (een totale spanning dus van 40 à 50 kV); de milliampèremeter MA geeft 15 mA aan.

B. Beschrijving van de camera's.

De foto's zijn aanvankelijk gemaakt met de camera, beschreven door KOLKMEIJER en MOESVELD¹⁾, nadat wij enige veranderingen hadden aangebracht. Op grond van de hiermee verkregen ervaring werd een nieuw type camera geconstrueerd²⁾, waarmee de latere foto's gemaakt zijn. Eenvoudigheidshalve zullen wij alleen deze laatste beschrijven, daar de genoemde veranderingen bij de definitieve constructie overgenomen zijn.

De camera bestaat uit een van twee flenzen voorziene koperen cylinder (10 fig. 2), waarop bevestigd is een draaibare microscopetafel (8). Aan de onderzijde kan de camera afgesloten worden met een koperen plaat³⁾ (23) door middel van een bajonetsluiting.

In de camera kan geschroefd worden een dikwandige koperen buis (11), voorzien van twee koperen kokertjes

¹⁾ KOLKMEIJER en MOESVELD: Z. Krist. 80, 63 (1931). Verder wordt deze publicatie aangegeven met K. en M.

²⁾ Gaarne betuig ik op deze plaats mijn hartelijke dank voor de vele raadgevingen, welke ik hierbij van Dr. A. L. TH. MOESVELD en Dr. N. H. KOLKMEIJER mocht ontvangen.

³⁾ Bij de opstelling, getekend in fig. 2, is deze plaat doorboord tot doorlating van de eboniëten koker (26).

(13 en 14) met een boring van 0.5 mm ¹⁾. Om te verhinderen

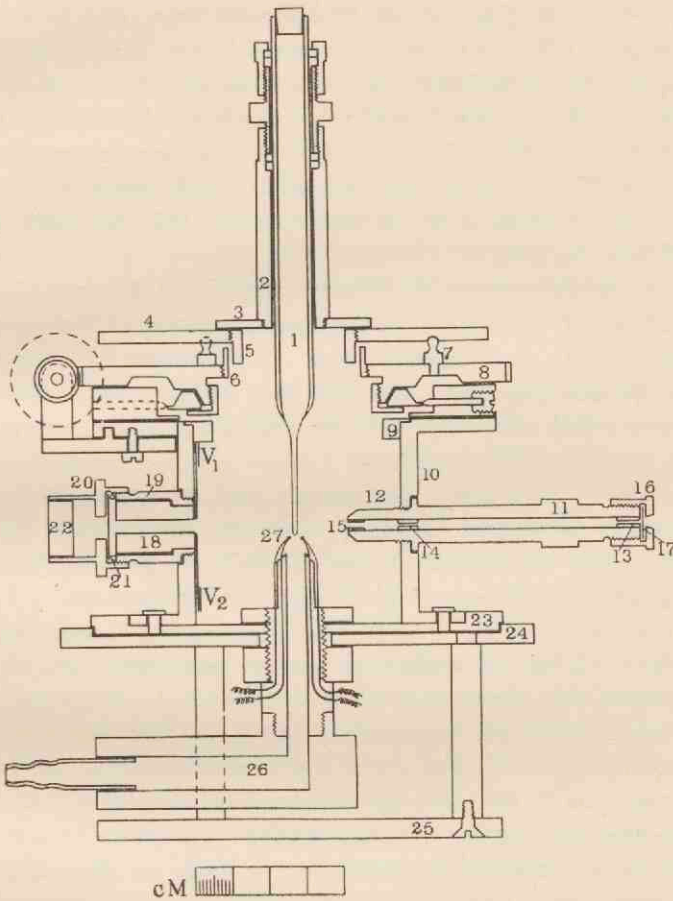


Fig. 2.

¹⁾ De grotere intensiteit van de Philips Feinstruktur Röhre veroorloofde ons een diafragma met een kleinere doorsnede (n.l. 0.5 mm) te gebruiken zonder de belichtingstijd te zeer te vergroten (hoogstens 6 uur voor dunne preparaten van slecht reflecterende stoffen). Wij bereikten hierdoor, dat de interferentielijnen op de foto zeer veel smaller werden, hetgeen de nauwkeurigheid van de opmeting belangrijk vergroot.

dat straling, afgebogen door het materiaal van diafragma (14), een zwarting van de film veroorzaken zou, is in het verlengde (12) van het diafragmakokertje een derde diafragma (15) aangebracht met een opening van een zodanige diameter, dat de wand nog juist niet door de stralenbundel getroffen wordt. Ter verkrijging van monochromatische straling ($\text{Cu K}\alpha$) schroefden wij op het diafragmakokertje een dop (16), waarin zich een nikkelplaatje (17) ter dikte van 0.01 mm bevindt.

Tot doorlating van de Röntgenbundel bevindt zich in de camerawand tegenover het diafragmakokertje (11) een opening, waarin een koperen buis (19) geschroefd is. Deze kan worden afgesloten met een dop (20), waarin zich een fluorescerend scherm (21) bevindt, dat aan de achterzijde met zwart papier bedekt is, en een schijfje loodglas (22) (ter dikte van 9 mm). Met behulp van dit scherm is het mogelijk de camera zodanig voor de Röntgenbuis op te stellen, dat de intensiteit van de gediefragmeerde straling zo groot mogelijk is, terwijl de door het fluorescerend scherm doorgelaten straling door het loodglas tegengehouden wordt.

Daar wij bij ons onderzoek konden verwachten, dat er op de foto's ook lijnen met kleine waarden van θ zouden optreden (omdat bij organische stoffen in het algemeen de identiteitsafstanden vrij groot zijn), gebruikten wij films met een gat van 5 mm (vroeger 15 mm), om te zorgen dat deze reflecties niet binnen het gat zouden vallen.

Hierdoor ontstond nu echter op de film om deze opening een ronde vlek met een diameter gelijk aan die van het gat in de camera, waaruit blijkt, dat door het fluoresceerend scherm stralen teruggeworpen worden. Deze treffen niet alleen de film om de opening, maar bereiken ook de (er tegenover tegen de camerawand liggende) uiteinden van de film. Door in het kokertje (19) een cylindertje van lood (18) met een opening gelijk aan die van de film (welke iets groter is dan de doorsnede van de Röntgenbundel daar ter plaatse)

aan te brengen, kon deze zwarting vermeden worden, tengevolge waarvan onze films geheel vrij waren van een gezwarte ondergrond.

Op de microscopetafel rust een koperen schijf (4), aan de onderzijde voorzien van drie radiale groeven, welke corresponderen met in de microscopetafel geschroefde knoppen (7). Door deze constructie konden wij de schijf, nadat deze met het oog op het inzetten van de film weggenomen was, steeds in dezelfde stand terugbrengen. Wij verkregen een voldoende lichtdichte afsluiting van de camera door in deze schijf en in de microscopetafel ringen (5 en 6) aan te brengen.

Het preparaatbuisje¹⁾ (1) wordt in de camera bevestigd door middel van een koker van aluminium (2), welke ongeveer de constructie heeft van de verbindingsstukken, die gebruikt worden om glazen buizen „glas op glas” te bevestigen. De koker wordt geschroefd in een plaatje (3), dat met behulp van een kruisslede („Objektführer” van LERTZ; in de figuur niet getekend) in twee onderling loodrechte richtingen bewogen kan worden (vgl. blz. 11).

Om het preparaat tijdens de opneming steeds te kunnen draaien (ter vermijding van „stippen” bij grofkristallijne preparaten) werden in de rand van de microscopetafel (8) tanden gefreesd. Door middel van twee wormwielen en een tandrad kan hierop de beweging van een synchroonmotor vertraagd overgebracht worden. Met behulp van een trap-schijf, op de as van de synchroonmotor bevestigd, kunnen wij het aantal omwentelingen van het preparaat zodanig variëren, dat het gedurende de expositietijd steeds een geheel aantal omwentelingen maakt.

C. Preparaat.

Volgens de meest gebruikelijke methode (vgl. K. en M.) brengt men het zeer fijn gepoederde materiaal in een glazen

¹⁾ Zie blz. 10.

buis (doorsnede ± 10 mm), die tot een dunwandige capillair¹⁾ uitgetrokken is (doorsnede ± 0.7 mm, wanddikte ± 0.01 mm); het wijde deel wordt met een rubberstopje gesloten.

Voor de door ons onderzochte stoffen, welke de Röntgenstralen weinig absorberen, heeft deze methode echter het

nadeel van de vrij grote diameter van het preparaat, waardoor tamelijk brede, vage lijnen ontstaan (buisjes met kleinere doorsnede kunnen niet gebruikt worden, omdat deze zeer moeilijk te vullen zijn en het preparaat dan weinig compact is). Hierom onderzochten wij de stoffen, voor zover mogelijk, in de vorm van een staafje, dat op de volgende manier gemaakt wordt: Aan een stukje dikwandige glazen capillair (inwendige diameter ca. 0.3 mm), welke aan één zijde trechtervormig uitgeblazen is, wordt een inwendig wijdere buis gesmolten (fig. 3). Het te onderzoeken poeder (zonder bindmiddel) brengen wij in het wijde gedeelte en drukken het met een staaldraad, welke juist in de capillair past, als een staafje ongeveer 5 mm naar buiten. De buis met het er uit stekende staafje²⁾ wordt op de gewone wijze in de camera bevestigd (vgl. blz. 9).



Fig. 3.

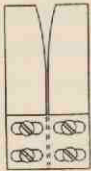


Fig. 4.

Bij stoffen, welke moeilijk te poederen zijn, zoals agar, is de samenhang tussen de (grovere) deeltjes niet voldoende om ze tot een staafje te kunnen persen. In dit geval konden wij dan toch een tamelijk cilindervormig staafje verkrijgen, door van een blaadje agar een strookje te snijden en dit steeds onder draaiing tussen twee messen, die zo afgeslepen zijn, dat zij een wigvormige opening vormen (fig. 4), door te trekken.

¹⁾ KEESOM en DE SMEDT, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 31, 87 (1922).

²⁾ Op de foto's van dergelijke staafjes heeft het uiteinde van de dikwandige capillair zich als een iets lichtere vlek afgetekend.

Om van deze preparaten het watergehalte tijdens de expositie constant te houden, wordt in de camera een bakje met water (zo nodig verzadigde K_2CO_3 -oplossing; vgl. blz. 35) geplaatst, terwijl de ruimte tussen de schijf (4) (fig. 2) en de microscopetafel (8) met watten opgevuld wordt.

Op de foto's van deze staafjes waren de interferentielijnen scherper en smaller, waardoor wij dikwijls twee lijnen, die op opnamen van dezelfde preparaten in een buisje één lijn schenen te vormen, gescheiden konden waarnemen.

Bij het maken van foto's onder afkoeling of verwarming van het preparaat en van sterk gedroogde stoffen waren wij echter genoodzaakt de eerste methode te volgen, dus de stof in een buisje te onderzoeken.

Het centreren geschiedt op de wijze, zoals door K. en M. uitvoerig aangegeven is. Het in de camera geplaatste preparaat, dat verlicht wordt door een zich voor het diafragma bevindende gloeilamp, wordt bekeken met een microscoop; deze is opgesteld voor de opening bij 19 (zie fig. 2) en voorzien van een oculairschroefmicrometer van ZEISZ. Met behulp van de kruisslede wordt het beeld van het preparaatbuisje in de as van de microscopetafel gebracht, zodat het (in het microscoop gezien) bij draaiing van de tafel niet van plaats verandert.

De doorsnede van het preparaat bepalen wij uit het verschil tussen de instellingen van de schroefmicrometer op elk der kanten van het buisje. De verdeling van de trommel van deze schroefmicrometer hebben wij geijkt door het preparaatbuisje te vervangen door een metaaldraad en de met de schroefmicrometer bepaalde doorsnede van deze draad te vergelijken met de diameter, gemeten op de ZEISZ-comparateur (zie fig. 9).

Bij preparaten in een dunwandig glazen buisje meten wij de wanddikte van het buisje met behulp van een microscoop, voorzien van een oculairmicrometer, welke met een objectmicrometer geijkt is.

Daar de film slechts aan de buitenkant met zwart papier bedekt is, moet gecentreerd worden voor wij de film inzetten, omdat tijdens het centreren licht in de camera valt. Nadat gecentreerd is, wordt schijf (4) met preparaat weggenomen en in de donkere kamer, na het inzetten van de film, in dezelfde stand op de camera geplaatst.

D. Film.

De op maat gesneden Agfa-Laue-film (Spezialfilm für Strukturuntersuchung und Spektroskopie mit Röntgenstrahlen) bedekken wij aan één zijde met zwart papier, waarna wij met een perforator in het midden van de film en het zwarte papier een gat van 5 mm diameter slaan. Vervolgens nemen wij de film uit het papier en drukken er een schaalverdeling¹⁾ (glasfotogram) op af, waarna de film weer in het zwarte papier gepakt wordt.

Teneinde de belichtingstijd zoveel mogelijk te bekorten, bedekken wij de film aan de binnenzijde niet met zwart papier; hierdoor hebben wij tevens het voordeel, dat een structuur van het zwarte papier zich niet op de film aftekent. Om de camera lichtdicht af te sluiten schuiven wij over het buiten de camera uitstekende deel van het preparaatbuisje een thermometerhuls.

Daar de film aan de binnenzijde niet door papier beschermd is, kunnen er gemakkelijk krassen ontstaan bij het inzetten van de veer V_1 (zie fig. 2). Om dit te voorkomen zetten wij de film en de veer in de camera met behulp van het in fig. 5 weergegeven toestel. Dit bestaat uit een cylinder van messing, welke een iets kleinere straal heeft dan de camera. In deze cylinder, op kleine afstand van de wand, loopt een

¹⁾ Deze is langs de korte zijden van de film in mm verdeeld om bij de opmeting de plaats van de basislijn te kunnen vastleggen (zie blz. 19); de lange zijden zijn in afstanden van 2 cm verdeeld voor bepaling van de krimpingscorrectie (zie blz. 19).

