



Monomoleculaire lagen : structuur en chemische reacties

<https://hdl.handle.net/1874/341874>

A. gew. 192, 1939.

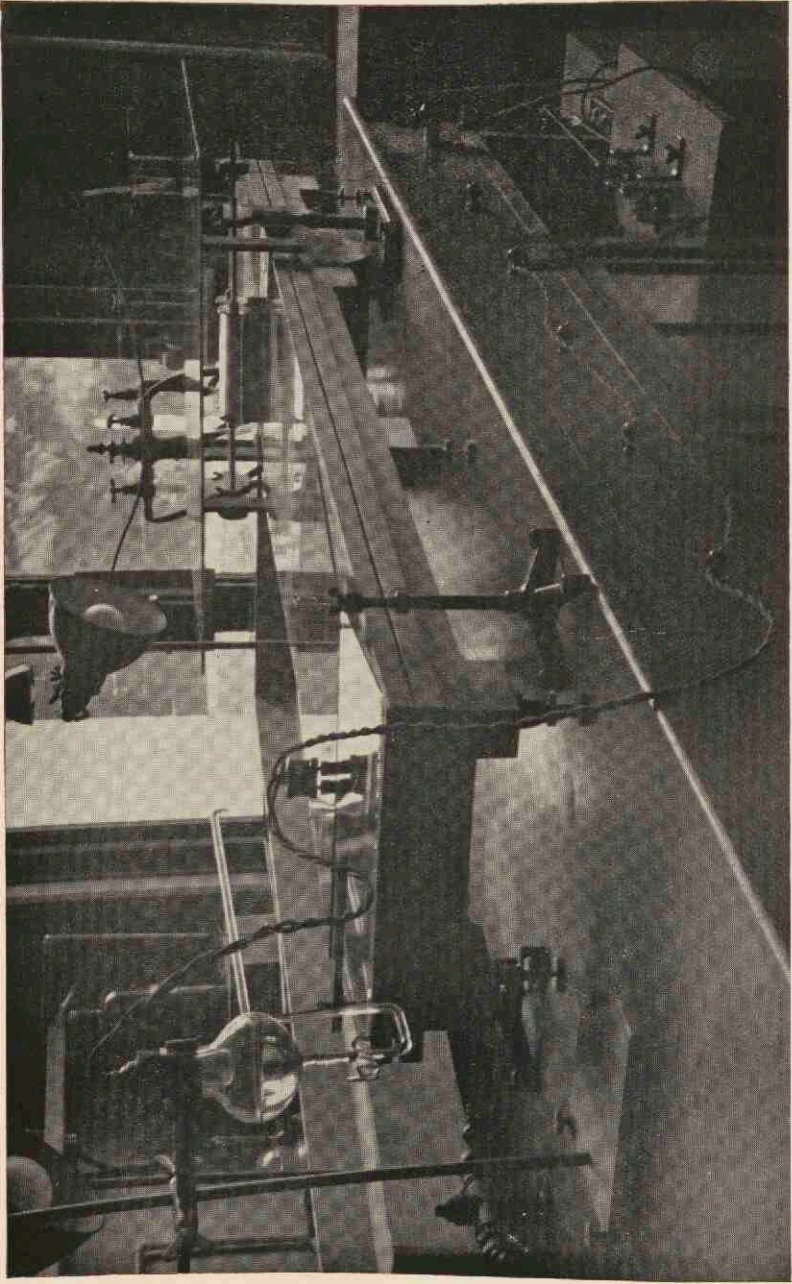
MONOMOLECULAIRE LAGEN

STRUCTUUR EN CHEMISCHE REACTIES



E. HAVINGA

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT



Toestel voor chemisch onderzoek van films.

MONOMOLECULAIRE LAGEN
STRUCTUUR EN CHEMISCHE REACTIES

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2448 066 1

Diss. Utrecht, 1939

MONOMOLECULAIRE LAGEN STRUCTUUR EN CHEMISCHE REACTIES



PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
Dr. TH. M. VAN LEEUWEN, HOOGLEERAAR
IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,
VOLGENS BESLUIT VAN DE SENAAAT DER
UNIVERSITEIT TE VERDEDIGEN TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE OP MAANDAG
30 JANUARI 1939, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

EGBERTUS HAVINGA

GEBOREN TE AMERSFOORT

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

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN OUDERS

AAN MIJN AANSTAANDE VROUW

Een goede gewoonte getrouw wil ik trachten aan het begin van dit proefschrift mijn gevoelens van dankbaarheid tot uiting te brengen jegens hen, die mij bij mijn studie geleid en gesteund hebben.

Allereerst denk ik daarbij aan U, Hooggeleerde Kögl, omdat Gij als Promotor een zeer belangrijke invloed hebt gehad niet alleen op mijn wetenschappelijke, maar ook op mijn algemeene ontwikkeling gedurende de laatste jaren. Een ieder, die onder Uw leiding werkte, heeft ondervonden, hoezeer Gij door ideeën-rijkdom en groote energie Uw leerlingen weet te bezielen om niet de weg van de minste weerstand te kiezen, maar alle krachten in te spannen om zich het voorrecht van de academische vorming waardig te toonen. De jaren, gedurende welke ik als Uw assistent mocht werken aan een onderwerp, dat zoozeer mijn belangstelling had, zijn, vooral ook door het persoonlijk contact met U, een zeer belangrijke tijd voor mij geweest.

U, Hooggeleerde Cohen, wil ik hier gaarne bedanken en ik meen dit het beste te kunnen doen door U de verzekering te geven, dat ik steeds meer overtuigd ben geraakt van de juistheid van hetgeen Gij ons altijd voor oogen hebt gehouden, namelijk dat men slechts door zoo nauwkeurig en critisch mogelijk te experimenteren, resultaten kan verkrijgen, die voor de wetenschap van waarde zijn.

Hooggeleerde Kruyt, door de aard van mijn promotie-onderwerp had ik het voorrecht dikwijls van gedachten te mogen wisselen met U en met hen, die onder Uw leiding de Kolloïdchemie opbouwen tot één van de best bestudeerde gebieden van de natuurwetenschap. Voor het vele, dat ik van U heb geleerd in colleges, colloquia en in persoonlijke gesprekken, ben ik U buitengewoon dankbaar.

Vele chemici zijn met een minderwaardigheidscomplex behept waar het gaat om het dieper doordringen in de

theoretische vraagstukken, die met hun studiegebied samenhangen. Bijzondere bewondering heb ik voor U, Hooggeleerde Kramers, omdat gij hen door Uw boeiende colleges tot enthousiasme kunt brengen en het besef weet te geven, dat ook een chemicus zich iets van de ondergrond van zijn vak kan en moet realiseeren.

Hooggeleerde Ornstein, al was de tijd, op Uw laboratorium doorgebracht, slechts kort, toch is deze voor mij van groot belang geweest, doordat ik daar een inzicht kreeg in de juiste wijze van interpreteren van experimenteele gegevens.

Van de velen, die mij bij mijn werk direct of indirect hebben geholpen, wil ik nog afzonderlijk noemen mijn vrienden A. A. Höchtlen, als mijn voorganger en leeraar op het gebied van de „spreiding” en J. de Wael, met wien ik bij een gedeelte van het onderzoek op zoo aangename wijze heb samengewerkt.

Ook moge een woord van dank aan mijn vroegere en tegenwoordige collega's op het Organisch-Chemisch Laboratorium de vriendschappelijke sfeer memoreeren, die in deze kring een aloude traditie is.

Dit geldt ook voor het technisch personeel, dat altijd tot hulp bereid was; in het bijzonder was dit in mijn geval de Heer Tieland bij het maken van de vele, voor dit onderzoek noodige toestellen.

Tot slot, Loes, meer dan iets anders in deze dissertatie verheugt het mij, dat jij de teekeningen ervoor hebt gemaakt.

INHOUD.

	Blz.
INLEIDING	1
EERSTE GEDEELTE. Fysisch onderzoek van monomoleculaire lagen.	
HOOFDSTUK I.	
Algemeene opmerkingen over experimenteele methodiek	9
HOOFDSTUK II.	
Metingen met het spreidingstoestel volgens Langmuir-Adam	13
HOOFDSTUK III.	
Ultramicroscopisch onderzoek. Stabiliteit van films	20
HOOFDSTUK IV.	
Onderzoek met behulp van electronenstralen . .	26
HOOFDSTUK V.	
Samenvatting van de gegevens over de bouw van monomoleculaire lagen	36
TWEEDE GEDEELTE. Chemisch onderzoek van monomoleculaire lagen.	
HOOFDSTUK VI.	
Inleiding	43
HOOFDSTUK VII.	
Het toestel	48
HOOFDSTUK VIII.	
Zoutvorming en Decarboxyleering	57
HOOFDSTUK IX.	
Oxydatie met permanganaat	69

	Blz.
HOOFDSTUK X.	
Additie van HOBr. Hydrolyse	81
HOOFDSTUK XI.	
Lactonvorming	86
HOOFDSTUK XII.	
Slotbeschouwing	96
ZUSAMMENFASSUNG	98
LIJST VAN GEGEVENS OVER GEBRUIKTE STOFFEN	99
LITERATUUR. REGISTER VAN NAMEN	102

INLEIDING.

Ongetwijfeld gaat er van de studie van monomoleculaire lagen, zooals deze zich ontwikkeld heeft sedert het eind van de vorige eeuw, een zekere bekoring uit. De oorzaak hiervan is in de eerste plaats, dat men bij deze onderzoeken in direct contact komt met de wereld der moleculaire dimensies. Vooral voor de vroegere onderzoekers moet het een bijzondere gewaarwording geweest zijn, op zulk een doorzichtige wijze afmetingen en eigenschappen van moleculen te kunnen meten. In de tweede plaats, en dit aspect heeft zij met de bestudeering van de kolloïdchemie gemeen, is er de hoop, dat men door de studie van dit gebied iets van de geheimen van de levende natuur zal kunnen ontsluiëren. Hoezeer ook deze systemen slechts een veel te eenvoudige voorstelling van de structuur van bouwsels in de levende cel geven, toch zijn er reeds aanwijzingen, dat op den duur in deze richting nog successen te verwachten zijn. Juist die eenvoud biedt de mogelijkheid tot een goed uitgangspunt voor de meer gecompliceerde grensvlakverschijnselen in de levende natuur. We kunnen verwachten, dat factoren als bijvoorbeeld de oriëntering van reageerende moleculen, of de bijzondere concentratieverhoudingen, welke in een grenslaag heerschen, hier op overzichtelijke wijze te onderkennen en te bestudeeren zullen zijn.

Nadat in het Organisch-chemisch Laboratorium te Utrecht met de spreiding van auxine-a en zijn afbraakproducten eenige ervaringen waren opgedaan ¹⁾, werd in het jaar 1933 besloten, de studie van monomoleculaire lagen op water voort te zetten en vooral de bestudeering van reacties in die

¹⁾ F. Kögl, H. Erxleben, A. J. Haagen Smit, H. S. 225, 228 (1934).

zin ter hand te nemen, dat de reactieproducten geïsoleerd zouden kunnen worden. Voor dit onderzoek leek het wenschelijk bij voorkeur reacties te kiezen, welke in de film een karakteristiek onderscheid konden vertoonen met de gewone experimenten „in vitro”.

Een zeer opvallend verschil tusschen de reacties in het laboratorium en die in de organismen is het feit, dat bij de laatste optisch actieve stoffen en wel in meestal zeer hooge graad van optische zuiverheid een klaarblijkelijk essentiele rol spelen. Al is het sedert de beroemde onderzoekingen van P a s t e u r mogelijk, in het laboratorium stoffen in optisch actieve toestand te verkrijgen met behulp van asymmetrische agentia, toch kan men ook op dit gebied de volmaaktheid van de methodes van de levende cel bij lange na niet benaderen. Bovendien doet zich de vraag voor, of men ook zonder asymmetrische hulpmiddelen optisch actieve stoffen zou kunnen maken.

Volgens een hypothese van F. K ö g l was het feit, dat men bij synthese in vitro als regel inactief materiaal krijgt, een gevolg hiervan, dat men bijna altijd in oplossing of gasphase werkt. Zou men echter een reactie uitvoeren aan een systeem, waarin de moleculen georiënteerd zijn, dan zou daarbij optische activiteit kunnen optreden. Er kon dan werkelijk met recht van een absolute asymmetrische synthese gesproken worden.

Met op bepaalde manier georiënteerde moleculen heeft men te maken bij kristallen en bij grensvlakken tusschen verschillende fasen. De mogelijkheden voor reacties met moleculen in vaste phase leken zeer beperkt en boden voor den biochemicus niet zoo'n aanlokkelijk aspect als de tweede mogelijkheid, n.l. reacties aan grensvlakken en wel speciaal reacties aan stoffen, die monomoleculair op water gespreid zijn. Het nut hiervan is reeds boven uiteengezet.

Er was op dit gebied in de literatuur weinig te vinden. A d a m zegt in de eerste druk van zijn voortreffelijk boek in 1930: „Very little attention has been paid to the reactions

of molecules in these insoluble surface films" en besluit met de opmerking: „There appears, however, no reason to suppose that the reactions of molecules in surface films are different from those in other environments”!

Weliswaar leek het, dat voor een goed chemisch onderzoek vele moeilijkheden zich zouden voordoen, waarvan we hier als een van de voornaamste noemen, dat men zich met weinig materiaal tevreden zou moeten stellen, wilde men de dimensies van de apparatuur binnen redelijke grenzen houden. Hier was echter de microchemische ervaring, op dit laboratorium opgedaan, een belangrijke praktische en vooral morele steun.

Als eerste medewerker van F. Kögl op dit gebied was A. A. Höchtlen werkzaam, die de in vele opzichten ondankbare taak moest volbrengen om te trachten de zeer lastige „kinderziekten”, die aan dit geheel nieuwe onderwerp eigen waren, te overwinnen. Het is ongetwijfeld aan diens bijzondere ambitie en werkkraft te danken dat, toen na anderhalf jaar de schrijver van dit proefschrift tot zijn opvolger werd gekozen, hij ingeleid werd in een gebied, waarin reeds vele ervaringen waren opgedaan en dat ondanks de ondervonden groote experimenteele moeilijkheden nog steeds dezelfde mogelijkheden scheen te bieden als bij het begin.

In de loop van het verdere onderzoek bleek het wenselijk om naast de metingen met het spreidingstoestel volgens Langmuir-Adam nog andere methoden voor de studie van de physische eigenschappen ter beschikking te hebben. In de eerste plaats werd ingevoerd het ultramicroscopisch onderzoek, dat het eerst door Zocher en Stiebel toegepast was ²⁾. Na enkele praktische wijzigingen hadden wij hierin een even gemakkelijke als noodzakelijke contrôle op homogeniteit en zuiverheid van de films. Dit was echter niet voldoende; speciaal over de inwendige bouw van deze lagen,

²⁾ H. Zocher, F. Stiebel, Z. physik. Chem. A 147, 401 (1930).

de stand van de moleculen, moesten wij nog meer gegevens zien te krijgen dan met de tot nu toe gebruikelijke methodes mogelijk was. Theoretisch is er namelijk bij onze reacties eerst dan een redelijke kans op asymmetrische synthese, indien de moleculen voor het meerendeel op dezelfde asymmetrische manier aan het grensvlak staan opgesteld. Dit stelt de volgende eischen:

1) De film moet kristallijn zijn of nog scherper gezegd: translatie en rotatie van moleculen moet zooveel mogelijk beperkt zijn.

2) De film moet zooveel mogelijk uit een eenkristal bestaan, d.w.z. de oriëntering moet op de eene plaats dezelfde zijn als op een andere plaats in het oppervlak.

3) De kristalstructuur moet asymmetrisch zijn, dus de film mag niet met zijn spiegelbeeld tot dekking gebracht kunnen worden.

Is aan al deze voorwaarden voldaan, dan bestaat de mogelijkheid, dat bij een geschikte reactie de asymmetrie van dit bouwsel tot uiting komt in het vormen van een optisch actief product.

Als middel om de bouw van de film in deze richting te bestudeeren leek een onderzoek met behulp van electronenstralen, welke juist voor het bepalen van de structuur van zeer dunne lagen bijzonder geschikt waren gebleken, verreweg de beste kans van slagen te bieden. Te meer omdat wij uit vroegere proeven reeds ervaring hadden van de door *Langmuir* en *Blodgett* ³⁾ uitgevonden methode om films van het wateroppervlak op een vaste onderlaag over te brengen, zooals dit voor een onderzoek in het hoogvacuum van een electronenbuis noodig zou zijn.

Toch was dit onderzoek niet zoo gemakkelijk te realiseeren geweest, indien niet bij het begin van ons onderzoek onder leiding van *J. de Wael* in het van 't Hoff-laboratorium

³⁾ *K. B. Blodgett*, *J. Am. Chem. Soc.* 56, 495 (1934),
57, 1007 (1935).

een voortreffelijk toestel voor electronenbuiging was geconstrueerd. Dit opende de mogelijkheid tot een vruchtbare samenwerking, welke wij ook op deze plaats nog eens willen memoreeren. Hierbij gelukte het inderdaad die gegevens te verkrijgen, welke voor de kennis van monomoleculaire lagen in het algemeen, en voor onze problemen in het bijzonder, een bijdrage opleverden.

Voor de bestudeering van chemische reacties in films werd een toestel geconstrueerd, hetwelk, doordat het volgens het principe van „de loopende band” continu werkte, mogelijk maakte reactieproducten in zoo groote hoeveelheid en mate van zuiverheid te verkrijgen, dat een chemische analyse mogelijk was. We hebben vervolgens enkele reacties bestudeerd met het oog op de reeds aangeduide, bij een reactie in monomoleculaire laag te verwachten, bijzonderheden. Omdat de kans op een asymmetrische synthese, hoewel theoretisch zeer gering door de vele eischen waaraan het systeem moet voldoen, niet gelijk nul mocht worden gesteld, hebben wij ons bij de keuze van reacties ook laten leiden door de overweging, dat eventueel een optisch actief product zou kunnen ontstaan, om zoodoende naast gegevens van meer algemeene aard ook hierover een inzicht te verkrijgen. Als reacties hebben wij uitgekozen:

1. *Zoutvorming* en daaraan aansluitend de *decarboxyleering* van een in de film gevormd monobariumzout van een gesubstitueerd malonzuur.
2. *Oxydatie* van een dubbele binding met KMnO_4 -oplossing.
3. a) *Inwerking van broomwater* op een dubbele binding.
b) *Verzeeping* van dibroomstearinezuur.
4. *Lactoniseering* van γ -oxyzuren.

Bij deze onderzoeken, welke in de eerste plaats beschouwd moeten worden als verkenning van het nieuwe studiegebied, trad als resultaat voor den dag, dat er inderdaad bij reacties in de film specifieke verschijnselen een rol kunnen spelen. Optische activiteit konden wij niet aantoonen, hetgeen klopte met de gegevens, welke wij in de loop van

het onderzoek met electronenstralen kregen over de structuur van de bij onze reacties gebruikte films.

We hebben nu dit proefschrift gesplitst in twee gedeelten; het eerste behandelt de *physische methoden* van onderzoek, het tweede de *chemische reacties*. Natuurlijk bedoelt dit niet de historische volgorde te zijn; het physisch en chemisch onderzoek van films is naast en in verband met elkaar verricht.

EERSTE GEDEELTE

PHYSISCH ONDERZOEK VAN
MONOMOLECULAIRE LAGEN

HOOFDSTUK I.

ALGEMEENE OPMERKINGEN OVER EXPERIMENTEELE METHODIEK.

Een bron van fouten bij spreidingsproeven is de verontreiniging, welke in de vorm van „stof” uit de lucht op een oppervlak neerdaalt. Men behoeft slechts een glasplaat, welke eenige uren in een gewoon laboratorium gelegen heeft, te bekijken of nog beter, een met film bedekt wateroppervlak gedurende een paar minuten door het ultramicroscop gade te slaan, om een indruk ervan te krijgen, hoe groot de invloed van deze factor is. Wij hebben dezen vijand op twee manieren bestreden: in de eerste plaats door de kamer, waarin de proeven uitgevoerd werden, zoo schoon en stofvrij mogelijk te houden en ook zelf niet langer dan noodzakelijk in deze ruimte te vertoeven. Vooral in de kamer, welke speciaal voor dit werk in het nieuwe laboratorium ingericht werd en waar met het oog hierop bij de bouw bijzondere voorzorgen (dubbele ramen, eenvoudige bouw, gladde wanden enz.) werden getroffen, gelukte het ons door nauwlettend inacht-nemen van dergelijke leefregels een „betere sfeer” te scheppen, wat duidelijk tot uiting kwam doordat glasplaten en dergelijke veel minder stoffig werden dan in een „gewone” lokaliteit.

Verder hebben wij alle toestellen zooveel mogelijk met glazen kasten omgeven of met glazen platen bedekt. Door dit laatste bleek het mogelijk om ook in de ongunstige om-standigheden op het oude laboratorium goed bruikbare resul-taten te verkrijgen (zie bijvoorbeeld blz. 54).

Een tweede gevaar is gelegen in de aanwezigheid van goed spreidende stoffen, zooals vetten, zeep enz. Voor sommige bezigheden is het gebruik van gummi handschoenen aan te

bevelen, om verontreiniging door vet van de handen te voorkomen.

Glazen voorwerpen werden in chroom-zwavelzuurmengsel ontvet en daarna met warm water langdurig gespoeld. Metalen voorwerpen kan men het beste door uitgloeien van organische verontreinigingen bevrijden.

Omdat gebleken is, zoowel uit de literatuur als uit persoonlijke ervaring, dat sporen van vele metaalionen invloed uitoefenen op de eigenschappen van sommige monomoleculaire films, hebben we aan het paraffineeren van metalen bakken, waarin spreidingsproeven gedaan zouden worden, bijzondere zorg besteed. Deze werden van te voren gereinigd door langdurig spoelen met heet water uit een geysers en daarna met een brander voorzichtig op een temperatuur van ongeveer 100° gebracht. Het is dan mogelijk door bestrijken met vaste paraffine de bak geheel met een laag te bedekken, welke na langzaam afkoelen en vastworden een goede beschutting voor het metaal vormt. Men moet deze laag vooral niet te dun maken, omdat anders door kleine barstjes toch nog vloeistof in aanraking met het metaal komt. Na deze behandeling wordt de bak zorgvuldig met lauw water nagespoeld. Als paraffine werd gebruikt: Paraffinum solidum van de Onderlinge Pharmaceutische Groothandel (Ph. Ned. V; smp. $56-60^{\circ}$). Wij hebben deze in het begin over kool gefiltreerd, later niet meer, omdat wij in overeenstemming met de ervaring van andere onderzoekers, geen storingen door verontreinigingen ondervonden. Voor sommige gevallen werd paraffine met een smeltpunt van 62° gebruikt.

Eén van de steeds wederkerende handelingen is het schoonmaken van een wateroppervlak. We deden dat meestal op de volgende manier: Eerst, zooals algemeen gebruikelijk is, de verontreinigingen wegstrijken met geparaffineerde glazen latten, daarna wegzuigen door middel van een, aan een waterstraalpompe verbonden, dun uitgetrokken glazen buis. Vooral de laatste methode bleek vaak zeer effectief en werd in sommige gevallen uitsluitend toegepast.

Voor de physische metingen aan films en voor het maken van praeparaten voor het onderzoek met electronenstralen gebruikten wij meestal gedestilleerd water van het van 't Hoff-laboratorium, hetwelk zware metalen niet in grooter concentratie dan 10^{-7} molair bevatte. Voor de proeven in de groote bakken voor chemische reacties moesten wij uit technische overwegingen — de inhoud van de bakken bedroeg meer dan 10 liter — genoegen nemen met gedestilleerd water uit de handel, waarvan de zuiverheid minder vaststaat. We hebben nooit aanwijzingen gekregen over invloed van eventueel in dit water voorkomende ionen, wat misschien ook hieraan te wijten is, dat we uit voorzorg altijd met een betrekkelijk groote concentratie (10^{-3} molair) aan toegevoegde ionen (meestal Ba^{++}) werkten. Voor sommige proeven werd leidingwater gebruikt, hetwelk volgens N. Schoorl in hoofdzaak de volgende metaalionen bevat:

Ca^{++} : 7×10^{-4} molair.

Mg^{++} : $1,5 \times 10^{-4}$ „ .

Na^{+} : 4×10^{-4} „ .

p_H -metingen werden colorimetrisch uitgevoerd met de „Mikro-Komparator” (Hellige). De uitkomsten werden gecontroleerd door metingen aan standaard bufferoplossingen en kunnen tot op twee eenheden van de eerste decimaal nauwkeurig geacht worden.

De gebruikte anorganische reagentia waren van de kwaliteit p.a. Het bij oplossingen voor quantitative metingen gebruikte Ba-acetaat werd met vetvrije aether geextraheerd. Organische oplosmiddelen werden, zoo noodig na behandeling met chemische reagentia, uit geheel glazen toestellen gedestilleerd tot de destillatierest ongeveer 0,1 mg/1 bedroeg.

Ook de andere stoffen werden, hetzij door destilleeren, hetzij door omkristalliseeren uit vetvrije oplosmiddelen gezuiverd.

Bepaling van de smeltpunten van onze producten geschiedde meestal met behulp van een „smeltpuntsmicroscop” (Reichert).

De analyses werden door A. Schoeller (Berlijn) en door P. J. Hubers (Amsterdam) uitgevoerd.

Men zie voor de bereiding van enkele van de gebruikte stoffen en verdere gegevens de alfabetische lijst op blz. 99.

Tot slot zij nog vermeld, dat men bij redelijke voorzorgsmaatregelen in het algemeen goed reproduceerbare resultaten verkrijgen kan; men moet niet in de fout vervallen van te langzaam te werken, daar dit de kans op verontreinigingen vergroot.

HOOFDSTUK II.

METINGEN MET HET SPREIDINGSTOESTEL VOLGENS LANGMUIR-ADAM.

De historische ontwikkeling van de studie van monomoleculaire lagen is weinig ingewikkeld en gemakkelijk te volgen. Rayleigh is wel een van de eersten geweest, die zich serieus met dit gebied heeft beziggehouden en er het belang van inzag. Hij mat de kleinste hoeveelheid van een hydrophiele olie (olijfolie), welke op een wateroppervlak van bepaalde grootte gebracht verlaging van de oppervlaktespanning veroorzaakte, zoodanig, dat kamfer er op niet meer het verschijnsel van de „kamferdans” vertoonde (1890)⁴⁾. Mede op grond van de onderzoekingen van Pockels⁵⁾ kwam hij reeds in die tijd tot het inzicht, dat men hier met lagen te doen had, welke één molecule dik zijn (1899)⁶⁾.

Karakteristiek voor deze voorvechters en ook voor de anderen, die zich met dit gebied gingen bezighouden [waarbij de namen van Devaux en Marcelin genoemd moeten worden⁷⁾ ⁸⁾], zijn de uiterst eenvoudige hulpmiddelen, waarmee zij hun proeven deden. Met een bak water, gearaffineerde strooken papier, kamfer en talkpoeder als „indicatoren”, wisten zij tal van interessante gegevens over deze lagen te verzamelen.

In 1917 een groote sprong voorwaarts: Langmuir doet, met een ook alweer even eenvoudig als geniaal ge-

⁴⁾ J. W. Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London 47, 364 (1890).

⁵⁾ A. Pockels deelde de resultaten van haar reeds in 1881 begonnen proeven mee aan Rayleigh, die haar brief liet publiceren: Nature 43, 437 (1891).

⁶⁾ J. W. Rayleigh, Phil. Mag. 18, 331 (1899).

⁷⁾ Zie H. Devaux, Kolloid Z. 58, 129 (1932).

⁸⁾ Zie R. Marcelin, Koll. Beih. 38, 177 (1933).

vonden instrument, de eerste goede quantitatieve proeven aan chemisch zuivere stoffen en geeft, tegelijk met Harkins, een ook nu nog in hoofdzaak als juist aanvaarde beschrijving van de toestand van de moleculen aan een grensvlak ⁹⁾. Hierin blijkt, naast de *concentratie* welke in vroegere beschouwingen een overheerschende rol speelde, nu ook de *oriëntering* van de moleculen een zeer belangrijke factor.

