



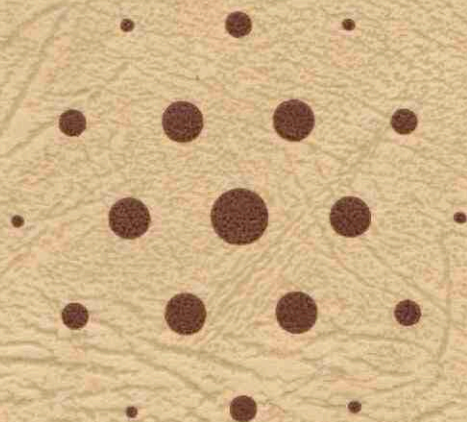
Electronenbuiging aan monomoleculaire films

<https://hdl.handle.net/1874/324558>

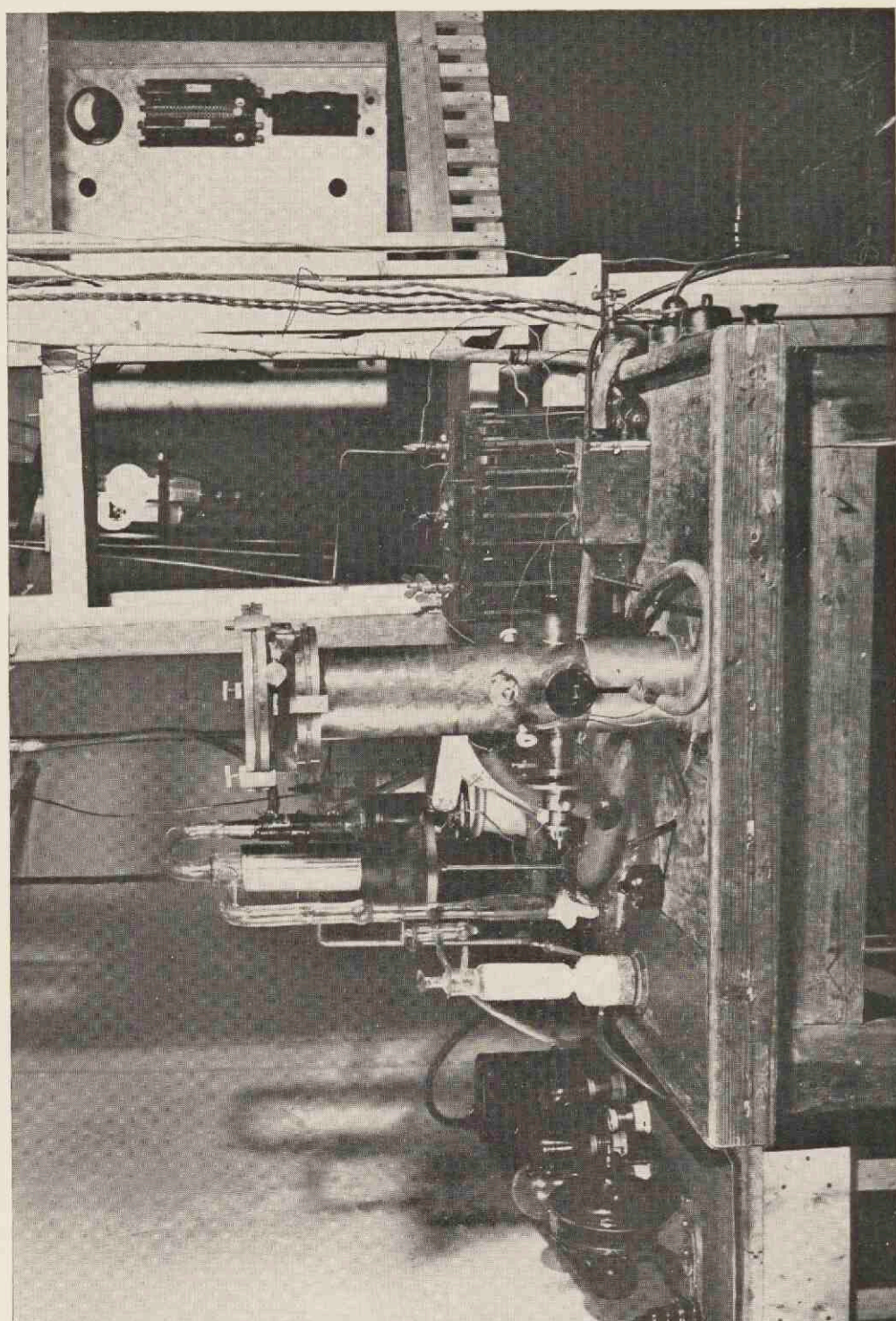
A 42192

1930.

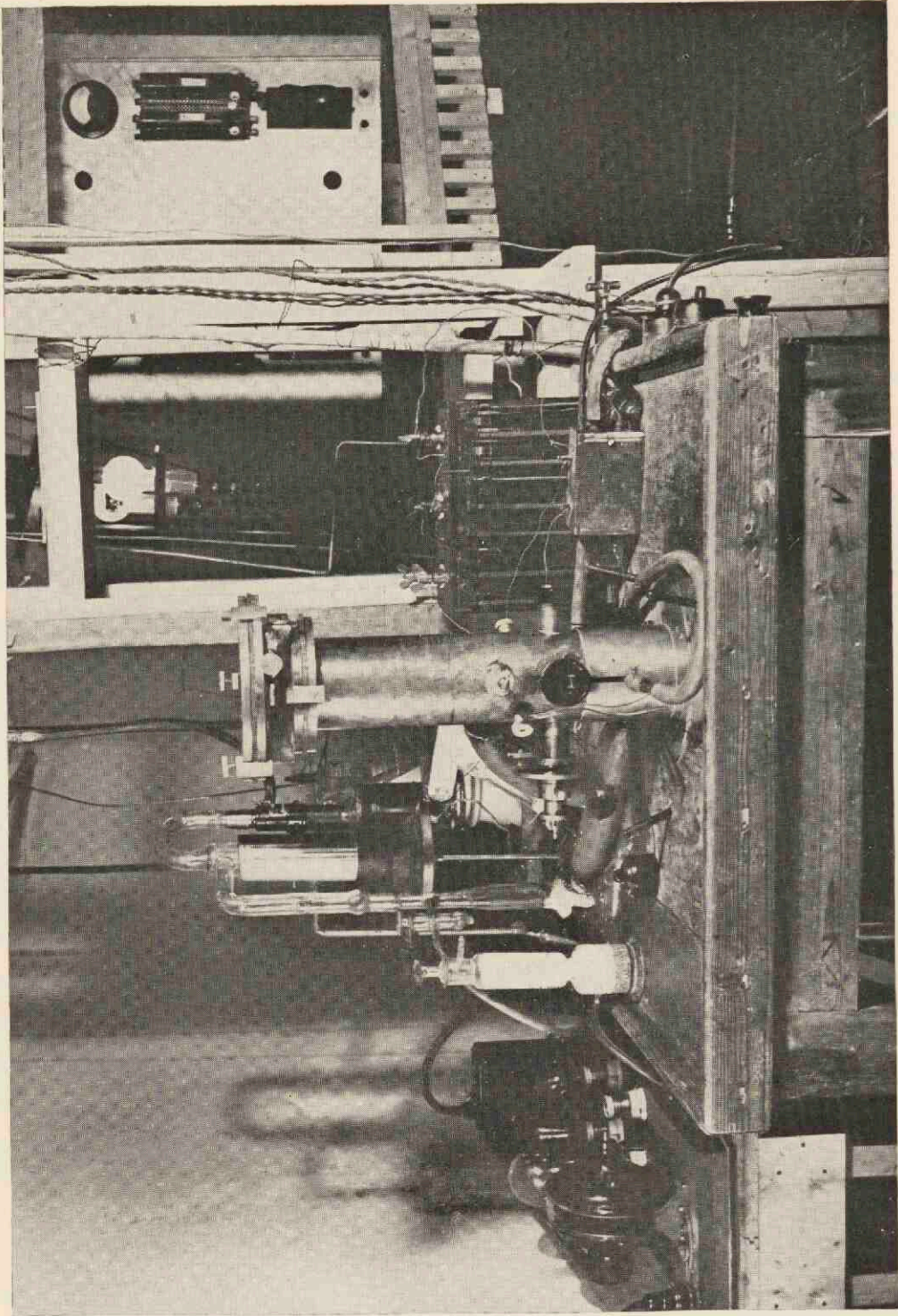
ELECTRONENBUIGING AAN MONOMOLECULAIRE FILMS



J. DE WAEL



Electronbuigingsapparaat.



Electronbuijingsapparaat.

ELECTRONENBUIGING AAN
MONOMOLECULAIRE FILMS

Diss. Utrecht 1930

ELECTRONENBUIGING AAN MONOMOLECULAIRE FILMS



PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
Dr. J. BOEKE, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER GENEESKUNDE, VOLGENS
BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVER-
SITEIT TE VERDEDIGEN TEGEN DE BEDEN-
KINGEN DER FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE OP DONDERDAG 7 JULI 1938
DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

JAN DE WAEL
GEBOREN TE AMSTERDAM.

N.V. DRUKKERIJ P. DEN BOER - UTRECHT.

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN OUDERS

Gaarne grijp ik de gelegenheid, mij door het verschijnen van dit proefschrift geboden, aan om een woord van dank te spreken aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

Hooggeleerde K r u y t, Hooggeachte Promotor, het stemt mij tot groote dankbaarheid, dat Gij mij de gelegenheid hebt gegeven, dit onderzoek uit te voeren. De groote zelfstandigheid, die Gij mij hierbij hebt gelaten, heb ik zeer op prijs gesteld.

Hooggeleerde C o h e n, ik behoef U nauwelijks te zeggen, hoezeer de nauwkeurigheid, die men op de practica in Uw laboratorium leert betrachten, mij in de afgelopen jaren van voordeel is geweest. Wil mijn dank aanvaarden voor de belangstelling, die Gij steeds voor mijn werk hebt getoond.

Hooggeleerde K ö g l, ik beschouw het als een voorrecht, dat ik een gedeelte van het praktische werk voor deze dissertatie in Uw laboratorium heb mogen uitvoeren. Voor deze gastvrijheid ben ik U zeer erkentelijk.

Hooggeleerde R u t t e n, Hooggeleerde S c h m u t z e r, voor de solide grondslagen, die Gij voor mijn kristallografische kennis hebt gelegd, zeg ik U beiden dank.

Zeergeleerde M o e s v e l d, ik kan U niet dankbaar genoeg zijn voor de wijze, waarop Gij steeds aan wenschen van mijn kant tegemoet zijt gekomen.

Zeergeleerde K o l k m e i j e r, de jaren, bij U in de catacomben van het van 't Hoff laboratorium doorgebracht, zullen dank zij Uw hulpvaardigheid en de vriendschappelijke omgang met U steeds de aangenaamste herinneringen bij mij achterlaten.

Mijn vriend, Drs. E. H a v i n g a, met wie ik de methode om monomoleculaire films met electronenstralen te onder-

zoeken heb uitgewerkt, moge op deze plaats een woord van dank ontvangen. De samenwerking met hem heeft er toe bijgedragen om de tijd, waarin ik dit proefschrift bewerkte, te maken tot de aangenaamste periode van mijn academische studiën.

Tenslotte dank ik het personeel van het van 't Hoff laboratorium voor de verleende hulp. Dit geldt speciaal het technische personeel, dat mij bij de constructie van de electronenbuis onder leiding van J. J. van der Sluis zeer van dienst is geweest.

INHOUD.

	Blz.
INLEIDING	1
HOOFDSTUK I.	
De electronenbuigingsapparatuur	3
HOOFDSTUK II.	
Buiging van electronenstralen aan kristallen . . .	10
HOOFDSTUK III.	
Het overbrengen van een monomoleculaire film van een wateroppervlak op een vaste onderlaag . . .	21
HOOFDSTUK IV.	
Interpretatie van de electronenbuigingsdiagrammen verkregeu van monomoleculaire films	26
HOOFDSTUK V.	
Nadere beschouwingen over de hexagonale struc- tuur van de monomoleculaire films	39
HOOFDSTUK VI.	
Bevestiging van de interpretatie der electronen- buigingsdiagrammen met behulp van modelproeven	55
SAMENVATTING	63
LITTERATUUR	64

INLEIDING.

De studie van de orientatie van polaire organische moleculen op een water-oppervlak is ingeleid door Pockels (1891), Lord Rayleigh (1899) en Devaux en Marcellin (1903—1914). Quantitatieve metingen werden eerst in 1917 uitgevoerd door Langmuir¹⁾. De experimenteele techniek van Langmuir (die we wel bekend mogen veronderstellen) is daarna vooral door Adam²⁾ verbeterd. De belangrijkste resultaten van deze onderzoeken, die voornamelijk neerkomen op het meten van het oppervlak, dat een molecule bij een bepaalde oppervlaktedruk inneemt, vatten we hier samen. Daarbij hebben we speciaal het oog op gecondenseerde films.

1. Koolwaterstofderivaten met een polaire eindgroep (-COOH, -OH, -NH₂, enz.) kunnen op een wateroppervlak worden gespreid. Comprimeert men een aldus verkregen uiterst dunne laag, dan is het oppervlak, dat een molecule bij een bepaalde oppervlaktedruk inneemt, onafhankelijk

a. van de polaire groep;

b. van de lengte van de C-keten (bij vetzuren onderzocht van C₁₆ tot C₂₆).

2. De dikte van een dergelijke laag, die men kan berekenen uit de gewichtshoeveelheid stof per oppervlakte-eenheid en de dichtheid (aannemende dat deze de normale waarde heeft), is

a. afhankelijk van de lengte van de C-keten;

b. van de orde van de lengte van een koolwaterstof-molecule.

Uit deze resultaten kunnen de volgende conclusies worden getrokken.

A. De films, ontstaan door spreiding van koolwaterstof-

derivaten met een polaire eindgroep op een wateroppervlak, zijn monomoleculair; in een gecompriëerde film zullen de polaire groepen naar het water en de apolaire koolwaterstofresten naar de lucht zijn gekeerd.

B. Uit 1. volgt, dat de door een molecule ingenomen oppervlakte ($\pm 20 \text{ \AA}^2$) gelijk is aan de doorsnede van een koolwaterstofketen.

Nu is langs Röntgenografische weg vastgesteld, dat deze doorsnede bij paraffinen e.d. in de vaste phase gelijk is aan $\pm 18,5 \text{ \AA}^2$. We kunnen ons dus afvragen waarom bij monomoleculaire films niet dezelfde waarde wordt gevonden. In het hierna volgende zullen we er naar streven deze vraag zoo goed mogelijk te beantwoorden. Daarvoor is het noodig de oriëntatie van de moleculen zoowel t.o.v. elkaar als t.o.v. het oppervlak te kennen. Om deze te weten te komen hebben wij de structuur van monomoleculaire films onderzocht met behulp van electronenstralen ³⁾. Deze zijn voor het onderzoek van uiterst dunne lagen verre te verkiezen boven Röntgenstralen, omdat bij electronenstralen de afbuiging zeer veel sterker is.

Aangezien een electronenbuigingsapparaat wordt geëvacueerd, totdat een druk van de orde van 10^{-5} mm Hg is bereikt zullen de monomoleculaire films moeten worden overgebracht op een vaste onderlaag.

We zullen in de volgende hoofdstukken achtereenvolgens beschrijven:

- A.* de electronenbuigingsapparatuur;
 - B.* in het kort de theorie van de electronenbuiging aan kristallen;
 - C.* de techniek van het overbrengen van monomoleculaire films van een wateroppervlak op een vaste onderlaag;
 - D.* de verkregen buigingsbeelden en de interpretatie hiervan.
-

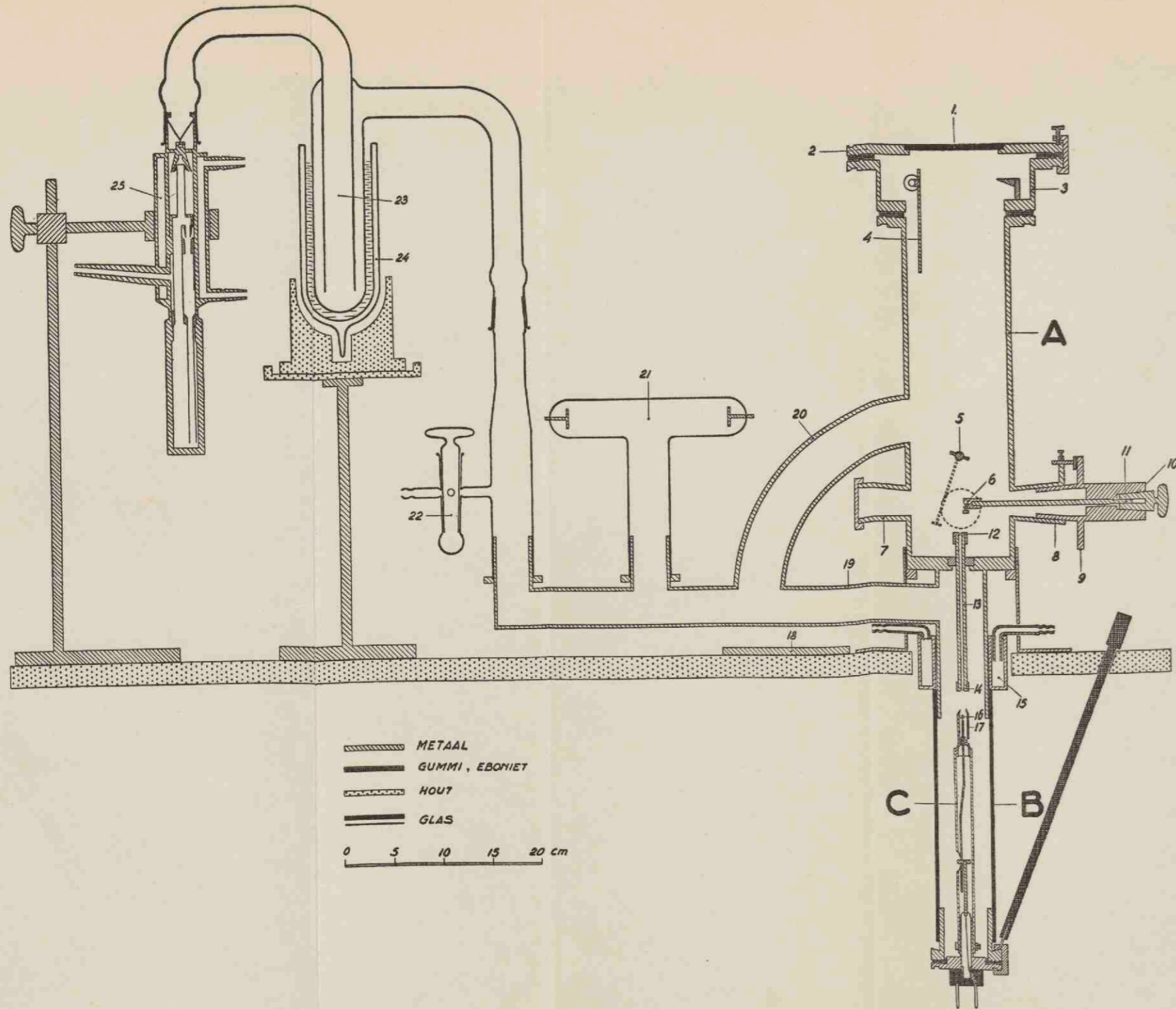


Fig. 1.
Electronenbuigingsapparaat.