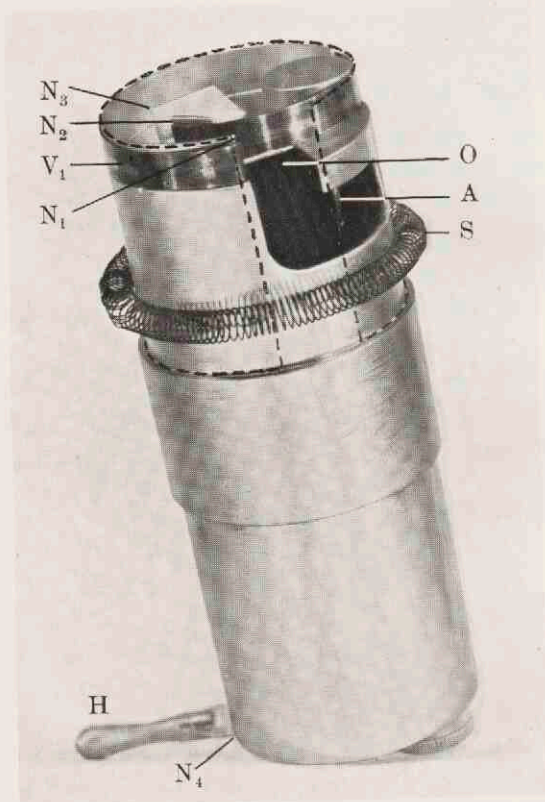


Fig. 5.

as (nog juist te zien bij *A*); aan het ene einde hiervan is bevestigd een plaatje voorzien van twee nokken, N_2 en N_3 , aan het andere een hefboom, *H*. De veer V_1 wordt met de tot haken omgebogen uiteinden geslagen om de nokken N_1 en N_2 ; door draaiing van de hefboom buigt men het ene uiteinde van deze veer zo ver naar binnen, dat de opening in de bovenplaat van de cylinder (bij *O*) vrij komt. Daarna wordt de hefboom achter de nok N_4 (op de foto niet zichtbaar) vastgezet. Zodoende is het mogelijk de cylinder in de camera te schuiven, zonder dat het naar binnen uitstekende deel van het diafragma kokertje (12 fig. 2) hierbij hindert.

Wij leggen om de cylinder de aan de buitenzijde met zwart papier bedekte film en houden deze in de door stippellijnen aangegeven stand (fig. 5) door er een spiraalveer zonder einde, *S*, op te schuiven. Brengen wij nu het bovineinde van de cylinder in de camera, dan wordt deze veer door de rand van de camera weggeshoven, zodat de film vrij komt; vervolgens schuiven wij de cylinder zover in de camera, tot de film door de rand van het wijdere deel van de cylinder (dat juist in de camera past) tegen de in de camera aanwezige ring (9 fig. 2) gedrukt wordt. Wij draaien nu de cylinder $\pm 60^\circ$ (een draaiing van de film wordt belet door het verlengde van het diafragma kokertje) om te verhinderen, dat de uiteinden van de veer V_1 samenvallen met de uiteinden van de film, daar het in dat geval mogelijk is, dat de film niet op de juiste wijze tegen de wand van de camera komt te liggen.

Door draaiing van de hefboom *H* ontspannen wij de veer V_1 . Hierbij komt de nok N_3 tegen de ene haak (bij N_1) van de veer, waardoor deze losspringt en de film tegen de wand van de camera drukt. Door een kleine draaiing van de cylinder wordt dan de andere haak (bij N_2) losgemaakt. Na verwijdering van de cylinder kan de tweede veer (V_2 fig. 2) gemakkelijk direct met de hand geplaatst worden.

Daarna schuiven wij op het verlengde van het diafragma-

kokertje (bij 12) een ring, welke met een schroef vastgezet wordt; deze ring draagt twee kleine veertjes, welke de middens van de filmuiteinden tegen de wand van de camera drukken. Vervolgens sluiten wij de camera aan de onderzijde af met een koperen plaat (23) (door middel van een bajonetsluiting) en plaatsen de schijf (4), met het preparaat, op de microscop-tafel.

E. Opneming van een foto.

Wij plaatsen de camera voor de Röntgenbuis op een tafel, voorzien van twee onderling loodrechte sleden (te bewegen met tandrad en heugel) en drie stelschroeven (zie fig. 6). Op deze wijze kunnen wij, mede met behulp van het fluoresceerend scherm (21 fig. 2), de camera in de juiste stand voor het venster van de Röntgenbuis plaatsen.

Door middel van de slede, welke verschoven kan worden in de richting van de Röntgenbundel, kunnen wij de camera zo opstellen, dat de intensiteit van de straling, welke de film treft na door het preparaat te zijn afgebogen, zo groot mogelijk is. De intensiteit is namelijk omgekeerd evenredig met het kwadraat van de afstand tussen de film en de antikathodevlek en evenredig met het oppervlak van dat deel van de antikathodevlek, waarvan de straling door de diafragma's doorgelaten wordt. Uit een eenvoudige berekening volgt, dat de intensiteit van de op de film vallende straling zo groot mogelijk is, wanneer de gehele antikathodevlek (bij de door ons gebruikte buis 1.9 mm doorsnede) en de diafragmaopening (13 fig. 2) beide doorsneden zijn van een kegel, waarvan de top ligt in het midden van het diafragmakokertje (11). De juiste plaats van de camera is dus afhankelijk van de diameter van het gebruikte diafragma.

Om het diafragmakokertje is een kegelvormige loden koker aangebracht — reikende tot aan de Röntgenbuis — welke straling buiten langs het diafragma belet.

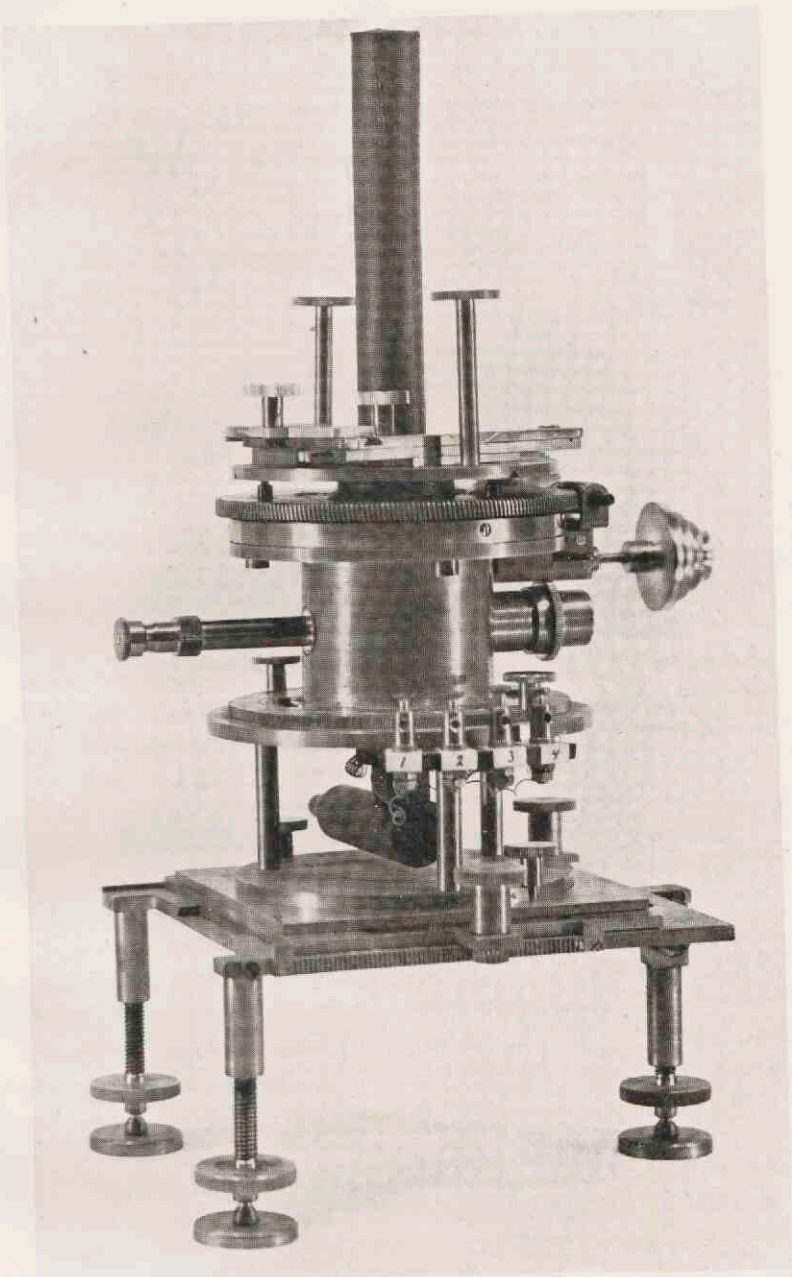


Fig. 6.

Wij belichten bij 40 à 50 kV en 15 mA gedurende 2 tot 6 uur, afhankelijk van de aard van de stof en de doorsnede van het preparaat.

F. Opneming van foto's bij verschillende temperaturen.

Het bleek in de loop van het onderzoek nodig te zijn ook opnemingen aan zetmeel- en agarpreparaten te verrichten bij hogere temperaturen. Tevens maakten wij ter vergelijking opnamen van ijs, waarvoor wij dus een lage temperatuur nodig hadden.

Wij bereikten de hogere en lagere temperaturen door verwarmde e.g. afgekoelde lucht tegen het preparaatbuisje te blazen.

a. Verandering aan de camera. Centrisch in de grondplaat van de camera (23 fig. 2) werd geschroefd een ebonieten buis (26), welke vlak onder het preparaatbuisje (1) uitmondt en door middel van een met asbestkoord omwonden rubber-slang verbonden is met het verwarmings-, respectievelijk afkoelingsapparaat (fig. 7 *a* en *b*). Voor het verkrijgen van hoge temperaturen bliezen wij met behulp van een kapselpomp (*P*) lucht langs het gloeilichaam (*E*) van een Fön door de ebonieten buis (26 fig. 2) tegen het preparaatbuisje. Het gloeilichaam is door middel van twee dikke koperen stroomdraden en een rubberstop in een met asbestkoord omwikkelde glazen buis bevestigd.

Voor het maken van foto's beneden kamertemperatuur ver-vingen wij het verwarmingsapparaat door een spiraal van compositiebuis (*S* fig. 7*b*), welke geplaatst is in een met vloeibare zuurstof gevuld Dewarvat (*D*). Bij gebruik van gewone (niet gedroogde) lucht verstopte het apparaat vrij snel door afzetting van ijs in de koelspiraal¹⁾. Bij langere belichtingstijden (2 uur) was zelfs droging van deze lucht met

¹⁾ Te constateren aan een sterke stijging van het kwik in de manometer M.

drie chloorecalciumtorens niet voldoende. Om deze moeilijkheid te overwinnen vervingen wij de kapselpomp door een bom met samengeperste stikstof (*B*). Daar ook de stikstof niet geheel watervrij is, schakelden wij nog tussen de bom en de koelspiraal twee in vloeibare zuurstof geplaatste vochtvangers (*G*). Zoals uit de tekening blijkt, wordt ook de verdampende zuurstof voor afkoeling gebruikt.

b. Regeling van de temperatuur. De temperatuur van het preparaat konden wij regelen door de temperatuur en de snelheid van de luchtstroom te wijzigen (door meer of minder weerstand te schakelen in de stroom voor het gloeilichaam (*E*) en voor de motor, welke de kapselpomp (*P*) drijft). Bij de proeven beneden kamertemperatuur werd de snelheid ongeveer geregeld met het reduceerventiel van de stikstofbom (*B*). Voor het nauwkeurig regelen (bij het constant houden van de temperatuur tijdens de opneming van de foto) brachten wij in de toevoerleiding voor het verwarmings- (afkoelings-)apparaat een T-stuk aan, dat verbonden is met een rubberslang voorzien van een klemkraan (*K*). Door nu meer of minder lucht (stikstof) door deze slang te laten ontsnappen, was de temperatuur van het preparaat tot op $0^{\circ}.5\text{C}$ constant te houden.

c. Meting van de temperatuur. Wij bepaalden de temperatuur van het preparaat met een thermo-element en een microampèremeter van LEEDS en NORTHROP.

In de wand van het verticale deel van de ebonieten buis (26 fig. 2) zijn evenwijdig aan de as vier gaten geboord, waarin twee koper- en twee constantaandraden met picéine vastgezet zijn. Bij het uiteinde van de buis (bij 27) soldeerden wij de draden twee aan twee aan elkaar en wel zodanig, dat de soldeerpunten zich in de luchtstroom vlak onder het te belichten gedeelte van het preparaatbuisje bevonden. De vrije draadeinden werden afwisselend aan elkaar gesoldeerd en in een door smeltend ijs gekoelde buis bevestigd. In deze

keten schakelden wij een microampèremeter (in de verdere beschrijving met I aangegeven).

Om de camera gemakkelijk te kunnen wegnemen schroefden wij op de grondplaat van de camera een ebonieten blokje voorzien van vier klemschroeven (zie fig. 6), welke met de draden, die bij 27 aan elkaar zijn gesoldeerd, verbonden werden.

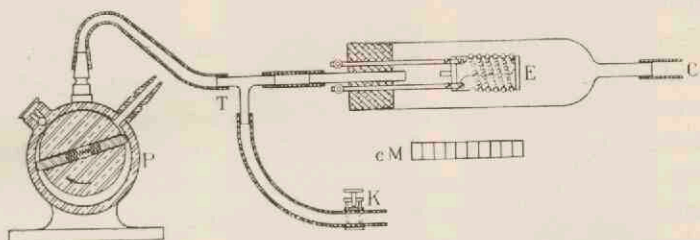


Fig. 7 a.