Na Langmuir moet in de eerste plaats Adam genoemd worden, die de experimentele techniek verbeterde en een systematisch onderzoek begon over het verband tusschen constitutie en moleculair oppervlak (van 1921 af) ¹⁰⁾. Hierna gaan steeds meer onderzoekers hun krachten aan dit gebied wijden, waarbij o.a. het werk van Rideal en zijn school valt te memoreeren ¹⁰⁾ ¹¹⁾. Als belangrijke nieuwe methoden van onderzoek moeten tot slot nog genoemd worden: de meting van de verandering door films van de potentiaal-sprong water-lucht (Guyot, 1924 ¹²⁾; Frumkin, 1925 ¹³⁾) en ultramicroscopisch onderzoek (Zocher en Stiebel, 1930 ²⁾)).

De basis voor het werk van haast ieder, die zich met de studie van monomoleculaire lagen bezighoudt, vormt tegenwoordig het reeds genoemde, algemeen als **Langmuir-Adam-spreidingstoestel** bekende instrument ¹⁴⁾, waarmee men de zoogenaamde oppervlaktedruk van een stof in monomoleculaire laag op water gespreid meet als functie van het per molecule van deze stof beschikbare oppervlak.

De *oppervlaktedruk* wordt gedefinieerd als de kracht, die evenwijdig aan het wateroppervlak uitgeoefend wordt op een

⁹⁾ I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).

¹⁰⁾ Zie N. K. Adam, The Physics and Chemistry of Surfaces, 2nd. ed., Clarendon Press, Oxford, (1938).

¹¹⁾ Zie E. K. Rideal, Surface Chemistry, 2nd. ed., (1930).

¹²⁾ J. Guyot, Ann. Physique **2**, 506 (1924).

¹³⁾ A. Frumkin, Z. physik. Chem. **116**, 485 (1925).

¹⁴⁾ in het vervolg aangeduid met L-A-spreidingstoestel.

barrière, welke een met film bedekt oppervlak scheidt van een schoon wateroppervlak, gedeeld door de lengte van de barrière en wordt uitgedrukt in dynes/cm.

Er zijn vele min of meer uiteenlopende uitvoeringen van dit toestel beschreven, welke alle hierop neerkomen, dat de meting van de oppervlaktedruk geschiedt, doordat men de kracht, welke een bewegelijk op het water drijvende barrière tengevolge van de aanwezigheid van de film ondervindt, compenseert door een kracht van bekende grootte (bijvoorbeeld spanning van een veer of draad van een torsiebalans) en zodoende de oppervlaktedruk meestal direct op een schaalverdeling kan aflezen.

Het met film bedekte oppervlak wordt gevarieerd door over de rechthoekige geparaffineerde bak, welke tot de rand gevuld is met de vloeistof, waarop zich de monomoleculaire laag bevindt, een eveneens geparaffineerde glazen of metalen lat (1) te schuiven. Het oppervlak per molecule van de film, welke zich bevindt tusschen de „vlotter” (v) en de lat (beide evenwijdig aan de korte kant van de bak), is dan direct te berekenen uit de breedte van de bak, de afstand lat tot vlotter en de hoeveelheid gespreide stof.

Ter verduidelijking moge de hieronder afgebeelde schematische teekening dienen.

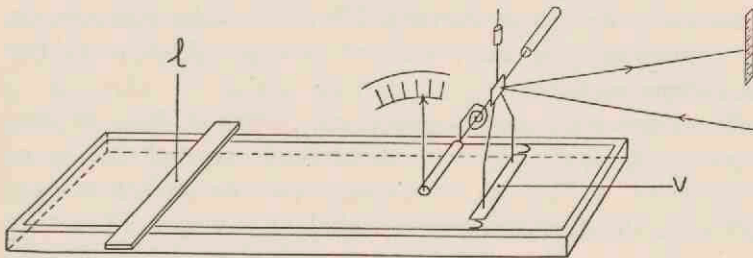


Fig. 1.
Spreidingstoestel.

Het toestel dat wij ter beschikking hadden was volgens aanwijzingen van Professor E. G o r t e r te Leiden gemaakt en komt overeen met hetgeen in de literatuur beschreven is ¹⁵⁾, zoodat wij niet op de détails hiervan behoeven in te gaan en alleen een paar opmerkingen willen maken over eigen ervaringen.

Wij gebruikten meestal een zwaar vernikkelde koperen bak ($60 \times 14 \times 1$ cm), welke op reeds beschreven wijze geparaffineerd werd (blz. 10). Ook de andere met vloeistof in aanraking komende deelen werden met paraffine bedekt.

Voor de gevoeligheid van het toestel, welke met gewichten bepaald werd, vonden wij 0,115 dyne/cm voor een graad van de schaalverdeling. Men kan met een nonius tiende deelen van een graad aflezen; de reproduceerbaarheid gaat bij hogere drukken zelden verder dan tot op een graad. Metingen waren mogelijk in het gebied van 0 tot 30 dynes/cm.

De nauwkeurigheid van de metingen van het moleculair oppervlak is ongeveer 3 procent en wordt in hoofdzaak bepaald door de nauwkeurigheid, waarmee men een zekere hoeveelheid van de oplossing van de te meten stof op het oppervlak kan brengen. Meestal gebruikten wij 10^{-3} molair oplossingen in aether (soms ook benzol, petroleumaeather of chloroform), waarvan $0,2 \text{ cm}^3$ met een dunne lange pipet voorzichtig gedruppeld werd op het oppervlak, begrensd door de vlotter en de barrière. Dit is misschien wel niet de allernauwkeurigste, maar wel een zeer gemakkelijke en betrouwbare methode.

De pipet hebben wij geijkt op uitblazen door er een 1-procentige oplossing van stearinezuur in aether mee te pipetteeren en het na verdampen van de aether achterblijvende stearinezuur op de microbalans te wegen. Men moet bij pipetteeren van oplossingen in aether en andere organische oplosmiddelen goed op de temperatuur letten, aangezien

¹⁵⁾ E. Gorter, W. A. Seeder, J. Gen. Physiol. 18, 427 (1935).

zij een groote uitzettingscoëfficiënt hebben. Ook zij men erop verdacht, dat bij gebruik van sommige oplosmiddelen (cyclohexaan b.v.) bij het spreiden gemakkelijk paraffine van de wand van de bak kan oplossen en daarna op het wateroppervlak kan terechtkomen.

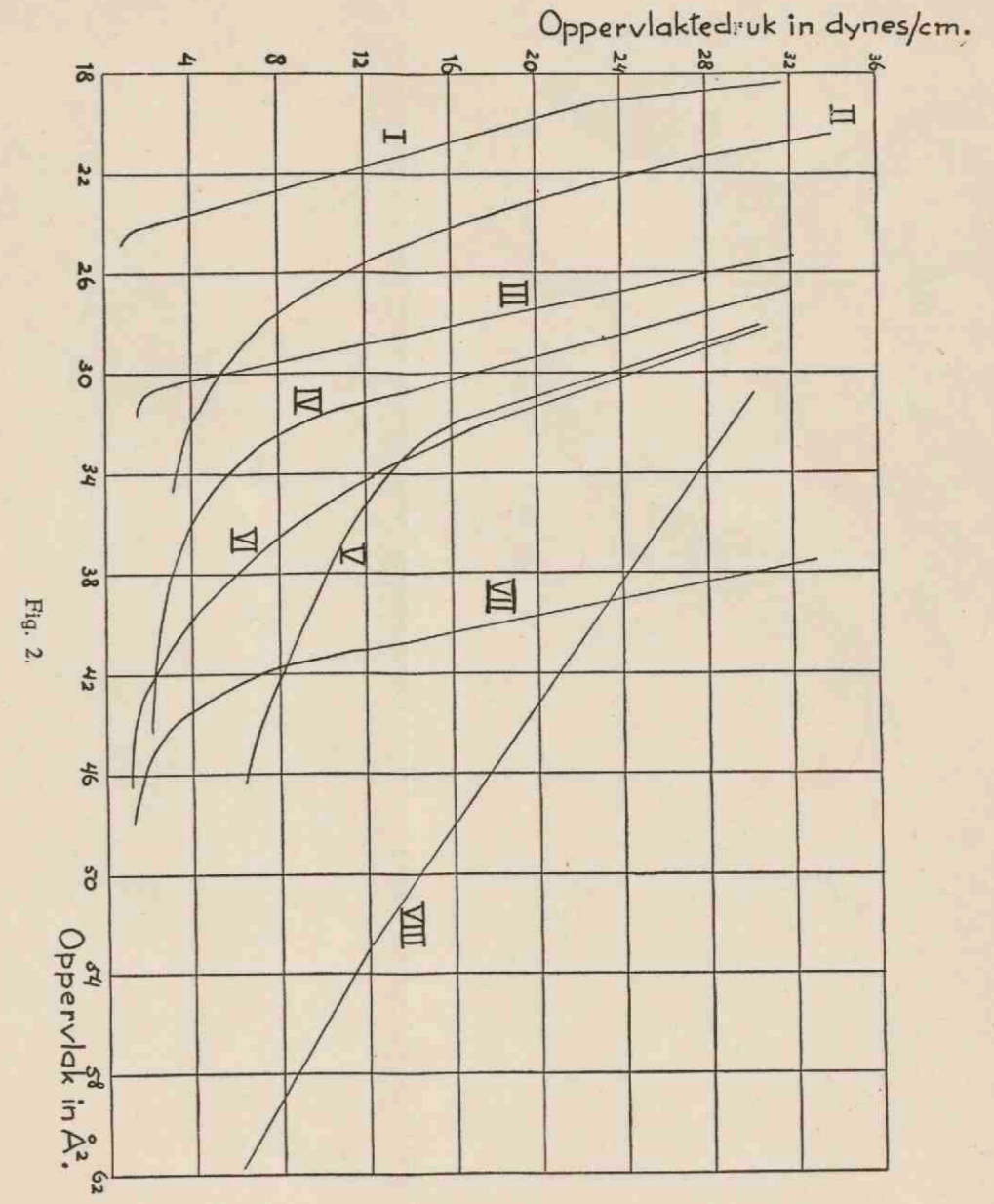
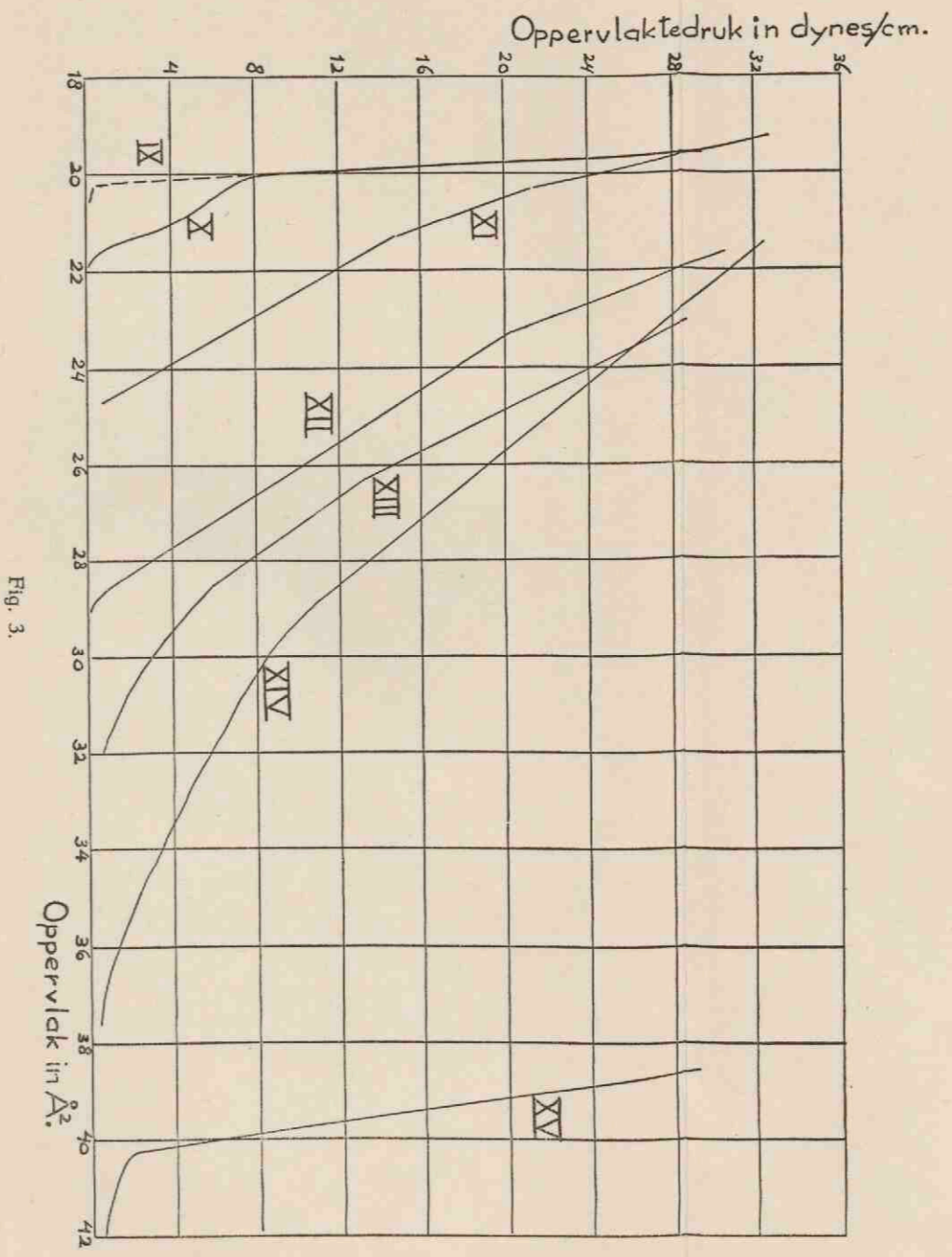
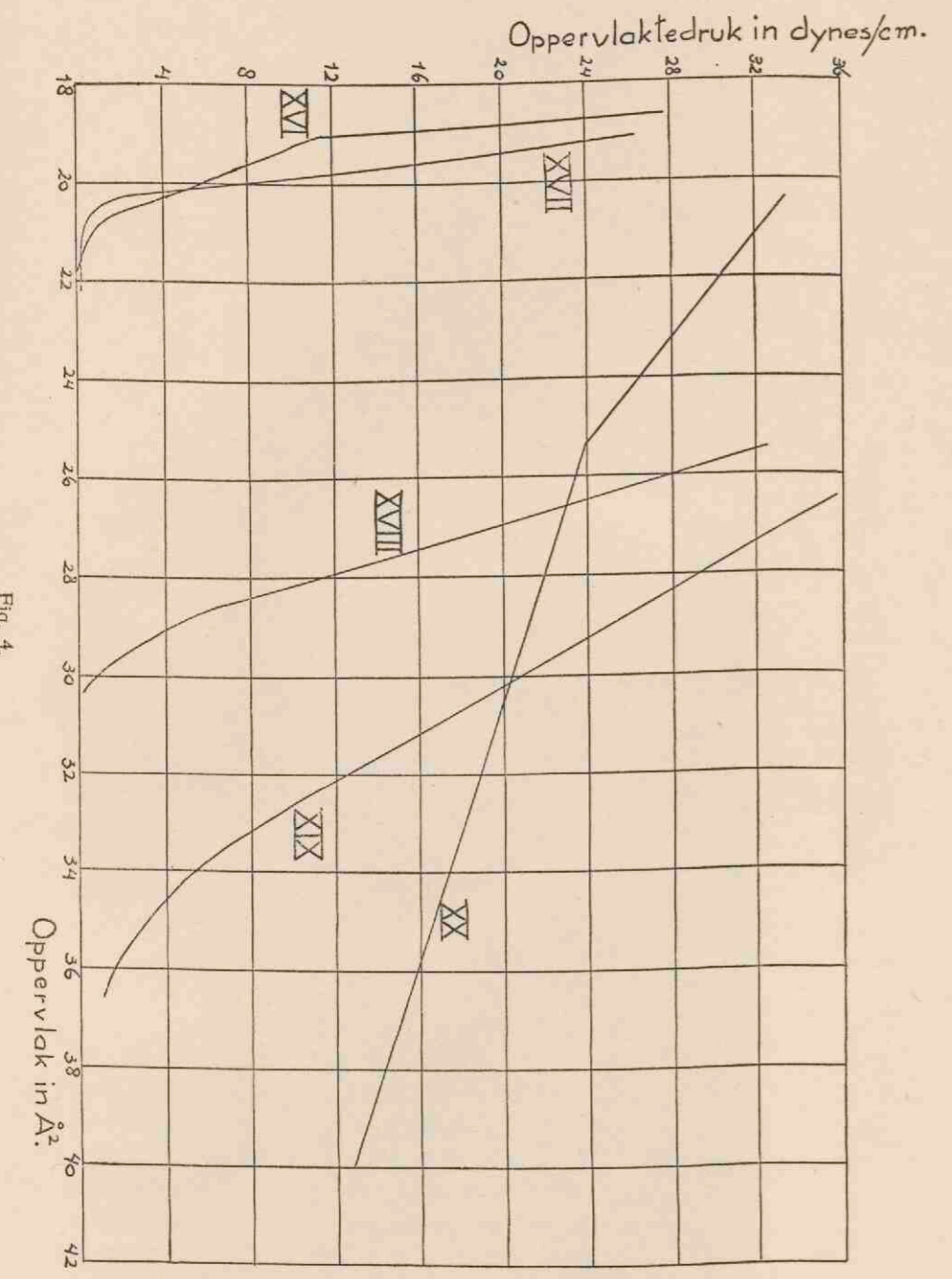
Nadat de oplossing op het van te voren gereinigde oppervlak (zie blz. 10) gedruppeld is, moet men een paar minuten wachten om het oplosmiddel te laten verdampen en de damp ervan te laten wegtrekken. Vervolgens wordt de oppervlaktedruk gemeten zoowel „heengaande” — barrière naar de vlotter toe — als „teruggaande”. De resultaten van deze twee metingen, welke het gemakkelijkst in de vorm van grafieken te overzien zijn, mogen normaliter slechts weinig verschillen; is dit niet het geval, dan wijst dit op bijzondere omstandigheden (dikwijls samenschroepelen van de film bij comprimeeren), waaraan men door snel meten of anderszins kan trachten tegemoet te komen. Eventuele lekken kan men gemakkelijk met een druppeltje gesmolten paraffine „dichtlakken”.

Wij geven hier in grafiekvorm de resultaten van de metingen (alle bij kamertemperatuur) van enkele stoffen, voornamelijk degene, welke in verband met het onderzoek met electronenstralen of van chemische reacties voor ons van belang waren ¹⁶⁾. Zooals men zal zien, kloppen de resultaten voor reeds onderzochte stoffen met die door andere onderzoekers (A d a m) verkregen. De metingen hebben betrekking op „gecondenseerde films”, dat zijn films waarin de moleculen in dichte pakking, vergelijkbaar met de toestand in vaste driedimensionale phase, naast elkaar opgesteld staan. De structuur hiervan wordt in hoofdstuk IV nader besproken.

¹⁶⁾ Vele metingen werden verricht door de heeren A. A. Höchtlen, H. van Olphen en J. Bakker.

Wij willen gaarne ook aan beide laatstgenoemden onze hartelijke dank betuigen voor de aangename samenwerking.

Over het verband tusschen het moleculair oppervlak in deze toestand en de „doorsnede” van het molecule willen we niet uitweiden en verwijzen hiervoor naar het boek van A d a m ¹⁰). Wel moeten we er hier op wijzen, dat, al loopen beide grootheden vaak parallel, dit verband niet altijd zoo eenvoudig is als men op het eerste gezicht zou meenen. Vele metingen aan velerlei stoffen zijn nog noodig om ook de finesses op dit gebied goed te begrijpen.



Stof	Onderlaag	Stof	Onderlaag	Stof	Onderlaag	Stof	Onderlaag
I. stearinezuur ¹⁷⁾	0,01 n HCl.	IX. stearinezuur ¹⁷⁾	0,001 n KOH ¹⁸⁾	XVI. stearylalcohol	ged. water		
II. γ -oxystearinezuur	0,5 n HCl.	X. stearinezuur ¹⁷⁾	Ba-acetaat-oplossing $P_H = 6,9$	XVII. methyl-stearylketon	ged. water		
III. α -Br-stearinezuur	0,01 n HCl.	XI. monostearylester van fumaarzuur	ged. water	XVIII. γ -stearolacton	ged. water		
IV. methyl-stearylmalonzuur	Ba-acetaat-oplossing $P_H = 4,5$	XII. α -Br-stearinezuur	Ba-acetaat-oplossing $P_H = 6,9$	XIX. α -oxy- α' -stearylpropionitriël	ged. water		
V. methyl-stearylmalonzuur	0,01 n HCl.	XIII. monostearylester van maleinezuur	ged. water	XX. stearylglycoside	ged. water		
VI. stearylmalonzuur	0,01 n HCl.	XIV. α - β -dibroomstearinezuur	ged. water				
VII. ω -oxyaethyl-stearylmalonzuur	0,01 n HCl.	XV. broom-stearylmalonzuur	ged. water				
VIII. lacton van ω -oxyaethylstearylmalonzuur	0,01 n HCl.						

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

¹⁷⁾ palmitinezuur, arachinezuur, n-octadeceen-(2)-zuur-(1) gaven na genoeg dezelfde curven als stearinezuur.

¹⁸⁾ bevatte Ca⁺⁺ of Ba⁺⁺.

HOOFDSTUK III.

ULTRAMICROSCOPISCH ONDERZOEK. STABILITEIT VAN FILMS.

In het algemeen vertegenwoordigt de gecondenseerde monomoleculaire film niet een stabiele toestand van de materie. Dit komt, zooals we in het vorige hoofdstuk al aanstipten, tot uiting in het feit dat het, ook via de omweg van het in een geschikt oplosmiddel op het oppervlak brengen, soms zeer moeilijk blijkt een werkelijk monomoleculaire laag van een stof te verkrijgen, en verder in de neiging van vele films om op den duur onder druk samen te schrompelen tot driedimensionale kristalaggregaten. In enkele gevallen is dit met eenige ervaring reeds met een loupe te zien, wanneer men zulke „films” onder een geschikte hoek in het licht van een elektrische lamp bekijkt. Meestal is echter het door Z o c h e r e n S t i e b e l ²⁾ ingevoerde onderzoek met het ultramicroscop het eenige middel, dat den onderzoeker voor verkeerde conclusies op dit gebied kan behoeden.

Uitgaande van de overweging, dat een monomoleculaire film, ultramicroscopisch bekeken, slechts een donker veld mag geven, terwijl driedimensionale verontreinigingen daarin door het aan hen verstrooide licht zichtbaar moeten zijn, bevestigden zij in de bodem van hun spreidingsbak een cardioidcondensor zóó, dat het convergentiepunt van de stralen in het wateroppervlak viel en waren zodoende in staat, met een erboven geplaatst microscoop waardevolle gegevens over de structuur van de op het water aanwezige laag te verkrijgen.

Wij hebben getracht deze methode nog iets te vereenvoudigen door gebruik te maken van een door de firma L e i t z in de handel gebrachte condensor met bijzonder hoog

convergentiepunt, welke men eenvoudig onder een willekeurige bak met niet te dikke glazen bodem (wij gebruikten Petri-schalen) kan opstellen. Als lichtbron dient een Wolfram-booglamp. Het verdient aanbeveling een niet te sterk objectief (10 tot 20 \times) en oculair (4 \times) te gebruiken.

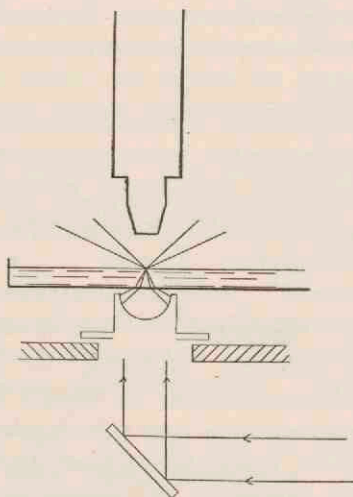


Fig. 5.

Opstelling voor ultramicroscopisch onderzoek.

De voordeelen van deze opstelling, die in bovenstaande teekening is aangegeven, zijn: 1e. mogelijkheid van snel instellen en afzoeken van een groot filmoppervlak, doordat alle onderdeelen ten opzichte van elkaar verplaatsbaar zijn; 2e. de condensor komt niet met de vloeistof in aanraking, zoodat onderzoek op zure of basische oplossingen geen bezwaren oplevert en bovendien de spreidingsbak gemakkelijk grondig schoongemaakt kan worden.

De stof wordt gespreid en onder een gewenschte opper-

vlaktedruk gebracht volgens een door ons ook bij andere onderzoeken vaak toegepaste methode: men druppelt van de te spreiden oplossing zooveel op het door een cirkelvormige, gearaffineerde draad omsloten deel van het wateroppervlak, dat na verdampen van het oplosmiddel de stof als monomoleculaire laag kan achterblijven. Door nu een weinig van een „vanzelf” spreidende stof (bijvoorbeeld trioleïne) op het oppervlak buiten de draad te brengen, bereikt men dat de film onder een constante oppervlaktedruk (18 dynes/cm) komt.

Deze door Langmuir³⁾ aangegeven kunstgreep berust op het feit, dat vele stoffen (oliezuur, trioleïne, myristinezuur enz.) de eigenschap hebben om, wanneer ze op water gebracht worden, het beschikbare oppervlak met een monomoleculaire laag te bedekken. Er gaan net zoo lang moleculen van de driedimensionale phase in de monomoleculaire laag over tot een zekere, door aard van de stof en onderlaag alsmede temperatuur bepaalde, verlaging van de oppervlaktespanning van het water bereikt is. Wordt het beschikbare oppervlak grooter, dan gaan meer moleculen in de monomoleculaire laag over, wordt het kleiner, dan groeit de driedimensionale phase (kristallen of druppeltjes) ten koste van de film. Het effect van dit evenwicht, dat met het driedimensionale geval van bijvoorbeeld het vloeistof-damp evenwicht overeenkomst vertoont, is in ons geval dus, dat de film onder een constante oppervlaktedruk komt en blijft, wat er ook verder mee gebeurt.

De resultaten van het met deze opstelling gedane onderzoek bevestigden de meening, dat er bij films een groot onderscheid in stabiliteit bestaat, afhankelijk van de constitutie van de gespreide stof en de samenstelling van de onderlaag.

De laatste factor heeft slechts geringe invloed bij stoffen met niet ioniseerende eindgroepen, welke door ons dan ook meestal op leidingwater onderzocht werden. Wij noemen hier stearylalcohol en tristearine, die beide homogene, zeer stabiele films leveren.

Bij films van zuren is het gedrag gecompliceerder. Op zuur milieu bleek stearinezuur bij 18 dynes/cm snel samen te schrompelen, hetgeen macroscopisch te constateeren was. Op *alkalisch, Ca⁺⁺-houdend milieu* was arachinezuur tamelijk goed tegen compressie bestand, stearinezuur minder en palmitinezuur nog minder. Onze meeste onderzoekingen golden het voor ons belangrijke *neutrale gebied*. Op een oplossing van Ba-acetaat ($p_H = 6,9$) blijken de zuren relatief goede en bestendige films te vormen. Echter zijn ook hier zeer groote verschillen; we geven een grove indeeling naar afdalende bestendigheid in drie hoofdgroepen:

- A. films, welke bestendig tegen compressie zijn en weinig verontreiniging bevatten: stearinezuur, methyl-stearylmalonzuur, α -broomstearinezuur, monostearylester van fumaarzuur.
- B. films, die vrij snel samenschrompelen onder een druk van 18 dynes/cm, maar waar toch nog mee te werken valt: monostearylester van maleinezuur, α -oxystearinezuur.
- C. stoffen, waarvan men meestal niet eens goede monomoleculaire lagen verkrijgen kan en waarvan de films onder invloed van een kleine oppervlaktedruk sterk degenereren, bijvoorbeeld n-triakontanon-(13)-zuur-(1). Als voorbeeld geven we een foto van een bij waarneming met het bloote oog homogeen schijnende „film” van deze laatste stof. (Fig. 6, blz. 105).