HOOFDSTUK I.

DE ELECTRONENBUIGINGSAPPARATUUR.

De electronenbuigingsapparatuur is weergegeven in Fig. 1 (zie ook de titelplaat). In de eigenlijke electronenbuis dient de gloeidraad (16) in de gloeikathode C als electronenbron. Door deze op een hooge negatieve potentiaal ten opzichte van het gearde metalen deel A van het apparaat te brengen, waarvan de gloeikathode door de glazen buis B is geïsoleerd, krijgen de electronen een groote snelheid in de richting van de 12 cm lange buis (13). Daar deze aan de beide uiteinden voorzien is van een nauw diafragma, ontstaat een fijne electronenbundel.

Heeft men nu in de klem (6) een praeparaat bevestigd, dan kan men op het 35 cm hiervan verwijderde fluoresceerende scherm (1) een buigingsbeeld waarnemen. Het praeparaat kan met behulp van het slijpstuk (8) worden gedraaid; door middel van slijpstuk (10) en schroef (11) kan het zijdelings worden verschoven.

De draaiingshoek kan men aflezen op de schaalverdeling (9). Het praeparaat neemt men waar door twee vensters. Is het praeparaat in de juiste stand gebracht, hetgeen op het fluoresceerende scherm moet worden gecontroleerd, dan kan het buigingsbeeld worden vastgelegd, nadat men de fotografische plaat (4) in de camera (3) met behulp van een slijpstuk 90° heeft gedraaid. De afstand plaat—praeparaat heeft een vaste waarde, doordat de plaat na de draaiing komt te rusten op een in de camera aangebrachte nok. De belichtingstijd, welke van eenige seconden af tot ten hoogste enkele minuten duurt, wordt geregeld met de sluiters (5). Het apparaat wordt via de buizen (19) en (20) geëvacueerd door middel van een kwikdiffusiepomp.

Na dit algemeene overzicht volgen hieronder nog enkele constructieve en experimenteele details.

De gloeidraad bestaat uit een platina spiraaltje, bedekt met een laagje BaO. Deze oxydlaag wordt verkregen door een weinig Ba(OH)₂-oplossing te brengen op een uitgegloeide Pt-spiraal; na verdamping van het water wordt opnieuw uitgegloeid.

De spiraal bestaat uit weinige, dicht bij elkander gelegen windingen, waardoor de electronenemissie per oppervlakte-eenheid zoo groot mogelijk wordt. De concentratie van de geëmitteerde electronen geschiedt door de cylinder (17), die dezelfde potentiaal heeft als de gloeidraad.

De gloeikathode, afkomstig van een demontabele Philips Röntgenbuis, is aan de buis B bevestigd met 3 klemmen; een gummi ring zorgt voor luchtdichte afsluiting. Deze gummi ring maakt het door zijn veerkracht mogelijk de klemmen ieder afzonderlijk meer of minder aan te schroeven; op deze wijze kan de gloeikathode ten opzichte van de diafragma-buis (13) worden verplaatst.

Door aan de schroeven van de klemmen lange ebonieten staven te bevestigen is het mogelijk tijdens de werking van de electronenbuis de gunstigste stand van de gloeikathode voor het verkrijgen van een intense electronenbundel te vinden. Men kan daartoe eerst alleen het onderste diafragma (14) aanbrengen, waarna de kathode zoodanig wordt ingesteld, dat de lichtvlek op het fluoresceerende scherm zoo intens mogelijk is. Het is sterk aan te bevelen buiten de electronenbuis, ongeveer ter hoogte van de diafragmabuis, een zwakke staafmagneet aan te brengen (18). Deze magneet heeft tot taak storende magnetische velden (aardveld) te compenseeren.

Zet men nu, nadat men tevens met behulp van de magneet een sterke electronenbundel heeft verkregen, het tweede diafragma (12) in, dan zal het in het algemeen niet meer

noodig zijn de gloeikathode te verstellen. Een kleine verschuiving van de staafmagneet is meestal voldoende om de electronenbundel zoo sterk mogelijk te doen zijn.

De **diafragma's** bestaan uit dunne koperen of platina plaatjes, voorzien van een opening van ongeveer 0.1 mm diam. De kleine gaatjes worden verkregen door het plaatje voorzichtig met een naald te doorboren en het geboorde gaatje met een fijne opruimer bij te werken. Wij hebben bovendien nog gewerkt met diafragma's, voorzien van gaatjes met een diameter van slechts 0.03 mm, die we in goud-platina plaatjes hebben doen boren *a*).

De diafragma-plaatjes zijn aan de buis (13) bevestigd door middel van schroefdruppels, zoodat ze gemakkelijk kunnen worden verwisseld.

Het **fluoresceerende scherm** wordt verkregen door op een glazen plaat een weinig verdunde waterglas-oplossing te brengen en hierop een fluoresceerend materiaal te stuiven. Wij gebruikten hiervoor eerst het mineraal Willemiet (zink-silicaat) en later een praeparaat van de firma De Haehn (Flufarbe 50) *b*). Beide stoffen geven een geelgroen fluorescentie-licht, maar bij het laatste materiaal is dit veel intenser terwijl bovendien het buigingsbeeld in zijn geheel contrastrijker is.

Voor het **fotografeeren** van het buigingsbeeld hebben wij steeds de Agfa Isochrom-plaat gebruikt.

Over de **hoogvacuumtechniek** het volgende.

De dichting van de slijpstukken geschiedt met behulp van Apiezon-vet M. Aangezien dit vet dikwijls nog een verontreiniging bevat, hetgeen te bemerken is aan een reuk, die aan bedorven olie herinnert, is het gewenscht deze in vacuo

a) Wij stellen er prijs op Dr. H. L. Bredée voor zijn bemiddeling hartelijk te danken.

b) Wij willen op deze plaats nogmaals onze dank uitspreken aan Dr. W. G. Burgers, die ons op deze stof heeft gewezen.

af te distilleeren bij 80—90°, waarbij gedurende enkele oogenblikken een levendige gasontwikkeling optreedt.

Hierboven is reeds vermeld, dat voor de luchtdichte aansluiting van de gloeikathode aan de buis B gebruik wordt gemaakt van een gummi ring, die door 3 metalen klemmen wordt aangedrukt. Op dezelfde wijze zijn de camera (3) en het sluitstuk (2) bevestigd. Het is wenschelijk de gummi ringen met een weinig Apiezon-vet in te smeren.

Lasschen van glas aan metaal werden tot stand gebracht door middel van witte hoogvacuum lak. Deze lak is bij kamertemperatuur veel harder dan picëine, hetgeen vooral bij het bevestigen van de zware glazen buis B aan het apparaat van belang is. Deze laatste lasch wordt gekoeld door de koelmantel (15) om eventueele verwarming tijdens het functionneeren van het apparaat te voorkomen.

De buizen, die van de electronenbuis naar de kwikdiffusie-pomp voeren, moeten zoo wijd en zoo kort mogelijk zijn, omdat bij lage gasdrukken voor de pompsnelheid geldt:

$$S = \frac{S_0}{1 + S_0 \sum \frac{L_i}{r_i^3}}$$

waarbij S_0 de pompsnelheid (aantal l gas van een bepaalde lage druk, dat per sec door de pomp wordt verplaatst) is bij een direct aan de pomp aangesloten vat, L de lengte en r de straal in mm van een aan de pomp aangesloten buis.

$\sum \frac{L_i}{r_i^3}$ is dus een maat voor de weerstand van een buizen-systeem.

Men ziet uit de formule, dat juist bij hooge pompsnelheden (bij onze pomp: $S_0 = 2.5$ l/sec) deze weerstand een groote rol speelt. Het is tevens duidelijk, dat het, indien men gedwongen is met een bepaald buizensamenstel van vrij groote weerstand te werken, volkomen nutteloos is een kwikdiffusie-pomp van zeer groote capaciteit te gebruiken. Zoo

was het bij de door ons gebruikte apparatuur niet mogelijk

$\sum \frac{L_i}{r_i^3}$ zonder zeer ingrijpende en ongewenste veranderingen belangrijk lager te krijgen dan 0.9.

Aangezien $S_0 = 2.5$ l/sec, wordt $S = 0.77$ l/sec. Zou een pomp met een capaciteit van 20 l/sec zijn gebruikt, dan zou $S = 1.05$ l/sec zijn geworden. D. w. z. er zou slechts circa 35 % verbetering kunnen worden verkregen bij een achtvoudig verhoogde capaciteit van de kwikpomp.

De kwikdiffusiepomp (25) wordt aan de electronenbuis verbonden door de dampvanger (23). Deze is aan de uiteinden van slijpstukken voorzien, zoodat hij bij afwezigheid van de koeling [vloeibare zuurstof in Dewar-vat (24)] kan worden verwijderd. Op deze wijze wordt de verontreiniging van de electronenbuis met kwikdamp geheel voorkomen, hetgeen o.a. blijkt uit het feit, dat wij nooit de amalgameering van een goudvliesje hebben kunnen constateeren, zelfs niet wanneer dit eenige uren in de electronenbuis was geweest [zie hierover b.v. 4)].

Voor de contrôle van het vacuum wordt een Geiszler-buis (21) gebruikt, waarvan de binnenwand met een fluoresceerende stof (b.v. Willemiet, zie boven) is voorzien. De spanning op deze buis wordt geleverd door een triller-bobine (vonkenbrug ± 1 cm ~ 10 kV).

Het eindvacuum is bereikt, zoodra op de wand van de Geiszler-buis, die bij een druk van ± 0.001 mm Hg zeer sterk fluoresceert, in het geheel geen lichtverschijnsel meer waargenomen kan worden. Zelfs geringe lekken verraden zich door het telkens oplichten van het wandmateriaal. Dit verschijnsel treedt echter ook op bij aanwezigheid van waterdamp. Deze wordt zonder bijzondere maatregelen slechts zeer langzaam verwijderd. Plaatst men echter in de electronenbuis een vat met P_2O_5 , dan bereikt men het eindvacuum belangrijk sneller. Dit vat kan het best in de camera

worden geplaatst, aangezien juist daar waterdamp vrijkomt uit de gelatinelaag van de fotografische plaat.

Om zoo weinig mogelijk vocht in het apparaat te doen komen wordt de lucht, die men binnen laat stroomen door de kraan (22) gedroogd in een droogtoren met P_2O_5 en een vochtvanger, gekoeld met vloeibare zuurstof.

Het voorvacuum voor de kwikdiffusiepomp wordt geleverd door een roteerende oliepomp. Tusschen beide pompen is een dampvanger, gekoeld met vloeibare zuurstof, aangebracht om de verontreiniging zoowel van de kwikpomp met oliedamp als die van de oliepomp met kwikdamp te voorkomen.

Het evacueeren van de electronenbuis tot het eindvacuum duurt ongeveer 10 minuten.

De hoogspanningsinstallatie (Fig. 2) is van het type Greinacher ⁵⁾, waarbij de hoge wisselspanning, geleverd door de transformator T, wordt omgezet in gelijkspanning van het dubbele voltage. Hierbij wordt de spanning door condensator C (0,02 μ F) geheel afgevlakt.

De halve spanning wordt afgelezen op de statische voltmeter kV. Deze installatie kan maximaal een spanning van 60 kV leveren.

De spanning op de primaire wikkeling van de transformator, die de stroom levert voor de gloeidraad, wordt automatisch constant gehouden door de ijzerdraadlampen Y. Hierdoor wordt bereikt, dat de electronenemissie en dus ook het spanningsverval in de electronenbuis constant blijft.

De stroom, die door de buis gaat, wordt afgelezen op een milliampèremeter mA. Het is meestal voldoende om met een stroomsterkte van 1 mA te werken, daar dan de buigingsbeelden op het fluoresceerende scherm reeds zeer goed waargenomen kunnen worden. Verder dan 2 mA kan men zonder waterkoeling van het diafragma (14) niet gaan, omdat dit dan zou smelten.

Litteratuur: ⁶⁾—¹⁰⁾ (zie blz. 64).

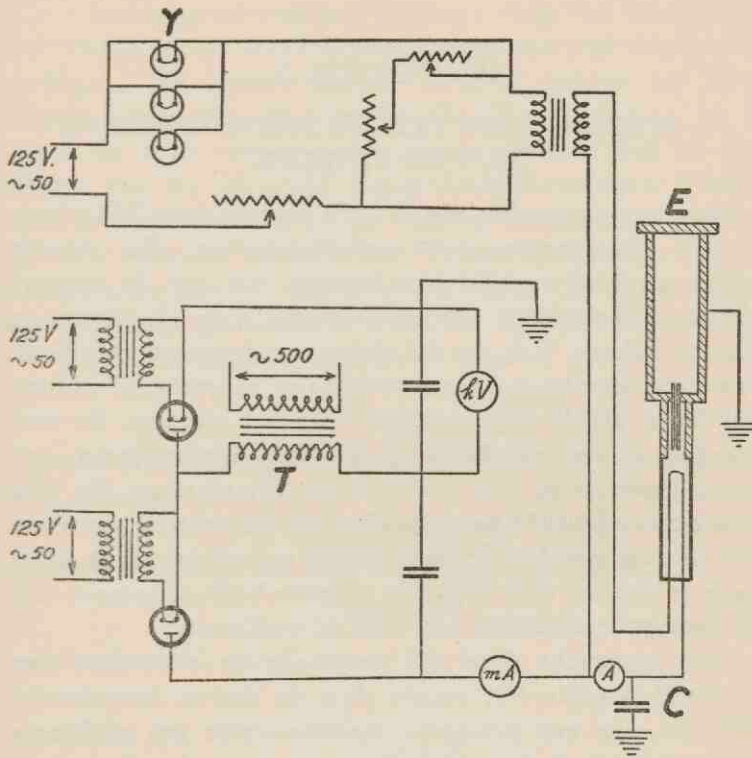


Fig. 2.

Schema van de hoogspanningsinstallatie.

HOOFDSTUK II.

BUIGING VAN ELECTRONENSTRALEN AAN KRISTALLEN.

De electronenstralen zijn in 1859 ontdekt door Plücker¹¹⁾ bij experimenten met ontladingsbuizen. Het duurde echter tot 1884 voordat men begreep hier met de negatief geladen bouwsteen van de electriciteit, de electronen, te doen te hebben. Van die tijd af konden de meeste resultaten van experimenten met electronenstralen bevredigend worden verklaard uit de eigenschappen van het electron. Er ontstonden echter moeilijkheden bij het interpreteren van experimenten van Davisson en Kunsman¹²⁾, die zich omstreeks 1923 bezig hielden met de reflectie van electronen door metalen. Er bleek hierbij een uitgesproken voorkeur te bestaan voor bepaalde reflectie-hoeken, hetgeen met de bestaande theorieën niet was te verklaren.

Juist omstreeks deze tijd verscheen de dissertatie van L. de Broglie¹³⁾, waarin deze de theorie formuleerde, dat men aan een bewegend materie-deeltje een golflengte kan toekennen. Achteraf lijkt het voor de hand te liggen een verband te leggen tusschen de resultaten van Davisson en Kunsman en de theorie van de Broglie. Hoewel Elsassers¹⁴⁾ dit in 1925 inderdaad deed, is de experimentele toetsing eerst in 1927, en dan nog bij toeval, door Davisson en Germer¹⁵⁾ uitgevoerd. Zij bewezen aan de hand van reflectie-proeven met langzame electronenstralen, dat deze evenals Röntgenstralen door kristallen worden afgebogen.