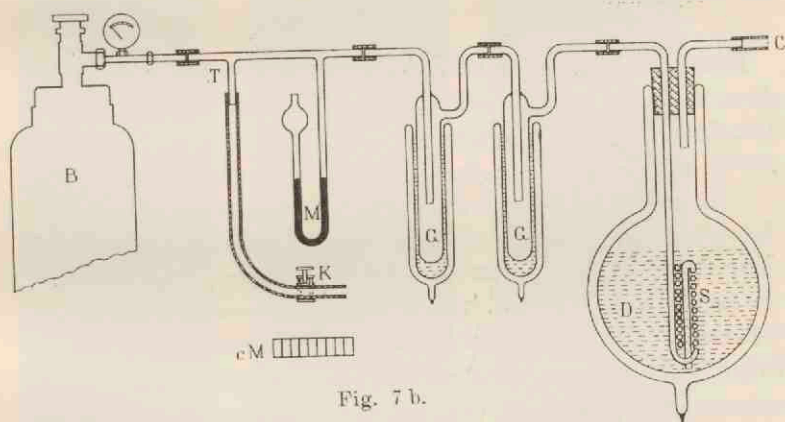


Fig. 7 b.

d. *Het ijken van het thermo-element.* Dit deden wij op de volgende wijze: In een preparaatbuisje werden voorzichtig geschoven een koper- en een constantaandraad, die aan één uiteinde aan elkaar gesoldeerd zijn. Ook aan het andere einde van de constantaandraad is een koperdraad gesoldeerd. De koperdraden zijn verbonden met een microampèremeter (II).

Door nu het ene soldeerpunt (in het preparaatbuisje) in een waterbad op verschillende temperaturen te brengen (voor temperaturen beneden 0° plaatsten wij het preparaatbuisje in alcohol, die door toevoeging van vast koolzuur gekoeld werd) en het andere op 0° C te houden, konden wij het verband tussen de temperatuur en de uitslag van de microampèremeter II bepalen. Dit verband hebben wij in een grafiek vastgelegd.

Vervolgens plaatsten wij het buisje in de camera en verwarmden het (koelden het af) met de luchtstroom. Nadat de uitslag van II ongeveer 20 minuten constant gehouden en telkens afgelezen was, lazen wij I af. Ook van deze bepalingen maakten wij een grafiek. Beide grafieken samen leverden een grafiek op, welke het verband gaf tussen de aflezing op de microampèremeter I en de temperatuur van het preparaat.

Hier willen wij even vermelden, dat wij er met behulp van deze methode in geslaagd zijn, goede ijsfoto's te verkrijgen. Uit de weinige foto's, die van ijs bekend zijn¹⁾, blijkt wel, dat er aan de opneming van ijsfoto's bezwaren verbonden zijn.

Oorspronkelijk hebben wij getracht foto's te maken van ijs, dat wij lieten ontstaan op een sterk afgekoelde koperdraad, door in de camera water te laten verdampen (diameter van de koperdraad 0.2 mm, totale doorsnede van het preparaat 0.4 mm). Op deze wijze verkregen wij een vrijwel monokristallijn preparaat, hetgeen blijkt uit de strepen en stippen, waaruit de op de foto (zie fig. 8a) voorkomende lijnen opgebouwd zijn.

Door nu volgens de boven aangegeven methode zuiver water in een buisje te laten bevroren, ontstaat een preparaat (doorsnede 0.7 mm), waarin blijkens de foto (fig. 8b) reeds meerdere kristallieten aanwezig zijn. Een nog meer microkristallijn

¹⁾ BARNES: Proc. Roy. Soc. London A 125, 670—693 (1929).

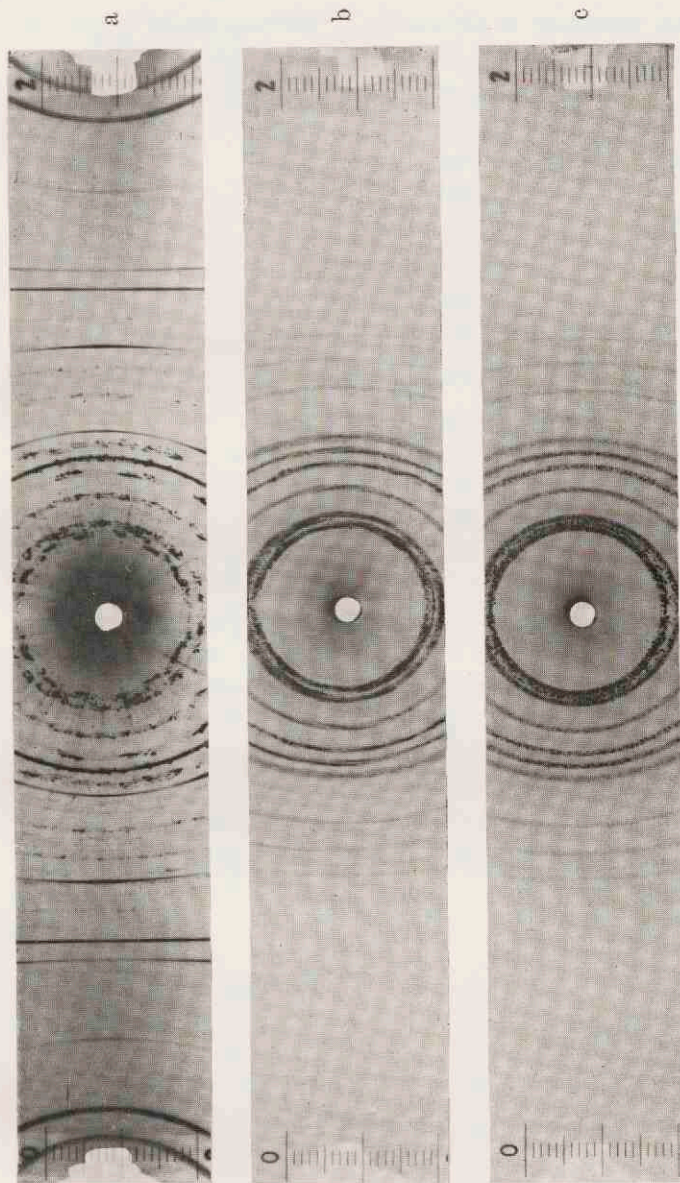


Fig. 8. IJS.

- a. op koper.
- b. in preparaatbuisje.
- c. id. met ijsbestrijdingsmiddel.

preparaat verkregen wij, door aan het te bevrozen water een geringe hoeveelheid van een ijsbestrijdingsmiddel¹⁾, dat ons door Dr. A. L. TH. MOESVELD welwillend ter beschikking gesteld was, toe te voegen. De foto van dit preparaat is afgebeeld in fig. 8c. De resultaten van de opmetingen, aan deze foto verricht, treft men aan op blz. 26, tabel I.

G. Opmeting der foto's.

Wij bepalen de krimpings van de film voor en na de aflezing der lijnen volgens de methode van K. en M. door vergelijking van de opmeting der schaalverdeling, welke langs de beide lange zijden van de film afgedrukt is, met die van het glasfotogram (zie blz. 12).

De afstanden tussen de overeenkomstige lijnen op de linker en rechter helft van de film moeten gemeten worden op de basislijn, d.i. de snijlijn van het vlak, dat de primaire bundel bevat en loodrecht op de as van de camera staat, met de film.

De plaats van deze basislijn bepalen wij volgens K. en M. door de film te leggen op het in de geciteerde publicatie weergegeven DEBYE-SCHERRER-diagram. Wij leggen de film zodanig op deze figuur, dat de lijnen op de film symmetrisch liggen ten opzichte van de geconstrueerde lijnen²⁾. Op de schaalverdeling, welke langs de korte zijden van de film aangebracht is, lezen wij nu de ligging van de basislijn (op de lijnenfiguur aangegeven) af. Van de aflezings voor de vier mogelijke liggingen van de film op de lijnenfiguur nemen wij het gemiddelde.

¹⁾ Zie Verslag van het negende Binnenscheepvaartcongres te Terneuzen in 1932.

²⁾ Het komt voor, dat de lijnen met kleine en met grote δ niet gelijktijdig met de lijnenfiguur tot overeenstemming gebracht kunnen worden. Dit wijst er op, dat de basislijn krom is tengevolge van een onjuiste stand van het diafragmaokertje (niet loodrecht op de as van de camera). In dat geval hebben de foto's voor opmeting geen waarde.

De methode van opmeting van de lijnen volgens K. en M. met behulp van de $\frac{1}{4}$ mm schaal bleek voor de foto's van zetmeel, enz. niet geschikt te zijn, daar door niet voldoende doorzichtigheid van deze schaal de minder scherpe zwakke lijnen niet af te lezen waren. Door bij de opmeting de film slechts voor de helft te bedekken met een $\frac{1}{4}$ mm schaal, die langs de schaalverdeling doorgesneden was, werd dit bezwaar maar weinig verholpen, want het bleek nodig te zijn de lijnen over hun gehele lengte te kunnen waarnemen. Het grootste nadeel tegen deze wijze van opmeting is echter, dat het niet mogelijk is de $\frac{1}{4}$ mm schaal nauwkeurig af te lezen bij de betrekkelijk grote afstand tussen oog en film (± 40 cm), waarop de zwakke lijnen het best kunnen worden waargenomen.

Wij moesten dus een methode vinden, volgens welke het instellen op de lijnen onafhankelijk van het aflezen der schaalverdeling kan geschieden, bijv. op de wijze zoals bij de comparateur van ZEISZ (fig. 9). Voor het opmeten van deze lijnen is laatstgenoemd apparaat niet zonder meer geschikt, daar men de lijnen te sterk vergroot waarneemt, waardoor op zwakkere lijnen niet in te stellen is. Wel beproefden wij verbetering te verkrijgen door verandering van de vergroting met behulp van aangebrachte lenzen, doch in verband met de bouw van de comparateur was het niet mogelijk hiermee op eenvoudige wijze een bevredigend resultaat te bereiken.

Bij de gewone wijze van opmeting met de comparateur wordt de kruisdraad van het microscoop M_1 ingesteld op het beeld van de lijnen, door het objectief van M_1 gevormd. De verandering, die wij aanbrachten, bestond hierin, dat wij het op de film geprojecteerde beeld van een gloeidraadje instellen op de lijnen zelf; daartoe wordt de film bekeken tegen een achter de comparateur geplaatste lichtbak, waarvan wij de lichtsterkte (evenals die van het gloeidraadje) met een weerstand kunnen wijzigen.

De film (f), die wij met twee reepjes glas (h) op een recht-

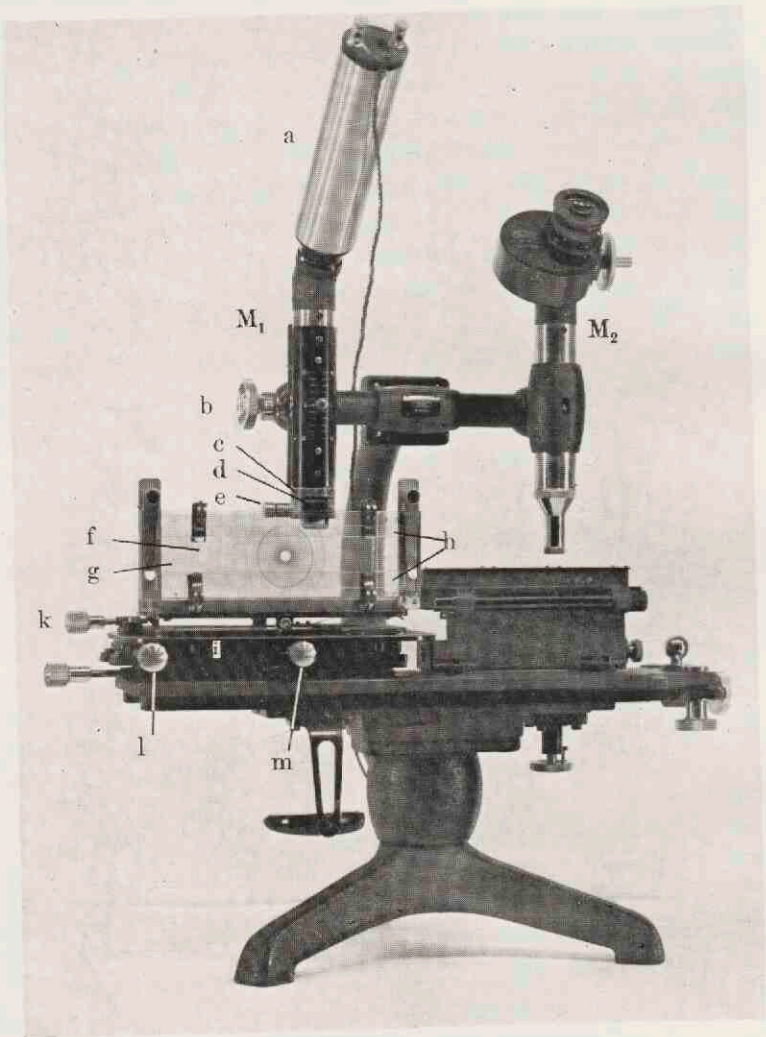


Fig. 9.

hoekig glazen raam ¹⁾ (*g*) klemmen, wordt in verticale stand op de slede (*i*) van de comparateur bevestigd. Op het objectief-einde van het microscoop schuiven wij een koperen ring (*c*), waarin bevestigd is een totaal reflecterend prisma (*d*), dat (met knop *e*) om een horizontale as draaibaar is. Hierdoor is het mogelijk de verticaal staande film (welke voorlopig door een ervoor geplaatste gloeilamp verlicht wordt) met het microscoop te bekijken. Wij kunnen nu met de stelschroeven *l* en *m* de film zodanig plaatsen, dat deze over de gehele lengte zonder parallax kan worden waargenomen; dan staat de film dus evenwijdig aan de verschuivingsrichting van de slede. Daarna bevestigen wij op het oculair van het microscoop M_1 een koperen buis (*a*), waarin zich een lampje (4 V, met een rechte gloeidraad) bevindt. Door middel van het microscoop en het prisma ²⁾ laten wij op de film een verticaal verkleind beeld van de gloeidraad ontstaan. Met behulp van de stelschroef *m* plaatsen wij nu de film zodanig, dat het beeld van de gloeidraad zich daarop zo scherp mogelijk aftekent; met de stelschroef *k* wordt de basislijn evenwijdig gesteld aan de verschuivingsrichting van de slede. Door het microscoop op of neer te bewegen (met knop *b*) brengen wij vervolgens de bovenkant van het lichtbeeld op gelijke hoogte met de basislijn.