Welk een belangrijke rol de onderlaag speelt kan men zien aan het feit, dat stearinezuur boven Ba-acetaatoplossing tot groep A behoort. Wanneer men het echter op een oplossing van Ag-acetaat spreidt en de film daarna onder druk brengt, schuift deze direct ineen tot groote, met het bloote oog zichtbare, schollen. Hier ziet men ook de reden waarom wij bij de later te beschrijven proeven, indien mogelijk, Ba⁺⁺-houdende oplossingen als onderlaag gebruikten: films van zouten van vetzuren met tweewaardige ionen hebben meestal

mechanisch zeer aangename eigenschappen (Ba- en Cu-zouten speciaal).

De oorzaak hiervan is niet zoo gemakkelijk te begrijpen. Het feit, dat de aardalkalizouten bij uitstek gecondenseerde films leveren in tegenstelling tot de films van de alkalizouten welke meestal „geëxpandeerd” of gasvormig zijn, moet waarschijnlijk daaraan toegeschreven worden dat door het tweewaardige ion telkens twee zuurresten bij elkaar gehouden worden, terwijl bovendien de aardalkalizouten niet zoo sterk gedissocieerd zijn. De groote stabiliteit van de film komt dan misschien op rekening van de nog vrij sterke hydrophiele eigenschappen van de COO-ba-groepen. Ook de groote der ionen speelt hier klaarblijkelijk een rol. Ba-zouten hebben aangamere eigenschappen dan Ca-zouten en Mg-zouten [zie ook Blodgett³⁾].

Om misverstand te voorkomen moeten wij nog vermelden, dat ook in de onder A genoemde films onder „trioleïne compressie” zich na eenige uren kleine kristalletjes vormen, waardoor de film, ultramicroscopisch bekeken, aan een „sterrenhemel” doet denken.

In dit verband moeten andere proeven vermeld worden, waarbij *macroscopisch* het gedrag van films onder invloed van druk bestudeerd werd. Het bleek, dat hierbij op den duur het oppervlak van de film kleiner wordt, gepaard gaande met een minder bewegelijk worden van de laag, zooals men ziet aan zich op het oppervlak bevindende stofjes, welke hoe langer hoe moeilijker door blazen in beweging te brengen zijn. Ook blijft bij zoo'n oude film een druppel aether rustig op het oppervlak liggen en verdampt langzaam („aether-test”), terwijl hij een pas gespreide film uit elkaar duwt en snel in damp overgaat, analoog aan de wijze waarop dat op schoon water gebeurt.

Hier volgen de gegevens van een proef met stearinezuur, gespreid op leidingwater en daarna door olijfolie onder een druk van ongeveer 15 dynes/cm gebracht en gehouden:

tijd in minuten	oppervlak	aard van de film
0	$32 \times 14 \text{ cm}^2$	stofjes vrij bewegelijk bij blazen.
30	$30,8 \times 14 \text{ cm}^2$	reeds eenige starheid.
105	$29,2 \times 14 \text{ cm}^2$	slechts nog als geheel bewegelijk.
125	$29 \times 14 \text{ cm}^2$	{ slechts nog als geheel bewegelijk, aethertest negatief.
3000	$26 \times 14 \text{ cm}^2$	{ geheel onbewegelijk, aethertest positief.

Deze proeven doen ons dan ook eenigszins sceptisch staan tegenover de meening, dat men door het al of niet bewegelijk zijn van bijvoorbeeld talkpoeder, dat op het met film bedekte oppervlak gestrooid is, kan uitmaken of de film in structuur overeenkomt met een „tweedimensionale” *vaste phase*, dan wel met een *vloeistof*. In het ultramicroscop heeft men een ongetwijfeld minder ruw criterium hiervoor, omdat men daarmee de beweging van uiterst kleine stofjes onder invloed van minimale krachten kan bestudeeren. Onze ervaringen bij het onderzoek met deze methode kwamen overeen met datgene, wat *Zocher en Stiebel* ²⁾ naar aanleiding van dit probleem vermelden: een goede beslissing is niet mogelijk; het gedrag van vele films doet aan dat van een tamelijk viskeuze laag denken, hetgeen natuurlijk zoowel bij vaste als bij vloeibare structuur mogelijk is. Het feit dat stofjes in vele gevallen (Ba-zouten van vetzuren) bewegen met behoud van onderlinge positie en afstand suggereert een vast-zijn van de film, terwijl men in andere gevallen (stearyl-alcohol) tot een vloeistofkarakter besluit.

We komen op dit vraagstuk, dat wij met behulp van electronenstralen op een beter gefundeerde wijze trachtten op te lossen, in het volgende hoofdstuk terug.

HOOFDSTUK IV.

ONDERZOEK MET BEHULP VAN ELECTRONENSTRALEN.

Al was het, zooals in de vorige hoofdstukken bleek, met de tot 1935 beschreven methodes mogelijk, een vrij goed inzicht te krijgen in de oriëntering van de moleculen in gecondenseerde films, er waren nog vele vragen, speciaal over de inwendige structuur van deze lagen, welke onbeantwoord bleven, terwijl het antwoord daarop voor ons van direct belang was. Allereerst was er de vraag, welke al bij het ultramicroscopisch onderzoek ter sprake kwam, in hoeverre gecondenseerde films (althans sommige) als „kristallijn” beschouwd mogen worden en in de tweede plaats, welke de structuur van deze kristallen is en hoe groot ze zijn.

Een punt van discussie tusschen verschillende auteurs vormde hier bijvoorbeeld, of het buiten de proeffout vallende verschil tusschen de waarde, welke men op grond van spreidingsproeven voor de „doorsnede” van een normale paraffineketen aangaf (20 \AA^2), en de waarde, welke hiervoor uit Röntgendiagrammen van driedimensionale kristallen berekend werd (18 \AA^2), te wijten was aan een minder dichte pakking van de ketens in de film, dan wel aan een scheeve stand van de ketens ten opzichte van het wateroppervlak, zooals gesuggereerd werd door de stand van de moleculen in de monokliene kristallen van hoogere vetzuren.

De methodiek van het onderzoek met electronenstralen, welke sinds de proeven van Davisson en Germer (1927)¹⁹⁾ zoo snel tot ontwikkeling was gekomen, bood hier goede vooruitzichten, omdat deze door hun sterke wissel-

¹⁹⁾ C. J. Davisson, L. H. Germer, *Physic. Rev.* **30**, 705 (1927).

werking met de materie juist voor de bestudeering van dunne lagen zoo bij uitstek geschikt waren gebleken. Echter leek het niet mogelijk om films op water met deze methode te onderzoeken, aangezien men hierbij in hoogvacuum moet werken. De gunstige ondervindingen, welke wij opgedaan hadden met het overbrengen van films op een vaste onderlaag volgens het voorbeeld van Langmuir en Blodgett²⁰⁾, waarbij ook ons gebleken was, dat de film zonder verandering van het oppervlak per molecule op de vaste onderlaag overging, deed ons de hoop koesteren, dat de structuur van de film daarbij geen belangrijke wijzigingen zou ondergaan. Het leek dus of hier de weg tot een nuttig onderzoek lag en de resultaten hebben dit optimisme op verschillende punten bevestigd.

Weldra deed zich de gelukkige omstandigheid voor, dat we door samenwerking met den heer J. de Wael, onder wiens leiding in het van 't Hoff-laboratorium een toestel voor electronenbuiging gebouwd werd, en die niet alleen het uitmeten van de buigingsdiagrammen maar ook verder een groot deel van het praktische werk voor zijn rekening nam, een onderzoek in deze richting konden beginnen. Aangezien de resultaten van dit „teamwork” al op verschillende plaatsen uitvoerig beschreven zijn^{20) 21)}, willen we daarvan hier slechts een korte samenvatting geven en speciaal op de voor ons verdere onderzoek belangrijke kwesties iets nader ingaan.

Voor het vervaardigen van de filmpraeparaten golden, wat betreft de experimenteele methodiek, natuurlijk ook hier de in het eerste hoofdstuk gemaakte opmerkingen: De films werden volgens de op blz. 22 aangegeven manier verkregen en onder de gewenschte oppervlaktedruk (18 dynes/cm) gebracht. In deze toestand kan de film gemakkelijk op een vaste onderlaag worden overgebracht, het beste, door het onderstaande water weg te hevelen en hem langzaam op

²⁰⁾ E. Havinga, J. de Wael, Rec. trav. chim. 56, 375 (1937).

²¹⁾ J. de Wael, Dissertatie Utrecht 1938.

een er onder opgesteld voorwerp te doen „landen” ²²⁾; of wel door een voorwerp langzaam door het met film bedekte oppervlak naar boven te bewegen, waarbij de film zich als een vlies om het voorwerp heen legt. Op deze wijze gelukt het, films op allerlei schoone oppervlakken — glas, nitrocellulose, metalen — over te brengen.

Zooals te begrijpen, doen zich vele variaties voor in de neiging van de film om zich op zoo'n onderlaag te hechten. De door ons veel gebruikte film van zuur Ba-stearaat (bij $p_H = 6,9$) gaat zoo goed op al deze lagen over, dat de voorwerpen volmaakt droog uit het water te voorschijn komen.

Dat de film inderdaad op het voorwerp is terecht gekomen, kan men controleeren daaraan, dat de draad, waarbinnen zich de film bevindt, tijdens de manoeuvre naar binnen komt en een kleiner oppervlak omsluit, nadat het voorwerp het wateroppervlak verlaten heeft. En wel is dit omsloten oppervlak evenveel kleiner geworden als het oppervlak van het voorwerp bedraagt; men zou dit zelfs in sommige gevallen kunnen gebruiken om op andere wijze moeilijk meetbare oppervlakken op elegante wijze te bepalen. Bovendien draagt ook het voorwerp zelf de sporen van deze behandeling; zoo worden met film bedekte glazen platen niet meer door vele vloeistoffen (water!) bevochtigd. Dit is heel mooi te zien bij opdruppelen van benzol, dat er, zonder eenig spoor achter te laten, afloopt. Deze „benzoltest” hebben we dikwijls toegepast ter controle, of werkelijk film aanwezig was.

Andere films, bijvoorbeeld sommige van de straks te bespreken groep B (blz. 33) en stearylalcohol, hechten zich minder gemakkelijk, meestal nog het beste op metalen; de voorwerpen komen nat uit het water, de film zit eerst na drogen eenigermate vast op de onderlaag en is er dan vaak gemakkelijk weer af te spoelen; de film van stearylalcohol geeft een negatieve „benzoltest”.

Uit de wijze van opbrengen en het feit, dat een op deze manier met film bedekt oppervlak niet door water bevochtigd wordt, kunnen we besluiten, dat de *hydrophiele groepen van*

²²⁾ Dit principe werd het eerst door A. A. Höchtlen toegepast.

de film naar de onderlaag toegekeerd zijn. Het is nu mogelijk een tweede laag aan te brengen door het voorwerp langzaam door het met film bedekte oppervlak naar beneden te bewegen. In deze tweede laag zijn de moleculen met hun hydrophiele groepen naar buiten gericht. Hijscht men het voorwerp weer uit het water, dan komt er een derde laag op, gelijk georiënteerd aan de eerste. Men kan, op deze wijze doorgaande, systemen opbouwen van een bekend aantal „alterneerende” lagen. Ook is het mogelijk om opeenvolgende gelijk georiënteerde lagen aan te brengen, bijvoorbeeld met ons in hoofdstuk VII beschreven toestel.

Het is hier niet de plaats om verder in te gaan op de zeer instructieve proeven, welke op dit gebied mogelijk zijn en waarvan het resultaat van Astbury, Bell, Gorter, van Ormondt²³), die aan op deze wijze verkregen lagen van eiwitten met een micrometerschroef de „dikte” van een eiwitmolecule maten, wel een van de meest frappante is. We verwijzen den belangstellenden lezer naar de artikelen van Langmuir en medewerkers, die op dit door hen ontdekte gebied zoo buitengewoon vindingrijk geëxperimenteerd hebben.

Zelf moeten we, na deze algemeene beschrijving van de methode van het overbrengen van films op een vaste onderlaag, welke ook noodig was in verband met het later te bespreken toestel voor bestudeering van chemische reacties, terugkeeren naar het gebruik ervan voor het onderzoek met electronenstralen. We kunnen bij dit onderzoek twee methoden toepassen, namelijk „doorstraling” of reflectie.

Voor doorstralingsopnamen is het noodzakelijk de films op een zeer dunne onderlaag over te brengen (electronenstralen hebben een zeer gering doordringingsvermogen). De op deze wijze verkregen opnamen geven de beste aanwijzingen over regelmatigigheden van de structuur in de richting evenwijdig aan de onderlaag. Omdat de kans bestond,

²³) W. T. Astbury, F. O. Bell, E. Gorter, J. van Ormondt, Nature 142, 33 (1938).

dat de structuur van de film beïnvloed zou worden door de aard van de onderlaag, hebben we hiervoor twee geheel verschillende stoffen gebruikt, namelijk *nitrocellulose* en *goud*.

Dunne *nitrocellulose*-huidjes werden verkregen door een druppel van een 2,5 % oplossing in amylacetaat op water te laten spreiden in een bak met een diameter van 20 cm. Na verdampen van de amylacetaat blijft een mooi homogeen vlies, ongeveer 200 Å dik, achter. De goudvliesjes maakten we door met aceton schoon gespoeld bladgoud op verdunde KCN-oplossing te laten drijven tot het voldoende dun geworden was. Zoowel de *nitrocellulose* als de Au-vliesjes werden op Pt-blikjes (waarin in het midden een opening met een diameter van ongeveer 2 mm) bevestigd: de eerste door ze met de blikjes van het water te scheppen en daarna goed te laten drogen in een exsiccator boven P_2O_5 , de tweede door ze op het Pt-blik met een microbrander zacht te verhitten.

We hebben nooit enig verschil gemerkt tusschen opnamen gemaakt van dezelfde film op *verschillende onderlagen*. Evenmin was er verschil tusschen het diagram van een film verkregen door spreiding van stearinezuur opgelost in een mengsel van aether en isobutanol (0,001 en 0,007 molair oplossing!), dan wel opgelost in petroleumaether ²⁴).

Bij *reflectiediagrammen* komt vooral de identiteits-periode loodrecht op de onderlaag te voorschijn. Deze werden meestal verkregen met films, welke op platina waren overgebracht. De voorkeur voor platina vond zijn oorsprong in de vrees, dat bij minder edele metalen verontreiniging van de oplossing, waarop gespreid werd, zou optreden en verder in de aangename mechanische eigenschappen van dit metaal.

Wij vatten nu de resultaten in het kort samen aan de hand van drie karakteristieke opnamen (zie blz. 105).

A. Figuur 7 stelt voor het buigingsdiagram van een „bariumstearaatfilm”, verkregen door spreiding van stearinezuur op Ba-acetaatoplossing ($p_H = 6,9$) ²⁵) en daarna op

²⁴) Deze laatste proeven namen wij speciaal met het oog op de sceptische opvatting, welke J. J. de Haas in zijn dissertatie (Delft 1935) huldigt, daar zijn critiek ons niet altijd voldoende gefundeerd toescheen.

²⁵) Zie voor de samenstelling van deze films blz. 59.

goud overgebracht. De hexagonale structuur van het deel van het buigingsbeeld dat aan de film moet worden toegeschreven, alsmede het feit, dat deze foto verkregen werd bij loodrechte doorstraling, laten zien, dat in deze film de ketens, welke de afbuigende vlakken vormen, in hexagonale pakking loodrecht op de onderlaag gerangschikt zijn. Men kan direct het oppervlak per molecule berekenen en vindt hiervoor 20 \AA^2 . Het buigingsbeeld wijst er op dat we met een kristalachtige structuur, en wel met een eenkristal te maken hebben. In vele gevallen veranderde het beeld niet wanneer we het filmpraeparaat loodrecht op de richting van de electronenbundel verschoven, waaruit we dus concluderen kunnen — als antwoord op onze laatste vraag —, dat de eenkristallen minstens enkele vierkante millimeters groot moeten zijn.

Binnen de proeffout hiermee identieke buigingsbeelden worden verkregen van films van de zure Ba-zouten van arachinezuur, palmitinezuur, n-octadecen-(2)-zuur(1), n-eikoseen-(2)-zuur(1) en van stearylalcohol (hechte alleen op Au).



Fig. 9.

Koolstofketen.

Het reflectiebeeld van de films van deze stoffen (Fig. 8) geeft een aantal evenwijdige banden te zien. Uit de afstand daarvan berekent men een periode in de richting loodrecht op het oppervlak van $2,6 \text{ \AA}$. Dit klopt met de op andere manier gevonden afstand d (zie Fig. 9). Het feit, dat de

banden weinig aanduiding geven van een regelmatige periode in het vlak loodrecht op de ketenrichting, voert ons tot de conclusie, dat de warmtebeweging in deze films vrij groot is, grooter bijvoorbeeld dan in de gewone driedimensionale kristallen van dergelijke stoffen, welke bij reflectie banden opleveren, waarin zeer duidelijk periodieke wisselingen in intensiteit (stippen) te zien zijn.

We hebben hier klaarblijkelijk te doen met een toestand, welke overeenkomst vertoont met die van een kristal vlak onder zijn smeltpunt. Inderdaad werd bij sommige koolwaterstoffen [Müller²⁶⁾] en bij stearylalcohol [de Wael²¹⁾] eenige graden beneden het smeltpunt een hexagonale modificatie gevonden. Het buigingsbeeld bij doorstraling van een hexagonaal eenkristal van stearylalcohol lijkt precies op dat van een monomoleculaire film. Een moeilijk punt is hier nog, waarom in de film voor deze hexagonale structuur zulk een voorkeur bestaat (men vindt deze structuur bij films van zeer vele stoffen; ook bij sterke koeling met vloeibare lucht trad overgang naar een andere structuur niet op), terwijl in de driedimensionale phase deze modificatie meestal een stabiliteitsgebied van slechts enkele graden heeft. Waarschijnlijk moet dit zoo verklaard worden dat, terwijl in de monomoleculaire laag de aantrekkende en ordenende krachten kleiner zijn dan in het driedimensionale kristal en men dientengevolge een uitgesproken vloeistofstructuur zou verwachten, de ongunstige grensvlak-energie hiervan, of, moleculair-theoretisch gesproken, de geringe affiniteit van de paraffineketens tot de onderlaag, een algeheele desoriëntering van de ketens tegengaat. Men zou ook kunnen zeggen dat de film een negatieve „spreidingscoëfficiënt” heeft. Nog sterker is natuurlijk het verzet tegen het, met expansie gepaard gaande, „smelten” van de film, wanneer deze onder hooge oppervlaktedruk staat. Een com-

²⁶⁾ A. Müller, Proc. Roy. Soc. London A 127, 417 (1930),
138, 514 (1932).

promis wordt nu gevonden in deze hexagonale structuur, waar de moleculen nog wel een tamelijk groote bewegingsvrijheid hebben, maar toch contact tusschen paraffine en water ten koste van het contact paraffine met paraffine, vermeden wordt ²⁷⁾).

B. Een buigingsbeeld als in Fig. 10 weergegeven treedt op bij films van een tweede groep zuren op Ba-acetaat-oplossing: α -broomstearinezuur, methyl-stearylmalonzuur, ω -oxyaethyl-stearylmalonzuur, α -oxystearinezuur, monostearylester van maleinezuur. De doorstralingsdiagrammen van deze films wijzen weer op een hexagonale structuur met een „moleculair oppervlak”, dat maar weinig grooter is dan dat van de films van de vorige groep. Echter moet men uit het optreden van Debye-Scherrer-ringen tot polykristallijn karakter besluiten.

De reflectiediagrammen verschillen ook van die van de vorige groep in zooverre dat de banden gebogen zijn, en wel des te sterker naarmate de moleculen, waaruit de film bestaat, een „dikkere kop” hebben. Dit gebogen zijn laat ons zien dat de ketens hier niet alle loodrecht op het oppervlak staan, maar willekeurig over verschillende standen verdeeld zijn. Het bij loodrechte doorstraling verkregen beeld, dat in vele gevallen zeer zwak is, is afkomstig van de fractie, welke tennaastebij loodrecht op de onderlaag staat.

Het bij groep A gevonden oppervlak per molecule klopt met dat wat met het L-A-spreidingstoestel gevonden werd. Dit sterkt ons dus in de overtuiging, dat de structuur van de film op het water en op een vaste onderlaag niet veel verschilt. Bij groep B is het oppervlak per molecule, gemeten in de L-A-trog, meestal grooter dan dat, berekend voor de ketens, welke het electronenbuigingsbeeld bij doorstraling

²⁷⁾ Men zal opmerken dat we in deze zeer simplistische beschouwing een monomoleculaire laag eerst dan vloeibaar noemen, wanneer de moleculen niet alleen translatiebewegingen uitvoeren, maar ook betrekkelijk willekeurige standen in de ruimte innemen, zooals bijvoorbeeld in „expanded” films (zie blz. 36).

opleveren. Dit leidt ons, in verband met de reflectiediagrammen, vanzelf tot de volgende voorstelling van de films van deze moleculen, welke gekarakteriseerd zijn door een „knobbel” aan het eind, dat in het water duikt. De koppen zijn in dichte pakking in het water opeengedrongen, de ketens erboven hebben ruimte en kunnen allerlei standen innemen. Hun onderlinge attractie houdt hen in kleine bosjes van hexagonale pakking bijeen, waarbij allerlei oriëntaties ten opzichte van het oppervlak mogelijk zijn.

Bij enkele stoffen (α -oxystearinezuur) treedt de in het vorige hoofdstuk beschreven complicatie op, dat er zich in de lagen ook driedimensionale kristallen bevinden, waardoor men met de bovenstaande interpretatie eenigszins voorzichtig moet zijn.

Tusschen groep A en B in staan de films van stoffen zoals **tristearine**, welke een op polykristallijne structuur wijzend doorstralingsdiagram leveren, maar waarbij de ketens wel alle loodrecht op de onderlaag staan. De vorming van eenkristallen wordt hier klaarblijkelijk bemoeilijkt doordat de ketens aan het onder eind door hun binding aan het glycerine-molecule in ietwat gedrongen toestand komen te verkeer en. We zien dus, zooals ook goed te begrijpen is, dat eenkristallen veelal optreden bij die vetzuurderivaten, welke een gladde, rechte keten kunnen vormen. Aan ruimtemodellen ²⁸⁾ merkt men in dit opzicht een frappant verschil op bij ketens met een dubbele binding, waarvan de transverbinding in vorm sterk de verzadigde keten benadert, de cisverbinding daarentegen altijd een uitgesproken knik vertoont. Men is geneigd hieruit stereochemische conclusies te trekken, bijvoorbeeld dat *n*-octadecen-(2)-zuur(1) en *n*-eikoseen-(2)-zuur(1) (mooie eenkristallen!) een transconfiguratie hebben. Hierin wordt men gesterkt door resultaten bij structuurchemisch bekende verbindingen: bij de monostearylester van fumaarzuur (de

²⁸⁾ Een leerzaam beeld geven ook hier de „Kalottenmodellen” volgens H. A. Stuart, Z. physik. Chem. B 27, 350 (1934).

transverbinding) is er aanduiding van vorming van groote kristallen in de film, terwijl bij de monostearylester van maleinezuur dit niet gevonden is.

Enkele vluchtige pogingen om ook nog stoffen van ander type, zooals cholesterine, stearylmandelzuur, te onderzoeken, stuitten op moeilijkheden, waardoor een goede interpretatie slechts na uitgebreid onderzoek mogelijk leek. We kunnen echter wel zeggen, dat er geen aanwijzing voor vorming van eenkristallen was.

Hoewel we dus eenig voorbehoud moeten maken waar het de kennis van de structuur van monomoleculaire lagen op water betreft, aangezien het bijvoorbeeld niet onwaarschijnlijk lijkt, dat de moleculen daar een grootere vrijheid voor translatiebewegingen hebben dan op vaste onderlagen, mogen we als conclusie toch wel zeggen, dat we door bovengenoemde proeven een bevredigend antwoord gekregen hebben op de door ons bij het begin gestelde vragen.

HOOFDSTUK V.

SAMENVATTING VAN DE GEGEVENS OVER DE BOUW VAN MONOMOLECULAIRE LAGEN.

Voor we in het volgende gedeelte beginnen met de bespreking van het hoofdthema van onze onderzoekingen, namelijk chemische reacties aan monomoleculaire lagen, willen we het eerste deel van dit proefschrift, waarin de fysische metingen werden besproken, met behulp waarvan we ons een beeld poogden te vormen over de toestand van de materie in de door ons gebruikte films, besluiten met een samenvattende beschrijving van het op de tot nu toe bekende gegevens gebaseerde inzicht.

Stoffen, die gemakkelijk een monomoleculaire laag op water kunnen vormen, zijn gekarakteriseerd doordat hun moleculen, naast een relatief groote hydrophobe rest, welke hen tegen algeheel oplossen in water behoedt, één of meer hydrophiele groepen bezitten (eiwitten en andere hoogmoleculaire stoffen blijven hier buiten beschouwing). Dergelijke stoffen kunnen in deze films, afhankelijk van hun bouw en de samenstelling van de onderlaag, alsmede van de temperatuur en het per molecule beschikbare oppervlak, in verschillende „tweedimensionale” aggregatietoestanden voorkomen:

1) *Gasvormige films*, bij groot oppervlak per molecule. Verband tusschen het moleculair oppervlak (O) en de oppervlaktedruk (S) wordt hier, analoog aan de wet van Boyle-Gay-Lussac, bij benadering gegeven door $S \times O = RT$.

2) „*Geëxpandeerde*” *films*. Voor deze toestand, welke tusschen 1) en 3) instaat, verwijzen we naar de hypothese van Langmuir²⁹⁾, die deze lagen opvat als duplex-films, bestaande uit een extreem dunne vloeibare paraffinelaag ge-

²⁹⁾ I. Langmuir, J. Chem. Physics 1, 756 (1933).

vormd door de ketens, met een grenslaag paraffine-lucht en een grenslaag paraffine-water, in welke laatste de hydrophiele groepen opgehoopt zijn en een vrijheid van beweging hebben zoo groot, dat hij aan die in een tweedimensionaal gas doet denken.

3) *Gecondenseerde films*, waarin de moleculen in dichte pakking opeenstaan en de toestand meestal het best met die in driedimensionale kristallijne phase te vergelijken valt.

Onze eigen onderzoekingen hebben zich hoofdzakelijk tot de laatste categorie beperkt en wel tot films van stoffen, die door hun eenvoud de best interpreteerbare gegevens konden opleveren: vetzuren met rechte paraffineketen en dito alcoholen en esters.

Wanneer men de gegevens van metingen met het L-A-toestel, electronenstralen en ultramicroscop combineert, kan men in de eerste plaats de conclusie trekken, dat men hier in tal van gevallen werkelijk te maken heeft met lagen, die niet meer dan één molecule dik zijn en reproduceerbare eigenschappen vertoonen. De structuur van de film blijkt dan afhankelijk te zijn van de vorm en aard van de eindgroep en de lengte van de keten.

A. Stoffen met eenvoudige eindgroep ($-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COO}$ -ba) en een keten van 15 tot 19 C-atomen. Zij geven films, waarin de ketens in dichte pakking loodrecht op de onderlaag staan. De toestand valt het best te karakteriseeren met de naam: *tweedimensionale hexagonale eenkristallen*. Men moet echter wel tot een vrij intensieve warmtebeweging besluiten. Verdere eigenschap: geringe samendrukbaarheid.