Te zelfder tijd bestudeerde Thomson de verstrooiing van snelle electronen door dunne nitrocellulose huidjes en, niet lang daarna, ook door dunne metaallaagjes¹⁶⁾,¹⁷⁾.

In het laatste geval verkreeg hij met behulp van een apparaat, dat in groote trekken overeenkomt met dat, afgebeeld in Fig. 1, een Debye-Scherrer diagram, precies als met Röntgenstralen (zie b.v. Fig. 25, Pl. III).

Aan de hand van dergelijke buigingsbeelden kon hij de theorie van de Broglie quantitatief bevestigen. Hiermede was dus op overtuigende wijze bewezen, dat electronen met een bepaalde snelheid zich kunnen gedragen als een golfbeweging met een bepaalde golflengte. Om na te gaan hoe groot deze golflengte is zullen wij uitgaan van de door de Broglie gegeven formule:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

Hierin is m de massa, v de snelheid van het electron, en h de constante van Planck.

Nu geldt voor een electron, dat onder invloed van een potentiaalverval V een snelheid v heeft gekregen

$$\frac{1}{2} mv^2 = eV \quad (2)$$

Uit (1) en (2) volgt

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (3)$$

of wel:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{P}} \times 10^{-8} \text{ cm}^a) \quad (4)$$

waarin het potentiaalverschil P nu in Volts is uitgedrukt.

Hieruit wordt berekend voor de spanning, waarmede wij steeds hebben gewerkt, nl. 40 kV:

$$\lambda = 0.06 \text{ \AA}$$

Deze golflengte is ± 25 maal kleiner dan die van Röntgen-

a) Bij waarden van $P > 1$ kV behoort in deze formule de relativiteits-correctie te worden toegepast omdat v dan niet meer klein is ten opzichte van de lichtsnelheid.

stralen. Dit heeft ten gevolge, dat, hoewel men bij de buiging van electronenstralen aan kristalpoeders buigingsbeelden verkrijgt, die identiek zijn met Röntgen-Debye-Scherrer-diagrammen, bij de buiging aan eenkristallen een uitgesproken verschil bestaat tusschen het electronen- en het Röntgen-diagram. Dit verschil is gemakkelijk als volgt te verklaren. Stel wij plaatsen een kubisch kristalplaatje loodrecht op de invallende stralenbundel, terwijl een viertallige as evenwijdig hieraan loopt.

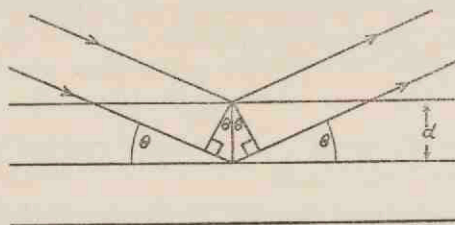


Fig. 3.

Reflectie aan netvlakken treedt op als het wegverschil

$$2 d \sin \vartheta = n \lambda$$

Wij kunnen dan volgens de wet van B r a g g (zie Fig. 3)

$$2 d \sin \vartheta = n \lambda \quad (5)$$

een „reflectie” krijgen aan netvlakken, die daarvoor de juiste stand hebben. Dit nu zal in het algemeen bij Röntgenstralen niet het geval zijn, zoodat slechts enkele of in het geheel geen reflecties optreden.

Geheel anders gesteld echter is het bij de electronenstralen. Uit (5) immers volgt, dat $\sin \vartheta$, en dus ook ϑ , zeer klein zal zijn tengevolge van de geringe golflengte (0.06 Å). Het komt er dus praktisch op neer, dat alle netvlakken, die evenwijdig aan de electronenbundel loopen, reflecties zullen geven.

In ons geval zijn dat alle netvlakken, die door de aan de electronenbundel evenwijdige viertallige as gaan. Het resul-

taat zal zijn een buigingsbeeld, bestaande uit een groote hoeveelheid punten, die gerangschikt zijn in een kubisch net. Hadden wij een rhombisch of een hexagonaal kristalplaatje genomen, met resp. een rhombische as of de hexagonale as evenwijdig aan de electronenbundel, dan zouden de punten in het buigingsbeeld resp. rhombisch of hexagonaal gerangschikt zijn (zie bv. Fig. 22, Pl. III en Fig. 12, Pl. I).

Het lijkt er dus op of wij bij de buiging van electronenstralen aan een eenkristal slechts te maken hebben met de dimensies van het kristalrooster in een vlak loodrecht op de electronenbundel, d.w.z. met een tweedimensionaal rooster.

Wij kunnen dit nog beter inzien door, volgens v o n L a u e, de buiging te beschouwen aan drie niet in een vlak liggende puntenrijen, waaruit men zich een ruimte-rooster opgebouwd kan denken. Tot een beter begrip van het hiernavolgende moeten wij echter eerst wijzen op het zeer geringe indringingsvermogen van electronenstralen in materie. Dit is een gevolg van de groote krachten, die op een electron in het sterke elektrische veld om de atoomkernen werken. ^{a)}

Tengevolge van het geringe doordringingsvermogen is de toepassing van electronenstralen dus beperkt tot het onderzoek van zeer dunne lagen. Wil men een praeparat met electronenstralen doorstralen, dan mag het niet dikker zijn dan enkele honderden Å. Bij onze verdere beschouwingen over de buiging van electronenstralen aan eenkristallen zullen wij rekening moeten houden met deze geringe uitgestrektheid van het kristal in de richting van de electronenbundel. Als voorbeeld moge weer een kubisch kristalplaatje dienen (viertallige as//electronenbundel).

Het ruimte-rooster kan in dit geval worden ontleed in

a) Door deze sterke wisselwerking tusschen electron en materie worden bovendien betrekkelijk veel electronen afgebogen; vandaar de groote intensiteit van de buigingsbeelden, die men op het fluoresceerende scherm waarneemt.

drie onderling loodrechte puntenrijen in de richting van de hoofdassen. Bij een puntenrij loodrecht op de elektronenbundel zullen de afgebogen stralen elkaar versterken in richtingen, waarvoor geldt:

$$a \sin \varphi = h \lambda \quad (6 a)$$

Hierin is a de afstand tusschen de punten in de puntenrij, φ de hoek tusschen primaire en afgebogen straal en h een geheel getal. Dit is in Fig. 4 weergegeven voor een plat vlak.

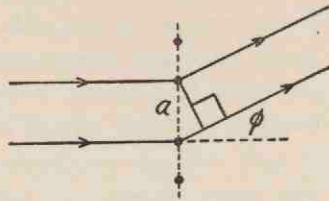


Fig. 4.

Stralen, afgebogen aan puntenrij \perp primaire bundel, versterken elkaar als het wegverschil

$$a \sin \varphi = h \lambda$$

In de ruimte zullen wij echter afbuiging krijgen volgens kegelmantels met de puntenrij als as en $90^\circ - \varphi$ als halve tophoek (Fig. 5); op deze kegelmantels is immers aan ver-

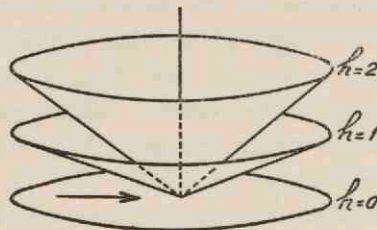


Fig. 5.

Stralen, afgebogen aan puntenrij \perp primaire bundel, liggen op kegelmantels met de puntenrij als as. De pijl geeft de richting van de primaire bundel aan.

gelijking (6 a) voldaan. Al naar de waarde van h in vergelijking (6 a) noemt men ze kegels van de 0e, 1e, 2e... ne orde.

Voor de tweede puntenrij loodrecht op de electronenbundel geldt eveneens:

$$a \sin \varphi = k \lambda \quad (6 b)$$

Uit de vergelijkingen (6 a) en (6 b) volgt, dat φ zeer klein is. Dientengevolge zullen de kegels een zeer groote tophoek hebben. ($180^\circ - 2\varphi$).

Bij de puntenrij // electronenbundel worden op overeenkomstige wijze afbuigingskegels gevonden, waarbij voor de halve tophoek geldt:

$$a (1 - \cos \varphi) = l \lambda \quad (7)$$

(zie Fig. 6 en 7).

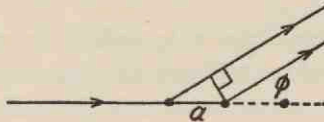


Fig. 6.

Stralen, afgebogen aan puntenrij // primaire bundel, versterken elkaar als het wegverschil

$$a (1 - \cos \varphi) = l \lambda$$

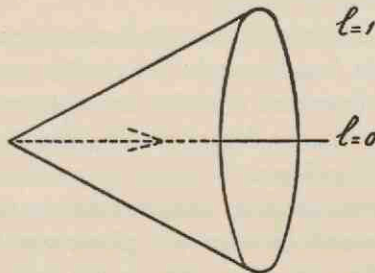


Fig. 7.

Stralen, afgebogen aan puntenrij // primaire bundel, liggen op kegelmantels met de puntenrij als as. De pijl geeft de richting van de primaire bundel aan.

Er zijn dus drie stellen kegels. De eerste twee series zullen een vlak, dat op eenige afstand van het kristal loodrecht op de electronenbundel is aangebracht, snijden volgens hyperbolen; deze wijken echter praktisch niet af van rechte lijnen omdat de kegels een groote tophoek hebben. Wij krijgen dus een systeem van 2 stellen aequidistante lijnen, die elkaar onderling loodrecht snijden. De derde serie kegels zal het vlak, snijden volgens cirkels met een straal, die groot is ten opzichte van de afstand tusschen 2 evenwijdige lijnen. Immers vergelijking (7) geldt voor veel grootere waarden van φ dan vergelijking (6). Wij zullen nu afgebogen bundels mogen verwachten op die punten, waar de cirkels door de snijpunten van de rechte lijnen gaan; want slechts op deze punten zullen alle afgebogen stralen dezelfde phase hebben.

Dit zou inderdaad zoo zijn, indien de afgebogen stralen alleen op de kegelmantels een eindige amplitude en overal elders een amplitude nul zouden hebben. Dit echter is alleen het geval als de puntenrijen uitgestrekt genoeg zijn; is de phase van stralen, afkomstig van twee opeenvolgende punten niet precies gelijk, dan kunnen wij immers in dat geval altijd stralen met phaseverschil π combineeren, zoodat de resulterende amplitude 0 wordt.

Zijn er echter niet genoeg punten ter beschikking, dan zal ook buiten de kegelmantels een eindige amplitude kunnen resulteren. Dit doet zich voor bij de puntenrij // electronenbundel, waarop immers hoogstens enkele tientallen atomen of moleculen zijn gelegen.

Het is zonder meer in te zien, dat de resulterende amplitude eerst nul wordt, zoodra het phaseverschil tusschen de stralen, afkomstig van het eerste en het laatste punt van de puntenrij, 2π is. Volgens (7) kan worden berekend bij welke hoek dit het geval zal zijn. Is bv. de puntenrij 100 Å lang, dan is

$$100 (1 - \cos \varphi) = 0,06$$

Hieruit volgt: $\varphi = 2^\circ$; d.w.z. de amplitude wordt, vanaf de primaire bundel gerekend, niet plotseling nul, maar nadert hiertoe geleidelijk over een hoek van 2° ; het maximum van de nulde orde is dus als het ware uitgesmeerd. Evenzoo is het maximum eerste orde niet meer scherp begrensd.

Wij zullen dus nu op zeer veel punten, waar de scherp begrensde kegelsneden elkaar snijden, een afgebogen bundel aantreffen, omdat de onscherpe maxima van de derde serie kegels een groot deel van het vlak bedekken. Een en ander is in beeld gebracht in Fig. 8. Hierop is te zien, dat het buigingsbeeld bestaat uit punten, die in een kubisch net zijn gerangschikt; de indices van deze punten vindt men gemakkelijk uit die van de bijbehorende kegelsneden. Het is duidelijk, dat de punten, die binnen het onscherpe maximum $l = 0$ vallen, de indices $hk0$ hebben, terwijl de ver naar buiten gelegen punten de indices $hk1$ zullen hebben. Bij de dimensies van de electronenbuis, beschreven in Hoofdstuk I, kunnen in de meest voorkomende gevallen slechts punten met indices $hk0$ op de plaat komen, omdat de cirkel $l = 1$ reeds hierbuiten valt.

Het is gebleken, dat in werkelijkheid (waarschijnlijk ten gevolge van fouten in het kristal) de onscherpe maxima nog veel meer zijn uitgesmeerd dan uit bovenstaande redeneering volgt.

Bij de buiging speelt dus de derde puntenrij een zeer ondergeschikte rol, zoolang deze puntenrij tenminste evenwijdig aan de electronenbundel loopt. Draait men het kristal om een as loodrecht op deze bundel, dan zal voor deze puntenrij inplaats van vergelijking (7) de algemeene vergelijking gelden:

$$a (\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = l\lambda \quad (8)$$

waarin α_0 en α de hoeken zijn die de primaire straal resp. de afgebogen straal met de puntenrij maken. Uit deze for-

mule kan men gemakkelijk berekenen, dat de maxima, die nu bovendien van cirkels overgaan in ellipsen, naarmate α_0 toeneemt steeds scherper worden. Er zullen dus verschillende punten uit het buigingsbeeld verdwijnen. Dit kan men ook duidelijk maken door terug te komen op Bragg's beschou-

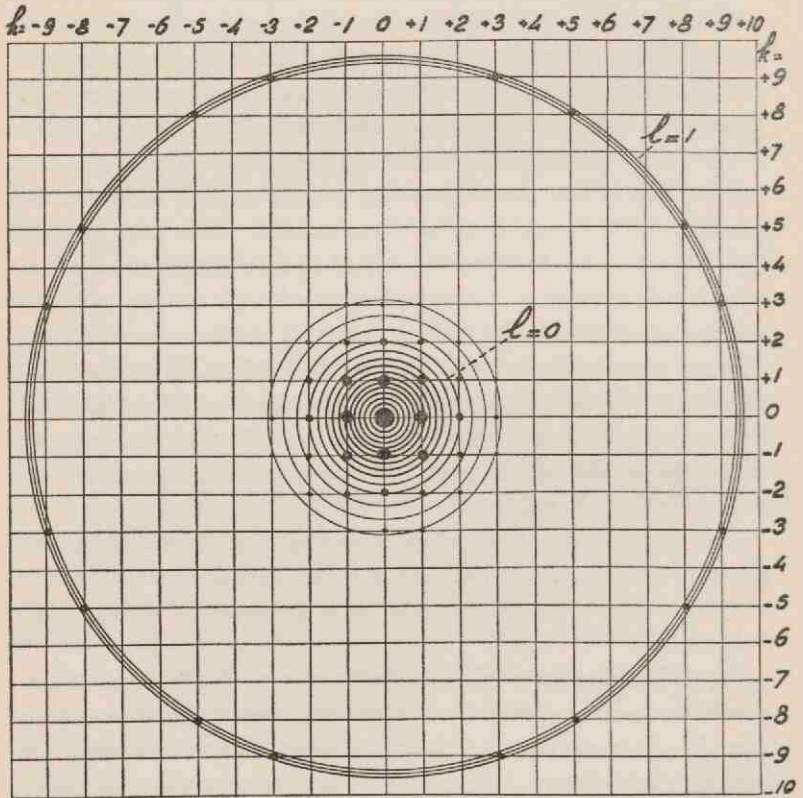


Fig. 8.

Constructie van het buigingsbeeld van een kubisch kristal. De punten in het buigingsbeeld liggen op de snijpunten van de scherpe kegelsneden (h, k) , voorzover deze vallen binnen de onscherpe maxima (l) .

wingen, volgens welke de buiging opgevat mag worden als reflectie aan netvlakken. Draait men een kristal op de bovenbeschreven wijze, dan zullen een aantal vlakken niet meer kunnen reflecteeren, omdat ze zich daartoe niet meer in de juiste stand bevinden. Draait men echter ver genoeg, dan zullen andere vlakken kunnen gaan reflecteeren, zoodat nieuwe punten in het buigingsbeeld optreden.

Wij zouden deze quaesties ook nog kunnen bekijken uit het oogpunt van de theorie van het reciproke rooster. Hiervoor verwijzen wij echter naar de litteratuur, waarbij vooral de aandacht wordt gevestigd op de modelproeven van W. G. Burgers¹⁸⁾.

Tot nu toe hebben wij de buiging van electronenstralen bij doorstralen van een eenkristal behandeld. Men kan echter de electronenstralen ook aan een kristaloppervlak laten reflecteeren. Dit komt er, met het oog op de kleine reflectiehoek, op neer, dat men een electronenbundel langs het kristaloppervlak laat scheren. De hierbij optredende diffractieverschijnselen komen in hoofdzaak overeen met de hierboven besprokene. Er treedt echter een complicatie op in de vorm van de inwendige roosterpotentiaal. Ten gevolge van deze potentiaal, die ontstaat door de asymmetrische verdeling van positieve en negatieve lading, worden de reflectiehoeken kleiner dan overeenkomt met de wet van Bragg. Men kan dit als volgt verklaren.

Een electron, dat met een bepaalde snelheid in een kristal, dus in een gebied met een positieve potentiaal (meestal van de orde van $+ 10$ V), komt, zal daardoor een grootere snelheid krijgen, omdat de som van kinetische en potentiële energie constant moet zijn. Het gevolg is, dat in het kristal de golflengte volgens formule (1) kleiner wordt dan daarbuiten; de electronenstralen komen dus als het ware in een gebied met grootere brekingsindex. Dit is de oorzaak van

het bovenvermelde verschijnsel. Immers de inwendige reflectiehoek ϑ' voldoet aan de wet van Bragg; men meet echter de uitwendige reflectiehoek ϑ , die kleiner is dan ϑ' (Fig. 9).