Door verschuiving van de slede *i* stellen wij het lichtbeeld op de grenzen van de interferentielijnen in; op de gewone wijze wordt met het microscoop M_2 de stand op de schaalverdeling afgelezen.

¹⁾ Wij nemen hiervoor een glazen raam om de interferentielijnen te kunnen waarnemen, zonder dat er absorptie door glas optreedt.

²⁾ Het prisma wordt met knop *e* zo gedraaid, dat de van de gloeidraad afkomstige lichtstralen in schuine richting de film treffen. Hierdoor kunnen wij het microscoop zo hoog stellen, dat wij een onbelemmerd gezichtsveld tussen film en lichtbak verkrijgen; doordat het oog geen lichtstralen opvangt, welke direct van de gloeidraad afkomstig zijn, is de instelling van het lichtbeeld op de lijnen steeds parallaxvrij.

H. Berekening.

Ook voor de berekening kunnen wij verwijzen naar K. en M. Daar stoffen, die uit lichte atomen opgebouwd zijn (bijv. H_2O , C, H, O-verbindingen) de Röntgenstralen vrijwel onverzwakt doorlaten, hebben wij gemeend de correctie voor de dikte van het preparaat te mogen verwaarlozen, dit te meer, omdat de vrij vage lijnen geen zeer grote nauwkeurigheid van aflezing toelaten.

Wel werd de correctie voor de krimpung van de film en de excentriciteit van het preparaat op de door K. en M. aangegeven wijze aangebracht.

I. Schatting van de zwartingen der interferentielijnen.

Daar onze foto's niet voor fotometreren geschikt bleken te zijn, bepaalden wij ons tot visuele schatting.

Hiertoe vergeleken wij de foto's steeds met dezelfde foto van ijs (zie fig. 8c), waarvan wij de zwartingen door schatting bepaald hadden (de grondzwarting is over de gehele film gering). De sterkste zwarting, op deze foto voorkomende, stelden wij op 25; de zwakste, die wij nog konden waarnemen, op 1.

Bij de foto's van zetmeel, agar en arabische gom vermeden wij de invloed van de grondzwarting op de schatting van de zwartingen door de film, waarvan wij de zwartingen willen bepalen, te leggen op de foto van ijs en door verschuiving de lijnen met zoveel mogelijk gelijke intensiteit vlak naast elkaar te brengen. Men bekijkt dan de lijnen bij een vrijwel gelijke grondzwarting.

Op de foto's van zetmeel, agar en arabische gom was de sterkste zwarting hoogstens 15 (op onze boven aangegeven schaal). Om praktische redenen vermenigvuldigden wij alle waarden voor de zwartingen, op een film voorkomende, met eenzelfde factor, waardoor wij de sterkste zwarting (van de lijnen van de stof zelf) met 25 konden aangeven.

HOOFDSTUK III.

ONDERZOEK VAN ENIGE KOLLOIDEN.

Bij dit onderzoek hebben wij ons beperkt tot enige organische kolloïden, die in chemisch opzicht betrekkelijk eenvoudig samengesteld zijn, n.l. zetmeel, agar en arabische gom.

A. Zetmeel.

Wij gebruikten een gewoon handelspreparaat rijstzetmeel, dat in een agaten mortier gepoederd en door kopergaas (maasoppervlak 0.17×0.20 mm) gezeefd was. Nadat het 2 uur in een droogstoof op 100° verwarmd was, plaatsten wij het in vacuo boven P_2O_5 . Wij namen voorlopig aan, dat in het op deze wijze gedurende 4 maanden gedroogde zetmeel geen water aanwezig was.

Door dit zetmeel water te laten opnemen, konden wij preparaten verkrijgen, welke een bekend percentage water bevatten. Hiertoe plaatsten wij een afgewogen hoeveelheid van het gedroogde zetmeel naast een bakje met water onder een glazen klok en berekenden uit de gewichtstoename het watergehalte. Het bleek ons, dat na 7 maanden het watergehalte constant geworden was op 20.4 % (berekend op de droge stof).

Van dit preparaat en van het gedroogde zetmeel werden foto's opgenomen. Om verandering van het watergehalte tijdens de expositie te voorkomen, brachten wij het te onderzoeken zetmeel in een dunwandig glazen buisje, dat luchtdicht afgesloten werd (zie blz. 10).

Bij vergelijking van deze foto's bleek, dat er in de intensiteiten van overeenkomstige lijnen grote verschillen bestonden.

Bij vermeerdering van het watergehalte van 0 op 20.4 % neemt een aantal lijnen sterk in intensiteit toe.

Inderdaad blijkt dus, dat een verandering van het watergehalte van zetmeel in het Röntgenogram tot uiting komt.

Reeds bij een oppervlakkige beschouwing zien wij, dat op de foto van zetmeel met 20.4 % water niet voorkomen de brede z.g. „amorfe” banden, waaruit het Röntgenogram van vloeibaar water bestaat (zie fig. 16*d*). Deze zijn zelfs nog niet met zekerheid waar te nemen bij de foto (fig. 10*d*) van zetmeel, waaraan wij 50.1 % water hadden toegevoegd door het gedroogde zetmeel met de berekende hoeveelheid water in een mortier samen te wrijven¹⁾. Integendeel, er trad nog een versterking van de intensiteit op bij die lijnen, welke reeds in intensiteit waren toegenomen door het watergehalte van 0 op 20.4 % te brengen.

Uit deze foto's leiden wij dus af, dat er in onze waterhoudende zetmeelpreparaten water aanwezig is in een andere dan de vloeibare toestand.

Zoals reeds in de inleiding gezegd is, ligt het voor de hand deze foto's te vergelijken met die van gewoon ijs (zie fig. 8*c*).

Voor een juiste vergelijking is het nodig, de intensiteiten en de waarden van θ van de verschillende interferenties te kennen. Zoals nog blijken zal heeft bij zetmeel het watergehalte vrijwel alleen invloed op de intensiteiten van (sommige) lijnen (zie fig. 11). Voor het vergelijken van de intensiteiten gebruikten wij dan ook de foto's van zetmeel in een buisje, waardoor wij de zekerheid hadden, dat het watergehalte tijdens de opneming van de foto niet veranderde. Om de

¹⁾ Het verdient opmerking dat het zetmeel hierbij nog het karakter van een droog poeder behield. Het watergehalte van dit preparaat werd bepaald door droging in vacuo boven P_2O_5 gedurende 14 dagen; na nogmaals 14 dagen aldus behandeld te zijn, was het gewicht van het gedroogde preparaat niet veranderd.

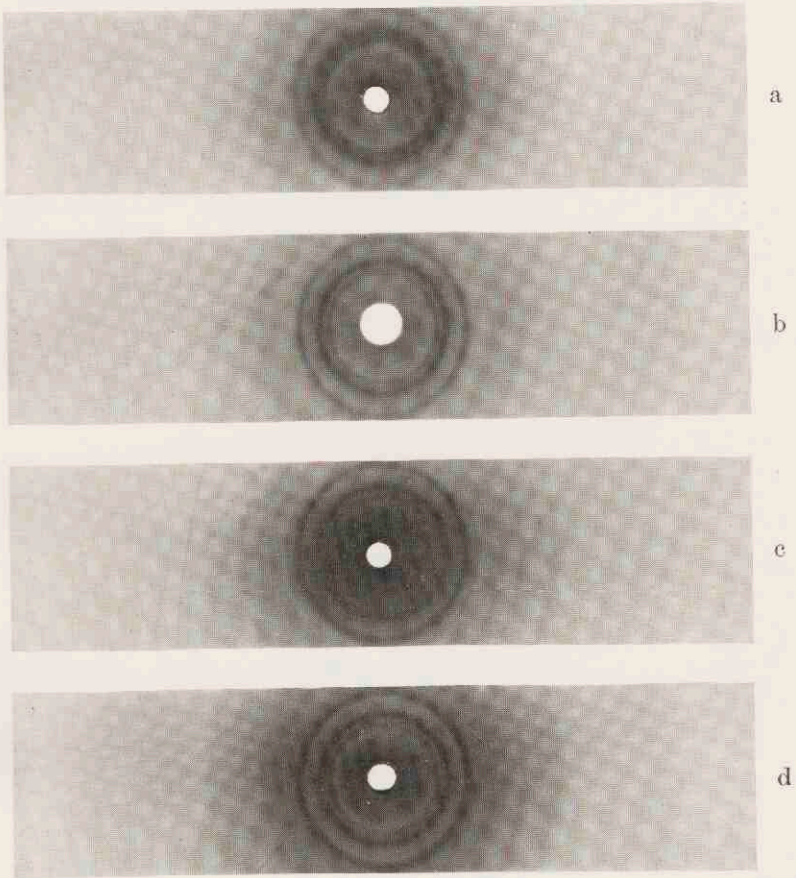


Fig. 10. ZETMEEL.

- a. sterk gedroogd.
- b. gedehydrateerd door aceton.
- c. watergehalte 19.3 %.
- d. id. 50.1 %.

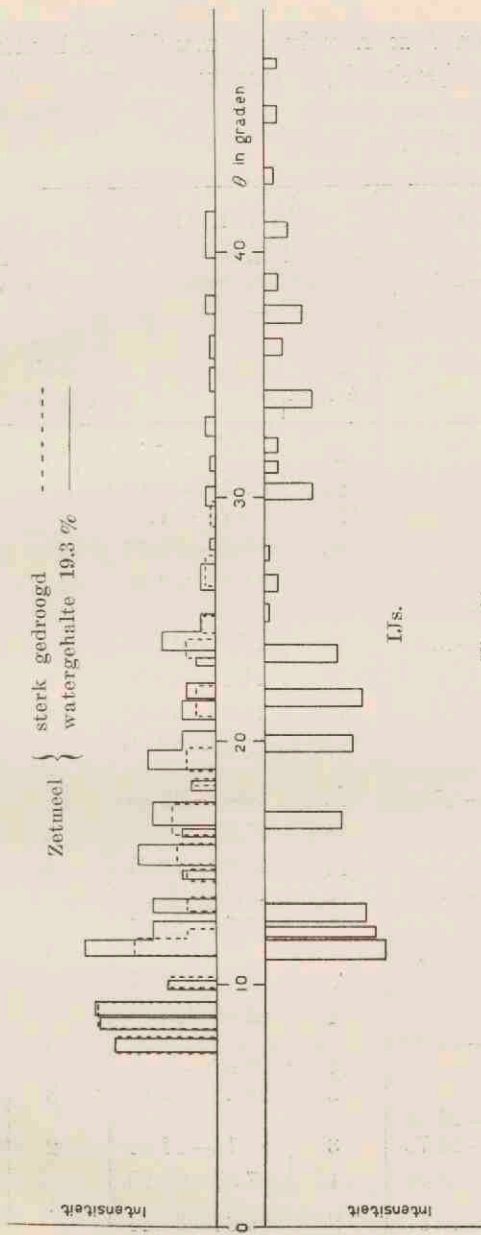


Fig. 11.

waarden van θ zo nauwkeurig mogelijk te kunnen opgeven, werden deze berekend uit opmetingen aan een foto van zetmeel, dat tot een staafje (zie blz. 10) geperst was (watergehalte 19.3 %; fig. 10c).

TABEL I IJs ($t = -15$ à -20° C)		TABEL II Zetmeel (19.3 % water)		TABEL III Zetmeel (ca. 0 % water)	
Intensiteit geschat	θ	Intensiteit geschat	θ	Intensiteit geschat	θ
		21	7.22—7.81	21	7.19—7.86
		24	8.18—8.66	24—25	8.21—9.29
		25	8.74—9.30		
		10	9.80—10.17	10	9.87—10.31
25	11.00—11.79	27	11.14—11.80	17	11.15—11.87
23	11.89—12.32	13	11.80—12.53	6	11.87—12.25
21	12.53—13.27	13	12.87—13.43	6	12.95—13.52
		7	14.23—14.60	6	14.14—14.68
		16	14.80—15.67	8	14.83—15.72
		7	15.97—16.30		
16	16.32—17.05	13	16.44—17.43	9	16.06—17.37
		5	17.93—18.36	5	18.16—18.47
18	19.55—20.25	14	18.86—19.67	6	18.80—19.74
		7	19.67—20.44		
20	21.40—22.11	7	20.89—21.65	4	21.03—22.26
		6	21.73—22.37		
15	23.17—23.92	4	23.05—23.38	6	23.33—24.14
		11	23.37—24.42		
1	24.86—25.58	3	24.42—25.18	3	24.41—25.09
3	26.09—26.79	3	26.16—27.24	2	26.33—27.59
1	27.37—28.01	1	27.84—28.29		
10	29.90—30.57	2	29.64—30.44	1	28.81—29.84

TABEL I (vervolg)		TABEL II (vervolg)		TABEL III (vervolg)	
IJs ($t = -15$ à $-20^{\circ} C$)		Zetmeel (19.3 % water)		Zetmeel (ca. 0 % water)	
Inten- siteit geschat	θ	Inten- siteit geschat	θ	Inten- siteit geschat	θ
3	30.97—31.46	1	31.07—31.68		
3	31.83—32.42	2	32.48—33.25		
10	33.64—34.35	1	34.30—35.25		
4	35.77—36.46	1	35.63—36.58		
8	37.07—37.82	2	37.44—38.23		
3	38.40—39.11	2	39.76—41.65		
5	40.59—41.23				
2	42.78—43.43				
3	45.26—45.96				
3	47.46—47.86				

In tabel II zijn de resultaten van de opmeting aan deze foto vastgelegd. In de eerste kolom is weergegeven de geschatte intensiteit (zie blz. 22), in de tweede de waarden van θ voor de grenzen van de lijnen.