B. Stoffen met een gecompliceerdere eindgroep. Ook hier kan men nog met zeker recht van een kristalachtige structuur spreken, waarbij de *kristallen* echter *zeer klein* zijn. Beter is nog de vergelijking met een verschijningsvorm van de materie, waarvan de naam het dubbelzinnig karakter tracht weer te geven: de vloeibare kristallen. De hydrophiele groepen zitten hier dicht opeengepakt, de ketens staan in bundels van hexagonale structuur bijeen. Als de onregelmatigheid bij de hy-

drophiele groep niet groot is, staan de ketens nog hoofdzakelijk loodrecht op de onderlaag (tristearine), naarmate de „knobbel” aan het ondereind van het molecule grooter is (α -Br-stearinezuur, gesubstitueerde malonzuren), treden oriëntaties met grooter hoek ten opzichte van de normaal op het grondvlak meer op de voorgrond. In extreme gevallen zijn ze bijna willekeurig over de verschillende mogelijke standen in de ruimte verdeeld. Dan is ook de samendrukbaarheid van de film dikwijls vrij groot.

We geven tot slot een lijst van de gegevens van de belangrijkste door ons onderzochte films.

Film bestaat uit:	Onderlaag	Structuur van de film	Mol. opp. in Å ²	Mol. opp. in Å ² a)	Stabiliteit en homogeniteit
stearylalcohol	goud	hexagonaal	20,0	19	goed
Ba-zout van: stearinezuur	goud		20,0	19,8	goed
n-octadeceen-(2)-zuur-(1)	nitrocellulose	monokristallijn	20,0	19,8	
	goud		19,9		
arachinezuur	nitrocellulose		19,9	19,4	
n-eikoseen-(2)-zuur-(1)	nitrocellulose		19,8		
tristearine	goud		20,1		goed
	nitrocellulose		20,0		
Ba-zout van:		hexagonaal			
α-oxystearinezuur	nitrocellulose	polykristallijn	20,1	(21) c)	slecht
monostearylester van fumaarzuur	nitrocellulose		19,9		vrij goed
monostearylester van maleinezuur	nitrocellulose		20,5	(25,5) c)	matig
α-Br-stearinezuur	goud		21,0 b)	24,5	goed
methyl-stearylmalonzuur	goud	onregelmatig	22,0 b)	(30) d)	goed
ω-oxyaethyl-stearylmalonzuur	goud		23,0 b)	(40) e)	
Onderzoek met electronenstralen				L-A-toestel	Ultramicroscop enz.

a) bij 18 dynes/cm.

b) geeft het oppervlak van de „ketendoorsnede” aan.

c) gemeten op gedestilleerd water.

d) „ „ Ba⁺⁺-bevattende oplossing bij p_H = 4,5.

e) „ „ 0,01 n HCl.

TWEEDE GEDEELTE

CHEMISCH ONDERZOEK VAN
MONOMOLECULAIRE LAGEN

HOOFDSTUK VI.

INLEIDING.

Toen in 1933 te Utrecht onder leiding van F. Kögl een begin gemaakt werd met de studie van reacties in films, was er op dit gebied nog maar zeer weinig werk gedaan. Slechts een paar opmerkingen waren in de literatuur te vinden, o.a. over de verzeeping van γ -stearolacton op alkalische vloeistoffen. Sedertdien heeft vooral Rideal met zijn medewerkers zich met dit onderwerp beziggehouden en met behulp van fysische methodes (L-A-toestel, metingen van de potentiaalsprong) verschillende reacties bestudeerd. Eén van de aardigste gevallen was wel het eerst onderzochte: de oxydatie van onverzadigde zuren op permanganaatoplossing³⁰⁾. Uit de metingen kon men opmaken, dat de oxydatie van oliezuur in monomoleculaire laag langzamer verliep naarmate de film sterker gecompriëerd was. Dit kunnen we ons direct duidelijk maken door te bedenken, dat bij kleiner oppervlak de zich midden in het molecuule bevindende dubbele binding moeilijker met de waterige onderlaag in contact kan komen, doordat de moleculen zich als het ware oprichten. Van de andere onderzochte reacties (auto-oxydatie van onverzadigde verbindingen, verzeeping van stearolacton en esters van vetzuren, enzymatische processen, photochemische reacties) spreken vooral de proeven, waarbij in de film een model wordt gezocht voor haemolyseverschijnselen³¹⁾ sterk tot de verbeelding.

Wat echter nog ten eenenmale ontbrak was een methodiek, welke een chemisch onderzoek van de reactieproducten

³⁰⁾ A. H. Hughes, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. London A **140**, 253 (1933).

³¹⁾ J. H. Schulman, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. London B **122**, 29 (1937).

mogelijk maakte en daardoor het onderzoek op een meer algemeene basis zou kunnen brengen. Dit was vooral daarom van groot belang, omdat men niet van te voren mocht aannemen, dat de omzettingen hier net zoo als in driedimensionale phase zouden verlopen, en dientengevolge zeer voorzichtig moest zijn met de discussie van tijdens of na de reactie gemeten physische eigenschappen van de film.

Welke zijn nu de factoren, die aan reacties in monomoleculaire gecondenseerde films een bijzonder karakter geven? Zonder naar volledigheid te streven willen we een paar punten naar voren brengen, die ons voorstellingsvermogen eenig houvast geven.

Er moet dan allereerst genoemd worden de **concentratie van de bestanddeelen** in zoo'n grenslaag. Niet alleen dat de moleculen van de film zelf in zeer dichte pakking opeenstaan, waardoor specifieke reactie-omstandigheden worden geschapen, ook de concentraties in de laag vlak onder de film zijn in het algemeen anders dan meer in het midden van de waterige oplossing. Zoo zal bijvoorbeeld de p_H — voor zoover men hiervan tenminste mag spreken — er anders zijn, hetgeen een sterke invloed op de snelheid van vele reacties zal hebben. Immers H^+ - en OH^- -ionen staan als katalysatoren bij uitnemendheid bekend. Men mag ook het optreden van „oligodynamische” effecten verwachten, vooral van meerwaardige ionen (Cu), omdat, ook indien in de onderstaande vloeistof slechts sporen van metalen zijn te vinden, zij in de grenslaag toch in zoo'n concentratie aanwezig kunnen zijn, dat zij merkbaar invloed uitoefenen op het gebeuren in de film!

In de tweede plaats zijn de **moleculen op zeer speciale wijze georiënteerd**. Dit maakt, dat bij de reacties tusschen de moleculen van de film onderling en ook bij reacties met stoffen uit de aangrenzende phasen, interessante mogelijkheden aanwezig zijn. Bij films, welke we als kristallijn mogen opvatten, kunnen we bij deze reacties zelfs van „topochemie” (scheikunde onder invloed van roosterkrachten) spreken. We moeten hiervan dus ook de consequenties verwachten in

zooverre, dat stereochemisch bijzondere producten kunnen ontstaan. Een van de stoutste veronderstellingen is hier wel, dat optisch actieve producten zouden optreden, waarvan we reeds in de inleiding gewaagden.

Als hiermee samenhangend punt willen we noemen het feit, dat de **vorm van de moleculen** kan afwijken van de meest voorkomende vorm in oplossing, waardoor de sterische factor voor een bepaalde reactie zoowel in gunstige als ongunstige zin kan beïnvloed worden. Ook denken we aan het geval, dat moleculen met twee voor een reactie met stoffen uit de onderlaag (of ook uit de lucht) in aanmerking komende groepen, zich zoodanig in de grenslaag oriënteren, dat slechts één van die groepen met het water in aanraking komt en mogelijkheid voor reactie heeft.

Tenslotte kan men nog overwegen, dat de **energetische toestand van de moleculen** anders moet zijn dan in de homogene oplossing, waarbij we bijvoorbeeld denken aan de vrij groote potentiaalsprong, die in zoo'n grenslaag optreedt ³²⁾.

Om deze problemen te kunnen bestudeeren moest dus een methode gevonden worden, welke mogelijk maakte, reactieproducten vrij van verontreinigingen en in redelijk groote hoeveelheid te isoleeren, zoodat een goed chemisch onderzoek ervan mogelijk was.

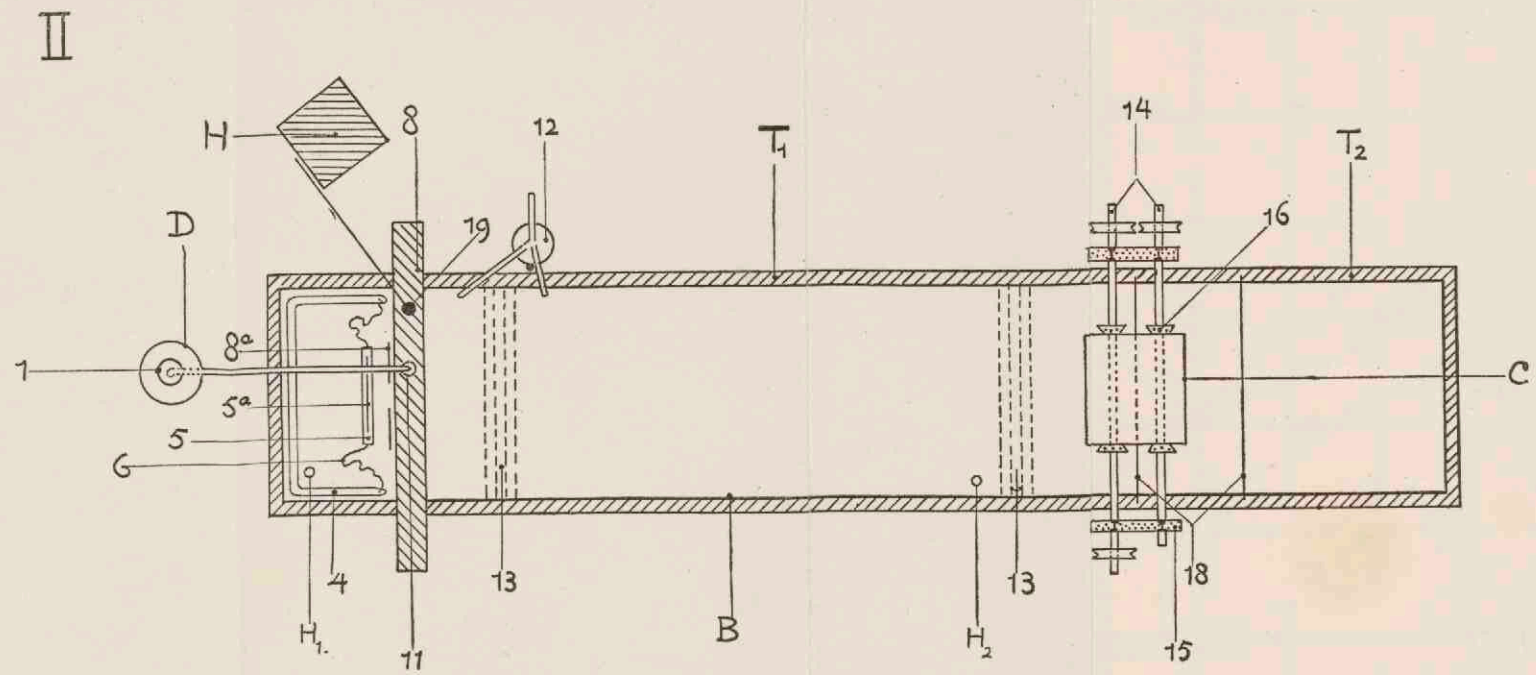
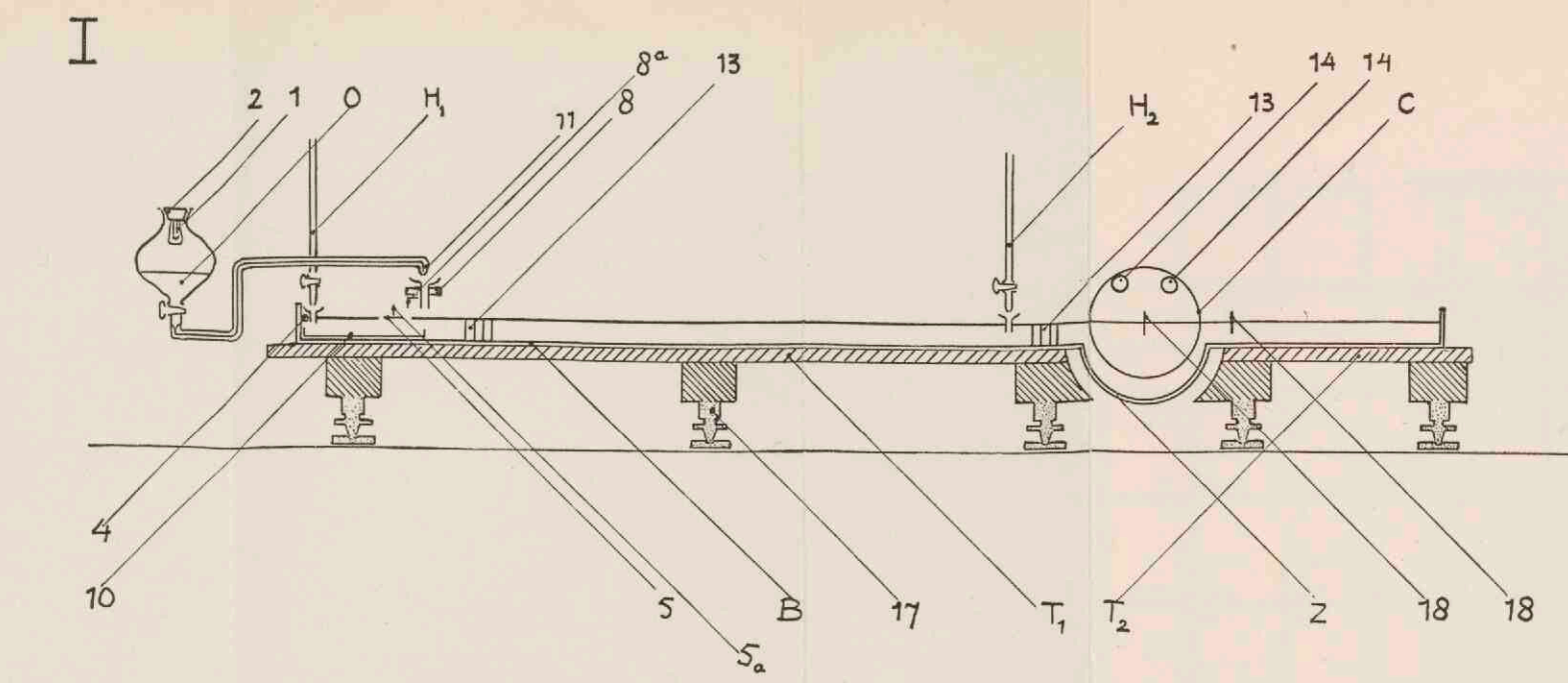
De eerste methode, welke bij het begin van het onderzoek door A. A. H ö c h t l e n toegepast was, bestond eenvoudig daarin, dat men de stof spreidde boven de oplossing, waarmee de film moest reageeren en na afloop van de reactie het product met geparaffineerde barrières samenperste, zoodat het in driedimensionale vorm zichtbaar werd en gemakkelijk

³²⁾ Mocht de lezer, onder de indruk geraakt door deze opsomming, vreezen dat de heele scheikunde in deze films „op zijn kop” zou komen te staan, dan moeten we hem geruststellen en vermelden, dat dit helaas meestal niet het geval zal zijn. Vooral in de eenvoudige gevallen van films van vetzuren enz. zal men nog wel zooveel aanknooppingspunten met de bij homogene reacties gevonden feiten hebben, dat een niet al te onverteerbare discussie mogelijk wordt.

met een glazen latje van het oppervlak geschept kon worden ³³⁾. Na eenige verbeteringen, vooral hierin bestaande, dat een niet te kleine spreidingsbak ($120 \times 36 \times 1,5$ cm) gebruikt werd en de film gedurende de reactie door een compressor onder constante oppervlaktedruk gehouden werd, bleek deze methode in vele gevallen zeer bruikbaar, in het bijzonder wanneer het om oriënteerende proeven ging, waarbij met niet te groote hoeveelheden reactieproduct volstaan kon worden. Door een kleine wijziging is het bij reacties, die gepaard gaan met een verandering van het moleculair oppervlak, tevens mogelijk, een indruk te krijgen over het verloop van de reactie als functie van de tijd. We verwijzen, wat de techniek betreft, naar de beschrijvingen van de proeven over de oxydatie van *n*-octadecen-(2)-zuur-(1) met permanganaat en de lactoniseering van γ -oxystearinezuur (blz. 70 en 88). De methode heeft echter voor nauwkeurige studie verschillende bezwaren: vrij groote kans op verontreiniging; vele films laten zich niet zoo comprimeeren, dat ze gemakkelijk van het oppervlak geschept kunnen worden. Bovendien is het ook bij een groote spreidingsbak een zeer inspannend en tijdroovend werk om eenige tientallen milligrammen reactieproduct te verzamelen, zooals dat voor een goed chemisch onderzoek vaak een vereischte is.

Daarom ontwierpen wij een toestel, dat aan deze bezwaren tegemoet kwam en bovendien nog andere mogelijkheden bood. Het aan dit, in het volgend hoofdstuk beschreven, apparaat ten grondslag liggende denkbeeld was wel, dat het continu werken moest, dus aan de eene kant voortdurend nieuwe stof in de vorm van monomoleculaire laag aanvoeren en, na de reactie, de producten weer in hetzelfde tempo wegvoeren en op een geschikte manier verzamelen.

³³⁾ Uit literatuuronderzoek bleek ons, dat Adam zich reeds in het klein van deze methode bediend had om met een kleurreactie de verzeeping van nitrocellulose in monomoleculaire laag op loog te bewijzen. Trans. Faraday Soc. 29, 96 (1933).




 Hout
 Metaal

Fig. 11.
 Toestel voor het bestudeeren van reacties in films.
 I. Doorsnede. II. Bovenaanzicht.

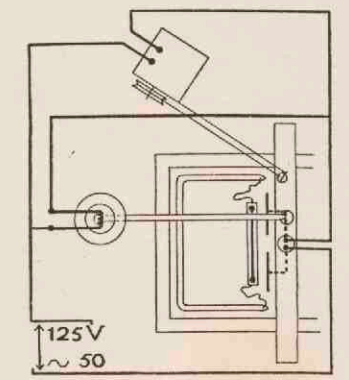


Fig. 12.
 Schema van de schakeling.

Voor we met de bespreking van de onderzochte reacties beginnen is het gewenscht, een beschrijving van dit toestel te geven.

HOOFDSTUK VII.

HET TOESTEL.

De beschrijving van het toestel moge worden verduidelijkt door Fig. 11, I en II, een verticale lengtedoorsnede ³⁴⁾ en een bovenaanzicht, alsmede door de foto aan het begin van deze dissertatie. Terwille van de overzichtelijkheid willen we, onder verwijzing naar deze afbeeldingen, achtereenvolgens behandelen:

A. de bak,

B. het mechanisme, dat film levert en deze onder constante oppervlaktedruk houdt,

C. het toestel, dat de film wegneemt en verzamelt.

Tot slot geven we in het kort enkele mogelijkheden van uitvoering en bestudeering van reacties aan.

A. Als bak (B) gebruikten wij een ondiep, rechthoekig vat ($180 \times 31 \times 1,5$ cm), waarin op ongeveer $\frac{3}{4}$ van de lengte een zak (Z) was gemaakt in de vorm van een halve cylinder (as evenwijdig aan de korte zijde van de bak, diameter 18 cm). Deze vorm en afmetingen waren gekozen opdat, bij een behoorlijk groot oppervlak, de inhoud niet te groot zou zijn en dat de bak, met het oog op schoonmaken enz., goed te hanteeren zou zijn in een beperkte laboratoriumruimte. Hij werd eenvoudig uit een rechthoekige gepolijste roodkoperen plaat gevouwen, behalve de zijwanden van de zak, welke afzonderlijk geknipt en daarna met zilver vastgesoldeerd werden. Ook voor het dichtsoldeeren van de hoeken werd zilver gebruikt.

De bak rust op twee houten tafels (T_1 en T_2), die met

³⁴⁾ In deze „doorsnede” is de diepte van de bak in verhouding te groot geteekend.

stelschroeven (17) in horizontale stand gebracht kunnen worden. Deze tafels zijn 2 cm breder dan de bak; op de uitstekende randen ervan kunnen met pinnen latjes van 2 cm hoogte worden aangebracht, waarop de glazen platen rusten, welke de bak tegen verontreiniging door stof behoeden. Voor het schoonmaken en paraffineeren van de bak (zie blz. 10) hebben wij een speciaal gemaakt zinken bad ($220 \times 50 \times 5$ cm) gebruikt.

Het is bij vele reacties noodig dat de bak in afdeelingen verdeeld wordt, welke vloeistoffen van verschillende samenstelling bevatten. Hiertoe dienen roodkoperen geparaffineerde *barrières* (13), die tijdens het paraffineeren van de bak gemakkelijk op de gewenschte plaatsen bevestigd kunnen worden. In de teekening is een veel gebruikte verdeling in drie vakken aangegeven, in het vervolg aangeduid met (van links naar rechts): I: spreidingsvak, II: reactievak, III: verzamelvak. Als het toestel in gebruik is staat het water in de bak ongeveer 0,5 cm onder de rand, zoodat de *barrières* juist onder water zijn en de film ongehinderd over het oppervlak kan bewegen, terwijl diffusie van het eene vak naar het andere tot een minimum beperkt blijft (zie ook blz. 55).

B. De stof wordt in monomoleculaire laag op het oppervlak van het water gespreid, doordat de oplossing (0) uit de opening (11) van de *druppeltrechter* (D) op het oppervlak druppelt. Vorm en stand van deze druppeltrechter (de opening moet zich op dezelfde hoogte als het oppervlak van de oplossing bevinden) zijn zoodanig, dat dit slechts dan geschiedt, wanneer de lucht boven de oplossing verwarmd wordt, doordat het lampje (1) brandt. De film wordt onder een constante oppervlaktedruk gehouden, door een weinig compressorolie (zie blz. 22), welke zich bevindt binnen het op het water drijvende „compressorsysteem”, bestaande uit een dubbel omgebogen glazen buis (4), rubberbandjes (6) en een dun mica latje (5) (afmeting van deze „vlotter”: $12 \times 1 \times 0,05$ cm). Alle onderdeelen van dit compressorsysteem zijn zorgvuldig met paraffine bedekt.

De gearaffineerde rubberbandjes verkregen we door dun rubber isolatieband onder gesmolten paraffine (bij 80°) te dompelen en vervolgens vacuüm te zuigen, waarbij de lucht uit de poriën van het rubber ontwijkt. Verbreekt men daarna het vacuüm, dan dringt de paraffine in de poriën. Na verwijderen van overtollige paraffine en afkoelen kan men met een scheermes zeer dunne reepen (0,5 mm) van de nu ietwat stijve band snijden, welke, mits in het donker bewaard, lange tijd goed blijven. Zij bleken verre te verkiezen boven de gewoonlijk gebruikte gearaffineerde draden, omdat ze, ook als ze wekenlang op het water gelegen hadden, geen neiging tot lekken vertoonden.

Op de *vlotter* is een dubbel omgebogen Pt-draad (5a) met paraffine zóó vastgekit, dat de korte uiteinden (3 mm) ervan loodrecht op het oppervlak vrij in de lucht uitsteken. Wordt nu door het onder C te beschrijven mechanisme langzaam film van het oppervlak weggenomen, dan verplaatst zich de vlotter (die door de buigzaamheid van de rubberbandjes gemakkelijk over het oppervlak bewegen kan) naar rechts (zie tekening), totdat de uiteinden van de Pt-draad (5a) contact maken met twee Pt-blikjes (8a), welke aan een verstelbaar plankje (8) bevestigd zijn en zóó opgesteld worden, dat ze ieder één van de uiteinden van de Pt-draad opvangen. Daardoor wordt een stroomkring (125 V. ∞) gesloten, waarbij het lampje (1) gaat branden, totdat diens gevolg een druppel oplossing op het water valt. Deze zal zich op het oppervlak uitspreiden en daarbij de vlotter terugduwen. Het contact wordt verbroken; de in de oplossing aanwezige te spreiden stof bedekt het vrijgekomen oppervlak als monomoleculaire laag. En nu kan het spel weer van voren af aan beginnen, de vlotter beweegt zich weer langzaam naar de contactplaten toe enz. enz. Men ziet, dat zoo telkens nieuwe film op het oppervlak gebracht wordt en dat deze voortdurend onder constante oppervlaktedruk blijft.

Een moeilijkheid, die in het begin geregeld contrôle noodzakelijk maakte, trad op, doordat de Pt-draad na het contact maken soms aan de Pt-plaatjes bleef „kleven” (waarschijnlijk doordat bij het sluiten of verbreken van de stroom een boogje ontstaat, hetwelk het Pt ter plaatse aan elkaar lascht). Door-

dat de stroom dus niet weer verbroken werd, druppelde er dan steeds meer oplossing op het oppervlak en kon de heele proef mislukken. We slaagden er in, dit euvel te verhelpen door een, met een electriche gramfoonmotor gedreven, miniatuur-*heimachine* (H) te bouwen, welke, telkens als er contact gemaakt werd door de vlotter, met een gewichtje (19) op het plankje, dat de contactplaten droeg, tikte en zoo het kleven van de vlotter ophief.

Ook hebben we aandacht moeten besteden aan het *oplosmiddel*, waarin de te spreiden stof opgelost was. Dit moet zelf, wanneer het op water gebracht wordt, een sterke neiging tot spreiden vertoonen, zoodat het in staat is de vlotter achteruit te duwen en ruimte voor de nieuwe film te maken. Het beste resultaat hadden we met aether, waaraan 5 % isobutylacetaat of amylacetaat was toegevoegd. Ook aether alleen of mengsels van aether met aethylacetaat of isobutanol bleken in sommige gevallen bruikbaar. Dat er werkelijk onder deze omstandigheden een homogene monomoleculaire laag ontstaat, werd gecontroleerd ten eerste ultramicroscopisch en ten tweede door het oppervlak, bij dergelijke wijze van spreiding verkregen, te vergelijken met dat wat men bij dezelfde druk in het Langmuir-Adam toestel vindt. Dit bleek te kloppen. Bovendien merkt men onvolkomen spreiding ook op straks te bespreken manier direct op.

Onder het compressorsysteem was in de bak een klein bakje (10) (eveneens geparaffineerd rood koper, afmetingen $29 \times 20 \times 0,8$ cm) geplaatst. Wanneer de bak schoongemaakt moet worden en daarvoor het water weggezogen wordt, zakt het compressorsysteem daar in zijn geheel in, zoodat het intact kan blijven en vrees voor verontreiniging van de bak door compressorolie niet hoeft te bestaan.

Het *aantal druppels*, dat per keer op het oppervlak valt, kan men regelen door de kurk (2), waarmee de druppel-trechter is afgesloten, meer of minder vast aan te drukken. Voor een goede werking is noodig, dat er hier noch een te groote noch een te kleine lekkage van lucht optreedt.