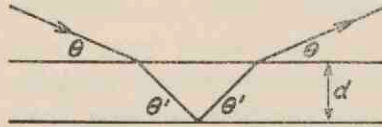


Fig. 9.

Reflectie van electronenstralen aan een kristaloppervlak.

Men kan gemakkelijk afleiden, dat

$$P \sin^2 \vartheta = \frac{150 n^2}{4 d^2} - V_0 \quad (9)$$

Hierin is V_0 de inwendige potentiaal (in Volts), n de orde van de reflectie en d de netvlakkenafstand.

Hieruit kan men zoowel V_0 als d bepalen.

In het algemeen zal men zoowel de doorstralings- als de reflectie-methode toepassen. Met behulp van de eerste kunnen de dimensies worden gevonden van de kristalstructuur in het vlak, dat loodrecht doorstraald wordt; de tweede geeft voornamelijk uitsluitsel over de roosterafmetingen in een richting loodrecht op het reflecteerende vlak.

Verdere litteratuur: ¹⁹⁾—²²⁾ (zie blz. 65).

HOOFDSTUK III.

HET OVERBRENGEN VAN EEN MONOMOLECULAIRE FILM VAN EEN WATER- OPPERVLAK OP EEN VASTE ONDERLAAG.

Zooals in de inleiding reeds is vermeld, maakt het hooge vacuum binnen de electronenbuis het onmogelijk monomoleculaire films op een wateroppervlak te onderzoeken. Bovendien zou een vloeistof als onderlaag niet gebruikt kunnen worden bij doorstralingsproeven. Om deze laatste te kunnen uitvoeren moet de monomoleculaire film worden overgebracht op een zeer dunne onderlaag.

Om de eventueele invloed hiervan op de structuur van de film na te gaan hebben wij twee zeer verschillende stoffen gebruikt, nl. nitrocellulose en goud. Om van deze stoffen dunne laagjes te verkrijgen wordt als volgt te werk gegaan.

a. Nitrocellulose. Men brengt een druppel van een oplossing van nitrocellulose in amylicetaat op een schoon wateroppervlak. De druppel spreidt zich hierop uit; na verdamping van het oplosmiddel blijft een vrij homogene laag nitrocellulose achter, waarvan men de dikte kan regelen door de grootte van het wateroppervlak of de concentratie van de nitrocellulose-oplossing te veranderen.

Het nitrocellulosevliesje wordt daarna met de naar de lucht gekeerde zijde op een platina blikje, voorzien van een gaatje (diam. 1—2 mm), gebracht, zoodat later op de zijde, die het beste te bevochtigen is, de monomoleculaire film kan worden gebracht. Op deze wijze wordt dus over het gaatje een nitrocellulosehuidje uitgespannen, dat na droging in een exsiccator vast aan het platina plaatje is gehecht.

b. Goud. Om hiervan een dunne laag te verkrijgen gaat men uit van bladgoud. Na afspoelen met een vetoplossend

middel wordt dit gelegd op 0.001 N KCN-oplossing, waarop men het zoo lang laat liggen tot het doorschijnend is geworden. Dan wordt het op een wateroppervlak overgebracht en van hier op een metalen plaatje (Pt, Cu), voorzien van een gaatje (diam. 1—2 mm). Nadat het vliesje nogmaals met een vetoplossend middel is behandeld, wordt het ten slotte aan het plaatje „gekit” door dit met een microbrander voorzichtig te verwarmen.

Voor reflectie proeven werden voornamelijk platina plaatjes als onderlaag voor de monomoleculaire films gekozen en wel in een vorm, zooals in Fig. 10 is afgebeeld. Door het reflec-



Fig. 10.
Reflectieplaatje.

teerende vlak niet precies loodrecht te plaatsen op de as, waarom gedraaid kan worden, heeft men de mogelijkheid om al draaiende de hoek met de electronenbundel te varieeren.

De methode, die wij hebben toegepast om op deze onderlagen een monomoleculaire film te brengen, is een modificatie van de methode van Langmuir en Blodgett²³). Als voorbeeld zullen wij behandelen het opbrengen van een bariumstearaatfilm op een nitrocellulosevliesje. Hiertoe wordt in een met Ba-acetaat-oplossing gevulde glazen bak een platina blikje, voorzien van een nitrocellulosehuidje (zie boven), op een Erlenmeyertje gelegd, zoodat het geheel onder water staat (Fig. 11). Op het water wordt een tot een ring gesloten gearaffineerde draad van kunstzijde gelegd, waarbinnen een druppel van een stearinezuur-oplossing wordt gebracht. Is de concentratie juist gekozen, dan zal na verdamping van het oplosmiddel — 1 deel aether +

1 deel isobutanol is hiervoor aan te bevelen — het oppervlak binnen de draad voor een groot gedeelte met een monomoleculaire bariumstearaatfilm zijn bedekt, waarover later meer.

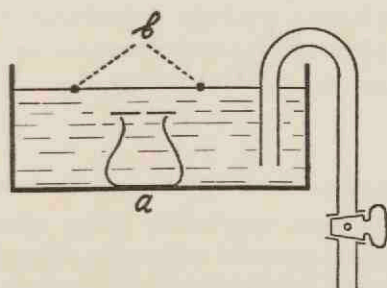


Fig. 11.

Het overbrengen van een film op een vaste onderlaag.

- a* = Erlenmeyertje, waarop een geperforeerd platina plaatje, voorzien van een nitrocellulosevliesje.
b = gearaffineerde draad, waarbinnen de film wordt gespreid.

De film wordt nu gecomprimeerd door buiten de draad een weinig trioleïne te brengen. Dit oefent op de draad, en dus op de film, een constante druk van 15 dynes per cm uit. Wordt nu vervolgens het water langzaam afgeheveld, dan zal de film op het nitrocellulosevliesje „landen”. Indien het landingsproces goed verloopt, ziet men het oppervlak binnen de gearaffineerde draad kleiner worden, omdat langzamerhand een deel van de film hieraan wordt onttrokken. Het hevelen wordt gestaakt, zoodra het platina blikje ongeveer 1 cm boven het water is gekomen. Het platina blikje wordt nu voorzichtig van het Erlenmeyertje genomen en in een exsiccator gedroogd.

Met deze methode wordt bereikt, dat de nitrocelluloselaag aan één zijde met een monomoleculaire Ba-stearaatfilm wordt bedekt.

Het is niet mogelijk precies dezelfde werkwijze bij de goud-

blaadjes toe te passen, omdat deze daarvoor niet sterk genoeg zijn. Deze kunnen beter in loodrechte stand in het water worden gehangen; dit heeft natuurlijk tot gevolg, dat ze aan beide zijden met een film worden bedekt.

Vooraf bij de laatste methode is duidelijk waar te nemen, dat de metalen plaatjes praktisch droog uit het water komen, doordat de bariumstearaatfilm zich op het metaal zeer vast hecht.

Het spreekt van zelf, dat bij alle experimenten met monomoleculaire films zeer zorgvuldig ieder contact met vetachtige stoffen moet worden vermeden. Een film van stearinezuur toch bevat per 100 cm^2 de minimale hoeveelheid van $2 \cdot 10^{-5}$ g vetzuur. Een spoor vet is dus voldoende om de film sterk te verontreinigen. Met het oog hierop hebben wij steeds de volgende voorzorgen genomen.

1. De gebruikte vaste stoffen werden van vetachtige bijmengselen bevrijd door extractie, distillatie of herhaalde kristallisatie. Oplosmiddelen werden gedistilleerd tot de distillatierest ± 0.1 mg per liter bedroeg.

2. Het glaswerk werd met chroomzuur ontvet en daarna met warm water schoon gespoeld. Metalen voorwerpen (platina blikjes, pincetten enz.) werden voor het gebruik uitgegloeid.

3. Een schoon wateroppervlak werd als volgt verkregen. De bovenbedoelde glazen bak, waarvan de rand vlak was geslepen, werd zoo ver mogelijk met water gevuld; daarna werd het oppervlak driemaal met een gearaffineerde glazen strook afgestreeken en ten slotte met een nauwe glazen buis afgezogen. Dit laatste werd telkens herhaald als het oppervlak in aanraking was geweest met een of ander voorwerp.

De experimenten werden in een glazen kastje uitgevoerd om de verontreiniging door stof zooveel mogelijk te vermijden.

In het volgende hoofdstuk zullen de electronenbuigingsdiagrammen worden behandeld, die verkregen werden van de op bovenbeschreven wijze vervaardigde filmpraeparaten.

HOOFDSTUK IV.

INTERPRETATIE VAN DE ELECTRONEN- BUIGINGSDIAGRAMMEN VERKREGEN VAN MONOMOLECULAIRE FILMS.

Wij zullen beginnen met de uitvoerige behandeling van de diagrammen, die men verkrijgt bij de buiging van electronenstralen aan een **bariumstearaatfilm**. Alvorens hiertoe over te gaan moet nog iets over de samenstelling van deze film worden gezegd. In het vorige hoofdstuk is reeds vermeld, dat een bariumstearaatfilm wordt vervaardigd door stearinezuur te spreiden op een bariumacetaatoplossing. Wij werkten met een oplossing, die 30 mg Ba-acetaat per liter bevatte. De pH hiervan is $\pm 6,8$. Sedert de onderzoeken van *Langmuir* en *Schaefer* ²⁴⁾ is bekend, dat onder deze omstandigheden de film behalve Ba-stearaat ook nog vrij stearinezuur bevat. Wij zullen echter gemakshalve toch spreken van een Ba-stearaatfilm.

Het buigingsdiagram, dat werd verkregen door een op een nitrocellulosehuidje ($\pm 200 \text{ \AA}$ dik) gebrachte Ba-stearaatfilm loodrecht met electronenstralen te doorstralen, is afgebeeld in Fig. 12 (Pl. I).

Men ziet hierop eenige diffuse ringen, afkomstig van de onderlaag, waartegen het puntendiagram van de film zich scherp afteekent. De punten in dit buigingsbeeld vormen samen een hexagonaal puntensysteem. Hieruit volgt, dat we te doen hebben met een eenkristal van hexagonale structuur, waarbij een dicht bezette puntenrij evenwijdig met de electronenbundel loopt (zie hoofdstuk II). Het ligt voor de hand om aan te nemen, dat deze puntenrij wordt gevormd door de atomen in een koolstofketen. In een monomoleculaire Ba-stearaatfilm zijn dus de moleculen in hexagonale pakking

loodrecht op de onderlaag gerangschikt.

De afstand tusschen twee moleculen kan worden berekend uit de voor hexagonale kristallen geldende formule:

$$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \quad (10)$$

Deze formule kan nog eenigszins worden vereenvoudigd. In de eerste plaats is volgens de beschouwingen in hoofdstuk II: $l = 0$, zoodat de laatste term vervalt. In de tweede plaats mag, ten gevolge van de kleine waarde van ϑ ($< 1^\circ$), $4 \sin^2 \vartheta$ worden vervangen door $\sin^2 2\vartheta$ en dit weer door $\text{tg}^2 2\vartheta$.

Nu is $\text{tg} 2\vartheta = \frac{r}{L}$, waarbij 2ϑ de hoek tusschen primaire en afgebogen straal, r de afstand van een punt in het buigingsbeeld tot het centrum daarvan en L de afstand tusschen praeparaat en fotografische plaat is. Vergelijking (10) wordt dus:

$$\frac{r^2}{L^2 \lambda^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) \quad (11)$$

De afstand r werd gemeten met een comparateur van Zeiss. Het product $L \lambda$ werd berekend uit buigingsbeelden van goud en MoS_2 (zie onder).

Op deze wijze werd aan de hand van het buigingsdiagram gevonden: $a = 4.80 \text{ \AA}$. Hieruit werd een oppervlak van 20.0 \AA^2 voor een molecule berekend. Deze waarde stemt goed overeen met het oppervlak, dat met behulp van het Langmuir-Adam-spreidingstoestel kan worden bepaald. Dit wijst er op, dat de structuur van een Ba-stearaatfilm bij het overbrengen op een nitrocellulosehuidje niet verandert, d.w.z. dat de structuur onafhankelijk is van de onderlaag, hetgeen nog wordt bevestigd, doordat bij gebruik van goud als onderlaag precies dezelfde structuur werd gevonden. In Fig. 13 (Pl. I) is het buigingsbeeld, verkregen van een Ba-stearaatfilm op goud,

afgebeeld. Hierin zijn de zes binnenste punten afkomstig van de film; de rest is een buigingsbeeld van het goudblaadje. Uit dit diagram werd berekend:

$$a = 4,81 \text{ \AA}; \text{ oppervlak per molecule} = 20,0 \text{ \AA}^2.$$

Deze laatste waarde van a is betrouwbaarder dan die, berekend uit het diagram van Fig. 12, omdat nu in één buigingsbeeld alle gegevens gevonden worden, die noodig zijn voor de berekening van a . Immers men kan nu uit het diagram van de onderlaag volgens de formule

$$\frac{r^2}{L^2 \lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{4.070^2} \quad (12)$$

het product $L \lambda$ berekenen, zoodat dit niet afzonderlijk behoeft te worden bepaald.

De nauwkeurigheid van de uitkomst wordt dus uitsluitend beheerscht door de nauwkeurigheid, waarmee de lijnen en punten kunnen worden opgemeten. De hierbij gemaakte fout kan op minder dan 0.5 % worden geschat.

Bij een buigingsbeeld, waarop niet tegelijk het diagram van een bekende stof voorkomt, kan een toevallige verandering van λ een rol gaan spelen. De ervaring heeft geleerd, dat als gevolg hiervan de voor a berekende waarden 1 à 2 % uit elkaar liggen.

Samenvattend kan worden gezegd, dat een Ba-stearaat-film bestaat uit eenkristallen met een hexagonale structuur, die onafhankelijk is van de onderlaag. Dat deze eenkristallen vrij groot kunnen zijn blijkt uit het feit, dat bij het verschuiven van een filmpraeparaat in een richting loodrecht op de electronenbundel in vele gevallen het buigingsbeeld niet verandert.

Na deze uitvoerige behandeling van de doorstralingsdiagrammen volgt nu een korte bespreking van het reflectiediagram. In Fig. 14 (Pl. I) is een dergelijk diagram afgebeeld; dit is verkregen door reflectie van electronenstralen

aan een Ba-stearaatfilm op een gepolijst platina blikje (Fig. 10). Het buigingsbeeld bestaat uit evenwijdig aan het reflecteerende vlak loopende banden. Een dergelijk diagram kan men verwachten, nu uit doorstralingsdiagrammen bekend is, dat de koolstofketens loodrecht op de onderlaag staan. Nemen wij voorloopig aan, dat deze ketens de normale zigzagvorm hebben, dan is de identiteitsperiode in dergelijke ketens gelijk aan de afstand tusschen twee alterneerende koolstofatomen (d in Fig. 15). In eerste benade-



Fig. 15.

Koolstofketen.

ring kan de koolstofketen vervangen worden door een puntenrij met een periode d . Een dergelijke puntenrij geeft buigingsmaxima, gelegen op kegels met deze puntenrij als as. Deze kegels zullen de fotografische plaat snijden volgens rechte lijnen, die evenwijdig loopen aan het vlak, waarop de ketens loodrecht staan. De algemeene gedaante van het reflectiediagram is dus op deze wijze verklaard. In de foto ziet men echter geen scherpe lijnen, maar vrij breede banden. Dit is het gevolg van de zeer geringe diepte, waarop de electronen doordringen. Op de meeste reflectiefoto's is van een diagram van de platina onderlaag niets te zien, zoodat men veilig kan aannemen, dat de electronenstralen van 40 kV bij reflectie zelfs niet door een monomoleculaire Ba-stearaatfilm dringen. Daardoor zijn er in een richting, loodrecht op

het reflecteerende vlak, slechts weinig afbuigende atomen; vandaar de onscherpe buigingsmaxima.

Verdere details van het reflectiediagram zullen in een volgend hoofdstuk worden behandeld. Hier moge alleen nog worden vermeld, dat de berekening van de waarde voor d met behulp van formule (9) heeft opgeleverd: $d = 2,6 \text{ \AA}$.

Dit komt binnen de proeffout overeen met hetgeen men kan berekenen voor een zigzagvormige koolstofketen, waarin de afstand tusschen de C-atomen gelijk is aan die bij diamant en waarbij de valentiehoek $109^{\circ}28'$ bedraagt. De aldus berekende waarde voor d bedraagt $2,52 \text{ \AA}$.

Wij hebben behalve Ba-stearaat nog de Ba-zouten van verschillende andere vetzuren onderzocht. De films hiervan bleken eveneens uit hexagonale eenkristallen te bestaan. In de tabel op blz. 37 zijn de resultaten van dit onderzoek samengevat.

Men zal zich wellicht afvragen, waarom door ons steeds met de Ba-zouten van vetzuren is gewerkt. Hiervoor bestaat een gegronde reden. De films van deze Ba-zouten zijn namelijk zeer stabiel, in tegenstelling met die van vele andere zouten en van de vrije vetzuren. Tracht men bv. een film van stearinezuur te verkrijgen door dit zuur op tweemaal gedistilleerd water te spreiden, dan blijkt de gevormde film bij compressie vrij snel ineen te schrompelen. Het is daardoor niet mogelijk de vrije zuren in monomoleculaire laag te onderzoeken. Dit zou van belang zijn geweest om de eventueele invloed van de zoutvorming op de structuur na te gaan.