Vergelijkt men deze tabel met die van ijs (tabel I) dan valt direct de overeenkomst op tussen de waarden van θ van een aantal lijnen op de zetmeelfoto en die van de ijslijnen. Het merkwaardige is nu, dat juist deze lijnen bij zetmeel een sterke intensiteitsvermeerdering vertonen bij toename van het watergehalte. Dit wijst er dus op, dat het in zetmeel gebonden water een structuur heeft, welke die van gewoon ijs X zeer nabij komt.

Bij beschouwing van de foto van droog zetmeel (fig. 10a) constateerden wij, dat de met ijs overeenstemmende lijnen wel

zeer verzwakt, maar niet verdwenen waren. Daarom besloten wij het gedroogde zetmeel aan een meer intensieve droging te onderwerpen, n.l. door verwarming op 50° in Röntgenbuisvacuum in tegenwoordigheid van P_2O_5 gedurende enige dagen¹⁾.

De foto, van dit preparaat verkregen, vertoonde inderdaad een nog sterkere intensiteitsvermindering der „ijslijnen”, terwijl het merendeel daarvan zelfs verdwenen was.²⁾

Voor de opmeting gebruikten wij wederom de foto van een tot staafje geperst preparaat. Bij de bereiding hiervan werd zorgvuldig wateropneming vermeden, door om het uiteinde van het capillaire buisje, met behulp waarvan het staafje geperst werd, een wijdere buis, waarin zich P_2O_5 bevindt en die met een rubberstop om het capillaire buisje sluit, aan te brengen; deze werd eerst kort voor de expositie weggenomen. Tijdens de opneming bevindt zich in de camera, die zoveel mogelijk luchtdicht afgesloten is, een bakje met P_2O_5 . Ondanks deze voorzorgen bleek het preparaat toch nog water te hebben opgenomen³⁾, daar de intensiteit van de „ijslijnen” iets sterker was dan op de foto van hetzelfde preparaat in een buisje.

De resultaten van deze opmeting zijn weergegeven in tabel III. De waarden van θ voor de interferenties van het sterk gedroogde en het 19.3 % water bevattende zetmeel vertonen verschillen, welke vrijwel binnen de afleesfout liggen. Een duidelijke verschuiving van de lijnen door verandering van het watergehalte werd dus niet waargenomen.

¹⁾ Voor de beschrijving van het hiervoor gebruikte apparaat zie Diss. GOEDHART, Utrecht 1932, blz. 45 e.v.

²⁾ Hieruit volgt, dat het watergehalte nog afgenomen is, m.a.w. droging in gewoon vacuum boven P_2O_5 is niet voldoende. Het watergehalte is dus steeds te laag opgegeven; voor dit onderzoek heeft het echter weinig nut het watergehalte met zeer grote nauwkeurigheid te kennen.

³⁾ Zetmeel blijkt sterk hygroscopisch te zijn; vgl. ook RODEWALD, Z. physik. Chem. 24, 196 (1897).

Uit het voorgaande is gebleken, dat bij droging in vacuo in tegenwoordigheid van P_2O_5 de „ijsslijnen” bij zetmeel geheel of grotendeels verdwijnen. Wij willen nu nagaan, welke veranderingen er optreden bij dehydratatie door aceton.

Het hiervoor gebruikte aceton (chemisch zuiver, Pharm. Ed. V.) was gezuiverd, door het ongeveer een uur met verzadigde calciumchlorideoplossing te schudden en het gedurende 6 dagen met uitgegloeide potas te drogen; daarna werd het onder vermindering van wateropneming gefractioneerd met een Withmer-opzet. Dit aceton bleek bij een barometerstand van 772 mm een kookpunt van $56.7-56^{\circ}.8\text{ C}$ te hebben.

Een gram zetmeel ($\pm 18\%$ water) werd in een maatglas van ca. 70 cm^3 met ingeslepen stop drie dagen met behulp van een acatène-apparaat geschud met 50 cm^3 van het aldus gedroogde aceton, dat iedere dag na bezinking van het zetmeel door een nieuwe hoeveelheid vervangen werd. Na drie dagen werd het grootste deel van de bovenstaande vloeistof afgeschonken, even geschud en een deel van de suspensie gegoten in een preparaatbuisje, waarvan het capillaire deel met de gedroogde aceton gevuld was. Nadat zich hierin wat zetmeel had afgezet, schonken wij de vloeistof zo veel mogelijk af en spoelden met gedroogde aceton na. Toen het zetmeel bezonken was, verwijderden wij grotendeels de bovenstaande vloeistof met een capillair.

Door op deze wijze het zetmeel in het preparaatbuisje te brengen, konden wij opneming van waterdamp tijdens de vulling vermijden.

Daar wij alleen wilden nagaan de dehydrerende werking van aceton, moest, zonder dat nog aanwezig water onttrokken werd, het zetmeel van aceton bevrijd worden. Dit bereikten wij, door de aceton als damp te laten opnemen door een vloeistof, welke een geringe dampspanning heeft en water niet opneemt. Hiervoor komen o.a. in aanmerking dekaline (kpt $\pm 190^{\circ}\text{ C}$) en paraffine-olie. Uit een vergelijkende proef (een schaalteje met dekaline en een met paraffine-olie naast

een bakje met aceton onder een glazen klok) bleek, dat de dekaline ongeveer drie maal zoveel aceton had opgenomen als de paraffine-olie (3 respectievelijk 1 gew.% in 7 uur). Wij verbonden dus het preparaatbuisje met een kolfje, waarin ca. 40 cm³ op natrium gedroogde dekaline was gebracht. Boven het zetmeel stond een laagje aceton van ± 3 mm hoogte, dat na 2 uur volkomen verdwenen was. Na 20 uur, kort voor de belichting, verwijderden wij het vaatje met dekaline en sloten het preparaatbuisje met een rubberstop af.

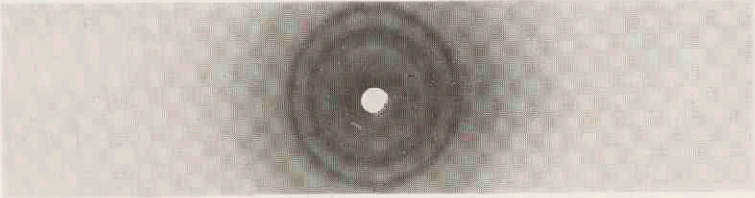
Bij vergelijking van de foto van dit preparaat (fig. 10b) met de opname van het zetmeel met een watergehalte van 20.4 % constateerden wij ook hier een afneming in intensiteit van de „ijslijnen”, echter niet in zo sterke mate als bij het in vacuo boven P₂O₅ gedroogde zetmeel.

Indien onze onderstelling, dat het in zetmeel gebonden water een structuur heeft, welke die van gewoon ijs zeer nabij komt, juist is, zal ook bij verwarming een verandering in het Röntgenogram moeten optreden.

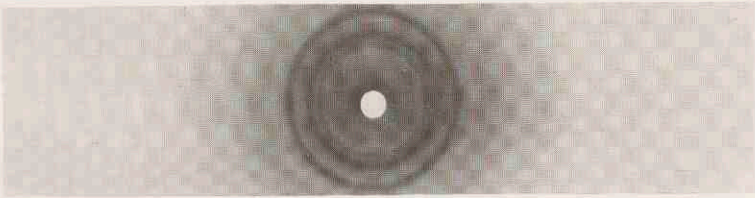
Daartoe onderzochten wij een zetmeelpreparaat met ± 18 % water bij 20, 50, 70 en 90° C volgens de op blz. 15 beschreven methode.

Ter vermijding van waterverlies werd het tot aan de verwijding gevulde preparaatbuisje onmiddellijk boven het zetmeel met een laklaagje afgesloten. Na iedere foto maakten wij weer een opname bij kamertemperatuur, die ons ervan overtuigde, dat het preparaat geen verandering door ontleding of waterverlies had ondergaan.

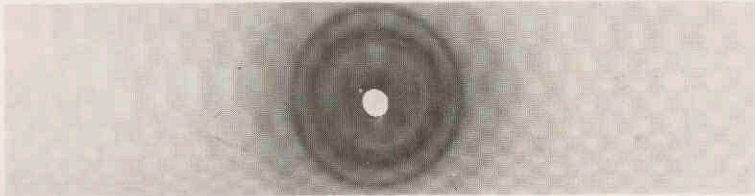
Inderdaad bevestigden de resultaten onze onderstelling. Bij 50° constateerden wij nog geen verandering (fig. 12), doch bij 70° was de invloed van de temperatuur merkbaar: afneming van de intensiteit van die lijnen, welke bij vermindering van het watergehalte een verzwakking ondergaan. De foto, opgenomen bij 90°, vertoont een zeer goede overeenstemming met de opname van door aceton gedehydrateerd zetmeel (zie fig. 10b).



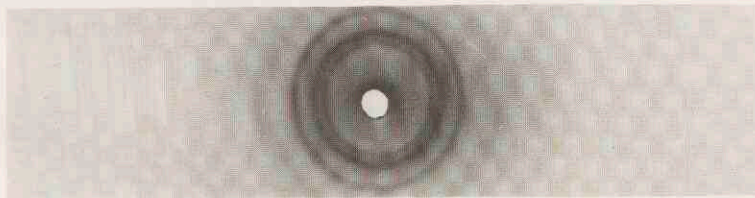
20°



50°



70°



90°

Fig. 12. Zetmeel met $\pm 18\%$ water bij verschillende temperaturen.

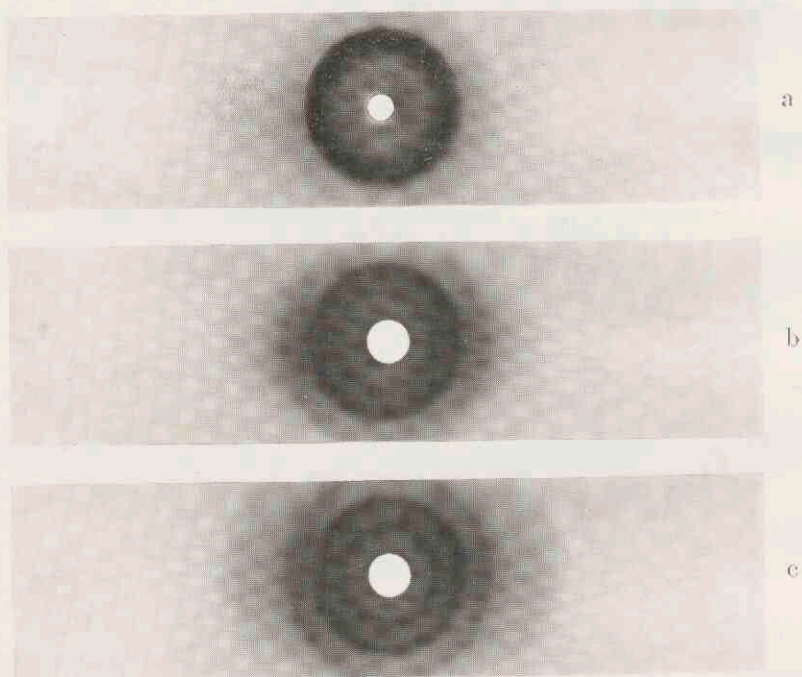


Fig. 13. AGAR.

- a. sterk gedroogd.
- b. gedehydrateerd door aceton.
- c. watergehalte 32.2 %.

B. Agar.

Wij hadden de beschikking over de door DENEKAMP¹⁾ gezuiverde agar, afkomstig van de American Agar Company, Inc., San Diego, California. Dit preparaat werd gedurende 2 uur in een droogstoof op 100° C verhit, waarna wij het poederden in een agaten mortier²⁾. Het gepoederde preparaat werd nogmaals op dezelfde wijze behandeld; vervolgens zeefden wij het door kopergaas (maasoppervlak 0.17 × 0.20 mm) en bewaarden het gedurende een maand in een vacuumexsiccator boven P₂O₅.

Van het aldus gedroogde preparaat maakten wij een foto (zie fig. 13a). Het diagram bestaat uit één sterke en twee zwakke, vrij brede interferenties, waaruit volgt, dat het kristalrooster zeer weinig ontwikkeld is.

Nadat wij deze gedroogde agar gedurende 1½ jaar water hadden laten opnemen op de wijze, die wij bij zetmeel beschreven hebben (zie blz. 23; ten opzichte van de gedroogde agar was het watergehalte toegenomen met 32.2 %), bleek uit de foto, welke wij van het aldus verkregen preparaat maakten (fig. 13c), dat er lijnen optreden, die, wat hun scherpte betreft, als kristalinterferenties beschouwd mogen worden. Wij zien, dat uit de sterke ring, voorkomende op de foto van de gedroogde agar, twee lijnen ontstaan, waarvan de ene (*a*, fig. 14) een kleinere θ heeft dan de oorspronkelijke ring, terwijl de andere (*b*) beschouwd kan worden als een overblijvend deel van de oorspronkelijke lijn.

Verminderen wij van het preparaat met 32.2 % water het watergehalte door behandeling met aceton (zie blz. 29), dan

¹⁾ Zie diss. DENEKAMP, Utrecht 1933, blz. 90.

²⁾ Het bleek ons n.l., dat het niet mogelijk is waterhoudende agar te poederen. Daar het gedroogde preparaat zeer hygroscopisch is, was het dus noodzakelijk bij het poederen zo snel mogelijk te werk te gaan.