C. Om de stof, welke zich gedurende een zekere tijd in monomoleculaire laag op het water bevonden heeft, weg te voeren en te verzamelen hebben we gebruik gemaakt van de op blz. 28 beschreven verschijnselen, waarbij bleek, dat een onder constante oppervlakedruk staande monomoleculaire film zich hecht op een schoon voorwerp, dat door het wateroppervlak naar boven of naar beneden wordt bewogen. Dit proces kon voor het door ons gewenschte continubedrijf geschikt gemaakt worden door een *cylinder* (C) (glas of gepolijst zilver, lengte 14 cm, diameter 13 cm) met zijn as evenwijdig aan de korte kant van de bak zóó op te stellen, dat hij gedeeltelijk onder water gedompeld is, en hem dan langzaam om zijn as te laten draaien. Binnen de cylinder loopt over de geheele breedte van de bak een barrière (18), welke het met film bedekte gedeelte van het oppervlak afsluit van de rest, zoodat de cylinder aan de kant waar hij uit het water komt de film (als een vlies) meeneemt en daarbij zelf dus aan binnen- en buitenkant met film bedekt wordt. Afhankelijk van omwentelingssnelheid, constitutie van de film, al of niet verwarmen van het gedeelte van de cylinder dat zich buiten het water bevindt, kunnen zich twee gevallen voordoen:

1) Wanneer de cylinder langzaam draait en, zoo noodig, met een elektrische lamp verwarmd wordt, hecht de film zich er zeer vast op en blijft, ook wanneer hij weer in het water duikt, op de onderlaag zitten. De film wordt dus als het ware op de cylinder gerold en zoo verzameld. Indien het proces goed verloopt ziet men, vooral op een metalen cylinder, mooie interferentiekleuren optreden, veroorzaakt door de steeds dikker wordende laag van opgerolde film³⁵). Als er bijzonderheden optreden, bijvoorbeeld dat de film op het water samenschrompelt, merkt men dit direct, doordat de laag op de cylinder door de inhomogeniteit zichtbaar wordt en de

³⁵) Op deze manier opgerolde films vormen een nieuw soort systemen, bestaande uit niet alterneerende, met de hydrophiele groepen naar de onderlaag toegekeerde, lagen (tenminste als deze tijdens het proces niet „omklappen“).

interferentiekleuren onregelmatig worden. Na afloop kan het aldus opgerolde product, hetzij mechanisch, hetzij door geschikte oplosmiddelen, van de cylinder worden afgenomen en verder worden onderzocht.

2) Wanneer de rol niet te langzaam draait en zich slechts voor een gering gedeelte buiten het water bevindt, blijft tusschen de film en de onderlaag een dunne waterhuid zitten en schuift de film eraf, wanneer hij weer met het wateroppervlak in aanraking komt. Zoo werkt de cylinder dus hier als een soort baggermolen, welke de film van het eene oppervlak afneemt en op het andere deponert. Na korte tijd begint de laag op het door de barrières (18) begrensde „ontvangoppervlak” tot duidelijk zichtbare schollen in elkaar te schuiven. Het product wordt zodoende als een volumineuze massa op het oppervlak opgehoopt en is daar gemakkelijk af te scheppen.

Het is gewenscht, dat de cylinder regelmatig en voortdurend in hetzelfde tempo draait. Hij rust op vier conische wieltes (16), die op twee hardstalen assen (14) bevestigd zijn. De assen zijn in messingblokken (15) gelagerd, welke op de gewenschte hoogte gebracht en door stelschroeven nauwkeurig horizontaal gesteld kunnen worden. We hebben alles aan deze inrichting (evenals trouwens bij andere deelen van het toestel) verstelbaar gemaakt, zoodat ook zonder bezwaar cylinders van verschillende afmetingen te gebruiken zijn. De assen waren gekoppeld en werden langzaam en gelijkmatig rondgedraaid door een synchroonmotortje (zoo veel mogelijk trillingsvrij opgesteld) via verschillende instelbare vertragungsinrichtingen. Door deze laatste was het mogelijk, de draaisnelheid naar willekeur te regelen.

Voor het gebruik werden de cylinders schoon en vetvrij gemaakt: de glazen, door ze in sterk zoutzuur en vervolgens in methylalcoholische loog te spoelen, de zilveren en verzilverde cylinders door ze zorgvuldig met een zachte lap glanzend te wrijven en daarna in methylalcoholische loog te ontvetten.

De gang van zaken is dus kort samengevat als volgt: tel-

kens wanneer de vlotter contact maakt, valt er een druppel oplossing op het oppervlak bij het eene uiteinde van de bak. De vlotter gaat achteruit en de, zich in de oplossing bevinde, te spreiden stof neemt het vrijgekomen oppervlak als monomoleculaire laag in beslag. De film schuift regelmatig over het oppervlak in de richting van de cylinder. Deze beweging is aardig te volgen door stofjes te bekijken, welke in de film verankerd liggen. Daarbij blijkt, dat de snelheid over vrijwel de geheele breedte van de bak dezelfde is, althans wanneer de verhouding van de breedte van de bak en lengte van de cylinder goed gekozen is. Als de film de cylinder bereikt, wordt hij meegevoerd en vervolgens, hetzij hierop gewikkeld, hetzij op een ander gedeelte van het water gedeponeerd en daar afgeschept. Het is mogelijk om te controleeren of het proces goed verloopt, door de hoeveelheid oplossing (waarvan de concentratie bekend is), die in een bepaalde tijd gespreid wordt en het aantal omwentelingen, dat de cylinder (waarvan men de afmetingen kent) volbrengt in dezelfde tijd, te meten. De oppervlakken, die men uit beide gegevens berekent, moeten gelijk zijn, hetgeen bij onze proeven in het algemeen inderdaad het geval bleek.

Het apparaat werkt zeer betrouwbaar; we hebben het een keer bij wijze van proef twee weken dag en nacht aan één stuk door laten loopen, zonder dat storing optrad. Dit maakt het verkrijgen van tamelijk groote hoeveelheden reactieproduct mogelijk: bij de door ons gebruikte snelheden van de cylinder bedroeg deze hoeveelheid 0,2 tot 1 mg. per uur en hiermee was de grens nog niet bereikt.

Een tweede voordeel is, dat verontreiniging door stof praktisch niet optreedt, omdat men het heele toestel met glazen platen bedekken kan (slechts boven het compressorsysteem, waar verontreiniging niet zooveel kwaad kan, deden we dit niet teneinde het oplosmiddel gelegenheid te geven om goed te verdampen). Dit kwam tot uiting in een ter contrôle gedane proef (nog in het oude laboratorium!), waarbij stearinezuur gespreid werd, terwijl zich in de bak Ba-acetaat-oplossing

bevond. Het na de proef zonder speciale zuivering verkregen zuur had precies hetzelfde smeltpunt en stolpunt als de oorspronkelijke stof. We kunnen de met deze methode verkregen producten dus direct voor analyse gebruiken.

In het algemeen zal men een reactie laten plaats vinden wanneer de film zich over het wateroppervlak beweegt. (Men kan in sommige gevallen de film ook laten reageeren terwijl hij op de cylinder gehecht is, bijvoorbeeld door verwarmen of door laten inwerken van een gas). Het is dan vaak gewenscht, dat de vloeistof waarop gespreid wordt anders is dan die, waarop de reactie plaats vindt of de film verzameld wordt, bijvoorbeeld, indien de stof niet goed in monomoleculaire laag te spreiden is op de reactievloeistof. Dit wordt bij het toestel mogelijk gemaakt door de reeds beschreven in-deeling in vakken door middel van tot vlak onder het wateroppervlak reikende tusschenschotten (13). Bij proeven, waarbij één van de vakken met KMnO_4 -oplossing gevuld was, konden wij zien, dat wederzijdsche verontreiniging van de vloeistoffen in de vakken slechts na lange tijd (een dag) hinderlijk werd, althans wanneer men sterke temperatuursveranderingen vermeed. Wil men ook deze verontreiniging nog tegengaan en op vloeistoffen van gegarandeerd constante samenstelling werken, dan kan men de inhoud van deze vakken nog *continu ververschen* door via geheel glazen hevels (H_1 en H_2) uit groote flesschen de gewenschte vloeistof in de eene hoek van het vak bij te druppelen (onder het oppervlak) en met eveneens glazen hevels (12) via een inrichting voor constant niveau (12) de vloeistof aan de diametraal tegenoverliggende hoek in hetzelfde tempo af te voeren. Ook van deze inrichting werd de bruikbaarheid met KMnO_4 -oplossing gecontroleerd: nu bleek wederzijdsche verontreiniging van de vloeistoffen in de vakken niet meer aan te toonen.

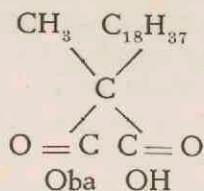
De *reactietijd* kan men op twee manieren regelen: ten eerste door de keuze van de lengte van het „reactievak” en ten tweede door verandering van de snelheid waarmee de cylinder draait. Verder bestaat de mogelijkheid, door het reactie-

vak nog weer in onderafdeelingen, gevuld met oplossingen van verschillende reagentia, te verdeelen, een stof in monomoleculaire laag achtereenvolgens twee of meer reacties te laten uitvoeren. Tenslotte willen we nog wijzen op de mogelijkheid om aan de andere kant van de cylinder een tweede spreidingssysteem op te stellen en de hierdoor geleverde film van een andere stof door de cylinder bij het in het water duiken op te laten nemen. We krijgen dan op de cylinder afwisselend lagen van georiënteerde moleculen van verschillende stoffen, waarbij men zich allerlei interessante reacties in dit bouwwerk kan denken.

HOOFDSTUK VIII.

ZOUTVORMING EN DECARBOXYLEERING.

De eerste reactie, die wij bestudeerden, was een poging om een asymmetrische synthese uit te voeren naar het voorbeeld van de klassieke proef van Marckwald ³⁶⁾, die door verhitting van het zure brucinezout van methyl-aethylmalonzuur op 170° een product kreeg, dat bij opwerking een optisch actief isovaleriaanzuur leverde. Deze decarboxyleering wordt door velen, en waarschijnlijk terecht, als de oudste zoogenaamde partiële asymmetrische synthese beschouwd. Wij hebben geprobeerd iets dergelijks te bereiken zonder optisch actief agens, door de decarboxyleering van een film, bestaande uit een zuur zout van methyl-stearylmalonzuur. De volgende gang van zaken stond ons daarbij als ideaal voor oogen: methyl-stearylmalonzuur wordt in monomoleculaire laag gebracht boven een Ba⁺⁺-houdende oplossing van zoodanige concentratie en p_H, dat het zure bariumzout gevormd wordt en deze film van



wordt, opgerold op een cylinder, door verhitting gedecarboxyleerd, zoodat men als eindproduct α -methylarachinezuur verkrijgt. De speculatie was dus deze, dat bij de zoutvorming het monozout zou ontstaan, hetwelk een asymmetrisch C-atoom bezit en dat de opstelling van de moleculen in de film

³⁶⁾ W. Marckwald, B. 37, 349 (1904).

zóó zou zijn (bv. indien deze uit groote asymmetrische kristallen bestond), dat er meer moleculen van de eene dan van de andere antipode gevormd zouden worden. De aldus ontstane asymmetrie kon zich dan bij de CO_2 -afsplitsing als het ware voortplanten en in een optisch actief eindproduct tot uiting komen.

Hoewel er natuurlijk vele redenen waren aan te geven, welke ieder afzonderlijk de boven beschreven gang van zaken naar het rijk der schoone droomen konden doen verhuizen en de kans van slagen dus in dit opzicht niet groot was (zie beschouwingen op blz. 4), zoo leek toch deze reactie een goede keuze wegens haar eenvoud, vooral ook om ervaring met ons toestel op te doen. De eigenlijke in de film op water plaats vindende reactie, waarbij de kiem voor asymmetrie gelegd zou worden, was de zoutvorming (overgang van het symmetrische dicarbonzuur in het asymmetrische monozout).

Allereerst was dus een onderzoek noodig naar de **zoutvorming** tusschen vetzuren in monomoleculaire film en ionen uit de onderstaande vloeistof. Dat dit proces plaats vond en vaak een belangrijke rol speelde, was, behalve uit theoretische overwegingen, op te maken uit verschillende, o.a. door K. B. B l o d g e t t beschreven, proeven ³⁾. Een quantitatief onderzoek was echter niet in de literatuur te vinden. We hebben daarom de samenstelling van de film van methylstearylmalonzuur onderzocht bij een bepaalde c_{Ba} en een paar verschillende p_{H} 's, hetgeen met ons toestel heel gemakkelijk mogelijk was door het zuur op de gewenschte vloeistof te spreiden en vervolgens op de cylinder op te rollen. Nadat op deze manier eenige milligrammen verkregen waren, werd het product eenvoudig met een scheermes „afgeschoren” en na drogen in hoogvacuum het Ba-gehalte bepaald door afrooken met H_2SO_4 in een Pt-schaaltje volgens de door P r e g l ³⁷⁾ aangegeven methode in de „micromoffel”. Voor

³⁷⁾ Zie F. P r e g l, Die quantitative organische Mikroanalyse.

de proeven bij $p_H = 7,4$ en $6,0$ werd een glazen, bij $p_H = 5,0$ een roodkoperen cylinder gebruikt. Bij de laatste proef kunnen ook, quantitatief onbelangrijke, sporen Cu^{++} aan de zoutvorming hebben deelgenomen. De resultaten zijn in het volgende lijstje samengevat:

	Oplossing bevatte per l.:	p_H	gevonden gewichtspcent Ba	hoeveelheid gevormd zout
I.	66 mg Ba-acetaat (in leidingwater)	7,4	26,3 26,2	96 %
II.	66 mg Ba-acetaat 0,013 cm ³ ijsazijn (in ged. water)	6,0	(16) 18,4	
III.	66 mg Ba-acetaat 0,033 cm ³ ijsazijn (in ged. water)	5,0	14,9 14,3	69 % 54 %

Voor het neutrale Ba-zout berekent men 27,2 % Ba.

Men ziet dat, zooals ook niet anders te verwachten was, bij hooge p_H (7,4) de film bijna geheel uit zout bestaat, terwijl bij afnemende p_H het percentage zout minder wordt. Bij $p_H = 4,5$ en $c_{Ba} = 2,5 \times 10^{-4}$ is het punt bereikt, dat wij voor onze reactie wenschen, namelijk dat de film de samenstelling van een zuur zout heeft. In het p_H -gebied beneden $p_H = 4,5$ hebben wij geen onderzoekingen verricht, omdat dit voor ons niet van direct belang was.

Analoog zijn de resultaten van een in 1936 door Langmuir en Schaefer gepubliceerd uitvoeriger onderzoek ³⁸⁾. Zij onderzochten de samenstelling van de films, verkregen door spreiding van stearinezuur boven aardalkali-ionen bevattende oplossingen van verschillende p_H , ongeveer op de door ons op blz. 70 beschreven manier. Bij $p_H \leq 3$ bleek de laag uit vrij zuur te bestaan, bij $p_H \geq 8$ was er alleen zout, terwijl in de buurt van $p_H = 6$ de samenstelling „half om half” was.

³⁸⁾ I. Langmuir, V. J. Schaefer, J. Am. Chem. Soc. 58, 284 (1936).

Natuurlijk zijn al deze onderzoeken slechts semi-quantitatief. Bij de proeven van Langmuir en Schaefer moet behalve aardalkali natrium als „tegenion” in de grenslaag aanwezig zijn geweest; bij onze proef I heeft ook calcium een rol gespeeld. We kunnen zeggen, dat het resultaat van deze onderzoeken in overeenstemming is met wat we zouden verwachten, met deze bijzonderheid, dat tweewaardige ionen bij de zoutvorming een zeer sterke voorkeur boven eenwaardige genieten. De fijnere details vereischen eigenlijk een grondig nieuw onderzoek waarbij men van het toepassen van de polarographische analyse-methode veel kan verwachten. De invloed, welke sporen van sommige metalen op de gedragingen van vele films uitoefenen, wijzen er op, dat hierbij ook de specifieke eigenschappen van de ionen tot uiting zullen kunnen komen.

Toen we dus door analyse de omstandigheden gevonden hadden, waaronder de vorming van het mono-bariumzout van het methyl-stearylmalonzuur in de film plaats vond, konden we tot de bestudeering van de CO_2 -afsplitsing hiervan overgaan. Eerst werd dit proces onderzocht aan mono-bariumzout dat verkregen was door bariet en methyl-stearylmalonzuur in de berekende hoeveelheden, in water-methanol-mengsel opgelost, samen te brengen, waarna het met bijna 100 % opbrengst neersloeg. Bij verwarmen vertoonde deze stof het volgende gedrag: tot 140° bleef alles bijna onveranderd, bij 150 – 160° trad langzaam opzwellen op, terwijl bij 180° de decarboxyleering snel verliep (CO_2 kon worden aangetoond). Er bleef een lichtbruine stroop achter. Een proefje, dat 20 minuten op 160 – 170° verhit was, leverde na aanzuren, extraheeren met aether en verdampen van de aether, een product, dat een smelttraject van 65 – 70° had en dus voor een belangrijk percentage gedecarboxyleerd was (smeltpunt van methyl-stearylmalonzuur = 94° , van methylarachinezuur = 63°). Door 1 uur op 190° te verhitten kregen wij, na opwerking, een stof met een smeltpunt van ongeveer 50° , er op wijzend, dat de CO_2 -afsplitsing volledig had plaats gehad.

Omdat men uit een artikel van T i j m s t r a ³⁹⁾, die de

³⁹⁾ S. T i j m s t r a Bz., B. 38, 2165 (1905).

proef van Marcwald ³⁶⁾ herhaalde, met dit verschil, dat hij de decarboxyleering *in vacuo* uitvoerde, de indruk krijgt, dat de CO₂-afsplitsing onder lage druk beter verloopt, hebben we dit later ook bij onze stof onderzocht. Voor een eventueele asymmetrische synthese is nl. het werken bij niet te hooge temperaturen aan te bevelen om de kans op racemisatie zoo klein mogelijk te maken. We konden de opmerking van Tijmstra niet bevestigen: de decarboxyleering gaat in hoogvacuum niet veel gemakkelijker dan bij gewone druk, hetgeen ook te begrijpen is, omdat het hier niet om een gewone omkeerbare reactie gaat. Wel waren de verkregen producten minder bruin, een van de redenen, waarom we bij de latere proeven met de decarboxyleering van met films bedekte cilindrs ook in hoogvacuum gewerkt hebben.

Het zou ons te ver voeren, alle afzonderlijke *in vacuo* uitgevoerde proefjes te beschrijven; het *resultaat* kan als volgt worden samengevat: bij ongeveer 170° ging de decarboxyleering met een bruikbare snelheid. 30 minuten verhitten *in vacuo* op die temperatuur leverde, na behandelen met aether + verd. HCl en afdampen van de aether (ook bij behandeling met een mengsel van aethylacetaat en mierenzuur losten de reactieproducten op, waarvan we bij de opwerking van de cilindrs gebruik maakten) als hoofdproduct methylarachinezuur (bewezen door mengsmeltpunt). Als nevenproduct kregen wij, naast een weinig uitgangsmateriaal, stoffen, die belangrijk hooger smolten (boven de 100°) en hun ontstaan waarschijnlijk aan ketonvorming of andere nevenreacties te danken hadden.

Gesteund door deze ervaringen hebben we een serie van negen proeven gedaan, waarbij film, grootendeels bestaande uit het zure Ba-zout van methyl-stearylmalonzuur in ons toestel op cilindrs gerold en daarna door verhitting gedecarboxyleerd werd. Om de opsomming hiervan zoo veel mogelijk te bekorten allereerst eenige algemeene opmerkingen.

De te spreiden vloeistof bestond in alle gevallen uit een 0,0005 mol. oplossing van methyl-stearylmalonzuur in gelijke

deelen aether en isobutanol. Als compressorolie diende, behalve bij proef VI, trioleïne, zoodat de film onder een druk van ongeveer 18 dynes/cm stond. De vloeistof, waarop gespreid werd, bestond uit oplossingen van Ba-acetaat (meestal 0,07 gr/l) en azijnzuur (0,03 tot 0,16 cm³/l) in gedestilleerd water. De p_H varieerde tusschen 4,0 en 5,0. Als cylinders werden gebruikt: een glanzende zwaarverzilverde roodkoperen cylinder (13 cm lang, 13 cm diameter) en een geheel zilveren cylinder van dezelfde afmetingen. De cylinders draaiden ongeveer 1 \times per uur rond. Na eenige tijd kwamen er mooie interferentiekleuren te zien, ten teeken dat de film er goed homogeen op gerold werd. De duur van de proef was in de meeste gevallen eenige dagen, één keer zelfs twee weken.

Bij de eerste vijf proeven trachtten wij de CO₂-afsplitsing uit te voeren door de met film bedekte cylinder in een groote droogstoof, waarvan de temperatuur van 150° tot 200° werd gevarieerd, gedurende eenige tijd te verhitten (meestal een

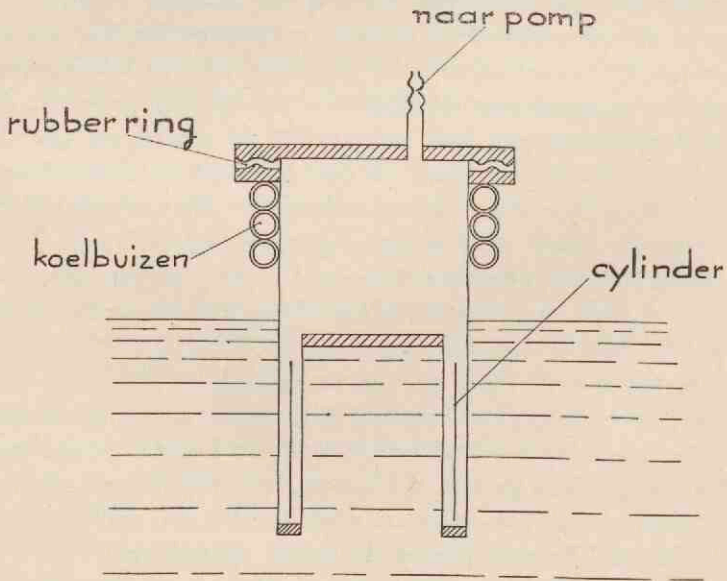


Fig. 13. Decarboxyleering in vacuo.

uur). Het resultaat leek niet bevredigend: wij kregen producten, welke een smelttraject tusschen 60° en 90° vertoonden, hetgeen wij aan onvolledige decarboxyleering toeschreven; misschien niet terecht, omdat wij ook bij de modelproeven soms hooger smeltende nevenproducten opgemerkt hadden. In ieder geval probeerden wij ons geluk bij de laatste vier proeven door verhitten in vacuo (± 1 mm Hg) in een speciaal, uit messing gemaakt vat, waarvan de constructie en opstelling door de nevenstaande teekening (Fig. 13) moge duidelijk worden. We konden hierbij ook de temperatuur goed regelen, doordat het vat in een bak met olie van ongeveer 180° geplaatst werd (meestal gedurende 1 uur). De resultaten, hiermee verkregen, waren in zooverre beter, dat de producten minder bruin waren. De smeltpunten waren meestal onscherp ($60-75^{\circ}$).

De na verhitting op de cylinder aanwezige producten werden er met een mengsel van 700 cm^3 aethylacetaat + 50 cm^3 mierenzuur afgewasschen in een bekersglas met een diameter van 14 cm. De ruimte binnen de cylinder werd hierbij uit zuinigheidsoverwegingen grootendeels gevuld door een flesch (diameter 12 cm, zie Fig. 14). Bij de latere proeven werd,

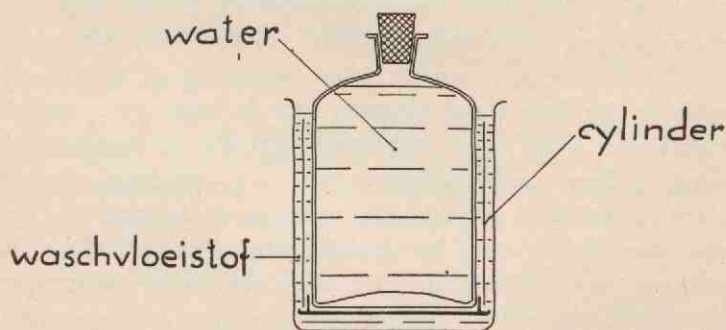


Fig. 14. Oplossen van reactieproducten.

nadat de cylinder hierin een paar uren gestaan had, nog 100 cm^3 4 n HCl toegevoegd en met het zoo verkregen mengsel eenige tijd (1 uur) goed gewasschen. De vloeistof

werd dan in een scheitrechter geschonken, de aethylacetaatlaag eenige keeren met ged. water gewasschen, gedroogd op CaCl_2 , gefiltreerd en in vacuo bij lage temperatuur tot klein volumen verdampt. Daarna werd aether toegevoegd, nog eenige malen met water gewasschen, gefiltreerd en tot slot bij lage temperatuur de aether verdampt en de rest gedroogd in een vacuumexsiccator boven KOH en P_2O_5 . Ter contrôle op de juistheid van de methode hebben we een cylinder nog eens voor de tweede maal gewasschen. Er bleek na indampen vrijwel geen rest achter te blijven, hetgeen tevens de zuiverheid van onze reagentia bevestigde! De opbrengsten waren ook in het algemeen bevredigend: ongeveer 80 % van de theoretische.

Van de zoo verkregen stoffen (10—50 mg) bepaalden wij in vijf gevallen de draaiing door ze op te lossen in chloroform of alcohol ($0,3 \text{ cm}^3$) en in een 1 dm micropolarisatiebuis met een „halfschaduw”apparaat (Schmidt und Haentsch) de α_D te meten. Voor de nauwkeurigheid van dit toestel wordt opgegeven $0,01^\circ$, ook bij micrometingen. Hoewel wij in het begin grootere afwijkingen vonden, gelukte het ons na een vrij uitgebreid onderzoek — waarbij bleek dat voor een nauwkeurige bepaling vele voorwaarden, zooals volkomen helderheid van de te meten vloeistof, niet te hard aandraaien van de sluitdoppen van de buis (spanning in het glas!), steeds in dezelfde stand plaatsen van de buis, enz., vervuld moeten zijn — bij negen, achtereenvolgende, op verschillende dagen gedane, nulpuntsbepalingen met een buis, die met zuiver oplosmiddel gevuld was, waarden te krijgen, die niet meer dan $0,01^\circ$ van het gemiddelde afweken. Ook bij metingen aan ons niet bekende, door een ander ingewogen, oplossingen van optisch actieve stoffen wisten wij een nauwkeurigheid van $0,01$ à $0,02^\circ$ te bereiken.

We geven hier nu zoo kort mogelijk de voor iedere proef bijzondere gegevens:

- I. Samenstelling van de vloeistof in de bak: 66 mg Ba-acetaat en $0,03 \text{ cm}^3$ ijszijn per liter, $p_H = 4,8$.

Cylinder: gepolijst koperen cylinder.

Snelheid: 1 omwenteling in 100 minuten. Duur van de proef: 48 uur.

Product werd gedeeltelijk geanalyseerd (14,6 % Ba), de rest 5 minuten verhit in een op 150°—160° verwarmde droogstoof.

Resultaat: a. 10 mg witte kristallen, smeltpunt 91°—94°, mengsmeltpunt met methyl-stearylmalonzuur ook 91°—94°.

b. zeer weinig gele stof: smp. ongeveer 60°.

Conclusie: product hoofdzakelijk onveranderd uitgangsmateriaal.

- II. Vloeistof: 66 mg Ba-acetaat en 0.066 cm³ ijszijn per liter, $p_H = 4,5$.

Cylinder: na de eerste proef werden uitsluitend zilveren of verzilverde cylinders gebruikt.

Snelheid: 1 omwenteling in 100 minuten. Duur van de proef: 80 uur.

Decarboxyleering: 30 minuten in droogstoof op 160—180° verhit.

Resultaat: 12 mg lichtgeel, kristallijn product, smp. 70°—80°, leverde bij omkristalliseren uit alcohol:

a. 2 mg van smp. 65°, mengsmeltpunt methylarachinezuur 63°, smeltpunt methylarachinezuur 63°.

b. 10 mg. met smeltpunt 88°.

Conclusie: gedeeltelijk gedecarboxyleerd.

- III. Vloeistof: 33 mg Ba-acetaat en 0,066 cm³ ijszijn per liter, $p_H = 4,3$.

Snelheid: 1 omwenteling in 50 minuten. Duur van de proef: 40 uur.

Decarboxyleering: 30 minuten in droogstoof, tusschen twee verwarmde koperen platen, op 180°—190° verhit.

Resultaat: 15 mg. geel gekleurde kristallen, smp. $\pm 70^\circ$.

Omgekristalliseerd uit alcohol: a. 3 mg, smp. 66°.

b. 32 mg, smp. $\pm 75^\circ$.