In dit verband leek het gewenscht een film te bestudeeren, waarbij geen zoutvorming kan optreden. Hiervoor is een film van **stearylalcohol** zeer geschikt. Deze film is bovendien zeer stabiel.

Er deed zich echter nu een andere moeilijkheid voor. Het bleek namelijk, dat de film van stearylalcohol niet wil hechten

op een nitrocellulosevliesje. Dit gaat wel op een goudblaadje; de metalen plaatjes komen echter vrij vochtig uit het water, hetgeen er op wijst, dat de film er lang niet zoo vast op hecht als een Ba-stearaatfilm.

Een film van stearylalcohol op een goudvliesje geeft hetzelfde buigingsbeeld als Ba-stearaat op goud (dit laatste gaven wij reeds weer in Fig. 13, Pl. I), zoodat de structuur van beide films identiek is. Dit wordt bevestigd doordat ook de reflectiefoto's volkomen overeenstemmen.

Alle tot dusver genoemde stoffen vormen monomoleculaire lagen, die uit groote eenkristallen bestaan. Er zijn echter ook films, waarbij dit niet het geval is. Een sprekend voorbeeld hiervan is de film van **tristearine** (tristearinezure ester van glycerine). Deze film is zoowel op nitrocellulose als op goud gebracht; in beide gevallen duidt het electronendiagram (Fig. 16, Pl. I en Fig. 17, Pl. II) op een polykristallijne film. Het is ons nooit gelukt ook maar eenige aanduiding van eenkristalvorming waar te nemen. Men kan zich voorstellen, dat de diagrammen van Fig. 16 en 17 zijn ontstaan door draaiing van de diagrammen van Fig. 12 en 13 om een verticale as in het centrum van het beeld. De structuur van een tristearinefilm is dus evenals die van alle voorgaande films hexagonaal.

Waarom vormt tristearine nu geen eenkristallen? Naar onze meening moet de oorzaak hiervan worden gezocht in de onregelmatige structuur van het molecule in de buurt van de polaire groepen. Aan een model is gemakkelijk te zien, dat in het glycerinemolecule de zuurstofatomen zoo dicht bij elkaar liggen, dat de daaraan verbonden stearinezuurresten elkander in de weg zitten. Om dat te verhelpen moet er op deze plaats een bocht in de koolstofketens komen. Het ligt voor de hand aan te nemen, dat deze onregelmatigheid de moleculen belet zich tot groote kristallen te rangschikken.

Men zou kunnen denken, dat deze veronderstelde onregelmatigheid van het molecule in het reflectiediagram te zien zou moeten zijn. Dit laatste is evenwel precies hetzelfde als bv. van Ba-stearaat, hetgeen te verwachten is op grond van het bij de Ba-stearaatfilm reeds geconstateerde minimale indringingsvermogen van scherend invallende electronenstralen. Hierdoor speelt slechts de structuur van het aan de oppervlakte liggende deel van het molecule een rol.

Bovendien volgt uit het model, dat het minder regelmatige gedeelte van het molecule klein is ten opzichte van de rest. Ook om deze reden is het niet waarschijnlijk, dat het buigingsbeeld beïnvloed zou worden.

In Fig. 18 (Pl. II) is een doorstralingsdiagram van een tristearinefilm op nitrocellulose afgebeeld, waarbij het vlak van de film over een hoek van 57° uit de loodrechte stand is gedraaid (φ in Fig. 19). Dit diagram bestaat uit sikkels,

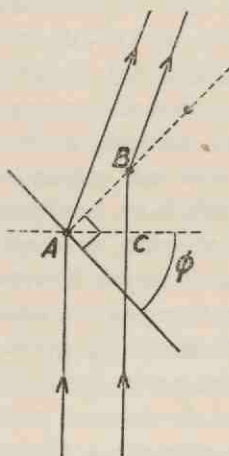


Fig. 19.

Af buiging aan een puntenrij \perp vlak, dat met de primaire bundel een hoek van $90^\circ - \varphi$ insluit.

die op een lijn // as van draaiing liggen en uit twee banden, die op eenige afstand van deze lijn gelegen zijn. Hierbij corresponderen de sikkels met de afstanden tusschen de moleculen en de banden met de periode in de koolstofketens. De sikkels zijn immers niets anders dan fragmenten van de volledige ringen, die optreden bij loodrechte doorstraling, terwijl de banden analoog zijn aan die van een reflectie-diagram. Wij kunnen dus uit één diagram alle parameters berekenen. Hierbij geschiedt de berekening van de periode in de C-ketens op de volgende wijze. In Fig. 19 is voorgesteld een puntenrij met periode $AB = d$, die loodrecht staat op een vlak, dat over een hoek φ uit de loodrechte stand is gedraaid. Als er in deze stand een afgebogen bundel is, dan wil dat zeggen, dat er reflecteerende vlakken // electronenbundel loopen. Deze vlakken zullen door de punten van de puntenrij gaan, zoodat de afstand tusschen de vlakken gelijk is aan $AC = AB \sin \varphi = d \sin \varphi$.

In het buigingsbeeld correspondeert dus de afstand r tusschen band en primaire bundel met een netvlakafstand $d \sin \varphi$.

Men kan dan d berekenen volgens de wet van Bragg. Dat geeft dus in dit geval

$$2 d \sin \varphi \sin \vartheta = \lambda$$

$$2 d \sin \varphi \frac{r}{2L} = \lambda$$

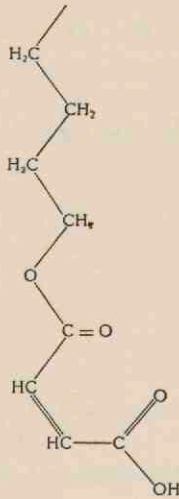
$$d = \frac{L \lambda}{r \sin \varphi}$$

Wij hebben op deze wijze gevonden: $d = 2.5 \text{ \AA}$.

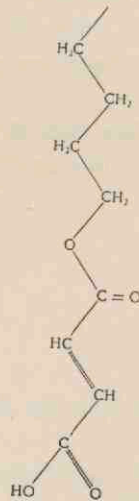
Hieraan aansluitend kunnen nog worden genoemd de films van de Ba-zouten van α -oxystearinezuur en de monostearylester van maleinezuur. Ook deze films zijn polykristallijn. Wij moeten er echter op wijzen, dat ultramicroscopisch

onderzoek a) heeft aangetoond, dat deze films vrij sterk met driedimensionale kristalletjes zijn verontreinigd, zoodat de oorzaak van het polykristallijne karakter niet met zekerheid kan worden aangegeven. Het kan echter nauwelijks een toeval zijn, dat de moleculen van beide stoffen een verdikking hebben vlak bij de polaire groep, zooals aan een model duidelijk is te zien. Deze zou dus, op overeenkomstige wijze als bij tristearine, de moleculen kunnen verhinderen zich zoo regelmatig mogelijk te rangschikken.

Voor deze redeneering pleit, dat het electronenbuigingsdiagram van een film, gevormd door het Ba-zout van de **monostearylester van fumaarzuur** eenigszins nadert tot dat van een eenkristal. Inderdaad kunnen de moleculen van deze stof een rechte keten zonder eenige verdikking vormen. Ter illustratie geven we hieronder de structuurformules van de fumaarzure en de maleinezure ester.



monostearylester van maleinezuur



monostearylester van fumaarzuur

a) Zoowel het ultramicroscopisch onderzoek als de metingen met het Langmuir-Adam-spreidingsapparaat zullen uitvoerig worden behandeld in de binnenkort verschijnende dissertatie van Drs. E. HAVINGA.

Hoe is nu de structuur van een film, die bestaat uit moleculen met een groote verdikking bij de polaire groep? Om hierop een antwoord te kunnen geven hebben wij films onderzocht van de Ba-zouten van α -broomstearinezuur, methylstearylmalonzuur en stearyl- ω -oxyaethylmalonzuur. Geen van deze stoffen hecht zich op nitrocellulose, zoodat wij voor deze films goud en platina als onderlaag hebben gebruikt.

De doorstralingsdiagrammen zijn analoog aan die van tristearine, echter veel zwakker. De reflectiediagrammen wijken evenwel af. Deze diagrammen zijn afgebeeld op Pl. II, Fig. 20 (α -Br-stearinezuur) en Fig. 21 (de beide malonzuren). Zij bestaan uit gekromde banden, hetgeen er op wijst, dat in dit geval niet alle moleculen loodrecht staan op de onderlaag, maar dat er binnen zekere grenzen alle mogelijke afwijkingen van de loodrechte stand voorkomen.

Dit was te verwachten, omdat met behulp van het Langmuir-Adam-spreidingsapparaat een oppervlak per molecule wordt gevonden, dat veel grooter is dan de doorsnede van een koolwaterstofketen. Blijkbaar beletten de volumineuze eindgroepen een dichtere aaneensluiting van de moleculen. Deze kunnen daardoor uit de loodrechte stand afwijken over een hoek, die grooter zal zijn, naarmate de eindgroep volumineuzer is. Dit klopt inderdaad, want op de reflectiediagrammen van de malonzuren zijn de banden het sterkst gekromd.

Uit de afstand van de banden tot de primaire bundel, gerekend volgens een lijn loodrecht op het reflecteerende vlak, werd een identiteitsperiode van 2,6 Å berekend. Dit klopt weer binnen de proeffout met de periode van een zigzagvormige koolstofketen.

Wat leeren de doorstralingsdiagrammen ons nu over de structuur van deze films? Wij hebben reeds opgemerkt, dat deze diagrammen gelijken op dat van tristearine (Fig. 17, Pl. II). Het oppervlak per molecule, dat hieruit berekend kan

worden, bedraagt $21-23 \text{ \AA}^2$, aangenomen, dat de structuur hexagonaal is. Dit verschilt slechts weinig van de doorsnede van een koolwaterstofketen in andere films, zoodat wel verondersteld kan worden, dat het doorstralingsdiagram tot stand komt door buiging van de electronenstralen aan groepjes van moleculen, waarvan de koolwaterstofresten in hexagonale pakking loodrecht of vrijwel loodrecht op het oppervlak staan.

De aaneensluiting van de ketens wordt evenwel tegen-
gewerkt door de eindgroepen, omdat deze een grooter oppervlak innemen dan een koolwaterstofrest. Hiermede is dus verklaard waarom het oppervlak per koolwaterstofrest in deze films grooter is dan 20 \AA^2 .

Uit de reflectiediagrammen hebben wij geconcludeerd, dat de moleculen binnen zekere grenzen alle mogelijke hoeken met de onderlaag kunnen insluiten. Dit, gecombineerd met de interpretatie van de doorstralingsdiagrammen, geeft van de structuur van films, bestaande uit moleculen met een volumineuze eindgroep, het volgende beeld: de moleculen sluiten zich onder de invloed van de compressie met de eindgroepen zoo dicht mogelijk aan elkander; de koolwaterstofresten hebben nu nog ruimte genoeg om uit de loodrechte stand te kunnen afwijken. Zij liggen echter niet geheel ordeloos door elkander, maar hebben blijkens de doorstralingsdiagrammen de neiging om zich tot zoo dicht mogelijk gepakte bundels aaneen te sluiten; hierbij is het gedeelte van deze bundels, dat loodrecht op het oppervlak staat, verantwoordelijk voor het tot stand komen van het doorstralingsdiagram. Dit laatste verklaart tevens waarom de doorstralingsdiagrammen zoo zwak zijn.

In de hiervolgende tabel zijn alle gegevens omtrent de structuur van de verschillende door ons onderzochte films samengevat.

Film bestaat uit:	Onderlaag	Structuur van de film	a in Å	Opper- vlakte per molecule in Å ²
tristearine	nitrocellulose	} hexagonaal polykristallijn	4.80	20.0
tristearine	goud		4.82	20.1
stearylalcohol	goud		4.81	20.0
Ba-zout van:				
stearinezuur	nitrocellulose	} hexagonaal	4.80	20.0
stearinezuur	goud		4.81	20.0
arachinezuur	nitrocellulose	} monokristallijn	4.79	19.9
n-octadecen-(2)-zuur-(1)	nitrocellulose		4.79	19.9
n-octadecen-(2)-zuur-(1)	goud		4.80	20.0
n-eikoseen-(2)-zuur-(1)	nitrocellulose		4.78	19.8
α-oxystearinezuur	nitrocellulose		4.82	20.1
monostearylester van maleinezuur	nitrocellulose	} hexagonaal	4.86	20.5
monostearylester van fumaarzuur	nitrocellulose	} polykristallijn	4.79	19.9
α-Br-stearinezuur	goud	} onregelmatig	(4.9)	(21.0)
methylstearylmalonzuur	goud		(5.0)	(22.0)
stearyl-ω-oxyaethyl- malonzuur	goud		(5.1)	(23.0)

De getallen tusschen haakjes hebben geen betrekking op het molecule als geheel, maar op de koolwaterstofrest.

Samenvatting van Hoofdstuk IV.

Het onderzoek met electronenstralen van verschillende gecondenseerde monomoleculaire films heeft in het kort de volgende resultaten opgeleverd.

1. Films, gevormd door polaire moleculen met een rechte koolstofketen, bestaan uit groote hexagonale kristallen, waarin de ketens loodrecht op de onderlaag staan.

2. Hebben de moleculen een of andere kleine onregelmatigheid in de buurt van de polaire groep, dan worden geen groote kristallen meer gevormd: de films zijn polykristallijn. De hexagonale structuur blijft echter behouden.

3. Een groote verdikking dicht bij de polaire groep belet de moleculen elkander zoo dicht te naderen, dat de hexagonale pakking van de koolwaterstofresten bereikt wordt. Deze kunnen daarom binnen zekere grenzen alle mogelijke hoeken met de onderlaag maken. Zij hebben echter de neiging zich tot dichtgepakte bundels aaneen te sluiten.

In het volgende hoofdstuk zal nog verder worden ingegaan op het wezen van de onder 1 genoemde hexagonale structuur.

HOOFDSTUK V.

NADERE BESCHOUWINGEN OVER DE HEXAGONALE STRUCTUUR VAN DE MONO- MOLECULAIRE FILMS.

Wij komen nu terug op de in de inleiding gestelde vraag: waarom is de oppervlakte, door een normale koolwaterstofketen ingenomen, bij een monomoleculaire film grooter dan bij driedimensionale kristallen?

Deze vraag hebben wij tot hertoe niet beantwoord. Wij hebben slechts geconstateerd, dat de ketens in een hexagonale pakking loodrecht op de onderlaag zijn gerangschikt. Nu dit bekend is kan de vraag beter als volgt worden geformuleerd: in welk opzicht wijkt de hexagonale structuur af van de normale driedimensionale kristalstructuur?

Om hierop een antwoord te kunnen geven zullen wij de structuur van stearylalcohol in de beide toestanden vergelijken. Stearylalcohol is daarom als voorbeeld gekozen, omdat bij de monomoleculaire film hiervan de oncontroleerbare invloed van zoutvorming op de structuur is uitgesloten.

De structuur van stearylalcohol in driedimensionale vorm hebben wij onderzocht door een druppel van een verdunde oplossing hiervan op een goudvliesje te laten verdampen en het op deze wijze ontstane dunne laagje met electronenstralen loodrecht te doorstralen. Het aldus verkregen buigingsbeeld (Fig. 22, Pl. III) bestaat uit punten, die samen een rechthoekig puntennet vormen. Hieruit volgt onmiddellijk, dat het blijkbaar gevormde groote kristal een rhombische structuur heeft. Twee dimensies van de elementaircel kunnen worden berekend, nadat de punten op de in Hoofdstuk II besproken wijze van indices zijn voorzien.

Wij hebben gevonden: $a = 5.07 \text{ \AA}$
 $b = 7.43 \text{ \AA}$

In de elementaircel zal op ieder hoekpunt van het grondvlak met zijden a en b een molecule loodrecht op het grondvlak staan. Uit het feit, dat de diffractie-punten met indices 100, 300, 010 en 030 uitermate zwak zijn, volgt dat er vrijwel precies midden in de elementaircel nog een molecule moet zijn. Dit is niet gelijkwaardig met de vier andere, omdat alle andere punten, waarbij de som van de indices oneven is, een behoorlijke intensiteit hebben.

In projectie op het grondvlak ziet de elementaircel er dan

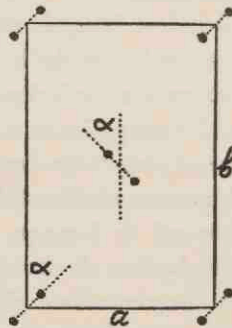


Fig. 23.

Projectie van de elementaircel van stearylalcohol op het basisvlak.

uit als in Fig. 23. Hierin stellen de met stippellijnen verbonden punten de projectie van de twee rijen koolstofatomen in een zigzagvormige koolwaterstofketen voor. De hoek α kan worden bepaald uit de intensiteit van de verschillende punten in het buigingsbeeld. Hierop zullen wij later nog terug komen.

Deze structuur komt overeen met degene, die Hengstenberg²⁵⁾ uit Röntgendiagrammen heeft afgeleid voor de koolwaterstof $C_{35}H_{72}$. Dit was ook te verwachten, omdat

ten slotte de structuur voornamelijk door de koolwaterstofrest zal worden bepaald.