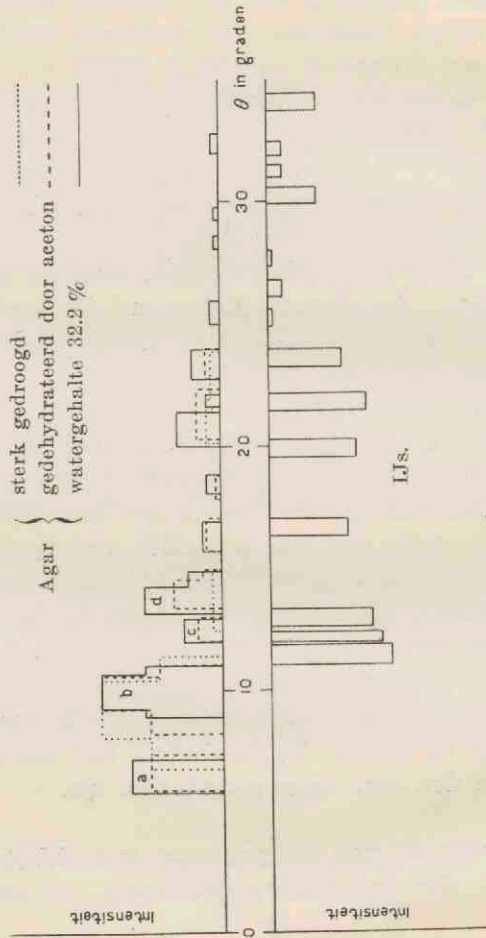


Fig. 14.

zien wij uit de foto van het verkregen preparaat (fig. 13*b*), dat de lijnen niet van plaats veranderen, alleen in intensiteit afnemen (behalve *a* fig. 14, die slechts weinig in intensiteit afneemt en een geringe verschuiving vertoont; op de foto van het gedroogde preparaat is *a* met *b* verenigd). Voor de opmetingen aan deze foto's verricht, verwijzen wij naar de tabellen IV, V en VI.

TABEL IV Agar (32.2 % water)		TABEL V Agar gedehydrateerd door aceton		TABEL VI Agar (ca. 0 % water)	
Inten- siteit geschat	θ	Inten- siteit geschat	θ	Inten- siteit geschat	θ
19	5.78— 7.17	15	5.81— 7.38	15	6.78— 8.07
16	8.93— 9.24	15	8.24— 9.20	25	8.07—10.38
25	9.24—10.67	25	9.20—10.57	13	10.38—11.37
16	10.67—10.98	13	10.57—11.00		
8	11.93—12.87	5	11.93—12.94		
16	13.08—14.20	10	13.32—14.52	2	12.41—14.89
7	14.20—14.84	4	14.52—14.94		
4	15.69—16.93	3	15.69—17.08		
3	18.06—18.84	1	17.84—18.83		
9	20.00—21.35				
		5	20.28—22.29	3	20.12—21.88
3	21.55—22.06				
6	22.67—23.88	3	22.71—23.94	2	21.88—23.80
2	24.93—25.89				
1	28.05—28.60				
1	29.25—29.74				
1—2	31.95—32.75				

Ook hebben wij nagegaan, welke veranderingen er optreden in het diagram van de 32.2 % water bevattende agar door

verwarming van het preparaat op 50, 70 en 90° C bij constant watergehalte (zie blz. 30). Op de foto (fig. 15), opgenomen bij 50° C is al een merkbare vermindering in intensiteit waar te nemen van die lijnen, welke ook bij wijziging van het watergehalte een verandering in intensiteit ondergaan; op de foto, bij 70° opgenomen, is deze vermindering in intensiteit duidelijker en bij 90° is de intensiteit nog sterker afgenomen; echter zijn de lijnen (evenals bij zetmeel) niet geheel verdwenen. Na iedere opneming volgde een foto bij kamertemperatuur (wij meenden op te merken, dat na verwarming op 90° de oorspronkelijke toestand zich langzamer herstelde dan na verwarming op 50° en op 70°).

Evenals bij zetmeel blijkt de verwarming dezelfde invloed te hebben als de droging¹⁾ (vgl. de foto genomen bij 90° (fig. 15) met die van gedehydrateerde agar (fig. 13b)).

Bij vergelijking van de foto van de 32.2 % water bevattende agar met die van ijs kunnen wij wel overeenkomst constateren (zie fig. 14), echter niet in zo sterke mate als bij zetmeel. Deze overeenkomst betreft ook juist die lijnen, welke bij dehydratatie of verwarming een duidelijke verandering in intensiteit vertonen.

C. Arabische gom.

Het voor onze proeven gebruikte preparaat, dat beschreven is door TENDELOO en door EDELMAN²⁾, poederden wij in een agaten mortier en droogden het gedurende enige maanden boven P₂O₅.

Op de foto van dit preparaat (fig. 16a) komen één sterke en enige zeer zwakke interferenties voor. Ook bij arabische
 X gom is dus de kristalstructuur weinig ontwikkeld.

Onder de omstandigheden, waarbij wij zetmeel en agar

¹⁾ Op de foto bij 90° is reeds duidelijk zichtbaar, dat de lijnen a en b beginnen te versmelten.

²⁾ TENDELOO, diss. Utrecht 1926, blz. 7; EDELMAN, diss. Utrecht 1931, blz. 58.

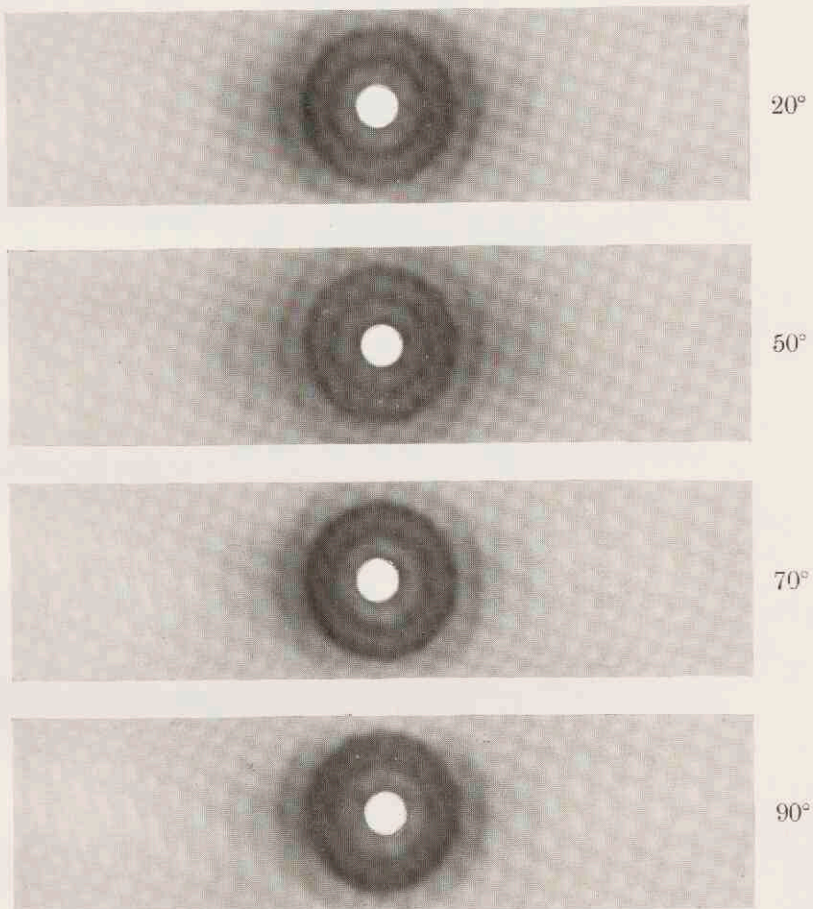


Fig. 15. Agar met 32.2% water bij verschillende temperaturen.

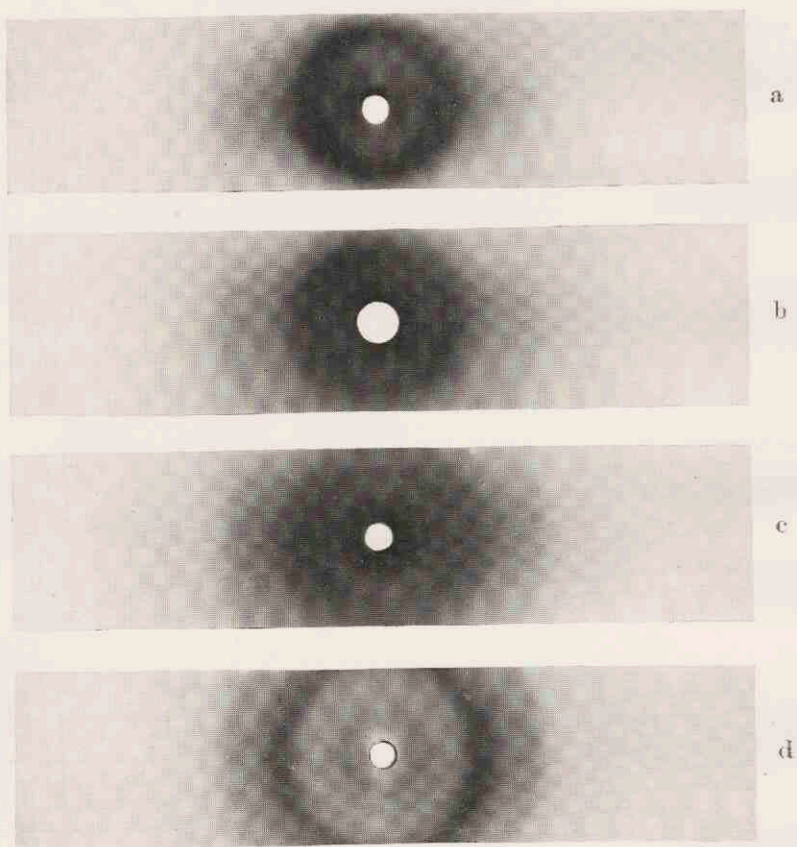


Fig. 16.

Arab. gom	}	a. sterk gedroogd.
		b. watergehalte 15.3 %.
		c. id. 50 %.
Water: d.		

water lieten opnemen (zie blz. 23) vervloeit arabische gom. Om dit te vermijden brachten wij het gedroogde preparaat in een ruimte met een kleinere waterdampspanning, verkregen door het water in het bakje te vervangen door verzadigde K_2CO_3 -oplossing. Na 3 maanden was het watergehalte toenomen met 15.3 %. Van dit preparaat persten wij een staafje volgens de op blz. 10 beschreven methode en namen hiervan bij constant watergehalte (zie blz. 11) een foto (fig. 16b). De resultaten van de opmetingen zijn weergegeven in de tabellen VII en VIII.

TABEL VII Arabische gom (15.3 % water)		TABEL VIII Arabische gom (ca. 0 % water)	
Inten- siteit geschat	θ	Inten- siteit geschat	θ
		15	7.1— 8.2
25	8.6— 9.9	25	8.2—10.1
11	9.9—11.0	15	10.1—11.8
17	11.0—11.8		
7	11.8—13.1		
12	14.1—14.5	2	13.0—15.3
4	15.4—15.8		
		1	16.1—18.3
10	17.5—19.5		
10	20.4—22.0	6	20.2—21.1
		4	21.1—23.3
3	23.2—23.9		
3	24.9—25.8		
1	27.1—27.7		
1	28.8—29.5		

Hieruit zien wij, dat er door de wateropneming wel een verandering opgetreden is, echter een veel minder duidelijke dan

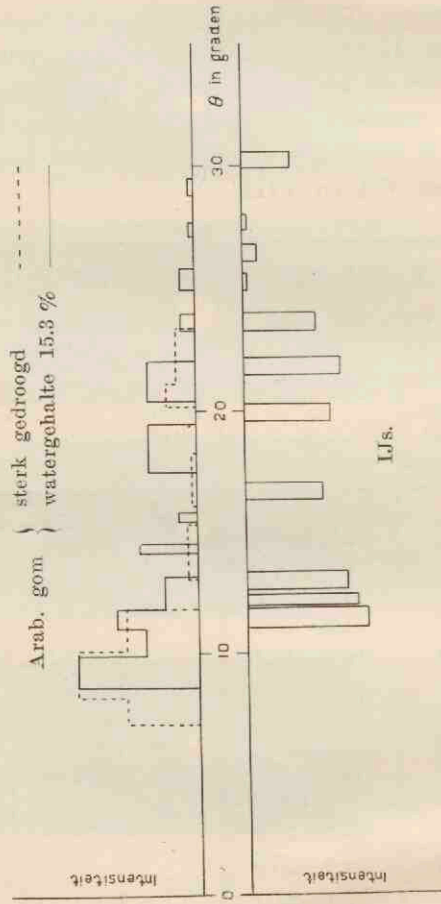


Fig. 17.

bij zetmeel en agar; er verschijnen een aantal zwakke lijnen, terwijl van sommige reeds aanwezige lijnen de intensiteit toeneemt. Deze interferenties zijn betrekkelijk vaag, doch moeten, wat hun karakter betreft, als kristalinterferenties beschouwd worden.

Bij vergelijking met de foto van ijs konden wij geen overeenstemming vinden (zie fig. 17).

Ook van preparaten met 46.9 en met 79.0 % water maakten wij foto's. Wij verkregen deze preparaten door het gedroogde poeder samen te wrijven met water; het mengsel met 46.9 % water vormde een taaie, deegachtige massa, waarvan een staafje werd gerold, dat wij in een preparaatbuisje brachten. De arabische gom, welke 79.0 % water bevatte, was dik vloeibaar; ter homogenisering werd het preparaat op 60° in een waterbad verwarmd en nog warm in het preparaatbuisje gebracht¹⁾. Het watergehalte van deze beide preparaten werd bepaald door droging in vacuo boven P₂O₅ gedurende een maand.

Op de foto van het preparaat met 46.9 % water (fig. 16c) is, behalve het diagram van de stof met 15.3 % water, zeer duidelijk zichtbaar het diagram van vloeibaar water (fig. 16d). Bij verhoging van het watergehalte tot 79.0 % overweegt dit diagram.