Conclusie: als bij II.

- IV. Vloeistof: 33 mg Ba-acetaat en 0,1 cm³ ijszijn per liter, $p_H = 4,0$.

Snelheid: 1 omwenteling in 50 minuten. Duur van de proef: 7 dagen.

Decarboxyleering: 1 uur in droogstoof op 190° tusschen twee van te voren verwarmde koperen platen.

Resultaat: 36 mg, smp. 80°—85°.

Omgekristalliseerd uit alcohol: a. 4 mg, smp. 70°.

b. 32 mg, smp. 91°—94°.

Hoewel met opzet bij een iets lagere p_H gespreid was, om te zien of de hierbij ontstane, minder zout bevattende, film na verhitting een lager smeltend product zou opleveren, was het resultaat niet volgens verwachting, evenmin als bij proef V.

Beide fracties werden in de polarimeter onderzocht: optische activiteit kon niet geconstateerd worden.

- V. Vloeistof: 0,16 gram Ba-acetaat en 0,16 cm³ ijszijn per liter, $p_H = 4,5$.
 Snelheid: 1 omwenteling in 50 minuten. Duur van de proef: 72 uur.
 Decarboxyleering: 2 uur op 210° in droogstoof.
 Resultaat: 6 mg, smeltpunt 80—85°.
 Conclusie: gedeeltelijk van de cylinder verdampt bij de sterke verhitting?
- VI. Vloeistof: als bij V.
 Compressor: oliezuur.
 Snelheid: 1 omwenteling in 76 minuten. Duur van de proef: 7 dagen.
 Decarboxyleering: na 3 maanden werd de cylinder gedurende 45 minuten bij een druk van 1 mm Hg op 175—180° verhit.
 Resultaat: 18 mg, smp. 60—66°.
 Draaiing: -0,04° (opgelost in alcohol).
- VII. Vloeistof: als bij V.
 Snelheid: 1 omwenteling in 66 minuten. Duur: 14 dagen.
 Decarboxyleering: bij een druk van 1 mm Hg gedurende 45 minuten op 180°—190° verhit.
 Resultaat: 41,1 mg bruingeel product.
 Dit werd met kool ontkleurd, waarbij te veel geadsorbeerd werd.
 We kregen tenslotte 12 mg wit product van smp. 50—52°.
 Draaiing: viel binnen de proeffout (in alcohol).
- VIII. Vloeistof: als bij V.
 Snelheid: 1 omwenteling in 105 minuten. Duur van de proef: 13 dagen.
 Decarboxyleering: bij een druk van 0,3 mm Hg gedurende 45 minuten op 180° verhit.
 Resultaat: 29 mg bruingele stof, smp. 60—65°.
 Draaiing (na behandeling met kool): -0.04° (in alcohol).
- IX. Vloeistof: als bij V.
 Snelheid: 1 omwenteling in 100 minuten. Duur van de proef: 7 dagen.
 Decarboxyleering: in vacuo (0,4 mm) 1 uur op 185° verhit.
 Resultaat: 18 mg, smp. 70—80°.
 Draaiing: na ontkleuren met kool in alcohol: + 0,03°.

Zoals men ziet, werd bij de laatste vier in vacuo gedecarboxyleerde proeven drie maal een draaiing gevonden, die grooter is dan de gewoonlijk gevonden afwijkingen van het nulpunt. Hoewel de proeffout, doordat de oplossingen gekleurd waren, iets grooter dan 0,01° geweest kan zijn, hebben we gemeend deze draaiingen toch niet eenvoudig te mogen

negeeren. Bij de gebruikte stoffen zoals oplosmiddelen en dergelijke, konden optisch actieve verontreinigingen niet worden aangetoond. Alleen de paraffine (zie blz. 10) vertoonde in 10 % oplossing in CHCl_3 een juist waarneembare draaiing. Verontreiniging hierdoor in een mate, dat dit de draaiing zou kunnen verklaren, leek niet mogelijk, te meer daar de gevonden activiteit niet steeds hetzelfde teken had. Als mogelijkheden ter verklaring bleven dus, behalve het geval van een asymmetrische synthese:

- 1) toevallige verontreinigingen uit de laboratoriumlucht,
- 2) afleesfouten.

Er werd besloten om niet terwille van dit ietwat onbevredigend resultaat in vele tijdroovende herhalingen en nasproingen te vervallen, maar te wachten tot we in het nieuwe laboratorium onder gunstiger omstandigheden nog eens deze proeven konden herhalen. We hebben dit ook uitgevoerd en drie proeven gedaan, geheel analoog aan de laatste vier in het oude laboratorium. Het resultaat was, dat na geen van de proeven optische activiteit van het reactieproduct werd gevonden.

We hebben aan twee van de proeven door titratie met loog gecontroleerd of inderdaad decarboxyleering was opgetreden. Voor het malonzuur berekent men een equivalentgewicht van 370, voor het methylarachinezuur: 652. Gevonden werd bij titratie 485 en 575. Hier volgen nog de verdere gegevens over deze laatste drie proeven:

De bak werd in twee vakken verdeeld door tusschenschotten: I = spreidingsvak, lengte 1 m (van de vlotter af gerekend); II = rest.

- X. Vloeistof: 0,2 g Ba-acetaat en 0,2 cm^3 ijszijn per liter, $p_{\text{H}} = 4,5$.
 Vloeistof in vak I werd voortdurend ververscht.
 Snelheid: 1 omwenteling in 50 minuten. Duur: 100 uur.
 Decarboxyleering: bij 0,25 mm Hg gedurende 1 uur op 180° .
 Resultaat: 24 mg wit product (na behandeling met kool).
 Titratie: equivalentgewicht = 485 (indien uitsluitend methylarachinezuur gevormd was, dus ongeveer 50 % gedecarboxyleerd).
 Draaiing (in alcohol): binnen de proeffout.

- XI. Vloeistof als bij X, maar niet ververscht gedurende proef.
 Snelheid: 1 omwenteling in 70 minuten. Duur van de proef: 70 uur.
 Decarboxyleering: als bij X.
 Resultaat: 14 mg.
 Draaiing (in alcohol): binnen de proeffout.
- XII. Vloeistof als bij X, vak I continu ververscht.
 Te spreiden oplossing: 0,0005 mol opl. van methyl-stearylmalon-
 zuur in aether + 5 % isobutylacetaat (voldeed nog beter dan
 aether-isobutanol-mengsel).
 Snelheid: 1 omwenteling in 33,5 minuten. Duur van de proef: 53 uur.
 Decarboxyleering: cylinder werd 50 dagen bewaard, daarna als bij X.
 Resultaat: 14 mg.
 Titratie: aequivalentgewicht = 575 (ruim 70 % „methy-larachine-
 zuur”).
 Draaiing (in alcohol): binnen de proeffout.

Op grond van de beschreven experimenten moeten we dus zeggen, dat het bij decarboxyleering van op cylinders opgerolde films van het zure Ba-zout van methyl-stearylmalonzuur niet gelukte, het optreden van optisch actieve producten vast te stellen. De in het begin gevonden zeer kleine draaiingen bleken in elk geval niet te reproduceeren en moeten waarschijnlijk op rekening van toevallige verontreinigingen (stof?) geschreven worden.

HOOFDSTUK IX.

OXYDATIE MET PERMANGANAAT.

Bij de keuze van de tweede te bestudeeren reactie voerden ons de volgende overwegingen tot de oxydatie van n-octadeceen-(2)-zuur-(1)⁴⁰⁾ met permanganaatoplossing:

1) Door de reactie zoo te leiden, dat deze een dioxyzuur oplevert, krijgen we een stof met twee asymmetrische C-atomen, hetgeen een onderzoek naar het optreden van optische activiteit bij een filmreactie mogelijk maakt.

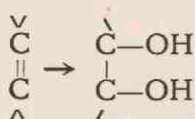
2) Octadeceenzuur vormt, althans op Ba-acetaatoplossing, een zeer stabiele film, waarvan we met electronenstralen vaststelden, dat hij uit mooie groote eenkristallen bestaat. Hoewel deze film dus in dit opzicht gunstiger was dan de film van het bij de vorige proef gebruikte methyl-stearylmalonzuur, deed de symmetrische (hexagonale) structuur van de kristallen helaas ook hier de kans op een asymmetrische synthese bedenkelijk dalen.

3) Door Hughes en Rideal³⁰⁾ was al een interessant onderzoek naar de oxydatie van onverzadigde zuren op permanganaat uitgevoerd. Al was uiteraard hun onderzoek chemisch niet al te goed gefundeerd, toch mocht men er uit opmaken, dat ook voor een onderzoek langs chemische weg bij deze reactie goede mogelijkheden aanwezig waren.

Hoe verloopt de oxydatie met permanganaat van een stof met dubbele binding *in oplossing*? Als we zoo'n vraag trachten te beantwoorden, zien we eerst hoe gering onze kennis van zelfs de veelvuldigst voorkomende reacties is. In het alge-

⁴⁰⁾ In het vervolg eenvoudig met octadeceenzuur aangeduid.

meen wordt aangenomen, dat de eerste phase bestaat uit de additie van twee OH-groepen aan de dubbele binding:



In alkalisch milieu bij lage temperatuur werkende lukt het dikwijls zoo'n „diol” in behoorlijke opbrengst te isoleeren. In ongeveer neutraal milieu schijnen daarnaast in groote hoeveelheid oxy-oxo-verbindingen te ontstaan. In zuur milieu gaat de oxydatie als regel snel verder en wordt de C-C-binding verbroken onder vorming van zuren met een kleiner aantal C-atomen. Dit laatste gebeurt ook op den duur in alkalisch milieu, zoodat de methode meestal voor het maken van dioxyverbindingen geen aanbeveling verdient.

Hoe zit het nu met deze oxydatie *in de film*? We hebben dit allereerst onderzocht met de reeds op blz. 45 vermelde methode, waarvan hier nog een nadere beschrijving volgt: De spreidingsbak bestaat uit een rechthoekig vat van messing (120 × 36 × 1 cm), tot aan de rand gevuld met de permanganaat-oplossing, waarop de filmreactie moet plaats hebben. Op het oppervlak hiervan bevindt zich een cirkelvormige gearaffineerde draad (diameter ± 15 cm), waarbinnen een compressorolie (aethylester van myristinezuur) gebracht wordt. De stof wordt gespreid door ongeveer 3 cm³ van een 0,001 mol. oplossing (wij gebruikten aether of een mengsel van 4 deelen aether + 1 deel isobutanol als oplosmiddel) op het oppervlak te brengen (Fig. 15 I). Na verdampen van het oplosmiddel wordt de film met een barrière (b₁) samengeperst tot de reeds genoemde cirkelvormige draad zich zóó beweegt, dat het hierdoor omsloten oppervlak kleiner wordt (II). De film is dan onder een oppervlaktedruk van 20 dynes/cm gekomen en wordt nu zooveel mogelijk met rust gelaten (het geheele toestel is tegen stof door glazen platen beschut) tot de tijd van reactie verstreken is. Dan wordt het oppervlak met behulp van een tweede barrière

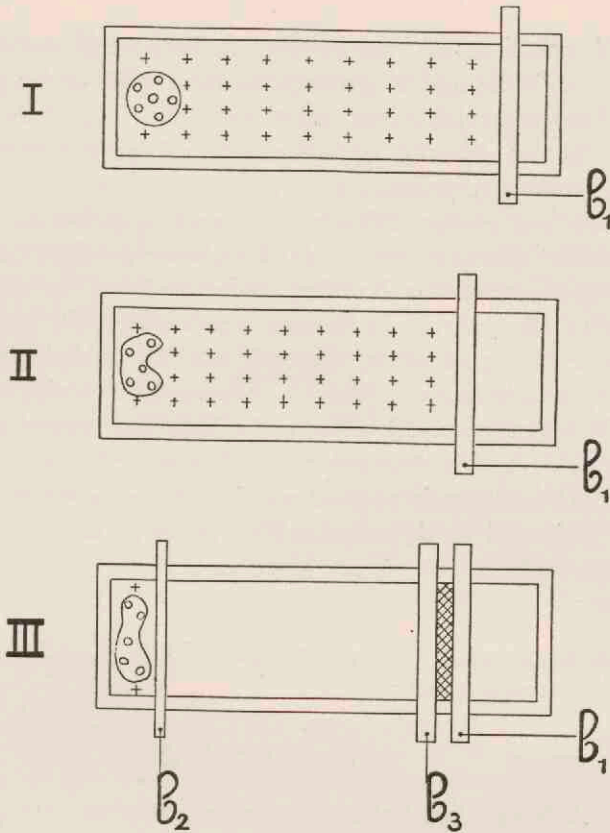


Fig. 15.

(b_2) loodrecht op de lengterichting van de bak in twee deelen verdeeld, zoodanig, dat het gedeelte, waarin zich de compressordraad bevindt, zoo klein mogelijk is. De zich op het andere deel van het oppervlak bevindende film wordt nu met een derde barrière (b_3) voorzichtig samengeschoven tot de afstand tusschen b_1 en b_3 ongeveer 1 cm bedraagt (III). Hierna wordt het meestal in volumineuze „gel”toestand verkeerende product afgeschept en bewaard. (Men moet voor verontreiniging door paraffine van de wanden van de bak en de barrières oppassen). Het oppervlak, dat vrijgekomen is, wordt eenige malen met barrières van nog aanwezig vuil

bevrijd, opnieuw met film bedekt, de barrière b_2 verwijderd en de film weer met b_1 gecomprimeerd tot hij onder de gewenschte oppervlaktedruk staat enz. enz. Op deze wijze gelukt het in gunstige gevallen iedere keer 0,5 tot 1 mg reactieproduct te verzamelen.

Nadat zoo eenige milligrammen verkregen waren, werd het product met aether en verdund zoutzuur geschud (meestal onder toevoeging van bisulfiet omdat de films op alkalisch milieu in sterke mate bruinsteen vasthouden; dit doet met zoutzuur chloor ontstaan, dat zich aan de dubbele binding van octadeceenzuur zou kunnen addeeren). Vervolgens werden de lagen gescheiden, de aetherlaag met water gewaschen en de aether voorzichtig verdampt.

Het achterblijvende product werd in vacuo boven KOH en P_2O_5 gedroogd en de samenstelling ervan bepaald op grond van smeltpunt, eventueel mengsmeltpunt en zoo noodig C-H-analyse:

octadeceenzuur:	smp. 59°; 76,6 % C, 12,06 % H.
α - β -dioxystearinezuur	
(trans):	smp. 130°; 68,4 % C, 11,4 % H.
palmitinezuur:	smp. 62°; 75,0 % C, 12,5 % H.

In enkele gevallen hebben wij ter bepaling van het gehalte aan octadeceenzuur gebruik gemaakt van het feit, dat dit opgelost in zwavelkoolstof in het zonlicht tamelijk snel broom opneemt, terwijl palmitinezuur en dioxystearinezuur bij een contrôleproef dit niet bleken te doen. We konden zodoende met een op zuiver octadeceenzuur „gestelde” oplossing van broom in zwavelkoolstof een indruk krijgen van de hoeveelheid uitgangsmateriaal, dat zich nog in ons reactieproduct bevond. Het bleek mogelijk, met de genoemde methodes enkele gegevens over het verloop van deze reactie te verkrijgen.

We laten een zoo beknopt mogelijke opsomming van onze proeven volgen. Hierbij moet opgemerkt worden, dat de concentratie van het permanganaat aangegeven is, zooals deze

was bij het begin van de betreffende serie proeven. Op den duur werd hij minder, ten eerste door de filmreactie zelf, maar ook omdat bij de spreiding in vele gevallen isobutanol in het oplosmiddel aanwezig was, hetgeen, doordat het voor een gering deel in het water oploste, ook permanganaat verbruikte. We gebruikten dit mengsel van aether en isobutanol om een betere spreiding mogelijk te maken: op geconcentreerde permanganaatoplossingen is het zelfs met dit hulpmiddel practisch onmogelijk om een goede monomoleculaire laag te krijgen, door de zeer snelle oxydatie (het gevormde dioxyzuur levert onstabiele films). Toch is het gewenscht in de toekomst minder oxydabele oplosmiddelen te gebruiken, bijvoorbeeld petroleumaether, of als dit niet gaat, aether alleen, zooals ook wij later bij een contrôleproef deden. We kregen de indruk, dat, althans kwalitatief, onze proeven ondanks deze tekortkoming een goed beeld van het verloop van de oxydatie in afhankelijkheid van concentratie en reactietijd geven.

Alle experimenten werden bij kamertemperatuur (ongeveer 18° C) uitgevoerd.

A. Reacties op neutraal of zeer zwak alkalisch milieu.

- I. Te spreiden vloeistof: 0,001 mol oplossing van octadeceenzuur in aether + isobutanol (4 : 1).
 Reactievloeistof: 0,001 % KMnO_4 -oplossing in leidingwater.
 Reactietijd: 15 minuten. Serie bestond uit 4 proeven.
 Reactieproduct: 3,3 mg witte kristallijne stof, smp. 55° (onder het smeltpuntsmicroscop bleven naaldjes te zien, die pas bij 90° smolten).
 Mengsmeltpunt met octadeceenzuur 58°, met palmitinezuur 52°.
 Conclusie: in hoofdzaak onveranderd *octadeceenzuur* met een klein percentage dioxyzuur.
- II. Vloeistof: 0,005 % KMnO_4 in leidingwater.
 Reactietijd: 15 minuten. Serie bestond uit 6 proeven.
 Reactieproduct: 5,3 mg, smelttraject 50°—75°!
 Conclusie: vrij groot percentage bestond uit hoogsmeltend product. (*dioxy-stearinezuur*).
- III. Vloeistof 0,01 % KMnO_4 in leidingwater.
 Reactietijd: 37,5 minuten. Serie van 4 proeven.

Reactieproduct: 3,0 mg, smp. 52°.

Mengsmeltpunt met octadeceenzuur 56°, met palmitinezuur 53°.

Conclusie (zie ook V): bijna geheel tot *palmitinezuur* geoxydeerd.

- IV. Vloeistof: 0,1 % KMnO_4 in leidingwater (stof was hierop zeer moeilijk te spreiden).

Reactietijd: 15 minuten. Serie van 4 proeven.

Reactieproduct: gedeeltelijk olieachtige, ranzig ruikende stof, smp. van de kristallen: 53—54°, mengsmeltpunt met palmitinezuur: 53°.

Conclusie: bij deze concentratie treedt zeer sterke oxydatie op; reactieproduct bestond gedeeltelijk uit *palmitinezuur*, gedeeltelijk uit *verder geoxydeerde producten*.

- V. Vloeistof: 0,01 % KMnO_4 in leidingwater.

Reactietijd: 30 minuten. Serie van 15 proeven.

Reactieproduct: 12 mg, smp. 51—53°, werd uit alcohol omgekristalliseerd: 1e fractie had onder het microscoop dezelfde habitus als zuiver palmitinezuur, eind van het smelttraject scherp bij 61°! Kristalliseerde bij afkoeling weer bij 60,5°. 2e fractie (7,5 mg), smp. 50—60°, laatste naaldjes verdwenen bij 70°. Analyse hiervan 74,00 % C, 12,28 % H.

Conclusie: in hoofdzaak *palmitinezuur* met $\pm 10\%$ dioxystearinezuur.

- VI. Vloeistof 0,005 % KMnO_4 in leidingwater.

Reactietijd: 15 minuten. Serie van 15 proeven.

Reactieproduct: 12,5 mg, smolt voor het grootste deel bij 40—60°, laatste naaldjes smolten eerst bij 100°. Analyse: 71,98 % C, 12,08 % H.

Conclusie: voor 50 % *dioxy- of oxyketo*zuur.

11,2 mg opgelost in 0,4 cm³ alcohol gaven *geen optische activiteit* te zien.

B. Reacties op alkalisch milieu.

De vloeistof bestond uit een oplossing van 0,0025 % KMnO_4 in leidingwater, waaraan per liter 60 mg KOH (10^{-3} mol) was toegevoegd. Compressor was weer aethylmyristaat. Te spreiden vloeistof was als bij A.

- VII. Reactietijd: 3 minuten.

Serie van 14 proeven. Smp. 53°—58°, mengsmeltpunt met octadeceenzuur: 56°. Analyse: 75,94 % C, 12,44 % H.

Conclusie: practisch zuiver *octadeceenzuur*.

- VIII. Reactietijd: 6 minuten.

Serie van 16 proeven. Product 11,3 mg, smolt voor het grootste

deel bij 50°—58°, zeer weinig hooger smeltend product. Analyse: 75,34 % C, 12,39 % H.

Conclusie: bestond in hoofdzaak uit octadecenzuur.

Vertoonde, opgelost in CHCl_3 , geen optische activiteit.

IX. Reactietijd: 15 minuten.

Serie bestond uit 20 proeven. Product: 17,9 mg, smp. 50°—90°, laatste naaldjes weg bij 100°, kwamen bij afkoelen bij 85° weer terug. Omgekristalliseerd uit alcohol: 1e fractie (weinig): smp. 50—60°; rest smolt bij 70°—90°. Analyse v. d. rest: 68,63 % C, 11,19 % H bestond dus in hoofdzaak uit dioxystearinezuur (eventueel oxy-ketostearinezuur).

Conclusie: bij deze omstandigheden bestaat het product voor meer dan 50 % uit dioxxy-verbinding.

Optische activiteit was niet te constateeren (in ijsazijn).

X. Reactietijd: 30 minuten.

Serie van 14 proeven. Reactieproduct 10 mg, het grootste deel smolt bij 50°—60°, rest bij 90°.

Bij afkoelen trad bij 85° kristallisatie op.

Analyse: 74,07 % C, 12,20 % H.

Conclusie: oxydatie is al tot een belangrijk deel tot palmitinezuur gegaan en verloopt dus ook vrij snel verder dan de 1e phase.

Optische activiteit kon niet geconstateerd worden (in alcohol).

XI. Tot slot nog een proef, die net zoo verliep als IX met dit verschil, dat aether gebruikt werd als oplosmiddel (om reductie van de permanganaat oplossing door isobutanol te omzeilen) en H_2SO_4 (niet HCl) voor de opwerking:

Serie van 28 proeven. Product 21 mg, smeltpunt 40 (tot 80°?)

Smelt was niet homogeen. Analyse: 71,41 % C, 11,87 % H.

„broom-titratie" gaf 30 % octadecenzuur.

Conclusie: mengsel, waarin ± 50 % dioxxyzuur met 30 % octadecenzuur en de rest palmitinezuur. Deze proef geeft bovendien een bevestiging van de bij vorige proeven verkregen resultaten.

C. Oxydatie op zuur milieu.

Te spreiden vloeistof: 0,001 mol. opl. van octadecenzuur in aether + isobutanol (4:1).

Reactievloeistof: leidingwater, waarin per liter 25 mg KMnO_4 (0,0025 %) en 0,25 cm^3 H_2SO_4 (dus $\pm 0,01$ normaal aan H_2SO_4).

Reactietijd: 3 minuten. Gedurende de reactie zette de film uit! De stof was boven dit milieu niet goed te spreiden en ook was het reactieproduct „slijmerig" en moeilijk te verzamelen. Vele proeven

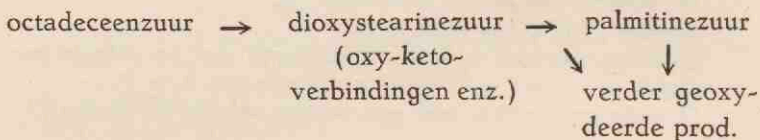
waren noodig om 12 mg product te verkrijgen. Smp. 50° — 60° . Bij afkoeling groeiden kristalkiemen weer aan bij 57° .

Omgekristalliseerd uit alcohol: 1e fractie (hoofdfractie): smp. 53° — 61° ! Rest: 40° — 58° .

Titratie van 1e fractie met Br_2 -oplossing gaf minder dan 5 % octadeceenzuur. Analyse: 74,87 % C, 12,16 % H.

Conclusie: in deze korte tijd reeds voor een groot deel tot *palmitinezuur* geoxydeerd.

Bij de reacties op ongeveer neutraal milieu (A), hebben we voornamelijk de *concentratie* van de oplossing (0,001 tot 0,1 %), bij de reacties op 0,001 nKOH en 0,0025 % KMnO_4 (B) de *reactietijd* (3 tot 30 minuten) gevarieerd. Vergroting van de concentratie leverde hetzelfde effect op als verlenging van de reactietijd. De geïsoleerde producten suggereren dat, zeer vereenvoudigd voorgesteld, de volgende opeenvolging plaats vindt:



We vonden, dat bij $\pm 0,0025$ % KMnO_4 -oplossing in zwak alkalisch milieu in 15 minuten een behoorlijke hoeveelheid van de voor onze optische proeven gewenste dioxysterbinding ontstond. Op zuur milieu (C) bleek de reactie veel sneller te verlopen.

Toen we op deze wijze iets nader ingelicht waren over de snelheid en het verloop van de reactie hebben we ook nog acht proeven in het continu werkende toestel gedaan. Dit was daarbij in drie vakken verdeeld (zie blz. 49): vak I (50 cm lang) was gevuld met leidingwater, II (70 cm lang) bevatte de alkalische permanganaatoplossing (0,0025 tot 0,025 % KMnO_4 en 0,001 n tot 0,004 n KOH), terwijl in het derde vak de film op de cylinder gerold werd van leidingwater, waaraan nog een weinig loog was toegevoegd. Bij de laatste proeven (III tot VIII) werd aan de drie vakken ook 200 mg Ba-acetaat/I toegevoegd, omdat we uit het

onderzoek met electronenstralen leerden, dat de Ba-zouten als film mooiere eenkristallen vormen dan de Ca-zouten (leidingwater). De gebruikte cylindere bestonden uit Jena-glas (13 cm diameter en 13 cm lengte). De omwentelings-snelheid werd zóó geregeld dat de reactietijd 20 minuten bedroeg.

Teneinde het op de cylinder verzamelde product te kunnen onderzoeken, werd deze in een glazen bakje (18×24 cm ontwikkel-schaal) in een laagje 6 n HCl gewenteld, waarbij het zoutzuur tusschen het glas en de laag kruipt en deze laatste loslaat en op het vloeistofoppervlak komt te drijven. Daarna wordt het zoutzuur met water verdund en met K_2CO_3 afgestompt, aether toegevoegd en geschud, de aether-laag een paar keer met ged. water gewasschen en in vacuo verdampt tot klein volumen. Vervolgens wordt nogmaals met water geschud, gefiltreerd, tot droog verdampt en in vacuo boven KOH en P_2O_5 gedroogd.

Hoewel we uit voorzorg aan het zoutzuur wat $NaHSO_3$ toevoegden om het eventueel, door met de film meegeslept bruinsteen ontstane, Cl_2 onschadelijk te maken, is deze manier van opwerken niet ideaal gebleken. We kregen tenminste in het algemeen laag smeltende producten, die meestal bij 60° volledig vloeibaar waren en een niet homogene smelt gaven. We weten dit gedeeltelijk aan de manier van opwerken, waardoor de producten Cl-houdend kunnen worden. Bij twee steekproeven werd 2 % Cl gevonden. Daarnaast kregen wij uit de bijzonder lage C- en H-waarden, welke de analyse in sommige gevallen toonde,

(C = 65,84 % en H = 10,13 % op 0,005 % $KMnO_4$ resp.

C = 65,08 % H = 10,38 % op 0,02 % $KMnO_4$),

de ranzige lucht en de inhomogene smelt, de indruk, dat de reactie, behalve de normale producten zooals dioxystearine-zuur en palmitinezuur ook verder geoxydeerde stoffen opleverde, hetgeen we ook bij de vorige proeven al vermoedden. Om dit nauwkeurig te onderzoeken moet echter de opwerking van het reactieproduct gewijzigd worden en dit bv.

met een mengsel van CHCl_3 en 50 % mierenzuur opgelost worden. Eerst dan zal men, na zoo noodig ook de reactie in driedimensionale phase nog bestudeerd te hebben, kunnen zeggen, of inderdaad de reactie in de film anders verloopt dan in „vitro”. Door titratie met broom in CS_2 hebben wij kunnen vaststellen, dat onveranderd uitgangsmateriaal in ieder geval in de producten slechts in geringe hoeveelheden aanwezig was. Bij de meeste proeven wees de analyse op een belangrijk percentage palmitinezuur.