Wat is nu het verband tusschen deze structuur en de hexagonale structuur? Om dit duidelijk te maken zijn in Fig. 24

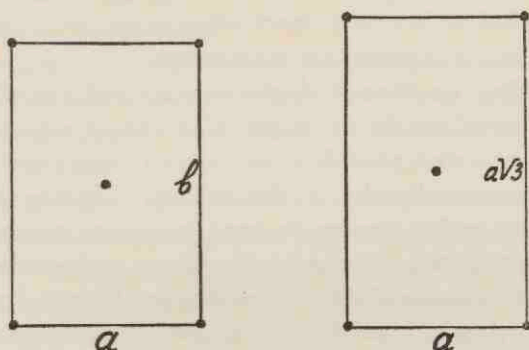


Fig. 24.

Vergelijking van de dimensies van de rhombische (links) en de hexagonale (rechts) structuur.

de dimensies van beide structuren in de juiste verhouding voorgesteld. Hierbij zijn de moleculen aangeduid door stippen. Men ziet, dat men zich de hexagonale vorm uit de rhombische ontstaan kan denken door een expansie in de b -richting en een geringe contractie in de a -richting. De vraag rijst thans wat de oorzaak van deze expansie is. Alvorens hierover iets te zeggen willen wij eerst ingaan op de onderzoekingen van A. Müller over de allotropie van paraffinen²⁶). Hierbij is gebleken, dat de koolwaterstoffen van $C_{22}H_{46}$ af bij een temperatuur, die $5-12^\circ$ onder het smeltpunt ligt, van de rhombische vorm overgaan in een hexagonale modificatie. Müller heeft verondersteld, dat deze overgang wordt veroorzaakt door rotatie van de moleculen om hun lengte-as. Hierdoor zullen de koolwaterstofketens de ruimte innemen van de bij de rotatie beschreven cylinder,

waardoor zoowel de expansie als de hexagonale pakking wordt verklaard.

Aangezien deze verklaring wellicht zou mogen worden toegepast op de structuur van de films leek het ons gewenscht om eerst eens na te gaan, of driedimensionale kristallen van stearylalcohol bij hogere temperatuur evenals de paraffinen overgaan in een hexagonale modificatie.

Wij hebben op twee manieren aangetoond, dat dit inderdaad het geval is. In de eerste plaats door een zeer dun eenkristal van stearylalcohol (zie boven) eenige tijd met een intense electronenbundel te doorstralen. Hierbij wordt de temperatuur op het bestraalde punt langzaam verhoogd. Op het fluoresceerende scherm ziet men nu gedurende de bestraling het oorspronkelijke rhombische diagram overgaan in het hexagonale. Hierbij valt, behalve de verschuiving van de punten, vooral op: de afneming van de intensiteit van de reflecties met hogere indices; in het hexagonale diagram, dat ten slotte ontstaat, zijn nog slechts zes punten te zien. Dit diagram is geheel hetzelfde als dat van Fig. 13 (Pl. I).

In de tweede plaats hebben wij de vorming van de hexagonale structuur langs indirecte weg aangetoond door een eenkristal tot op enkele graden beneden het smeltpunt (59°) te verhitten en er na afkoeling tot kamertemperatuur een electronenbuigingsdiagram van te maken. Dit laatste is afgebeeld in Fig. 25 (Pl. III). Op het eerste gezicht lijkt het een hexagonaal diagram. Bij nadere beschouwing ziet men echter, dat het is ontstaan door superpositie van drie rhombische buigingsbeelden, die onderling hoeken van 120° maken. Dat wil zeggen, dat er als het ware een „drieling” is gevormd.

Dit kan worden verklaard door de primaire vorming van een hexagonaal kristal. Gaat dit nu bij afkoeling weer in de rhombische vorm over, dan kan deze overgang op drie manieren plaats vinden. Het vormen van de rhombische modificatie wil immers niets anders zeggen dan dat de ketens

in één richting dichter gepakt worden (zie Fig. 24). Het zal duidelijk zijn, dat deze contractie bij het hexagonale kristal in drie richtingen, die onderling een hoek van 120° maken, plaats kan grijpen. Het ontstaan van de „drielingen” is dus verklaard als men aanneemt, dat eerst een hexagonaal eenkristal wordt gevormd.

De overgang rhombisch—hexagonaal kan op dezelfde wijze als bij paraffinen worden verklaard door aan te nemen, dat bij het overgangspunt de moleculen beginnen te roteeren om hun lengte-as.

De vraag rijst nu of men ook bij een monomoleculaire film de oorzaak van de hexagonale structuur mag zoeken bij de rotatie van de moleculen. Om deze vraag te kunnen beantwoorden zal de structuur van een rhombisch kristal van stearylalcohol nog eens nader worden beschouwd. Uit onderzoekingen met behulp van Röntgenstralen is gebleken, dat de moleculen in lagen zijn gerangschikt (Fig. 26); hierbij

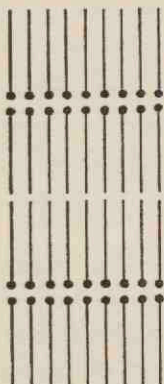


Fig. 26.

Laagsgewijze structuur van stearylalcohol.

zijn de polaire groepen van twee aan elkaar grenzende lagen naar elkander gekeerd. Blijkbaar bestaat er een neiging tot

associatie. Deze associatie komt naar onze meening ook tot uiting in het feit, dat er van stearylalcohol een hexagonale modificatie bestaat, terwijl de koolwaterstof $C_{18}H_{38}$ volgens Müller²⁶⁾ smelt, voordat de hexagonale structuur wordt bereikt.

Stearylalcohol gedraagt zich dus als een koolwaterstof met meer dan 22 C-atomen. Dit wordt begrijpelijk als men aanneemt, dat tengevolge van associatie complexen van twee moleculen worden gevormd, die zich min of meer als één enkel molecule van de dubbele lengte gedragen. Met deze gedachtengang klopt ook het verloop van de smeltpunten in de volgende tabel.

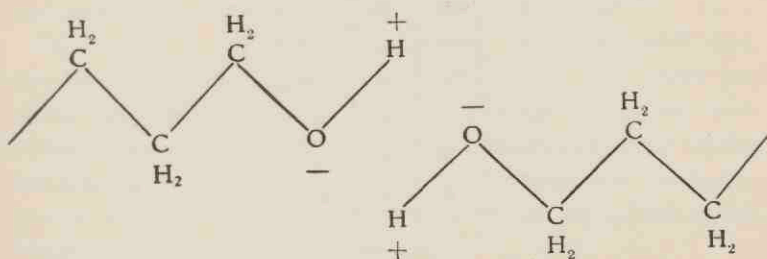
$C_{18}H_{38}$ octadecaan	$C_{18}H_{38}O$ stearyl- alcohol	$C_{18}H_{36}O$ octadecanal	$C_{18}H_{36}O_2$ stearine- zuur	$C_{36}H_{74}$ hexa- triakontaan
28°	59°	64°	69°	± 76°

Hieruit ziet men, dat het smeltpunt van $C_{36}H_{74}$ meer benaderd wordt, naarmate het polaire karakter toeneemt; d. w. z. hoe sterker de koppeling tusschen de moleculen is, des te meer gedragen de complexen zich als moleculen van de dubbele lengte.

In een monomoleculaire film is echter van associatie geen sprake. Daarom mag worden verondersteld, dat het smeltpunt van een film overeenkomt met dat van $C_{18}H_{38}$. Ook hier hebben we immers met enkelvoudige moleculen te doen. Aangezien $C_{18}H_{38}$ bij 28° smelt is dus een monomoleculaire film bij kamertemperatuur niet zoo heel ver meer van het smeltpunt verwijderd, zoodat het optreden van een hexagonale vorm bij kamertemperatuur waarschijnlijker wordt,

Het feit, dat een monomoleculaire film uit enkelvoudige

moleculen bestaat, heeft echter nog meer gevolgen. Men kan zich namelijk voorstellen, dat in een driedimensionaal kristal van stearylalcohol de complexvorming plaats vindt volgens het schema:



Het dipoolmoment van een dergelijk complex is gering [zie hiervoor de interpretatie van diëlectrische metingen aan verdunde oplossingen van alcoholen ²⁷⁾]. Dientengevolge is de kracht, die de dipolen van de complexen op elkander uitoefenen, eveneens klein.

Anders is het echter bij de monomoleculaire film. Hier hebben we te maken met enkelvoudige moleculen, die een vrij groot dipoolmoment hebben ($\mu = 1.7 \times 10^{-18}$ e.s.e.). Aangezien de polaire groepen in de film allen gelijk gericht zijn, nl. naar de onderlaag, zullen zij elkander afstooten. Daardoor wordt de van der Waals'sche attractie-energie tusschen de moleculen verminderd met de repulsie-energie. Deze laatste kan voor één molecule worden gevonden, door de energie te berekenen, die noodig is om een molecule aan een verzameling van in kristalverband gerangschikte moleculen te doen aansluiten (zie Fig. 27). Dit kan worden gedaan met behulp van de voor de repulsie-energie geldende formule

$$E_{\text{rep}} = \sum \frac{\mu^2}{r^3}$$

Hierin is μ het dipoolmoment en r de afstand van het

beschouwde molecule tot de overige moleculen. Op deze wijze kan, aangenomen dat de dipolen loodrecht op de onderlaag

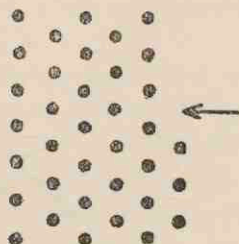


Fig. 27.

De repulsie-energie per molecule is gelijk aan de energie, die nodig is om een molecule op de met de pijl aangegeven plaats te brengen.

zijn gericht, voor hexagonaal gerangschikte moleculen worden berekend: $E_{\text{rep.}} = 1.24 \times 10^{-13}$ ergs. Bij een rhombische rangschikking vindt men: $E_{\text{rep.}} = 1.33 \times 10^{-13}$ ergs. Bij de overgang rhombisch—hexagonaal wordt dus een energie van 0.1×10^{-13} ergs gewonnen; deze is van dezelfde orde als kT (bij 300°K : $kT = 0.4 \times 10^{-13}$ ergs). Het lijkt ons nu waarschijnlijk, dat deze energie de laatste stoot geeft tot het optreden van de hexagonale structuur. De film is immers volgens het bovenstaande betoog niet ver van het smeltpunt verwijderd. De energie van de warmtebeweging, vermeerderd met de vrijkomende repulsie-energie ten bedrage van 0.1×10^{-13} ergs zal dus in staat zijn om de attractie ten deele te overwinnen onder vorming van de hexagonale structuur.

Wij mogen verwachten, dat bij monomoleculaire films, gevormd door stoffen met zeer lange C-ketens, de hexagonale structuur niet meer zal optreden, omdat het smeltpunt dan ver boven kamertemperatuur zal liggen. Inderdaad heeft

een film van het Ba-zout van 13-keto-n-triakontaanzuur (de eenige stof met zeer lange moleculen waarover we konden beschikken) een rhombische structuur, zooals volgt uit het electronenbuigingsdiagram (Fig. 28, Pl. III). Dit diagram verhoudt zich namelijk tot Fig. 22 als Fig. 16 tot Fig. 12.

Bovendien is bij ultramicroscopisch onderzoek gebleken, dat de oogenschijnlijk zeer goede film voor een groot gedeelte uit driedimensionale kristallen bestaat. Dit is niet verwonderlijk, omdat de bij deze lange moleculen zeer sterke onderlinge attractie niet alleen de vorming van de hexagonale structuur zal verhinderen, maar ook de spreiding zal belemmeren.

Onze theorie over het tot stand komen van de hexagonale structuur bij gecondenseerde films stelt ons ook in staat het optreden van z.g. „expanded films” en „gaseous films” te verklaren. Deze zullen ontstaan als het dipoolmoment van de eindgroep zoo groot is, dat $E_{rep.}$ vergelijkbaar wordt met de sublimatie-warmte. Deze heeft per molecule van 18 C-atomen een waarde van $\pm 20 \times 10^{-13}$ ergs.

Een dergelijke hooge waarde voor $E_{rep.}$ is zeker mogelijk, indien water of een waterige oplossing als onderlaag voor de film fungeert. Het dipoolmoment kan dan belangrijk worden verhoogd, hetzij door complexvorming met watermoleculen (of andere polaire moleculen), hetzij door de vorming van zouten.

Bij geïoniseerde zouten mag het dipoolmoment worden geschat op tenminste 10×10^{-18} e.s.e. Dat geeft voor de repulsie-energie:

$$E_{rep.} = 40 \times 10^{-13} \text{ ergs per molecule!}$$

Afhankelijk van de waarde voor $E_{rep.}$ kunnen dan „liquid expanded-”, „vapour expanded-” of „gaseous films” worden gevormd.

Men zal hebben opgemerkt hoe wij, uitgaande van de structuur van gecondenseerde films, komen tot een theorie over geëxpandeerde films, die eenigszins gelijk op de theorie van Langmuir²⁸⁾. Langmuir neemt echter aan, dat de krachten, die de dipolen op elkaar uitoefenen, verwaarloosd mogen worden, omdat de polaire groepen gehydrateerd zijn; bovendien houdt hij bij het berekenen van de kracht tusschen twee dipolen rekening met de hooge diëlectrische constante van water.

Naar onze meening zal echter juist door hydratatie de onderlinge repulsie grooter kunnen worden; de polaire groepen in een film zullen immers alle

op dezelfde wijze gehydrateerd zijn, zoodat de waterdipolen elkander zullen afstooten. Ook het toepassen van de diëlectrische constante 80 is zeker niet juist, indien de moleculen elkaar tot moleculaire dimensies zijn genaderd.

Wij kunnen bovendien niet inzien, waar de energie, die toch noodig is om de attractie tusschen de moleculen te verminderen of op te heffen elders moet worden gezocht dan bij de onderlinge repulsie van de polaire groepen.

In het voorgaande hebben wij aannemelijk gemaakt, dat de hexagonale structuur van monomoleculaire films ontstaat tengevolge van de warmtebeweging der moleculen in samenwerking met de onderlinge repulsie van de polaire groepen. Wij zullen nu nagaan, van welke aard deze warmtebeweging is.

Daartoe willen wij opmerken, dat bij de hexagonale structuur alle moleculen gelijkwaardig zijn. Dit volgt direct uit het electronenbuigingsdiagram. Hierop ontbreken de punten, die analoog zouden zijn aan de in het rhombische diagram voorkomende reflecties, waarbij de som van de indices oneven is. Deze gelijkwaardigheid van alle moleculen kan slechts worden verklaard door aan te nemen, dat de oriëntering van de moleculen, wat betreft het vlak door de C-atomen, geheel willekeurig is. In projectie kan de structuur dan worden voorgesteld door Fig. 29. Bij een dergelijke structuur is de eenige regelmatige periode de afstand tusschen de moleculen als geheel; een extra periode tengevolge van een bepaalde oriëntering van de moleculen (zoals in Fig. 23) treedt nu niet meer op, zoodat alle moleculen volkomen gelijkwaardig zijn.

Uit de aldus bepaalde hexagonale structuur kan worden afgeleid, welke bewegingen de moleculen uitvoeren. Uit de ordeloze oriëntering van de moleculen volgt, dat alle standen van het vlak door de C-atomen energetisch gelijkwaardig zijn. Maar dan zullen de moleculen ook ten gevolge

van de warmtebeweging rotaties of oscillaties uitvoeren. Men kan echter gemakkelijk inzien, dat het hierbij niet zal blijven. Ieder molecule wordt door de omliggende moleculen aangetrokken. Deze krachten zijn in dit geval echter asymme-

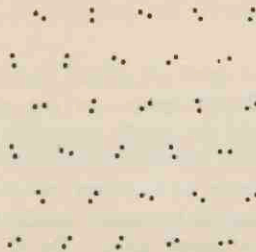


Fig. 29.

Projectie van de structuur van een hexagonale film
op het grondvlak.

trisch verdeeld; bovendien verandert het krachtenveld voortdurend tengevolge van de rotaties of oscillaties. Dientengevolge zullen de moleculen vrij groote afwijkingen uit de evenwichtsstand gaan vertoonen.

Aangezien het plausibel is, dat de bewegingsvrijheid van de moleculen aan de kant van de polaire groepen ten gevolge van de onderlinge afstooting en de hechting op de onderlaag beperkt wordt, zal het resultaat zijn, dat de moleculen slingeren om een evenwichtspositie uitvoeren, waarbij kleine afwijkingen uit de verticale stand optreden.

Dat dit inderdaad het geval is blijkt uit het reflectie-diagram. Dit bestaat, zooals we hebben gezien, uit evenwijdige banden, waarvan de onderlinge afstand correspondeert met de periode in de koolstofketens. Hierin is alleen in de band van de eerste orde een aanduiding van stippen te zien; deze stippen zijn te danken aan de andere periode in de film: de onderlinge afstand van de moleculen. Het

feit, dat deze stippen zoo zwak zijn, terwijl ze in alle overige banden ontbreken, wijst op een onregelmatige rangschikking van de moleculen. Bij een volkomen regelmatige structuur (bv. een rhombisch kristal van stearylalcohol) vertoont het reflectiediagram duidelijke stippen in alle banden (zie Fig. 30, Pl. III).