Hieruit blijkt dus, dat het waterbindend vermogen van arabische gom veel geringer is dan dat van zetmeel²⁾ (en zeer waarschijnlijk ook dan dat van agar; op de foto van agar met 32.2 % water zijn de „amorfie” ringen van vloeibaar water niet waar te nemen).

¹⁾ Na afkoeling op kamertemperatuur werd de foto gemaakt.

²⁾ Zie blz. 24. MARINESCO (J. chim. physique 28, 73 (1931): en trouve donc pour un gramme d'amidon 5 décigrammes d'eau diélectriquement fixée et pour la gomme arabique un coefficient hydrophile 20 fois plus faible.

HOOFDSTUK IV.

THEORETISCHE BESCHOUWING.

Alvorens te trachten een verklaring te geven van de door ons waargenomen verschijnselen, zullen wij nagaan op welke wijze een kolloïde stof water op kan nemen. Hiervoor is het nodig, dat wij ons een beeld vormen van de bouw van het kolloïde deeltje, het micel¹⁾.

Wij stellen ons voor, dat het micel opgebouwd is uit een aantal kristallieten²⁾: complexen van atomen (eventueel ionen), die alle in eenzelfde rooster³⁾ gerangschikt zijn.

Het aantal in het micel aanwezige kristallieten zal samenhangen met de aard van de stof. Bij de solen van metalen en sommige anorganische zouten achten wij het waarschijnlijk, dat alle atomen in het micel in hetzelfde rooster gerangschikt zijn, zodat het micel slechts uit één kristalliet bestaat. Dit is in overeenstemming met het resultaat van het klassieke onderzoek aan goudsolen: de afmetingen van de deeltjes,

¹⁾ Zie KRUYT, *Colloids*, 1930, 2nd ed. blz. 109; COTTON en MOUTON, *Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques*, Paris (1906), 123; DUCLAUX, *J. chim. phys.* 5, 51 (1907).

²⁾ KATZ (vgl. *Die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode* blz. 87, ook verschenen in *Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*, Abt. II, Teil 3) noemt de kleine kristalletjes, waaruit het kolloïde deeltje bestaat, „Mizellen”. Volgens de gebruikelijke kolloïdechemische opvatting wordt het gedispergeerde deeltje micel genoemd. Het lijkt ons juist hieraan vast te houden en de kristalletjes zelf kristallieten te noemen. De onderscheiding in „Mizellen” en „Micellen”, zoals KATZ die maakt, geeft aanleiding tot verwarring.

³⁾ Behoudens misschien de kleine afwijkingen tengevolge van de mozaïekstructuur, welke zelfs bij de meest volmaakte kristallen optreedt.

door SCHERRER ¹⁾ bepaald uit het Röntgendiagram met behulp van de formule van DEBYE (dus de afmetingen van het kristalliet), komen overeen met de waarden door ZSIGMONDY ²⁾ berekend uit de osmotische druk (dus de afmetingen van het gehele kolloïde deeltje ³⁾).

Deze opvatting omtrent de bouw van het micel verdeelt de mogelijkheden, volgens welke water opgenomen kan worden, in twee groepen:

- I. Wateropneming zonder dat het oorspronkelijke rooster der kristallieten een verandering ondergaat.
- II. Wateropneming onder verandering van het oorspronkelijke rooster.

Hierbij kunnen wij de volgende gevallen onderscheiden:

- I A. Permutoïde hydratatie.
- I B. Opneming van water aan het oppervlak der kristallieten.
- II A. Zwelling van het rooster.
- II B. Wateropneming onder vorming van een hydraat.

I A. Permutoïde hydratatie.

Hierbij wordt het water opgenomen in ruimten, die in het bestaande rooster aanwezig zijn, zonder dat in dit rooster een duidelijke verandering optreedt.

Wel zullen de intensiteiten der interferenties een verandering kunnen ondergaan; het zal zelfs mogelijk zijn, dat er schijnbaar nieuwe lijnen ontstaan, doordat een intensiteit, welke oorspronkelijk 0 was, gaat toenemen (door inschakeling van een nieuw netvlak).

¹⁾ SCHERRER: zie ZSIGMONDY, Kolloïdechemie 5. Aufl. 1925, II. Teil, 31.

²⁾ ZSIGMONDY: zie noot 1.

³⁾ Ook CAMERON, Physics 3, 57 (1932), vindt overeenstemming tussen de afmetingen van de deeltjes bepaald langs röntgenografische weg en die, welke gevonden zijn met de methode van de ultracentrifuge.

I B. Opneming van water aan het oppervlak der kristallieten.

De micellen vergroten dan hun volume door wateropneming aan het oppervlak der kristallieten; dit willen wij noemen: *interkristallaire zwelling*. Deze zwelling kan zowel zijn *intramicellair* als *intermicellair* (omdat ook de aan het oppervlak van het micel aanwezige kristallieten gehydrateerd worden). Daar echter ook de intrakristallaire zwelling (zie II A, blz. 43) intramicellair is, lijkt ons de onderscheiding in intra- en *interkristallair* juistere dan in intra- en *intermicellair*¹⁾. De intermicellaire zwelling is als een bijzonder geval van de interkristallaire te beschouwen.

Op welke plaatsen van het oppervlak der kristallieten zal nu de hydratatie het sterkst zijn? Volgens de tegenwoordige opvatting wordt het water het sterkst gebonden op die plaatsen, waarvan grote elektrische krachten uitgaan, namelijk van de ionogene groepen, de „ladingsplekken”²⁾. Nu zal de hydratatie niet alleen afhankelijk zijn van de sterkte van deze groepen, maar ook van hun verdeling in het rooster, waardoor de bezetting van het oppervlak van het kristalliet met ionogene groepen zeer verschillend zal kunnen zijn (plekken met een meer lyophiel of een meer lyophoob karakter). Vooral wanneer het oppervlak van de kristallieten dicht met ionogene groepen bezet is, lijkt het ons begrijpelijk, dat de elektrische krachten, welke er van uitgaan, buiten-

¹⁾ Vgl. KATZ, l.c. blz. 214; zie noot 2 blz. 38.

²⁾ Vgl. DE BOER en DIPPEL, Rec. trav. chim. 52, 219 (1933). Het is een bekend verschijnsel, dat de hydratatie bij cellulose aanzienlijk versterkt wordt door invoering van xanthogenaatgroepen. Uit de onderzoekingen van KOETS, Versl. Akad. A'dam 38, 3 (1935), uitgevoerd aan amylose, blijkt duidelijk het verband tussen de aanwezigheid en de sterkte van de ionogene groepen enerzijds en de lyophiele eigenschappen anderzijds. Versterkt men namelijk de ionogene OH-groepen in amylose door verestering met fosforzuur tot amylofosforzuur, dan worden de lyophiele eigenschappen versterkt.

gewoon groot kunnen zijn. Dit zal eveneens het geval zijn aan het oppervlak van het *micel*, daar de krachten van het micel uitgaande bepaald worden door die van de kristallieten in het oppervlak.

Hoewel de interkristallaire zwelling in principe aan het oppervlak van alle kristallieten in het micel zal kunnen optreden, lijkt het ons waarschijnlijk, dat de hydratatie van de kristallieten, welke aan het oppervlak van het micel aanwezig zijn, het meest uitgebreid zal zijn. De wateropneming aan een kristalliet, dat meer in het inwendige van het micel gelegen is, zal beperkt worden door de krachten uitgaande van de omringende kristallieten; daarentegen zal de hydratatie van de kristallieten aan het oppervlak van het micel meer ongestoord kunnen plaats vinden.

Bij onze verdere beschouwingen zullen wij ons dus laten leiden door de onderstelling, dat aan het miceloppervlak sterke elektrische velden aanwezig zijn ¹⁾. Deze zullen op de sterk polaire watermoleculen een grote richtende kracht uitoefenen, waardoor op het kolloïde deeltje een laag gerichte watermoleculen gevormd wordt. In verband met de grootte van deze kracht zullen meerdere lagen gevormd worden. Op welke wijze deze hydratatie in het Röntgenogram tot uiting kan komen, is reeds in de Inleiding beschreven.

Door het elektrische veld worden de dipolen van de watermoleculen zowel gericht als versterkt (tengevolge van de polariserende invloed van dat veld). In elke laag zullen ook de moleculen krachten op elkaar uitoefenen, tengevolge waarvan de watermoleculen in de lagen zelf gerangschikt kunnen worden. De mogelijkheid van rangschikking der gebonden watermoleculen volgens een rooster zal dus samenhangen met de grootte van de elektrische krachten van het micel uitgaande. Het lijkt ons echter waarschijnlijk, dat de rangschikking van de watermoleculen in het te vormen rooster een zekere over-

¹⁾ Vgl. noot 2, blz. 1.

eenstemming zal moeten vertonen met de rangschikking van de ladingsplekken. Wij willen in dit verband wijzen op het onderzoek van ROYER ¹⁾ betreffende de kristallisatie van NaNO_3 en NH_4J op micaplaatjes. In beide gevallen zetten de kristallen zich zodanig af, dat hun (111)-vlakken samenvallen met het oppervlak van de micaplaatjes (001). De afstanden tussen de atomen in deze netvlakken vertonen namelijk een zeer grote overeenstemming. Reeds uit eigen waarnemingen meenden wij een dergelijk richteffect ²⁾ te hebben opgemerkt bij de door sublimatie verkregen dunne lagen ($< 1 \mu$) van NaCl op eenkristaldraden van wolfrام. De Röntgenfoto vertoonde namelijk niet alleen een discontinuïteit in de interferenties van wolfrام, maar eveneens in die van NaCl (door de geringe dikte van de NaCl -laag was de intensiteit van de lijnen zo zwak, dat de discontinuïteit alleen bij de 200-lijn waar te nemen was). Bij dikkere laagjes was het richteffect niet merkbaar.

Volgens deze beschouwing is het dus mogelijk, dat het gebonden water ook bij temperaturen boven het normale smeltpunt in gekristalliseerde toestand kan voorkomen ³⁾, terwijl daarentegen zonder de invloed van het elektrische veld de roosterkrachten bij temperaturen boven het smeltpunt zodanig door de warmtebeweging worden tegengewerkt, dat zij niet voldoende zijn om de moleculen tot een rooster te rangschikken. Bij toenemende afstand tussen het micel en de gebonden watermoleculen zal de invloed van de elektrische

¹⁾ ROYER, Compt. rend. **198**, 949 (1934).

²⁾ Vgl. ook KEESOM en DE SMEDT, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden No. 178b; MOOLJ, diss. Leiden 1931, blz. 14 en 49.

³⁾ BERNAL en FOWLER (J. Chem. Phys. **1**, 515, 1933) onderstellen zelfs in vloeibaar water een rest van een kristalstructuur. Het is niet ondenkbaar, dat deze structuur (die van cristobaliet), tengevolge van de aanwezigheid van een elektrisch veld, in een beter uitgesproken structuur, die van tridymiet (welke ook aan ijs wordt toegekend), overgaat.

krachten afnemen; bij temperatuursverhoging wordt dan de rangschikking der watermoleculen van buiten af geleidelijk verstoord. Het gebonden water zal dus niet een *smeltpunt*, maar een *smelttraject* moeten vertonen. Analoog hieraan zullen ook de verschijnselen moeten zijn, welke bij droging optreden. Naarmate de hoeveelheid gebonden water afneemt, zal het steeds moeilijker worden water aan het preparaat te onttrekken.

Nu rijst de vraag: op welke wijze kan een dergelijk rooster zich in het Röntgendiagram uiten? Behalve het diagram van de stof zelf zullen er interferenties, afkomstig van de georiënteerde watermoleculen, kunnen optreden. Wat de aard van deze interferenties betreft, zullen wij mogen aannemen, dat het kristalinterferenties zijn, echter met de beperking, dat zij afkomstig zijn van een rooster, dat onderworpen is aan sterke eenzijdige krachten (die van binnen naar buiten geleidelijk afnemen), dat dus heterogeen gedeformeerd is en waarvan de afmetingen in de richting van het elektrische veld geringer zullen zijn dan in de richting loodrecht erop. Wij mogen dus verwachten, dat een dergelijk rooster enigszins vervaagde kristalinterferenties zal geven.

II A. Zwelling van het rooster ¹⁾.

Er dringt water in het rooster, waardoor de afstanden tussen de netvlakken vergroot kunnen worden, zodat bij toenemende hydratatie een continue verschuiving van sommige lijnen (naar afnemende waarden van θ) optreedt. Hier zal de hydratatie plaats vinden aan ionogene groepen, welke in het rooster der kristallieten aanwezig zijn. Wij zouden dit willen noemen: *intrakristallaire zwelling*.

Daar echter dan ook ionogene groepen aan het oppervlak

¹⁾ Bijv. bij grafietzuur: DERKSEN en KATZ, *Rec. trav. chim.* 53, 652—669 (1934).

der kristallieten aanwezig zullen zijn, zal zwellung van het rooster gepaard gaan met wateropneming aan het oppervlak der kristallieten (I B).

II B. Wateropneming onder vorming van een hydraat.

Deze uit zich op de Röntgenfoto, doordat naast het diagram van de oorspronkelijke (anhydrische) stof nieuwe interferenties optreden afkomstig van het hydraat. Bij vermeerdering van het watergehalte veranderen van beide diagrammen de intensiteiten der lijnen zodanig, dat die van het hydraat steeds toenemen, terwijl die van de anhydrische stof afnemen; tenslotte verdwijnt het oorspronkelijke diagram geheel.

Bij deze vermeerdering, respectievelijk vermindering, van de intensiteiten behouden de lijnen, zowel die van het anhydride als die van het hydraat, hun plaats.

Aan de hierboven genoemde mogelijkheden willen wij de in Hoofdstuk III beschreven verschijnselen toetsen.

HOOFDSTUK V.

BESPREKING DER RESULTATEN.