Intusschen was het ons bij de laatste proeven er ook om begonnen, te zien of we hierbij aanwijzingen voor een „asymmetrische synthese” konden vinden. We hebben dus de producten, meestal in CHCl_3 opgelost, op optische activiteit onderzocht en vonden:

Proef	I: rotatie	< 0,01°	Proef	VI: rotatie	— 0,017°
„	II: „	< 0,01°	„	VII: „	+ 0,015°
„	III: „	— 0,02°	„	VIII: „	— 0,01°
„	V: „	< 0,01°		(IV werd niet gemeten)	

We zien, dat de draaiingen hier nog kleiner zijn dan de in het begin bij de vorige reactie gevondene en waarschijnlijk het beste onder de rubriek afleesfouten onder te brengen zijn. Evenmin als bij de na vorige proeven geïsoleerde oxydatieproducten kon een behoorlijke, buiten de proeffout vallende, optische activiteit geconstateerd worden. Het heeft niet veel zin om de experimenteele bijzonderheden van elke proef afzonderlijk op te sommen, omdat wegens reeds genoemde redenen de analysecijfers niet geheel te vertrouwen zijn en we er op zijn hoogst een bevestiging van al vermelde gegevens in kunnen zien. Wel willen we nog vermelden, dat ook bij deze proeven het bij oxydatie ontstaande dioxystearinezuur onaangename eigenschappen toonde en door allerlei obstructie, zooals samenschrompelen en opstopping veroorzaken op het oppervlak, de goede gang van zaken in de war dreigde te sturen.

Tot slot hebben we nog een proef gedaan met *stearinezuur*

in plaats van octadecenzuur als filmmateriaal, om te zien of verontreinigingen ons resultaat ook hadden kunnen beïnvloeden. Het na gewone opwerking verkregen product smolt slechts een graad lager dan het uitgangsmateriaal, terwijl ook de analyse (gevonden: 75,6 % C, 12,4 % H, berekend: 76,0 % C, 12,7 % H) bevredigend klopte. In het kleine verschil kan men zoo men wil een aanwijzing zien, dat ook stearinezuur door permanganaat (was hier 0,02 % oplossing in 0,003 normale loog) nog iets aangetast wordt; immers wanneer we stearinezuur alleen over Ba-acetaat-oplossing lieten loopen, was er absoluut geen verschil tusschen uitgangs- en „reactie”product te constateeren.

Resumeerende kunnen we over de in dit hoofdstuk besproken reactie tusschen een film van octadecenzuur (resp. het zout ervan) en een oplossing van permanganaat zeggen:

Op neutraal en zwak alkalisch milieu kan bij een 0,0025 procentige oplossing bij een reactietijd van 10 tot 15 minuten het optreden van een belangrijk percentage dioxy-stearinezuur waarschijnlijk geacht worden.

Na 30 minuten treedt ook palmitinezuur hiernaast op de voorgrond, hetgeen na dezelfde tijd bij een concentratie van 0,01 % KMnO_4 het hoofdproduct vormt.

Enkele feiten wijzen er op dat, vooral bij iets hoogere permanganaatconcentratie, sterker geoxydeerde producten ontstaan, maar dit moet nog nader onderzocht worden.

Op zuur milieu gaat de reactie veel sneller: terwijl bij een $1,6 \times 10^{-4}$ molair KMnO_4 -oplossing in alkalisch milieu na 3 minuten nog haast geen inwerking te bespeuren viel, was in deze tijd op 0,01 n H_2SO_4 de film bijna geheel tot palmitinezuur geoxydeerd. Dit groote verschil is ietwat bevreemdend, omdat de reactie tusschen onverzadigde verbindingen en permanganaat in alkalisch milieu in homogene oplossing tot de buitengewoon snel verlopende behoort. Het zou toegeschreven kunnen worden aan een iets minder dichte pakking op zuur milieu, maar vooral ook aan het feit, dat de concentratie van MnO'_4 in de grenslaag op alkalisch

milieu tengevolge van de laag -COO' groepen kleiner is dan op een zure vloeistof.

Optische activiteit van de producten kon niet geconstateerd worden.

Hoewel we dus bij deze reactie enkele aardige gegevens verkregen hadden, zooals al allereerst het feit, dat de groote MnO_4^- -ionen klaarblijkelijk weinig moeilijkheden ondervinden om niettegenstaande de dichte pakking der moleculen toch de dubbele binding aan te tasten en in de tweede plaats het verschil in snelheid van reactie op alkalisch en zuur milieu zochten we toch naar nog eenvoudiger reacties om het verloop werkelijk eens precies te kunnen nagaan. Dit voerde ons tot het bestudeeren van de inwerking van broomwater op octadecenzuur, waar we uit de ervaringen, in homogene oplossingen opgedaan, mochten verwachten, dat er „slechts” een simpele additie zou plaats vinden zonder nevenreacties of andere complicaties.

HOOFDSTUK X.

ADDITIE VAN HOBr. HYDROLYSE.

De additie van Br₂ aan een dubbele binding, welke op de α-β-plaats ten opzichte van een carboxylgroep staat, verloopt in organische oplosmiddelen, althans bij kamertemperatuur, in het algemeen traag. Zelfs in zwavelkoolstof, dat voor deze bromeering nog het gunstigste oplosmiddel is, gaat de reactie pas met redelijke snelheid in het zonlicht. Daarentegen wordt Br₂ in water als oplosmiddel merkwaardigerwijze vrijwel momentaan opgenomen. Het product dat men hierbij krijgt, bestaat veelal voor een belangrijk deel uit een oxy-broomverbinding (broomhydrine). Zou men deze reactie bij *octadecenzuur* willen toepassen, dan stuit men op het bezwaar, dat dit in water zeer slecht oplosbaar is. Het leek nu mogelijk, hieraan tegemoet te komen door het octadecenzuur als monomoleculaire laag op een oplossing van broom in water te laten reageeren, waarbij men kon verwachten, dat de toestand van de hydrophiele groepen in het water nog zooveel overeenkomst zou hebben met die van moleculen in gewone oplossing, dat de additie snel zou plaats vinden. Om dit na te gaan, en tevens het reactieproduct op chemische eigenschappen en optische activiteit te onderzoeken, hebben we deze reactie, waarvan we de goede prognose al aan het eind van het vorige hoofdstuk hebben gegeven, vier maal in ons toestel uitgevoerd.

De bak werd hierbij op de op blz. 49 beschreven manier in drie afdeelingen verdeeld:

Vak I: spreidingsvak (45 cm lang) werd gevuld met een oplossing van Ba-acetaat in gedestilleerd water (meestal 100 mg/l), $p_H = \pm 6$.

Vak II: reactieruimte (60 cm lang). Bevatte een oplossing

van Br_2 en Ba-acetaat (100 mg/l). De concentratie aan Br_2 bedroeg bij de proeven resp. 150, 250, 200 en 80 mg/l. $p_{\text{H}} = 5,0-5,4$. Uit de aard der zaak was in deze oplossing ook HBr en HOBr aanwezig; Br' kon met zilvernitraat gemakkelijk aangetoond worden.

Vak III: vloeistof als in vak I.

Gedurende de laatste twee proeven hebben we, om zeker te zijn van de juiste concentraties, de vloeistoffen in vak I en II continu ververscht. Het „ Br_2 -gehalte” werd gedurende de reactie af en toe ter controle jodometrisch bepaald. Als compressor diende bij alle proeven trioleïne. De te spreiden oplossing was 0,001-molair. Oplosmiddel was een mengsel van aether, aethylacetaat en 1 % isobutylacetaat of aether, isobutanol en isobutylacetaat.

Bij deze proeven lieten we de glazen cylinder zoowel bij het uit het water gaan als bij het induiken film opnemen, waardoor het tempo twee maal zoo snel wordt. Men kan dat eenvoudig bereiken door de linkerbarrière (18) (zie Fig. 11) weg te nemen. Er komen dan afwisselend georiënteerde lagen op de cylinder, in tegenstelling tot de op de meestal gebruikte manier verkregen systemen, waarbij alle moleculen met hun hydrophiele groepen in dezelfde richting wijzen. De snelheid van ronddraaien werd zóó gekozen, dat de moleculen zich ongeveer 30 minuten boven de Br_2 -oplossing in vak II bevonden.

Het op de cylinder verzamelde product werd opgelost in een mengsel van gelijke delen mierenzuur, water en CHCl_3 , hetgeen ons tenslotte van de geprobeerde middelen het beste bevallen is en zeer goed voldeed. De CHCl_3 -laag werd met ged. water gewasschen en gedroogd op CaCl_2 ; vervolgens werd de CHCl_3 in vacuo verdampt. De rest werd in aether opgelost en weer tot droog verdampt om de CHCl_3 geheel te verwijderen. De zoo verkregen producten bleken alle onder het microscoop een smelttraject te vertoonen van $20^\circ-50^\circ$.

Optische activiteit kon niet geconstateerd worden ($\alpha_{\text{D}} < 0,01^\circ$ in CHCl_3 of alcohol).

Om over de samenstelling iets meer te weten te komen, werd van de verkregen stoffen een Br-analyse uitgevoerd. Bij proef I werd 15,2 % Br gevonden (voor dibroomstearinezuur berekent men 36 % Br). Het gelukte ons niet om bij de volgende proeven een belangrijk hooger Br-gehalte te bereiken (proef II: ongeveer 14 %, proef III: 16,4 %), hoewel we dit probeerden door de concentratie van de Br_2 -oplossing, waarmee het octadeceenzuur reageerde, te variëren. Een contrôle-proef bewees, dat bij behandeling met mierenzuur, water en CHCl_3 , zooals we dat bij onze reactieproducten hadden toegepast, dibroomstearinezuur onveranderd weer te voorschijn kwam. Aangezien er geen reden was om te veronderstellen, dat het octadeceenzuur slechts gedeeltelijk zou gereageerd hebben, trokken we de conclusie dat, óf bij de reactie niet een dibroomverbinding maar een monobroomverbinding, bv. een broomhydrine, ontstond, óf wel het ontstane dibroomproduct HBr afsplitste of verzeept werd.

Eerst hebben we toen deze „ Br_2 ”-additie in homogene oplossing in water onderzocht en wel voor crotonzuur en n-penteen-(2)-zuur-(1). Het bleek, dat ongeveer de theoretische hoeveelheid Br_2 vrijwel momentaan werd opgenomen. In het water was na de reactie HBr aan te toonen, en wel zooveel, dat men mag aannemen, dat verreweg het grootste deel van het zuur in een product was overgegaan, dat slechts 1 broom-atoom per molecule bevat. Toch kon, door verdampen van het water in vacuo, uitschudden met CCl_4 en daarna indampen en drogen boven P_2O_5 in een vacuum-exsiccator, hetzelfde dibroomproduct geïsoleerd worden, dat men bij broomadditie in organische oplosmiddelen als hoofdproduct krijgt en met „trans-verbinding” aangeduid wordt. De lage opbrengst, alsmede het achterblijven van een groote, laag smeltende rest, wijzen er echter op, dat bij deze „broomadditie” in water een aanzienlijke hoeveelheid oxybroomverbinding en misschien ook wat „cis”isomeer ontstaat.

Daarna hebben we de *verzeeping* (eventueel HBr -afsplit-

sing) van α - β -dibroomboterzuur en α - β -dibroompentaanzuur nog nagegaan, bij p_H 's variërend tusschen 2 en 7, ook bij toevoeging van Ba-acetaat ($p_H = 6,8$) en Cu^{++} -ionen (met het oog op het feit, dat onze spreidingsbak van koper was gemaakt). Bij kamertemperatuur was echter ook na eenige uren (soms dagen) het optreden van Br' in belangrijke hoeveelheden niet te constateeren. Alleen wanneer men een zilverzout toevoegde, kwam er in verloop van tijd een dik neerslag, hetgeen nog weer eens te meer de bijzondere werking van Ag^+ -ionen bewees.

We hebben toen tot slot het gedrag van α - β -dibroomstearinezuur als film bestudeerd in ons toestel, speciaal om uit te maken of een HBr-afsplitsing, eventueel verzeeping, hierbij te constateeren zou zijn. Het laatste bleek inderdaad het geval.

Bij proef I was dit dibroomstearinezuur, onder trioleïne-compressie, gedurende 2 uur als film op Ba-acetaat-oplossing (50 mg/l, $p_H = 6,0$) aanwezig en werd daarna op de cylinder gerold. Bij proef II was de onderstaande vloeistof een 0,001 n HCl-oplossing, waaraan 80 mg Ba-acetaat/l was toegevoegd ($p_H = 3,5$). De opwerking geschiedde precies als na de Br_2 -additieproeven. Resultaat:

Proef I smelttraject: $55-72^\circ$;

Br-gehalte: 34,8 %; $M = 427 \pm 10$ (titratie met loog).

Proef II smelttraject: $45-68^\circ$;

Br-gehalte: 32,10 %; C = 51,23 %, H = 8,14 %.

Voor dibroomstearinezuur werd smp. 72° , 35,9 % Br en $M = 435 \pm 10$ gevonden (berekend 36,2 % Br en $M = 442$; C = 48,9 %, H = 7,70 %).

Uit deze getallen volgde duidelijk, dat het Br-gehalte tamelijk snel minder werd, terwijl men bovendien uit de getallen voor het product II een beslissing kon treffen of HBr-afsplitsing dan wel hydrolyse was opgetreden. Men zal bij oplossing van dit zeer aantrekkelijke „eindexamenvraagstuk” vinden, dat alle gegevens er op wijzen, dat verzeeping

heeft plaats gevonden, en wel, aannemende, dat slechts één -Br door -OH is vervangen, voor een bedrag van $27 \pm 2\%$. Hier is dus voor het eerst een aanwijzing, dat in een film een reactie optreedt, die in homogene oplossing niet of zeer veel langzamer verloopt. Toch is de gevonden snelheid niet zoo groot als noodig zou zijn om het lage Br-gehalte van de bromeringsproducten te verklaren, al mag men niet vergeten, dat de onderstaande vloeistof bij de broomadditie anders was dan bij deze verzeepingsproeven.

Als conclusie kunnen we dus over deze proeven zeggen:

1) Bij inwerking van een oplossing van Br_2 in water op α - β -onverzadigde zuren (eveneens in water opgelost) ontstaat waarschijnlijk als hoofdproduct een oxy-broomzuur.

2) α - β -dibroomvetzuren verzeepen, wanneer geen Ag^+ aanwezig is, in water tusschen $p_{\text{H}} = 2$ en $p_{\text{H}} = 7$ uiterst langzaam.

3) Een monomoleculaire film van octadecenzuur geeft bij reactie met een verdunde oplossing van Br_2 in water bij $p_{\text{H}} = 5$ een stof, die nog minder Br bevat dan met vorming van een oxy-broomverbinding overeenkomt. De reactie verloopt primair waarschijnlijk analoog aan die in oplossing.

4) α - β -dibroomstearinezuur wordt als film tamelijk snel gehydrolyseerd (27 % bij $p_{\text{H}} = 3,5$ in twee uur).

5) Optische activiteit kon bij de onder 3) genoemde additieproducten niet geconstateerd worden.

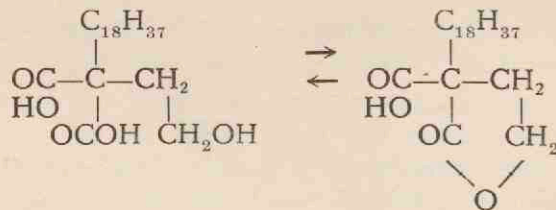
Het is natuurlijk zeer verleidelijk, om over enkele van deze punten te gaan theoretiseeren. Zoo is er bij 1) en 3) de vraag, of er directe additie van HOBr , hetgeen vooral bij onze filmreactie in relatief groote concentratie aanwezig geweest moet zijn, plaats vindt, dan wel of men in navolging van enkele onderzoekers in de latere tijd een meer ingewikkeld mechanisme moet aannemen. Ook punt 4) vraagt om nadere uitleg. Alvorens men echter hypothesen gaat opstellen, is het gewenscht, dat er nog meerdere proeven gedaan worden om de hier genoemde feiten te bevestigen en vooral ook om nog nieuwe gegevens te verkrijgen.

HOOFDSTUK XI.

LACTONVORMING.

Toen de oxydatie- en broomadditieproeven aan films van octadeceenzuur het inzicht bevestigd hadden, dat door de symmetrische structuur van de overigens zeer sympathieke eenkristallen van deze films, het verkrijgen van optisch actieve reactieproducten niet mogelijk was, besloten wij, hoewel ook hier de vooruitzichten niet gunstig waren, nog een reactie te doen aan films van het type van de gesubstitueerde malonzuren. Hierbij wilden wij het bezwaar van onze eerste reactie, zijnde de hooge temperatuur, vermijden, echter het voordeel behouden, dat de moleculen als het ware tusschen d- en l-vorm konden kiezen, doordat overgang van de ééne in de andere, evenals bij het monozout van methyl-stearylmalonzuur, gemakkelijk kon geschieden. Immers dan is het mogelijk, dat, indien energetisch een film bestaande uit één antipode de voorkeur zou hebben boven die, uit twee antipoden opgebouwd, de moleculen het eerstgenoemde systeem vormen.

Zoo werd als volgende reactie de lactoniseering uitverkoren van ω -oxyaethyl-stearylmalonzuur.



Dit levert na de reactie een lactonzuur met een asymmetrisch C-atoom op, dat door openen en weer sluiten van de lactonring gemakkelijk van configuratie kan veranderen.

We begonnen de bestudeering van de reactie met een eenvoudig standaardvoorbeeld: γ -oxystearinezuur.

Een niet te versmaden voordeel, aan deze keus verbonden, was dat men over lactoniseering in driedimensionale phase vrij veel gegevens verzameld had. Het was nl. altijd een lievelingsreactie van hen, die onderzoekingen deden over verband tusschen reactiesnelheid, bouw van het molecule en „uitwendige omstandigheden” (oplosmiddel en p_H). Dit vooral door zijn eenvoud en doordat men het verloop gemakkelijk titrimetrisch kan nagaan. We willen de voornaamste wetmatigheden, die voor ons natuurlijk van direct belang waren, hier opsommen:

1) Lactoniseering is te beschouwen als intramoleculaire estervorming en in overeenstemming daarmee een evenwichtsreactie. In tegenstelling tot het gewone zuur-ester-evenwicht is hier het evenwicht ook in water bij hooge lactonpercentages gelegen (meestal 80—100 % lacton).

2) de reactie wordt door H^+ -ionen katalytisch versneld. De meeste lactoniseeringen verlopen met goed meetbare snelheid (halveeringstijd eenige uren of dagen) in het gebied van $p_H = 1$ tot $p_H = 3$.

3) Uit 2) volgt, dat bij deze processen autokatalyse een rol speelt. Er schijnen echter, behalve de autokatalyse tengevolge van de door het oxyzuur afgegeven H^+ -ionen ook nog andere factoren te zijn, die de „reactieconstante” bij concentratieverhoging doen toenemen, althans in alcohol als oplosmiddel.

4) In 99 % alcohol verloopt de lactoniseering, bij vergelijkbare zuurgraad, 10—100 maal zoo snel als in water; dit verschil wordt bij toenemend watergehalte van het reactiemilieu kleiner. De reactiesnelheid is in alcohol, die 20 of meer procent water bevat, van dezelfde orde als in zuiver water.

5) Zouten oefenen op de reactiesnelheid meestal slechts een betrekkelijk kleine invloed uit.

Natuurlijk was het gewenscht, ook in dit geval met de door ons gebruikte stoffen in *homogene oplossing* enkele

proeven te doen. De resultaten, waaruit o.a. bleek, dat deze zuren zich in overeenstemming met het bovengenoemde gedroegen, zullen we na en in verband met de nu te bespreken lactoniseering in monomoleculaire laag straks nog even kort vermelden.

De oppervlaktedruk-curves van de films van uitgangsstoffen en eindproducten bij deze reacties vindt men op blz. 19, terwijl de resultaten van het onderzoek met electronenstralen op blz. 33 vermeld zijn. Men ziet, dat bij een druk van ongeveer 15 dynes/cm het moleculaire oppervlak van γ -oxystearinezuur (24 \AA^2) en zijn lacton (27 \AA^2) aanzienlijk verschillen, zoodat wij besloten, deze reactie bij het γ -oxystearinezuur eens te onderzoeken door de verandering van het filmoppervlak bij deze oppervlaktedruk als functie van de tijd na te gaan en bovendien langs chemische weg het reactieproduct te identificeren. Voor dit laatste leek bepaling van smeltpunt (γ -oxystearinezuur: 87° , stearolacton: 53°) en titratie met loog in verdunde alcohol geschikt en voldoende.

We voerden de reactie precies zoo uit als bij de op blz. 70 beschreven proeven over de oxydatie van octadeceenzuur met permanganaat, echter met deze verfijning, dat we telkens na zekere tijd het door de compressordraad omsloten oppervlak, dat bij de lactoniseering tengevolge van het uitzetten van de film kleiner wordt, weer op de oorspronkelijke waarde brachten, door de barrière, die de film begrensd (b_1), te verschuiven. We kunnen zodoende uit de afstand, waarover we de barrière moeten verplaatsen, de verandering van het oppervlak van de film bij de reactie nagaan.

Als compressor diende trioleïne; de film stond dus weer onder een oppervlaktedruk van 18 dynes/cm. Gespreid werd een 0,001 molair oplossing in petroleumaether (50° — 60°) of in aether. Na afloop van de reactie werd het product verzameld, in vacuo gedroogd en geanalyseerd.

Resultaten: op 0,01 n HCl reageert γ -oxystearinezuur zeer langzaam; na 2 uur was het smeltpunt van het reactieproduct 85° , na 16 uur 70° — 80° .

Op 0,5 en 1 n HCl- of HSO_4 -oplossingen verloopt de reactie met goed meetbare snelheid. We geven van twee van de proeven hier de cijfers:

I. Gespreid: 2 cm³ 0,001 mol. oplossing op 0,5 n zoutzuur.

Temperatuur: 17° C.

tijd in minuten	oppervlak in cm ²
6	81 × 36
65	84 × 36
140	86 × 36
300	88,7 × 36
540	91,0 × 36
	daarna constant

II. Op 1 n HCl, t = 16° C.

tijd in minuten	oppervlak in cm ²
10	80,8 × 36
60	85,6 × 36
110	88,1 × 36
230	92 × 36
	daarna constant

Het na afloop van deze reacties verzamelde product smolt bij 51° C (smeltpunt lacton = 53° C). Nemen we als eerste benadering aan, dat bij dit eenvoudige geval het moleculair oppervlak een additieve eigenschap is ⁴¹⁾, dan wijzen onze getallen op een (quasi-)monomoleculair verloop. Verder berekenen we een begin- (24 Å²) en eindoppervlak (27 Å²) per molecule, dat klopt met de waarde voor γ -oxystearinezuur resp. stearolacton bij deze oppervlaktedruk in het L-A-toestel gevonden. Dat het evenwichtsmengsel in hoofdzaak uit lacton bestaat constateerden we ook nog aan het product, verkregen door stearolacton 18 uur in monomoleculaire laag boven 0,8 n HCl te laten staan. Titratie leverde voor dit product, waarvan men mag aannemen, dat het evenwicht zuur \rightleftharpoons lacton in de film bereikt was, een zuurgehalte liggende tussen 2 en 5 %. Smeltpunt was 51,5°.

De andere proeven verliepen analoog, echter varieerde de

⁴¹⁾ Zie hiervoor E. K. Rideal, R. J. Fosbinder, Proc. Roy. Soc. London A, **143**, 61 (1933).

reactiesnelheid tamelijk sterk (tot 100 %) bij temperatuurverschillen, die toch niet meer dan 4° C. bedroegen. We hebben dit niet precies nagegaan, vermelden het echter met het oog op eventueele latere onderzoekingen. De snelheid op 1 n H₂SO₄ was iets grooter dan die op 0,5 n HCl.

Na deze zonder onverwachte resultaten verlopen experimenten met γ -oxystearinezuur, kwam het ω -oxyaethyl-stearylmalonzuur aan de beurt. Dit hebben we in het continue spreidingstoestel onderzocht, omdat we hier met het oog op onderzoek op optische activiteit niet te kleine hoeveelheden en zeer zuiver product wenschten.

In totaal hebben we ruim 30 proeven gedaan. Gespreid werd een 0,001 molair oplossing in aether, waaraan 5 % butylacetaat was toegevoegd. Als compressor diende trioleïne of oliezuur (30 dynes/cm). De bak was in twee of drie vakken verdeeld; de zich daarin bevindende vloeistoffen werden continu ververscht. De reactietijd varieerden we zoowel door de omwentelingssnelheid van de cylinder als de lengte van het door de film bedekte oppervlak te veranderen. Het product werd door de cylinder op een „ontvangoppervlak” verzameld, daar met barrières samengeschoven en met een glazen lineaalje afgeschept.

Daarna volgt een gestandaardiseerde behandeling, bestaande uit schudden met 0,01 n HCl en aether gedurende 5 minuten, aetherlaag eenige keeren met ged. water wasschen en bij kamertemperatuur verdampen. De rest kan dan, na drogen in hoogvacuum boven P₂O₅ en KOH, geanalyseerd worden. Wij deden dit meestal door bepalen van het smeltpunt en door oplossen in alcohol en titreeren met 0,01 n KOH met phenolphthaleïne als indicator.

Het hieruit gevonden equivalentsgewicht (A) is een maat voor het gehalte aan lacton. Ons uitgangspunt had een smeltpunt van 96°—97° en A = 220; (berekend A = 200, het verschil is aan een kleine verontreiniging door lacton te wijten; voor metingen met het L-A-toestel gebruikten wij een speciaal, door zorgvuldig omkristalliseeren uit aether, van lacton

bevrijd praeparaat, dat een smeltpunt van 90° en $A = 200$ bleek te hebben.) Voor het lacton berekent men $A = 380$.

Wanneer we de voor spreiding te gebruiken oplossing indampden en de achterblijvende stof aan dezelfde behandeling onderwierpen als de producten van de film-reactie, werd een stof verkregen met $A = 250$ (gemiddelde van vele proeven; laagste waarde 235, hoogste 260). Indien we dus voor de producten na spreiding een $A > 250$ vonden, moest dit aan lactoniseering in de film toegeschreven worden.

Na onze ervaringen met γ -oxystearinezuur deden we eerst proeven op 0,1 n HCl; toen dit volkomen gelactoniseerde stoffen opleverde, op 0,001 n HCl. Ook hier verliep de lactoniseering nog snel. De meeste van de producten werden in de polarimeter onderzocht (2–5 % oplossing in alcohol), maar een draaiing werd niet gevonden.

Was de reactiesnelheid bij $p_H = 3$ reeds veel grooter dan we na de proeven met γ -oxystearinezuur verwacht hadden, nog meer steeg onze verbazing toen bleek, dat ook bij $p_H = 4$ en $p_H = 5$ (verd. HCl + Ba-acetaatoplossing) de lactoniseering tamelijk snel verliep en eerst bij $p_H = 6,3$ (Ba-acetaatoplossing) belangrijk langzamer werd. We geven van deze laatste proeven hier eenige voor zichzelf sprekende cijfers:

samenstelling van de vloeistof	reactietijd	tijd op ontvangoppervlak	aequivalent gewicht (A)
0,001 n HCl, waarin 200 mg Ba-acetaat per l; $p_H = 4,5$	} 6 minuten	2,7 uur	304
		3,5 "	327
		2,5 "	323; 311
		2,8 "	330
		2,7 "	297
0,00025 n HCl, waarin 200 mg Ba-acetaat per l; $p_H = 5,3$	} 10 "	2,7 "	305
		2,7 "	324; 320
		2,0 "	330
		2,5 "	287
200 mg Ba-acetaat per l; $p_H = 6,3$	} 20 "	1,7 "	350
in vak I, $p_H = 3,1$			
in vak II, $p_H = 5,5$			

De getallen voor A zijn slechts op ongeveer 10 eenheden nauwkeurig. De bepalingen bij $p_H = 5,3$ kunnen niet geheel vertrouwd worden omdat we hierbij verontreiniging door sporen paraffine meenen te hebben opgemerkt, te wijten aan te krachtdadig verzamelen van het reactieproduct van het oppervlak. Daardoor zijn de bij deze p_H voor A gevonden waarden misschien iets te hoog. Bij de proeven bij andere p_H hebben we deze foutenbron geheel kunnen vermijden door gebruik te maken van niet paraffineerde „verzamelbarrières”.