Tengevolge van het zoo goed als geheel ontbreken van stippen heeft het de schijn, of het reflectiediagram van een monomoleculaire film is ontstaan door afbuiging aan één enkele roteerende koolstofketen. Dat het inderdaad hierop gelijkt kan worden aangetoond door dit buigingsbeeld te construeeren. Daartoe zullen wij beginnen met de stand van de koolstofketen zoo te kiezen, dat het vlak, waarin de C-atomen liggen, een hoek van 90° met de electronenbundel insluit. De C-atomen (de H-atomen worden wegens het geringe afbuigingsvermogen verwaarloosd) vormen dan een tweedimensionaal puntennet. Dit bestaat uit een lange puntenrij met periode d , en een uit 2 punten bestaande puntenrij met periode e (Fig. 31). Deze laatste zal zeer onscherpe buigingsmaxima geven. Waar

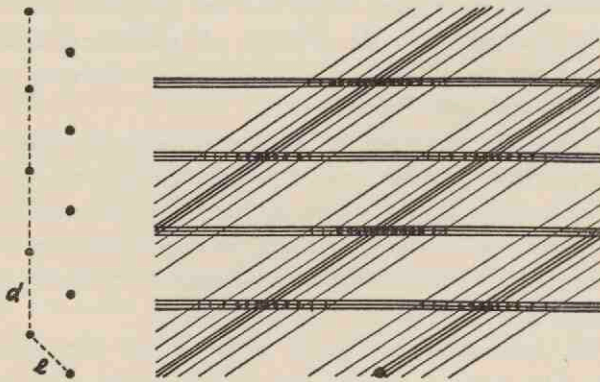


Fig. 31.

Buiging aan C-keten; de hoek tusschen primaire bundel en het vlak door de C-atomen is 90° .

deze samenvallen met de vrij scherpe maxima, die het gevolg zijn van buiging aan de lange puntenrij, zullen de afgebogen stralen een van nul

verschillende amplitude hebben. De constructie van het buigingsbeeld is weergegeven in Fig. 31.

Het zal duidelijk zijn, dat bij rotatie van de koolstofketen slechts de ligging van de onscherpe maxima verandert en wel zóó, dat deze een steeds kleinere hoek met de scherpe maxima maken. De breede banden vallen samen met de smalle van even orde, zoodra het vlak door de C-atomen samenvalt met de richting van de electronenbundel (Fig. 32).

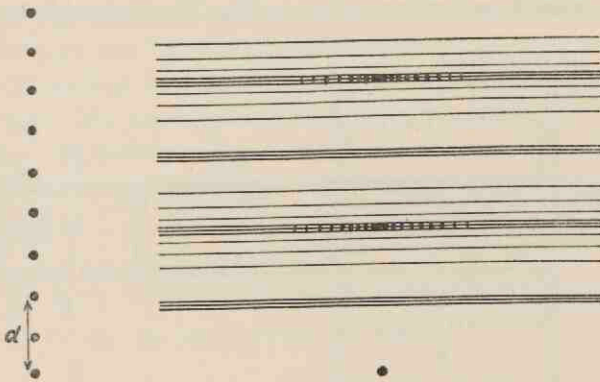


Fig. 32.

Buiging aan C-keten; de primaire bundel ligt in het vlak door de C-atomen.

Het resulteerende buigingsdiagram zal dus in uiterlijk niet veel verschillen van Fig. 31; deze figuur vertoont inderdaad veel overeenkomst met het in werkelijkheid verkregen reflectiediagram (Fig. 14, Pl. I).

Voorgaande beschouwingen kunnen worden toegepast op alle gecondenseerde films. Over de film van tristearine kan echter nog het volgende worden gezegd. In deze film kunnen de koolwaterstofketens tengevolge van de koppeling aan het glycerinemolecule geen rotaties en slechts beperkte oscillaties uitvoeren. Dit is waarschijnlijk mede de oorzaak van de vorming van een polykristallijne film. De aaneensluiting tot groote kristallen zal immers worden bevorderd door de vrije

bewegelijkheid van de moleculen. Is deze op een of andere wijze verhinderd, dan is een volkomen regelmatige pakking veel minder waarschijnlijk.

In verband met onze denkbeelden over de structuur van hexagonale films was het van belang de invloed van *temperatuursverlaging* op deze structuur na te gaan. Bij dit onderzoek is gebruik gemaakt van het in Fig. 33 afgebeelde toestel.

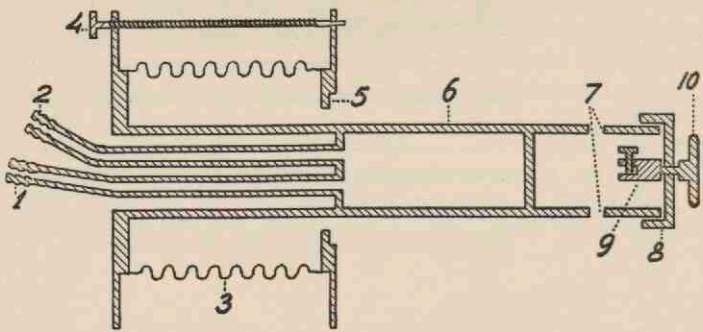


Fig. 33.

Apparaat, gebruikt bij het onderzoek van filmpreparaten bij lage temperatuur.

Dit is een modificatie van het door H a s s beschreven apparaat ²⁹⁾. Het wordt met de ring (5) aan het zijstuk (7, Fig. 1) van de electronenbuis aangesloten, waarbij picëine als dichtingsmiddel wordt gebruikt. De constructie is zoodanig, dat bij lage temperatuur de condensatie van de steeds in de electronenbuis aanwezige vetdampen op het te onderzoeken praeparaat wordt voorkomen. Het object, dat in de klem (9) is aangebracht, wordt namelijk gekoeld via het deksel (8) en de buis (6). In deze laatste is een ruimte afgescheiden, waarin een koude vloeistof kan worden gepompt via buis (1); deze vloeistof wordt afgevoerd door buis (2).

Op deze wijze wordt bereikt, dat de temperatuur van het praeparaat iets hooger is dan die van de omringende wanden. Condensatie zal dus slechts plaats vinden op deze laatsten. Door de openingen (7), die op de juiste plaats kunnen worden ingesteld met behulp van de flexibele buis (3) en 3 stelschroeven (4), kan de electronenbundel het praeparaat bereiken en de afgebogen straling het apparaat verlaten. Het praeparaat kan worden gedraaid om een horizontale as met behulp van het krukje (10).

Wij hebben als koelvloeistof steeds vloeibare zuurstof gebruikt. Bij de hierdoor verkregen temperatuur, die dus hooger zal hebben gelegen dan het kookpunt van vloeibare zuurstof (-183°), hebben wij de volgende filmpraeparaten onderzocht:

1. Ba-stearaatfilm op nitrocellulose,
2. Ba-stearaatfilm op Au,
3. Film van stearylalcohol op Au.

In geen van de drie gevallen veranderde de structuur. Nu zou men verwachten, dat bij verlagen van de temperatuur de structuur rhombisch zou worden, omdat de warmtebeweging van de moleculen daarbij afneemt. Dat de structuur toch hexagonaal blijft is waarschijnlijk te danken aan de geringe bewegingsvrijheid van de polaire groepen tengevolge van hechting op de onderlaag in combinatie met de onderlinge repulsie.

Met behulp van het in Fig. 33 afgebeelde apparaat is het ook mogelijk de te onderzoeken praeparaten op een temperatuur, hooger dan de kamertemperatuur te brengen. Dit kan worden gedaan door als circuleerende vloeistof bijv. warm water te gebruiken. Wij hadden ons voorgesteld op deze wijze het smeltpunt van de monomoleculaire films te bepalen. Bij het bereiken van het smeltpunt zou namelijk het oorspronkelijke eenkristal-

diagram moeten verdwijnen. Wij hebben echter hiervan afgezien, omdat bij oriënteerende proeven met rhombische kristallen van stearylalcohol bleek, dat reeds bij 30° in het hoge vacuum aanzienlijke verdamping optreedt. Het verdwijnen van het diagram zegt dus niets over het smeltpunt.

HOOFDSTUK VI.

BEVESTIGING VAN DE INTERPRETATIE DER ELECTRONENBUIGINGSDIAGRAMMEN MET BEHULP VAN MODELPROEVEN.

Als men uit een buigingsbeeld van een kristal de waarschijnlijke structuur hiervan heeft afgeleid, kan men de juistheid van deze structuur toetsen door nu hieruit de intensiteit van de verschillende punten in het buigingsbeeld te berekenen. Dergelijke berekeningen zijn echter vrij omslachtig; bovendien blijft de structuurbepaling min of meer semi-quantitatief, als men de intensiteit van de lijnen of stippen in het buigingsbeeld niet in absolute grootte kent. Wij hebben er daarom de voorkeur aan gegeven de resynthese van het buigingsbeeld volgens een andere methode uit te voeren. Wij waren van meening, dat dit in principe mogelijk moest zijn door zichtbaar monochromatisch licht te doen afbuigen aan een kristalmodel met voor dit doel geschikte afmetingen. Het bleek, dat in deze richting reeds experimenten waren gedaan door Lichtenfeld en Schwarz³⁰).

Zij hadden zich ten doel gesteld aan de hand van modelproeven een verklaring te geven voor het optreden van de z.g.n. Kikuchi-lijnen in sommige electronenbuigingsdiagrammen. Het gelukte hun inderdaad Kikuchi-lijnen te verkrijgen bij de buiging van licht aan een kristalmodel met een roosterconstante van 1 mm. Ons doel was echter om de normale electronenbuigingsdiagrammen te imiteeren. Hiervoor was het gewenscht, dat in het model de verhouding van de roosterconstante tot de gemiddelde golflengte van zichtbaar licht (5500 Å) gelijk zou worden aan de verhouding van de roosterconstante van de door ons onderzochte stoffen

tot de golflengte van de electronenstralen. Daar dit laatste quotient ± 100 is, zou in het model de afstand tusschen twee punten dus $100 \times 5500 \text{ \AA} = 0.055 \text{ mm}$ moeten zijn. Dit is echter practisch niet uitvoerbaar. De modellen worden namelijk vervaardigd door een in de juiste verhoudingen gemaakte teekening te fotografeeren. De minimale „roosterconstante” wordt dus bepaald door het oplossend vermogen van de lichtgevoelige laag. Bij uiterst fijnkorrelig materiaal (Agfa Leicafilm: Isopan FF Spezial Feinkorn $\frac{10}{10}$ Din)

kunnen punten, die meer dan $\pm 0.02 \text{ mm}$ van elkaar liggen, nog afzonderlijk worden waargenomen. Nu moeten wij rekening houden met het feit, dat in de zoo dadelijk te behandelen modellen (bijv. Fig. 34) elk „molecule” uit twee „atomen” bestaat. De afstand hiertusschen is $5 \times$ zoo klein als de roosterconstante, zoodat deze laatste niet kleiner mag zijn dan $\pm 0.15 \text{ mm}$. In de praktijk bleek een netconstante van 0.18 mm goede resultaten te geven. Deze afstand ($\pm 300 \lambda$) is nog juist van de goede grootte-orde.

In de eerste plaats werd een model gemaakt van de structuur van een hexagonale film. Beperken wij ons voorloopig tot de imitatie van electronenbuigingsproeven, waarbij de film loodrecht wordt doorstraald, dan kan worden volstaan met een tweedimensionaal model. Dit werd verkregen door fotografeeren van een teekening, waarvan een gedeelte is afgebeeld in Fig. 34. De teekening in haar geheel bestaat uit 15×15 „moleculen”.

Het model komt overeen met de op blz. 48 afgeleide structuur. Alleen de projectie van de koolstofatomen is weergegeven. Hierbij is aangenomen, dat de ketens een zigzag-vormige gedaante hebben met een valentiehoek van $109^{\circ}28'$ en een identiteitsperiode van 2.52 \AA . De waterstofatomen zijn weggelaten, omdat bij electronenstralen de intensiteit van de afgebogen stralen evenredig is met het kwadraat van het

atoomnummer, d.w.z. dat het strooiend vermogen van een H-atoom slechts $\frac{1}{36}$ is van dat van een C-atoom. Een dergelijke verhouding in strooiend vermogen kan bij lichtbuigingsexperimenten niet gereproduceerd worden, zoodat het beter is de H-atomen te verwaarloozen. Het spreekt

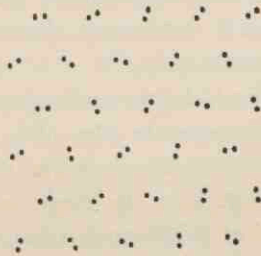


Fig. 34.

Tweedimensionaal model van hexagonale film.

vanzelf, dat de fout, die hierbij wordt gemaakt, gering is.

Voor het verkrijgen van een buigingsdiagram werd gebruik gemaakt van de in Fig. 35 afgebeelde opstelling. Het

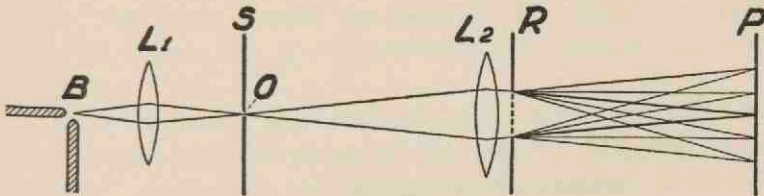


Fig. 35.

Opstelling voor lichtbuigingsexperimenten.

door de booglamp B geleverde licht wordt door de lens L_1 geconcentreerd op de opening O (diam. 0.5 mm) in het scherm S. Deze opening wordt door de lens L_2 afgebeeld

in het beeldvlak P. Plaatst men nu direct achter de lens L_2 het rooster R, dan ontstaat in P een buigingsbeeld; dit kan men met behulp van een loupe direct waarnemen of op een fotografische plaat vastleggen.

Bij deze proeven kan het best worden gewerkt met groen licht (5500 \AA), omdat zoowel het oog als de meeste fotografische platen hiervoor een groote gevoeligheid hebben. Dit groene licht wordt verkregen door tusschen O en L_2 een groen filter te plaatsen.

Het met deze hulpmiddelen verkregen buigingsbeeld van het model van een hexagonale film (Fig. 36, Pl. IV) lijkt veel op het electronenbuigingsdiagram afgebeeld in Fig. 12 (Pl. I). De intensiteit van de meer naar buiten gelegen punten is echter bij het lichtbuigingsdiagram grootter dan bij de electronenbuigingsfoto. Nu hebben wij nog geen rekening gehouden met afwijkingen van de moleculen uit de evenwichtspositie tengevolge van de warmtebeweging. Wordt dit wel gedaan, zooals in het model afgebeeld in Fig. 37, dan is



Fig. 37.

Tweedimensionaal model van hexagonale film met „temperatuurbeweging”.

de overeenstemming tusschen licht- en electronenbuigingsdiagram zeer goed (zie Fig. 38, Pl. IV). Hierdoor wordt de interpretatie van het electronenbuigingsdiagram bevestigd.

In de tweede plaats hebben wij getracht een buigingsbeeld te verkrijgen, analoog aan een reflectiediagram. Het is niet voldoende om hiervoor een tweedimensionaal model te gebruiken, omdat de structuur hiervan regelmatiger is dan overeenkomt met de werkelijkheid. De afwijkingen van de moleculen uit de evenwichtsstand komen eerst tot hun recht in een ruimte-model. Wij hebben een dergelijk model op de volgende wijze geconstrueerd.

De moleculen, die bij benadering in één vlak liggen, werden in projectie op dat vlak geteekend (Fig. 39). De hiervan

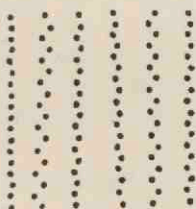


Fig. 39.

Projectie van de moleculen in een hexagonale film,
die bijna in één vlak liggen, op dat vlak.

gemaakte foto werd afgedrukt op diapositiefilm. Twaalf van deze afdrukken werden nu zoodanig op elkander gelegd, dat zij samen een driedimensionaal hexagonaal „kristal” vormden.

Ter vergelijking werd op dezelfde wijze, uitgaande van de tweedimensionale structuur van Fig. 40, een rhombisch „kristal” opgebouwd. De lichtbuigingsdiagrammen, verkregen van het hexagonale resp. het rhombische kristal, zijn afgebeeld in Fig. 41 resp. Fig. 42 (Pl. IV).

De stippen in de banden van het diagram van het hexagonale kristal zijn veel vager dan die in het diagram van het rhombische kristal, maar nog wel zichtbaar. De overeenstemming tusschen licht- en electronenbuigingsdiagram is dus

niet volkomen. Hierbij moet er echter op worden gewezen, dat de structuur van het hexagonale model regelmatiger is dan die van een hexagonale film, omdat bij de projectie van niet geheel in één vlak liggende moleculen op één vlak een groot gedeelte van de onregelmatigheden verdwenen is. Toch is de overeenkomst tusschen licht- en electronenbuigingsdiagram reeds groot; dit is een steun voor onze denkbeelden over de hexagonale structuur.

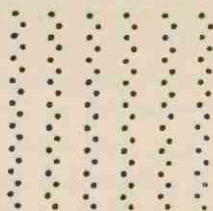


Fig. 40.

Projectie van de in één vlak liggende moleculen
in een rhombisch kristal op dat vlak.

In het vorige hoofdstuk hebben wij aannemelijk gemaakt, dat de moleculen in een hexagonale film roteeren of oscilleeren om hun lengte-as. Hierover kunnen wij ons nog iets positiever uitlaten aan de hand van de volgende redeneering.