De bij *zetmeel* waargenomen verschijnselen komen in het kort op het volgende neer:

Door vermindering van het watergehalte of door verwarming bij constant watergehalte neemt een aantal interferentielijnen in intensiteit af. De bij deze lijnen behorende waarden van θ vertonen een goede overeenstemming met die bij gewoon ijs. Verandering van het watergehalte heeft geen waarneembare invloed op de plaats der lijnen. De hoeveelheid water, welke door het zetmeel gebonden kan worden, is zeer groot. Zelfs bij aanwezigheid van 50 % water heeft het preparaat nog het karakter van een droog poeder, terwijl in het Röntgenogram de „amorfe” banden van water nog niet met zekerheid waar te nemen zijn.

De interferenties, welke aan het (droge) zetmeel zelf toegeschreven moeten worden, zijn vrij scherp en betrekkelijk groot in aantal. Dit wijst er op, dat zetmeel, vergeleken met de andere door ons onderzochte stoffen (agar en arabische gom) een tamelijk goed ontwikkelde kristalstructuur bezit.

Wij zullen nu nagaan, op welke wijze de wateropneming zou kunnen plaats hebben.

De hydraatvorming kunnen wij als mogelijkheid direct uitsluiten, daar men zelfs uit de Röntgenfoto van zetmeel met 50 % water nog niet de indruk krijgt, dat de lijnen van zetmeel zelf in intensiteit afnemen. Bovendien achten wij het bestaan van een hydraat niet waarschijnlijk op grond van

het verloop van de dampspanningskromme van zetmeel, bepaald door KATZ¹⁾.

Daar bij verandering van het watergehalte een continue verschuiving der lijnen niet optreedt, is zwellling van het rooster eveneens uitgesloten.

Permutioide hydratatie kunnen wij niet geheel en al uitschakelen; maar, aangezien de intensiteiten van de lijnen, welke met zekerheid aan zetmeel zelf toe te schrijven zijn, niet veranderen, zal deze wijze van waterbinding, zo die aanwezig is, slechts van weinig betekenis zijn.

Een der mogelijkheden, welke wij bij de hydratatie van ionogene groepen aan het oppervlak der micellen ondersteld hebben, namelijk rangschikking van de gebonden watermoleculen in een rooster, is volkomen in overeenstemming met hetgeen wij hebben waargenomen, zowel wat betreft de verschijnselen, die zich voordoen bij verandering van het watergehalte, als die welke optreden bij verwarming bij constant watergehalte. Uit de overeenstemming met een ijsfoto (vgl. fig. 8c) menen wij de gevolgtrekking te mogen maken, dat dit rooster nagenoeg identiek is met dat van gewoon ijs. De geringe afwijkingen, welke wij constateren, kunnen verklaard worden door de deformatie tengevolge van de elektrische krachten, van het miceloppervlak uitgaande, en door de naar buiten afnemende rangschikking der watermoleculen; bovendien zullen er ook afwijkingen kunnen ontstaan, indien lijnen, afkomstig van de (droge) stof zelf, gedeeltelijk samenvallen met „ijslijnen”.

Wij concluderen dus, dat bij zetmeel de hydratatie althans in hoofdzaak optreedt aan de ionogene groepen aan het oppervlak der micellen onder rangschikking van de watermoleculen in het (enigszins gedeformeerde) rooster van gewoon ijs.

¹⁾ KATZ, Kolloidchem. Beihefte 9, 85 (1918).

Bij *agar* namen wij de volgende verschijnselen waar:

Ook hier nemen van een aantal lijnen de intensiteiten af door vermindering van het watergehalte of door verwarming bij constant watergehalte. De verandering in de plaats der lijnen is, behoudens één uitzondering, gering. Er is overeenstemming met de foto van gewoon ijs, echter niet in die mate als bij zetmeel. Het diagram van de gedroogde *agar* bestaat uit één sterke en twee zwakke, vrij brede interferenties: het kristalrooster is weinig ontwikkeld, de kristallieten zijn dus klein.

Als wij nagaan van welke aard de waterbinding bij *agar* kan zijn, dan valt in de eerste plaats op, dat de sterke ring, voorkomende in het diagram van gedroogde *agar*, niet voorkomt in dat van de waterhoudende. Dit wijst er op, dat het oorspronkelijke rooster een verandering heeft ondergaan. Deze ring splitst zich bij toeneming van het watergehalte in twee lijnen, waarvan de ene een kleinere θ heeft dan de oorspronkelijke ring. Wij hebben hier dus allereerst te maken met een zwelling van het rooster, intrakristallaire zwelling. Bij beschouwing van de grafiek (fig. 14) blijkt, wat de plaats van deze lijn (*a*) betreft, de overgang droog—gedehydrateerd veel groter te zijn dan de overgang gedehydrateerd—waterhoudend, hetgeen er op wijst, dat de zwelling het meest tot uiting komt bij een betrekkelijk laag watergehalte.

Behalve door zwelling wordt er nog op een andere wijze water opgenomen; dit volgt hieruit, dat de lijnen (behalve *a*, die een verschuiving vertoont) bij verandering van het watergehalte slechts zeer weinig van plaats veranderen. Wel ondergaan de intensiteiten van deze lijnen een verandering: bij vergelijking van de foto van de 32.2 % water bevattende *agar* met die van het gedehydrateerde preparaat is de afneming in intensiteit van de lijnen *c*, *d* enz. (fig. 14) veel sterker dan die van *a*; bij *a* is het intensiteitsverschil ca. 25 %, bij *c*, *d*, enz. 60—100 %. Het is dus aannemelijk, dat het optreden van de lijnen *c*, *d*, enz. het gevolg is van een andere wijze

van wateropneming dan van intrakristallaire zwelling (welke tot uiting komt door het optreden van lijn *a*).

Wat het watergehalte betreft, is het verschil tussen de 32.2 % water bevattende agar en de gedehydrateerde waarschijnlijk groter dan tussen de gedehydrateerde en de gedroogde agar. Dan zou daaruit geconcludeerd mogen worden, dat de hoeveelheid water, welke niet door zwelling gebonden wordt, minstens even groot is als die, welke wel door zwelling wordt gebonden.

Het geval van permutoide hydratatie achten wij onwaarschijnlijk, daar alle lijnen (behalve natuurlijk *b*, die als eenheid bij de intensiteitsbepaling aangenomen is, vgl. blz. 22) bij vermeerdering van het watergehalte in intensiteit toenemen, terwijl bij deze wijze van wateropneming verwacht mag worden, dat sommige lijnen in intensiteit toenemen, andere afnemen.

Ook achten wij, op grond van het verloop van de dampspanningskromme ¹⁾, hydraatvorming niet waarschijnlijk.

Al deze overwegingen wijzen er op, dat het water, dat niet door zwelling wordt opgenomen, hier gebonden wordt aan het oppervlak der kristallieten, dus zeer zeker aan het oppervlak der micellen. Geheel hiermee in overeenstemming is de sterke toeneming in intensiteit en het niet veranderen van plaats van de lijnen *c*, *d* enz. bij vermeerdering van het percentage water. De beide mogelijkheden, welke wij bij de hydratatie tengevolge van de aanwezigheid van ionogene groepen aan het oppervlak der micellen beschouwd hebben, kunnen wij dus ook hier verwachten, namelijk òf orientering van de watermoleculen in lagen òf rangschikking volgens een (ge-deformeerd) rooster.

Wij hebben dus de foto van de waterhoudende agar vergeleken met die van gewoon ijs. Het bleek ons dat, zoals reeds in Hoofdstuk III beschreven is, de overeenstemming

¹⁾ KATZ, Rec. trav. chim. 51, 520 (1932).

bevredigend was, hoewel de afwijkingen iets groter zijn dan bij zetmeel. Dit kan veroorzaakt worden door de grootte van de kristallieten; bij agar zijn immers de kristallieten kleiner dan bij zetmeel, hetgeen volgt uit de brede band, welke op de foto van gedroogde agar voorkomt. Indien de kristallieten kleiner zijn, is het elektrische veld, van de kristallieten uitgaande, minder homogeen. Hoe minder homogeen dit veld is, hoe sterker de deformatie zal zijn en het rooster zal afwijken van dat van gewoon ijs.

Uit de vergelijking van de reciproke hexolgetallen, bepaald door BUNGENBERG DE JONG, VAN DER LINDE en DE HAAN¹⁾, blijkt, dat het aantal ionogene groepen bij agar veel groter is dan bij zetmeel. De krachten, die van het kristalliet (dus ook van het micel) uitgaan, zullen dus sterker zijn; ten gevolge hiervan zal niet alleen de hydratatie toenemen — hierop wijst ook het optreden van de intrakristallaire zwelling — maar eveneens de deformatie van het rooster, waarin de watermoleculen zijn gerangschikt.

Wij concluderen dus, dat de wateropneming bij agar tot stand komt door intrakristallaire zwelling en tevens door hydratatie aan de ionogene groepen aan het oppervlak van de micellen, waarbij de watermoleculen min of meer volgens het rooster van gewoon ijs gerangschikt zijn.

De verschijnselen, welke wij bij *arabische gom* waargenomen hebben, zijn de volgende:

Bij toeneming van het watergehalte nemen er wel lijnen in intensiteit toe en ontstaan er nieuwe, maar toch veel minder duidelijk dan bij zetmeel en agar het geval is. Reeds bij een watergehalte van 46.9 % is zeer zeker een deel van het water in de vloeibare toestand aanwezig. De kristalstructuur van de droge stof is ook hier weinig ontwikkeld.

¹⁾ BUNGENBERG DE JONG, VAN DER LINDE en DE HAAN, *Rec. trav. chim.* 54, 29 (1935).

Hoewel de lijnen op de foto van arabische gom met 15.3 % water wel het karakter van kristalinterferenties hebben, zijn zij niet voldoende scherp om met enige zekerheid een conclusie te kunnen trekken omtrent de aard van de waterbinding. Alleen kunnen wij zeggen, dat wij geen overeenstemming hebben kunnen aantonen tussen deze foto en die van ijs.

Het aantal ionogene groepen bij arabische gom overtreft nog dat bij agar¹⁾; tengevolge hiervan zal de hydratatie aan het oppervlak der kristallieten zo groot kunnen zijn, dat bij opening van water een sterke dispersie der stof optreedt²⁾.

Uit het Röntgenogram volgt, dat de afmetingen der kristallieten zeer klein zijn. Het elektrische veld van het arabische gomdeeltje zal dus meer te vergelijken zijn met dat van een ion. Het veld is zeer inhomogeen, zodat wij niet kunnen verwachten, dat de watermoleculen in het rooster van gewoon ijs gerangschikt zullen zijn, maar dat hun rangschikking daarvan zo zeer zal afwijken, dat dit rooster niet te herkennen is.

Hoewel wij het dus waarschijnlijk achten, dat ook bij arabische gom de waterbinding aan de ionogene groepen aan het oppervlak der kristallieten (micellen) plaats vindt en dat een rangschikking der watermoleculen optreedt, hebben wij het rooster van gewoon ijs niet kunnen herkennen.

¹⁾ BUNGENBERG DE JONG, VAN DER LINDE en DE HAAN, zie noot 1, blz. 49.

²⁾ Volgens TAFT en MALM (J. Phys. Chem, 35, 874, 1931) bestaat arabische gom uit $Mg(\text{arabinaat})_2$ en $Ca(\text{arabinaat})_2$, welke een ware oplossing geven.

SAMENVATTING.

Door middel van een onderzoek met Röntgenstralen menen wij te hebben aangetoond, dat althans van een deel van het in kolloïden gebonden water (de concrete watermantel) de moleculen niet alleen georiënteerd, maar ook in een rooster gerangschikt zijn. Bij zetmeel en agar vonden wij, dat dit rooster een bevredigende overeenstemming vertoont met dat van gewoon ijs. Wij gaven een verklaring voor de afwijkingen van het rooster, waarin de watermoleculen gebonden zijn, van dat van gewoon ijs. Hoewel wij vermoeden, dat ook bij arabische gom de watermoleculen in een rooster gerangschikt zijn, kunnen wij het rooster van gewoon ijs niet herkennen. Het is mogelijk, dat bij arabische gom, tengevolge van door ons genoemde oorzaken, de deformaties zeer groot zijn.

STELLINGEN.

I.

De mening van TAYLOR en SCHOCH, dat uit hun onderzoekingen de afwezigheid van amylopectine in aardappelzetmeel zou blijken, is onjuist.

J. Am. Chem. Soc. 55, 4248 (1933).

KOETS, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 38, 3 (1935).

II.

Ten onrechte houden FRIEDMAN en Miss BROWN bij de beschouwing van de contractie, welke bij zwelling van gelatine optreedt, geen rekening met de volumeverandering ten gevolge van de zwelling van het rooster.

J. Am. Chem. Soc. 57, 508 (1935).

III.

De fysieke onzuiverheid van water, ten gevolge van de aanwezigheid van deuteriumoxyde, mag bij de bepaling van de overgangspunten van hydraten niet buiten beschouwing gelaten worden.

TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. 56, 2643 (1934).

IV.

De hypothese van TSCHELINZEW geeft een meer bevredigende verklaring van de estercondensatie dan die van SCHEIBLER.

TSCHELINZEW, Ber. 67, 955 (1934).

Ber. 68, 327 (1935).

V.

Ten onrechte wekken STRAUMANIS en MELLIS de indruk, dat zij precisiebepalingen hebben verricht volgens de methode van DEBYE en SCHERRER.

Z. Physik 94, 184 (1935).

VI.

De bepaling van de stralen der ionen uit hun hydratatie, volgens de methode van BRENTZINGER en RATANARAT, is aan bedenkingen onderhevig.

Z. anorg. allgem. Chemie 222, 113 (1935).

VII.

Tegen de toepassing van steenzout als ijkstof voor DEBYE-SCHERRER-camera's zijn bezwaren aan te voeren. Het is gewenst hiervoor een andere stof te kiezen.