Bij nadere beschouwing van de experimentele gegevens merkt men op, dat bij extrapolatie tot een reactietijd 0 de waarde voor A niet door $A = 250$ gaat. Dit wijst er op, dat de stof niet alleen in de film maar ook als hij in „driedimensionale” toestand samengeschrompeld is, nog reageert, zij het ook langzamer (uit onze gegevens volgt ongeveer $4 \times$ zoo langzaam). Dit is niet verwonderlijk, want de door samenspersen van film ontstane schollen blijken, wanneer men ze van het oppervlak schept, erg volumineus en bevatten zeer veel water. De structuur ervan doet aan die van een gel denken en een gedeelte van de moleculen zal nog net zoo gehydrateerd zijn als in de film het geval was. We leeren hier dus uit, dat we in het vervolg een op deze manier op het oppervlak verzameld reactieproduct niet als „dood” mogen beschouwen, maar dat we of een correctie voor de in deze toestand plaats vindende veranderingen moeten aanbrengen of wel de film moeten verzamelen op een milieu waar een reactie niet of slechts zeer langzaam verloopt. Dat laatste hebben we bij de lactonvorming toegepast door, zooals men uit de laatstbeschreven proef ziet, de p_H van het ontvangoppervlak veel grooter te nemen dan die, waarop de filmreactie plaats vindt. Dit was van belang, omdat men tegen het trekken van conclusies uit het niet vinden van optische activiteit bij de vroegere proeven zou kunnen aanvoeren, dat de producten op het ontvangoppervlak weer geracemiseerd zouden zijn. Immers zoodra de reactie zuur \rightleftharpoons lacton kan optreden is tevens mogelijkheid voor racemisatie aanwezig.

Dit bezwaar bestond bij de laatste proef niet meer, zoodat, toen we ook hier geen draaiing vonden (1 % oplossing in alcohol), we konden zeggen, dat de reactie in monomoleculaire laag niet tot een in belangrijke mate optisch actief product geleid had.

Zooals reeds vermeld, vertrouwden we deze groote reactiesnelheden bij hooge p_H van de onderlaag in het begin maar nauwelijks en we hebben daarom voor de zekerheid de lactoniseering van γ -oxystearinezuur en het ω -oxyaethyl-stearylmalonzuur in oplossing nog nader onderzocht. We geven de gevonden resultaten kortheidshalve in de vorm van de tijd van halve omzetting ($t_{1/2}$) bij de bedoelde omstandigheden (alle proeven werden bij kamertemperatuur gedaan):

γ -oxystearinezuur:

0,01 mol. oplossing in 96 % alcohol; $t_{1/2} \gg$ maand.
 0,01 " " " 95 % " + 0,01 mol. HCl;
 $t_{1/2} = 6$ uur.

ω -oxyaethyl-stearylmalonzuur:

0,01 mol. oplossing in 96 % alcohol; $t_{1/2} = 1$ week.
 0,01 " " " 96 % " + 0,001 mol. HCl;
 $t_{1/2} = 4$ dagen (naar schatting).
 0,01 " " " 80 % alcohol + 0,001 mol. HCl;
 $t_{1/2} = 1$ week.
 0,01 " " " 96 % " + 0,01 mol. HCl;
 $t_{1/2} = 8$ uur.

We zien, dat onze zuren zich beide volgens de algemeene voorschriften gedroegen, waarbij men moet bedenken, dat het malonzuur zelf veel sterker zuur is dan het γ -oxystearinezuur en daardoor in 0,01 mol. oplossing reeds merkbaar lactoniseert ⁴²⁾. Om de toestand, zooals die in onze films bij p_H 4

⁴²⁾ Het bleek ons, dat γ -oxystearinezuur bij 60° in 0,08-molair oplossing in 96 % alcohol wel degelijk met meetbare snelheid in zijn lacton overgaat ($t_{1/2} = 120$ uur). Dit zuur gedraagt zich dus in dit opzicht niet afwijkend van andere γ -oxyzuren, in tegenstelling tot hetgeen men uit het onderzoek van P. W. Clutterbuck [J. Chem. Soc. 125, 2330 (1924)] zou afleiden.

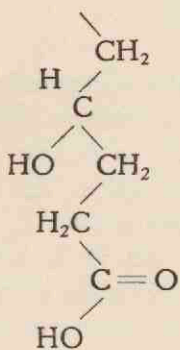
Den heer J. Landsman, die bovengenoemd onderzoek uitvoerde, willen wij gaarne ook op deze plaats daarvoor hartelijk bedanken.

en 5 heerschte, zoo veel mogelijk te benaderen hebben we ook nog een 0,01 mol. oplossing van het malonzuur half geneutraliseerd met KOH in 60 % alcohol. Het geïoniseerd zijn van één van de twee COOH-groepen zou immers invloed op de snelheid van de reactie kunnen uitoefenen. Echter ook hier bleek de oplossing voor het raadsel niet te liggen: na 48 uur was een meetbare lactonvorming niet opgetreden.

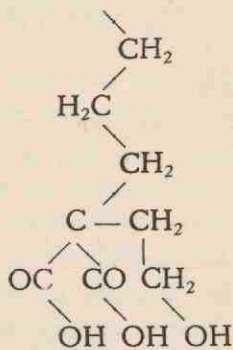
We moeten dus concludeeren, dat de lactonisering van ω -oxyaethyl-stearylmalonzuur bij $p_H = 3$ tot $p_H = 6$ in monomoleculaire laag met een snelheid verloopt, die 10^3 à 10^4 maal zoo groot is als in oplossing bij dezelfde p_H . Bovendien is de snelheid niet evenredig met de H^+ -ionenconcentratie in de onderstaande vloeistof. Frappant is ook het verschil tusschen γ -oxystearinezuur en ω -oxyaethyl-stearylmalonzuur: het laatste reageert bij $p_H = 4$ ongeveer even snel als het eerste bij $p_H = 0$, terwijl in homogene oplossing de twee stoffen, wat omzettingssnelheid betreft, nauwelijks verschillen.

Gelukkig behoeven we hier niet bij het constateeren van feiten te blijven stilstaan, maar kunnen ons deze begrijpelijk maken door enkele van de in hoofdstuk VI besproken factoren te hulp te roepen. In de eerste plaats is bij zwak zure onderlaag de p_H in de buurt van de „wand” van negatieve -COO'-groepen kleiner dan in het midden van de vloeistof. We schatten, dat dit verschil in het geval van ons malonzuur misschien wel twee eenheden kan bedragen. Al wordt hierdoor een grootere lactoniseringssnelheid begrijpelijk, het is niet in staat om het in het oog loopende verschil tusschen de twee zuren te verklaren. Hiertoe moeten we bedenken, dat het γ -oxystearinezuur in de gecondenseerde film, doordat de moleculen in gestrekte vorm dicht opeengepakt staan, in een voor reactie zeer ongunstige positie verkeert en a.h.w. bijna geen ruimte heeft om de lactonring te vormen. Bij het ω -oxyaethyl-stearylmalonzuur daarentegen is de „sterische factor” waarschijnlijk juist zeer gunstig, doordat de -OH en -COOH-groepen beide, dicht op elkaar gedrongen, in het water duiken.

Hierbij is de kans per tijdseenheid voor een tot lactonvorming leidende botsing dus veel grooter te achten dan in homogene oplossing, waar toestanden met grootere afstand tusschen -OH- en -COOH-groep zullen optreden.



γ -oxystearinezuur



ω -oxyaethyl-stearylmalonzuur

Natuurlijk kunnen ook nog andere omstandigheden, waarvan we enkele reeds in hoofdstuk VI noemden, van invloed zijn.

HOOFDSTUK XII.

SLOTBESCHOUWING.

Overzien we wat deze eerste chemische onderzoeken bij reacties aan monomoleculaire lagen ons gebracht hebben, dan kunnen we het resultaat in één zin samenvatten en zeggen, dat de proeven tot dusver er op wijzen, dat sommige reacties in monomoleculaire laag quantitatief en misschien ook kwalitatief anders verlopen dan in homogeen milieu. We kunnen nu, steunend op de verkregen ervaring, zelfs eenigszins voorspellen, waar we in de naaste toekomst bijzondere resultaten mogen verwachten. Ten eerste zal men bij door H^+ - of OH^- -ionen gekatalyseerde reacties in het grensvlak de invloed van de bijzondere omstandigheden ondervinden. In het bijzonder kan men hierop rekenen indien een gedeelte van de hydrophiele groepen electrolytisch gesplitst is en men op niet te sterk zuur of basisch milieu, dus „onder physiologische omstandigheden” werkt. Verder moet men natuurlijk, gesteund door metingen van het moleculair oppervlak en electronenbuigingsdiagrammen, de reactiesnelheid discussiëren aan de hand van de vorm en stand van de moleculen in de grenslaag. Nemen we als voorbeeld de door ons bestudeerde reactie van de lactonvorming van γ -oxyzuren. Men kan daarbij zoowel door berekening (p_H in de grenslaag), als door variatie van de molecuulrest en vergelijking van de reactiesnelheden, trachten dieper door te dringen in deze vraagstukken en zich een beter begrip te vormen van de factoren, welke bij reacties aan georiënteerde systemen hun invloed uitoefenen. Dat dit niet alleen belangrijk is voor ons inzicht in de chemie in grenslagen, maar ook voor de kennis van het verloop van reacties in het algemeen, behoeft hier geen nader betoog. Wanneer dan aan eenvoudig

gebouwde films de ervaringen, in dit proefschrift vermeld, bevestigd en uitgebreid zijn, kan men er toe overgaan de onderzoekingen uit te strekken tot het veelbelovende gebied van films, opgebouwd uit twee of meer soorten moleculen. We kunnen daarbij de reagerende stof verdunnen met relatief indifferente stoffen of de p_H in de grenslaag veranderen door toevoeging van zure of basische stoffen (phosphorzure esters, aminen enz.). Daarnaast verdienen de mogelijkheden de aandacht, die men krijgt door bestanddeelen van een „mengfilm” met elkaar te laten reageren, terwijl hier ook in het verschiet ligt om de voor het begrijpen van de asymmetrische synthese in de levende natuur belangrijke proeven te doen, waarbij men een stof met asymmetrisch C-atoom laat ontstaan in een mengfilm, waarvan een van de componenten een optisch actieve verbinding is. Deze laatste moet dan liefst zoo gebouwd zijn, dat zijn asymmetriecentrum zich dichtbij het nieuw te vormen asymmetrisch C-atoom bevindt. Men kan dan een indruk krijgen in hoeverre ruimtelijk dicht bij elkaar staande groepen, die bovendien op een bepaalde manier georiënteerd zijn, elkaar bij reacties kunnen beïnvloeden.

Zoo zouden wij nog meer interessante mogelijkheden kunnen opsommen. We willen echter hiermee volstaan in de hoop dat de in het tweede gedeelte van dit proefschrift beschreven, uit den aard der zaak voorloopige, proeven binnen afzienbare tijd uitgebreid zullen kunnen worden en dat de studie van dit gebied moge bijdragen tot het beter begrijpen van de chemische processen in de levende natuur!

ZUSAMMENFASSUNG.

Im ersten Teil dieser Dissertation wird ein Überblick über die physikalischen Methoden und über die Experimente gegeben, mit deren Hilfe wir einen möglichst weitgehenden Einblick in den Bau kondensierter, monomolekularer Schichten zu erhalten versuchten. Zu diesem Zwecke wurden ultramikroskopische Untersuchungen und Messungen mit dem Spreitungsapparat nach Langmuir-Adam ausgeführt. Als neue Methode wandten wir die Strukturbestimmung monomolekularer Schichten mithilfe von Elektronenstrahlen an. Hierfür mussten die Filme zunächst von der Wasseroberfläche auf eine feste Unterlage übertragen werden. Wir fanden, dass man monomolekulare Schichten von Ba-Salzen höherer Fettsäuren (Stearinsäure u.s.w.) als „zweidimensionale hexagonale Einkristalle“ aufzufassen hat, während bei komplizierteren Verbindungen auf einen polykristallinen bzw. unregelmässigen Bau der Filme geschlossen werden musste.

Im zweiten Teil werden Versuche beschrieben, die den Zweck hatten, Reaktionen an monomolekularen Schichten durch Isolierung und chemische Untersuchung der Reaktionsprodukte zu studieren.

Es wurde eine Apparatur gebaut, welche es gestattete, willkürlich grosse Substanzmengen zu spreiten, zur Reaktion zu bringen und dann in geeigneter Form zu sammeln. Einige mit diesem Apparat ausgeführte Reaktionen lieferten als vorläufiges Ergebnis die Feststellung, dass eine Reaktion wegen der besonderen im Film herrschenden Zustände anders als in „vitro“ verlaufen kann. Bei der Lactonisierung von γ -Oxysäuren wurde z.B. gefunden, dass beträchtliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit bestehen können (im Film 10^3 mal so gross). Für das Auftreten optisch aktiver Verbindungen bei diesen Reaktionen konnten wir keine Anhaltspunkte finden.

LIJST VAN GEGEVENS OVER GEBRUIKTE STOFFEN.

Van de meeste door ons gebruikte stoffen is de synthese gemakkelijk in de literatuur te vinden. We volstaan in die gevallen met een verwijzing en de vermelding van het smeltpunt. Voor nog niet eerder gemaakte of minder gemakkelijk te verkrijgen verbindingen geven we in het kort de bereiding aan. Voor het bereiden van deze stoffen zijn wij aan velen, voornamelijk kandidaten in de chemie, dank verschuldigd voor hun medewerking, welke het ons mogelijk maakte over zoo'n uitgebreide verzameling „langestaart-verbindingen” te beschikken.

Arachinezuur: W. Bleyberg, H. Ulrich, B. 64, 2504 (1931), smp. 76°.

α -Broomstearinezuur: G. Ponzio, G. 34, II, 79 (1904), smp. 59°.

α -Broom-stearylmalonzuur. Bromeeren van stearylmalonzuur in aether bij daglicht (24 uur), smp. 99°.

α - β -Dibroomstearinezuur: G. Ponzio, G. 34, II, 85 (1904), smp. 72°.

α - β -Dioxystearinezuur: H. R. Le Sueur, J. Chem. Soc. 85, 1713 (1904), smp. 127°.

n-Eikoseen-(2)-zuur-(1): condensatie van stearinealdehyde (Stephen-reductie van stearonitril) en malonzuur in pyridine. Gezuiverd door destilleeren in hoogvacuum en omkristalliseeren uit P.Ae. Smp. 64°.

Analyse: berekend C 77,4; H 12,3

gevonden C 77,39; H 12,24

Nam bij katalytische reductie de berekende hoeveelheid H₂ op.

n-Triakontanon-(13)-zuur-(1): koppelen van stearoylchloride

- aan α -acetyl-brassylzure-aethylester enz. Omkristalliseeren uit benzol. Smp. 104° .
- Methyl-stearylketon: verhitting van Ba-stearaat + Ba-ace-
taat, smp. $54-55^{\circ}$.
- Methyl-stearylmalonzuur: koppeling van stearylbromide aan
methylmalonester met Na in aether + alcohol. Daarna ver-
zeepen enz. Smp. na omkristalliseeren uit ijszijn $93-94^{\circ}$.
Decarboxyleering werd merkbaar bij 130° .
Analyse: berekend C 71,35; H 11,35
gevonden C 71,40; H 11,33.
- Monostearylester van fumaarzuur: stearylalcohol en fumaryl-
chloride in aether gekookt (1 uur).
Smp. na omkristalliseeren uit aceton en benzol $90,5^{\circ}$.
Analyse: berekend C 71,71; H 10,88
gevonden C 71,50; H 10,79.
- Monostearylester van maleinezuur: stearylalcohol + maleine-
zuuranhydride werden in aether samengebracht en gekookt
en na verdampen van de aether nog 2 uur op waterbad
verhit.
Na omkristalliseeren uit aceton en benzol: smp. $78,5^{\circ}$.
Analyse: berekend C 71,71; H 10,88
gevonden C 71,29; H 10,88.
- Myristinezure-aethylester: kp. 133° bij 0,2 mm Hg.
- n-Octadecen-(2)-zuur-(1): G. Ponzio, G. 35 II, 569 (1905),
smp. $58,5^{\circ}$.
- Oliefzuur: „Kahlbaum, für wissenschaftliche Zwecke“.
- Oplosmiddelen werden reeds op blz. 11 besproken. De
meeste oplosmiddelen werden op de gebruikelijke wijze
gereinigd en gedroogd. Afzonderlijk vermeld moet nog
worden dat de aether voor de destillatie van peroxyden
werd bevrijd met stanno-chloride. Indien dit niet gebeurt
is het zeer moeilijk de aether zuiver te krijgen.
- ω -Oxyaethyl-stearylmalonzuur: octadecyljodide werd in
butanol gekoppeld aan de Na-verbinding van γ -butyro-
lacton- α -carbonszure-aethylester [B. 34, 1976 (1901)].
Merkwaardigerwijze sloeg bij toevoegen van water de

monoaethylester van ω -oxyaethyl-stearylmalonzuur neer (smp. 31—34°), welke door verwarmen met methylalcoholisch zoutzuur in de lacton-methylester overgevoerd werd. Deze lacton-ester werd verzeept met een geconcentreerde oplossing van KOH in verdunde methanol, waarna op de gewone wijze het ω -oxyaethyl-stearylmalonzuur werd verkregen. Smp. na omkristalliseeren uit aether: 100° (decarboxyleerde boven het smeltpunt).

Analyse: berekend C 69,00; H 11,00

gevonden C 69,34; H 10,92.

Bij titratie met KOH-opl. in alcohol werd $M = 413$ gevonden (berekend $M = 400$).

Uit de moederloogen van het zuur krijgt men het lacton. Smp. 87—88° (uit P.Ae).

Analyse: berekend C 72,25; H 10,99

gevonden C 72,25; H 10,94.

Titratie: $M = 375$ (berekend $M = 382$).

α -Oxysterinezuur: G. Ponzio, G. 34, II, 81 (1904). Smp. 90°.

γ -Oxystearinezuur: P. W. Clutterbuck, J. Chem. Soc. 125, 2330 (1924). Smp. 87—88°.

α -Oxy- α' -stearyl-propionitril: additie van HCN aan methylstearylketon in aether met KCN als katalysator. Smp. 58°—59°.

Palmitinezuur: purissimum (O.P.G.), smp. 62° (veranderde niet door omkristalliseeren).

Stearinezuur: purissimum (O.P.G.), smp. 69° (veranderde niet door omkristalliseeren).

Stearolacton: P. W. Clutterbuck, J. Chem. Soc. 125, 2330 (1924), smp. 53°.

Stearylalcohol: W. Bleyberg, H. Ulrich, B. 64, 2510 (1931), smp. 59°.

Stearylglucoside; zie E. Fischer, B. Helferich, A. 383, 79 (1911), smp. 93—100°.

Stearylmalonzuur: W. Bleyberg, H. Ulrich, B. 64, 2504 (1931), smp. 123°.

Trioleïne: uit tribroompropaan en Na-oleaat.

Tristearine: I. Bellucci, zie G. 42, II, 291. Smp. 70°.

LITERATUUR. REGISTER VAN NAMEN.

Voor literatuur over onderzoekingen aan monomoleculaire lagen verwijzen wij naar het boek van N. K. A d a m : *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 2nd. ed., Clarendon Press, Oxford (1938).

Een recent samenvattend artikel van F. M. J a e g e r over het in deze dissertatie vluchtig aangeduide vraagstuk van de asymmetrische synthese is te vinden in *Chem. Weekblad* 33, 522 (1936).

De eerste proeven over het verband tusschen reactiesnelheid en oriëntatie van moleculen aan een grensvlak vindt men beschreven door H. R. K r u y t en C. F. v a n D u i n, *Rec. trav. chim.* 40, 249 (1921).

Bij de hieronder volgende lijst van in dit proefschrift genoemde onderzoekers zijn de bladzijden, waar literatuur opgegeven is, vet gedrukt.

Adam, N. K.; 2, 14, 17, 18, 46.

Astbury, W. T.; 29.

Bakker, J.; 17.

Bell, F. O.; 29.

Blodgett, K. B.; 4, 24, 27, 58.

Boyle; 36.

Clutterbuck, P. W.; 93.

Davisson, C. J.; 26.

Devaux, H.; 13.

Erxleben, H.; 1.

Fosbinder, R. J.; 89.

Frumkin, A.; 14.

- Gay-Lussac; 36.
Germer, L. H.; 26.
Gorter, E.; 16, 29.
Guyot, J.; 14.
Haagen Smit, A. J.; 1.
Haas, J. J. de; 30.
Harkins, W. D.; 14.
Havinga, E.; 27.
Höchtlen, A. A.; 3, 17, 28, 45.
Hughes, A. H.; 43, 69.
Kögl, F.; 1, 2, 3, 43.
Landsman, J.; 93.
Langmuir, I.; 4, 13, 14, 22, 27, 29, 36, 59, 60.
Marcelin, R.; 13.
Marckwald, W.; 57, 61.
Müller, A.; 32.
Olphen, H. van; 17.
Ormond, J. van; 29.
Pasteur, L.; 2.
Pockels, A.; 13.
Pregl, F.; 58.
Rayleigh, J. W.; 13.
Rideal, E. K.; 14, 43, 69, 89.
Schaefer, V. J.; 59, 60.
Schoorl, N.; 11.
Schulman, J. H.; 43.
Seeder, W. A.; 16.
Stiebel, F.; 3, 14, 20, 25.
Stuart, H. A.; 34.
Tijmstra Bz., S.; 60, 61.
Wael, J. de; 4, 27, 32.
Zocher, H.; 3, 14, 20, 25.

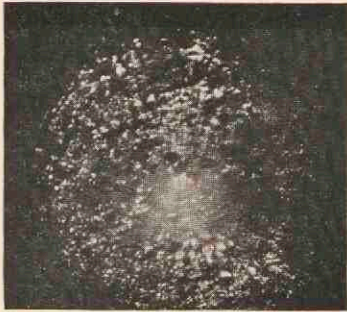


Fig. 6. „Film” van n-triakontan-(13)-zuur-(1).
Ultramicroscop.

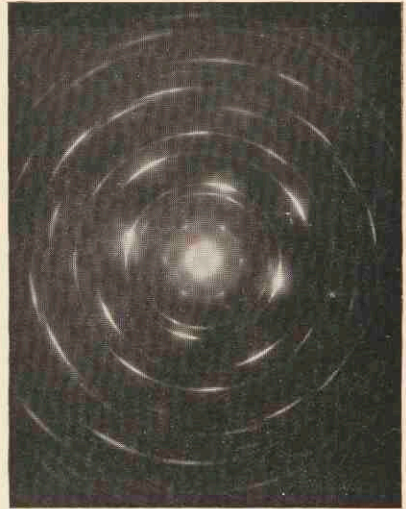


Fig. 7. Film van Ba-stearaat op Au.
Doorstralingsdiagram.



Fig. 8. Film van Ba-stearaat op Pt.
Reflectiediagram.

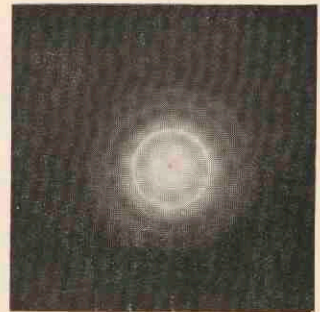


Fig. 10. Film van tristearine
op nitrocellulose.

STELLINGEN

I.

De voorstelling, welke F. Eisenlohr en G. Meier geven van het mechanisme van de asymmetrische synthese van W. Marckwald, wordt niet door de experimenten gesteund.

W. Marckwald, B. 37, 349 (1904).

S. Tijmstra Bz., B. 38, 2165 (1905).

F. Eisenlohr, G. Meier, B. 71, 997 (1938).

II.

De beteekenis van het gebruik van isotopen (deuterium) voor de studie van chemische processen in het levend organisme moet zeer groot geacht worden.

M. Anchel, R. Schoenheimer, J. Biol. Chem. 125, 23 (1938).

III.

De „eindgroep-methode” volgens K. Hess en F. Neumann is niet te verkiezen boven de door W. N. Haworth en H. Machemer ingevoerde methode.

W. N. Haworth, H. Machemer, J. Chem. Soc. 1932, 2270.

K. Hess, F. Neumann, B. 70, 710 (1937).

F. J. Averill, S. Peat, J. Chem. Soc. 1938, 1244.

E. L. Hirst, G. T. Young, J. Chem. Soc. 1938, 1247.

IV.

Voor het verkrijgen van een inzicht in stereo-chemische problemen zijn de „Kalottenmodelle” volgens H. A. Stuart te verkiezen boven de gebruikelijke modellen.

H. A. Stuart, Z. physik. Chem. B. 27, 350 (1934).

V.

Het begrip „dichtheid van een vaste stof” dient nader omschreven te worden. De „werkelijke”, de uit buigingsdiagrammen berekende en de pyknometrisch bepaalde dichtheid zijn in het algemeen verschillende grootheden. De laatstgenoemde zal bij stoffen met groot oppervlak per gram afhangen van de aard van de gebruikte pyknometer-vloeistof, ook indien deze de vaste stof volkomen bevochtigt.

N. W. H. Addink, Diss. Utrecht 1933.

J. J. A. Blekkingh Jr., Diss. Utrecht 1938.

J. L. Culbertson, M. K. Weber, J. Am. Chem. Soc. 60, 2695 (1938).

VI.

Bij het bepalen van de coëfficiënt van zelfdiffusie van een vaste stof met behulp van radioactieve indicatoren moet men nagaan of de gevonden waarde afhankelijk is van de concentratie van de indicator.

G. Hevesy, Trans. Faraday Soc. 34, 841 (1938).

H. A. C. McKay, Trans. Faraday Soc. 34, 845 (1938).

VII.

Monomoleculaire lagen vormen een zeer geschikt object voor de bestudeering van de uitwisseling van ionen aan een grenslaag. Bovendien lijkt het waarschijnlijk, dat chemische analyse en elektrische metingen bij deze systemen belangrijke bijdragen tot de kennis van de structuur der elektrische dubbellaag zullen opleveren.

VIII.

De bewering van C. S. Narwani en J. B. Sidhwa, dat gelatine, geadsorbeerd aan de grenslaag bij emulsies van amylocetaat in gelatine-glycerine solen, optisch inactief zou zijn, berust op losse gronden.

C. S. Narwani en J. B. Sidhwa, *Journal of the Indian Chemical Society* **15**, 65 (1938).

IX.

Er zijn systemen aan te geven, waarbij spontane „asymmetrische synthese” mogelijk is. Essentiëel voor dit proces is, dat daarbij meer dan één phase optreedt.

X.

De afleiding van de structuur van n-triakontaan door R. Kohlhaas en K. H. Soremba is onjuist.

R. Kohlhaas, K. H. Soremba, *Z. Krist.* **100**, 47 (1938).

XI.

Het is gewenscht dat voor chemici de mogelijkheid opengesteld wordt voor een grondiger theoretische opleiding, welke niet gepaard gaat met een aanzienlijke verlenging van de studietijd.

E. HAVINGA.