Wij nemen aan, dat de ketens een zigzagvorm hebben met een valentie hoek van $109^{\circ}28'$. De periode in de keten wordt weer, in overeenstemming met de structuur van diamant, gelijkgesteld aan 2.52 \AA . De afstand C—H bedraagt 1.1 \AA (berekend uit Raman- en infrarode spectra). De projectie van dergelijke koolwaterstofketens op het basisvlak is weergegeven in Fig. 43. Hierin zijn twee moleculen zoodanig naast elkander geplaatst, dat de afstand tusschen de middelpunten van de moleculen (A, B) overeenkomt met een afstand van 4.8 \AA . Wij veronderstellen nu, dat rotatie optreedt en

wel zoodanig, dat de moleculen elkaar hierbij niet hinderen. Dat wil dus zeggen: het volume van de H-atomen is zoodanig, dat deze elkaar bij de rotatie juist kunnen passeeren. De projecties van de moleculen zullen elkander dan raken in de stand, waarin zij zijn geteekend. In deze stand is de

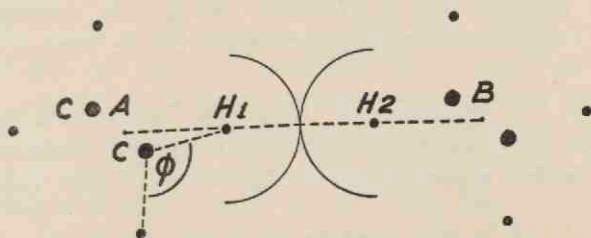


Fig. 43.

Projectie van twee koolwaterstofketens op het grondvlak.
 $C - C = 0,89 \text{ \AA}$; $C - H = 1,1 \text{ \AA}$; $\varphi = 109^{\circ}28'$; $AB = 4,8 \text{ \AA}$.

afstand tusschen de projecties van de waterstofkernen

$$H_1H_2 = AB - (AH_1 + BH_2) = 4.8 - 2.82 = 1.98 \text{ \AA}.$$

De projectie van het volume van een H-atoom mag dus worden weergegeven door een cirkel, waarvan de straal overeenkomt met 0.99 \AA . Plaatst men nu de projecties van de moleculen op afstanden van elkaar, die overeenkomen met een rhombische structuur en wel zoodanig, dat de cirkels, die om de H-atomen zijn beschreven, elkander alle raken, dan blijkt de hoek α (zie Fig. 23) $\pm 25^{\circ}$ te bedragen. Als onze veronderstelling juist is, dat de moleculen roteeren, dan moet deze rhombische structuur ten naaste bij gelijk zijn aan de structuur van een rhombisch kristal van stearylalcohol.

Dit is nu niet het geval. Een model van deze structuur (Fig. 44) geeft namelijk een buigingsbeeld (Fig. 45, Pl. IV), dat afwijkt van het electronenbuigingsdiagram van stearylalcohol (Fig. 22, Pl. III). Onder andere is de reflectie 400 in het lichtbuigingsdiagram veel te sterk. Een model, waarbij $\alpha = 45^{\circ}$, geeft daarentegen een diagram (Fig. 46, Pl. IV),

dat een veel grootere overeenkomst vertoont met het electronenbuigingsdiagram van stearylalcohol. In het lichtbuigingsdiagram is 400 echter buitengewoon zwak, zoodat de hoek α bij stearylalcohol waarschijnlijk iets kleiner dan 45° zal zijn.

Deze waarde van α verschilt weinig van degene, die door Hengstenberg is gevonden bij de koolwaterstof $C_{35}H_{72}$ (25).

Uit het feit, dat $\alpha > 25^\circ$ volgt, dat het volume van de H-atomen grooter is dan overeenkomt met een volmaakt vrije rotatie. In het algemeen zal er dus waarschijnlijk oscillatie

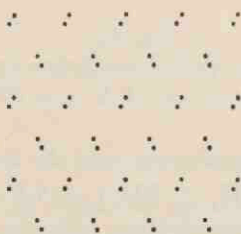


Fig. 44.

Tweedimensionaal model van een rhombisch kristal;
 $\alpha = 25^\circ$.

optreden; moleculen, die een energie hebben grooter dan de gemiddelde energie, zullen evenwel rotaties kunnen uitvoeren.

Wij meenen, dat de interpretatie van de electronenbuigingsdiagrammen, welke in de vorige hoofdstukken is gegeven, door de lichtbuigingsexperimenten, behandeld in het slot-hoofdstuk, volkomen wordt bevestigd.

SAMENVATTING.

De structuur van gecondenseerde monomoleculaire films werd met behulp van electronenstralen bepaald.

Hierbij werd gevonden, dat de moleculen loodrecht op de onderlaag in een hexagonale pakking zijn gerangschikt, tenzij een verdikking in de buurt van de polaire groep dit belet.

Vervolgens werd nagegaan, wat de oorzaak is van het verschil in structuur tusschen een monomoleculaire film en een driedimensionaal kristal van dezelfde stof.

In dit verband werd er op gewezen, dat in driedimensionale kristallen complexen, bestaande uit twee moleculen, worden gevormd.

Daar dit bij een monomoleculaire film niet het geval is zal deze een lager smeltpunt hebben dan het driedimensionale kristal.

Bovendien zullen bij een film de gelijk gerichte dipolen elkander afstooten.

De hexagonale structuur komt dus waarschijnlijk tot stand ten gevolge van de warmtebeweging in samenwerking met bovenbedoelde repulsie.

Uit de electronenbuigingsdiagrammen werd afgeleid, dat de warmtebeweging van de moleculen een combinatie is van oscillaties of (en) rotaties en slingeren.

Tenslotte werd de interpretatie van de electronenbuigingsdiagrammen met behulp van lichtbuigingsexperimenten bevestigd.

LITTERATUUR.

1. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).
2. N. K. Adam en G. Jessop, Proc. Roy. Soc. London A **110**, 423 (1926).
3. E. Havinga en J. de Wael, Rec. trav. chim. **56**, 375 (1937).
4. A. E. Aylmer, G. I. Finch en S. Fordham, Trans. Faraday Soc. **32**, 864 (1936).
5. Greinacher, Verhandl. deut. physik. Ges. 1914, 320.
6. G. P. Thomson en C. J. Fraser, Proc. Roy. Soc. London A **128**, 641 (1930).
7. R. Wierl, Ann. Physik [5] **8**, 521 (1931).
8. G. I. Finch en A. G. Quarrell, Proc. Roy. Soc. London A **141**, 398 (1933).
9. W. G. Burgers en J. C. M. Basart, Physica I, 543 (1934).
10. G. I. Finch en H. Wilman, Erg. exakt. Naturw. XVI, 353 (1937).
11. J. Plücker, Pogg. Ann. **107**, 77 (1859).
116, 14 (1862).
12. C. J. Davisson en C. H. Kunsman, Physic. Rev. **22**, 242 (1923).
13. L. de Broglie, Thèses, Paris 1924.
14. W. Elsasser, Naturwissenschaften **13**, 711 (1925).
15. C. J. Davisson en L. H. Germer, Physic. Rev. **30**, 705 (1927).

16. G. P. Thomson en A. Reid, *Nature* **119**, 890 (1927).
 17. G. P. Thomson, *Proc. Roy. Soc. London A*
117, 600 (1928),
119, 651 (1928).
 18. W. G. Burgers en J. J. Ploos van Amstel, *Z. Krist.* **95**,
54 (1936).
 19. F. Kirchner, *Erg. exakt. Naturw.* **XI**, 64 (1932).
 20. J. Hengstenberg en K. Wolf, *Hand- und Jahrbuch der
chem. Physik* Bd. 6, Abschn. IA (Leipzig 1935).
 21. R. Beeching, *Electron diffraction* (London 1936).
 22. G. I. Finch en H. Wilman, *Erg. exakt. Naturw.* **XVI**,
353 (1937).
 23. K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007 (1935).
 24. I. Langmuir en V. J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **58**,
284 (1936).
 25. J. Hengstenberg, *Z. Krist.* **67**, 583 (1928).
 26. A. Müller, *Proc. Roy. Soc. London A* **127**, 417 (1930),
138, 514 (1932).
 27. K. L. Wolf, H. Pahlke en K. Wehage, *Z. physik. Chem.*
B 28, 1 (1936).
 28. I. Langmuir, *J. Chem. Physics* **1**, 756 (1933).
 29. G. Hass, *Naturwissenschaften* **25**, 232 (1937).
 30. A. Lichtenfeld en K. Schwarz, *Naturwissenschaften*
24, 172 (1936),
24, 377 (1936).
-

1. The first part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language. It discusses the various influences that have shaped the language over time, from Old English to Modern English.

2. The second part of the book is a detailed study of the Old English period, covering the works of Chaucer and the early Middle English period.

3. The third part of the book is a study of the Middle English period, focusing on the works of Chaucer and the development of the language.

4. The fourth part of the book is a study of the Modern English period, discussing the influence of French and Latin on the language.

5. The fifth part of the book is a study of the English language in the United States, discussing the influence of American English on the language.

6. The sixth part of the book is a study of the English language in the British Isles, discussing the influence of regional dialects on the language.

7. The seventh part of the book is a study of the English language in the Indian subcontinent, discussing the influence of Indian languages on the language.

8. The eighth part of the book is a study of the English language in Africa, discussing the influence of African languages on the language.

9. The ninth part of the book is a study of the English language in the Pacific Islands, discussing the influence of Pacific languages on the language.

10. The tenth part of the book is a study of the English language in the Far East, discussing the influence of Chinese and Japanese on the language.

ELECTRONENBUIIGINGSDIAGRAMMEN.

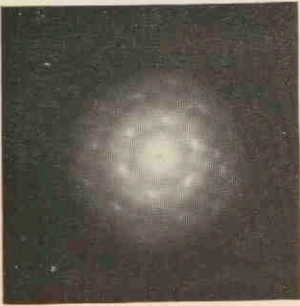


Fig. 12.
Ba-stearaatfilm
op nitrocellulose.

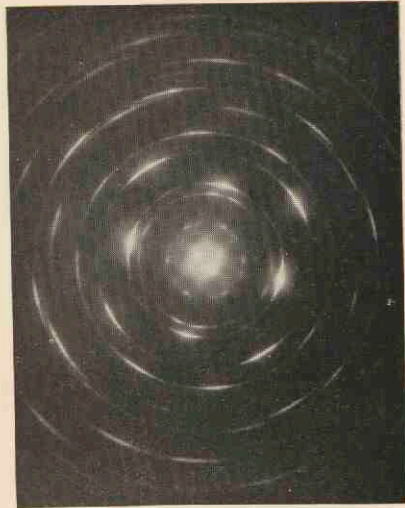


Fig. 13.
Ba-stearaatfilm op Au.



Fig. 14.
Ba-stearaatfilm op Pt.
Reflectiediagram.

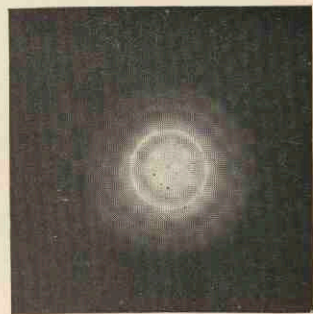


Fig. 16.
Film van tristearine
op nitrocellulose.

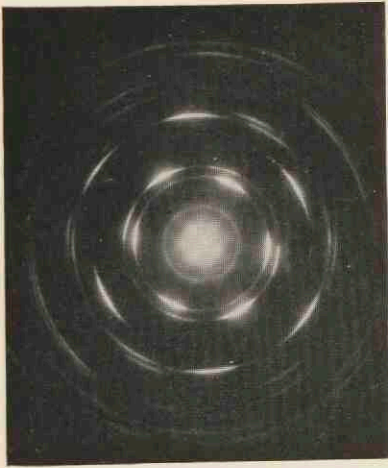


Fig. 17.
Film van tristearine
op Au.

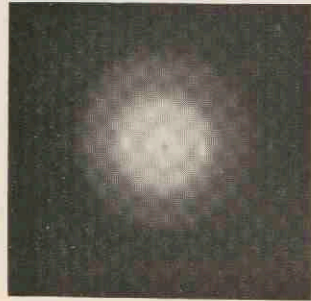


Fig. 18.
Film van tristearine
op nitrocellulose.
Hoek tussen elektronbundel
en praeparaat: 33° .



Fig. 20.
Film van het Ba-zout van
 α -Br-stearinezuur op Pt.
Reflectiediagram.



Fig. 21.
Film van het Ba-zout van
methylstearylmalonzuur op Pt.
Reflectiediagram.

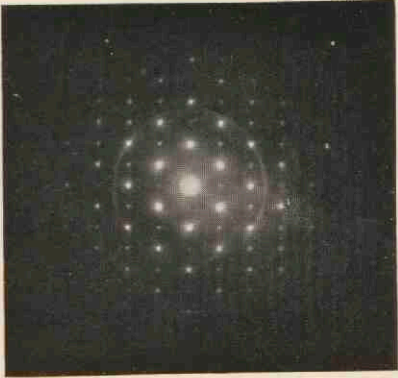


Fig. 22.
Eenkristal van stearylalcohol
op Au.

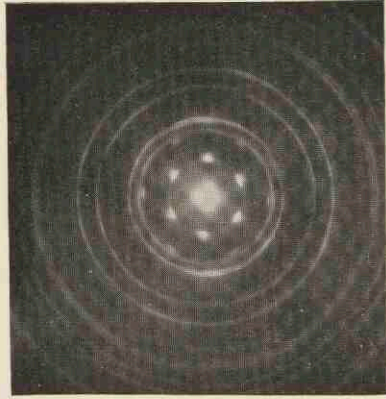


Fig. 25.
„Drieling” van stearylalcohol
op Au.

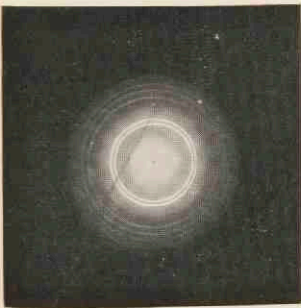


Fig. 28.
„Film” van het Ba-zout van
13-keto-n-triokontaanzuur
op nitrocellulose.



Fig. 30.
Stearylalcohol op Pt.
Reflectiediagram.

LICHTBUIGINGSDIAGRAMMEN.



Fig. 36.
Hexagonaal model
zonder „warmtebeweging“
(zie Fig. 34).

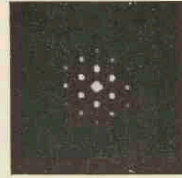


Fig. 38.
Hexagonaal model
met „warmtebeweging“
(zie Fig. 37).



Fig. 41.
Hexagonaal „kristal“
(zie Fig. 39).

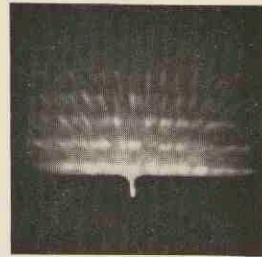


Fig. 42.
Rhombisch „kristal“
(zie Fig. 40).

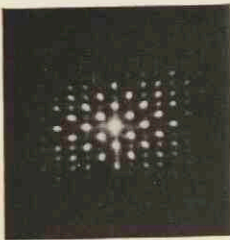


Fig. 45.
Rhombisch model:
 $\alpha = 25^\circ$
(zie Fig. 23 en 44).

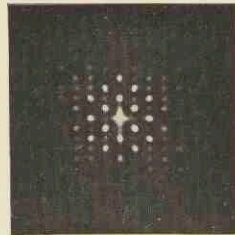


Fig. 46.
Rhombisch model:
 $\alpha = 45^\circ$.

STELLINGEN.

I

Bij de bepaling van het moleculairgewicht van eiwitten volgens de methode van The Svedberg moet rekening worden gehouden met de hydratatie.

G. S. Adair en M. E. Adair,
Proc. Roy. Soc. London B 120, 422 (1936).

II

Het verschil tusschen de uitkomsten van analytische en osmotische metingen aan systemen, waarbij een Donnan-evenwicht optreedt, is wellicht slechts schijnbaar ten gevolge van te geringe nauwkeurigheid van de analyses.

III

Door Ernst Cohen en medewerkers is aangetoond, dat sporen van metalen een groote invloed hebben op de omzettingssnelheid van wit in grauw tin. Deze invloed kan wellicht worden verklaard in verband met de plaats in de spanningsreeks van het toegevoegde metaal.

Ernst Cohen en A. K. W. A. van Lieshout,
Proc. Acad. Sci. Amsterdam 39, 352 (1936).
Proc. Acad. Sci. Amsterdam 39, 1174 (1936).
Ernst Cohen, W. A. T. Cohen-de Meester en J. Landsman,
Proc. Acad. Sci. Amsterdam 40, 746, (1937).
Ernst Cohen en W. A. T. Cohen-de Meester,
Proc. Acad. Sci. Amsterdam 41, 462 (1938).

IV

Het al of niet optreden van Waldensche omkeering kan in vele gevallen worden voorspeld met behulp van het reactie-schema van Bergmann.

E. Bergmann,
Helv. Chim. Acta **20**, 590 (1937).

V

De beschouwingen van Wrinch over de structuur van eiwitten zijn van groot belang.

D. M. Wrinch,
Nature **139**, 972 (1937).
Proc. Roy. Soc. London A **161**, 505 (1937).

VI

De door A. Müller uit Röntgendiagrammen afgeleide structuur van de koolwaterstof $C_{29}H_{60}$ is niet juist.

A. Müller,
Proc. Roy. Soc. London A **120**, 455 (1928).

VII

De door Clarkson en Malkin aangenomen structuur van tristearine is niet van toepassing op de glasachtige modificatie van deze stof.

C. E. Clarkson en Th. Malkin,
J. Chem. Soc. 1934, 666.

