



Atoomafstand en chemische binding : röntgenanalyse van diphenyldiacetyleen en cyanuurzuur

<https://hdl.handle.net/1874/349020>

A. 001 102, 1940

ATOOMAFSTAND EN CHEMISCHE BINDING
RÖNTGENANALYSE VAN DIPHENYLDIACETYLEEN
EN CYANDEURZUUR

E. H. WIEBENGA

at
0

ATOOMAFSTAND EN CHEMISCHE BINDING

Diss. Utrecht, 1940

ATOOMAFSTAND EN CHEMISCHE BINDING

**RÖNTGENANALYSE VAN DIPHENYLDIACETYLEEN
EN CYANUURZUUR**

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN
DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT OP
GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
Dr. F. H. QUIX, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER GENEESKUNDE, VOLGENS
BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP VRIJDAG 12 JULI 1940 TE 15 UUR

DOOR

EELKO HERMAN WIEBENGA
GEBOREN TE ROTTERDAM

N.V. DRUKKERIJ P. DEN BOER - UTRECHT



AAN MIJN OUDERS
AAN MIELTJE

VOORWOORD.

De voltooiing van mijn academische studie stelt mij in de gelegenheid mijn dank te betuigen aan allen, die tot mijn wetenschappelijke opleiding hebben bijgedragen, in de eerste plaats aan U, hoogleraren aan de faculteit der Wis- en Natuurkunde van de gemeentelijke Universiteit van Amsterdam.

Hooggeleerde Clay, Hooggeleerde Michels, U dank ik voor Uw inleiding in de natuurkunde en thermodynamica.

Hooggeleerde Pannekoeck, Uw heldere wiskunde colleges zijn voor mij van grote betekenis geweest.

Aan Uw onderwijs in de organische chemie, toegelicht met vele proeven en aan Uw practica, Hooggeleerde Wibaut, heb ik de aangenaamste herinneringen.

U, Hooggeleerde van der Waals, dank ik voor Uw weldoordachte colleges in de grondslagen der klassieke en moderne physica. Wat ik van U leerde vormde een degelijke basis voor verdere studie.

Zeergeleerde Buchner, Uw zorgvuldig samengestelde colleges hebben bijgedragen tot mijn voorliefde voor de physieke chemie. De prettige samenwerking gedurende de jaren van mijn assistentschap, zullen mij steeds in herinnering blijven.

Uw geestdrift en doorzettingsvermogen Hooggeleerde Smits, hebben mij met grote bewondering vervuld. Voor Uw voortdurende persoonlijke belangstelling kan ik U niet genoeg danken.

U, Hooggeleerde Meijer ben ik veel dank verschuldigd voor de prettige en leerzame maanden, als Uw assistent in Genève doorgebracht en voor de grote vrijheid die U mij zowel in de keuze als in de behandeling der onderwerpen hebt gelaten. Daardoor kon het eerste gedeelte van dit proefschrift in Uw laboratorium worden bewerkt.

Dr. A. J. A. v a n d e r W i j k *ben ik zeer erkentelijk voor vele geanimeerde besprekingen en menige goede raad.*

Hooggeleerde B i j v o e t, Hooggeachte promotor. Hetgeen ik van U leerde is voor mij van onschatbare waarde. Uw helder inzicht en kritische geest, die ik vooral tijdens mijn assistentschap bij U leerde waarderen, zullen mij steeds tot voorbeeld zijn. De dagelijkse besprekingen en de vriendschappelijke omgang met U maakten deze tijd naast de leerrijkste ook tot de aangenaamste van mijn studie.

Met weemoed denk ik terug aan de jaren, waarin ik met mijn helaas zo vroeg gestorven studievriend N. F. M o e r m a n heb samengewerkt. Zijn enthousiasme en ideeënrijkdom zullen mij steeds bij blijven.

INLEIDING.

Op grond van de wetmatigheden, die men opmerkte in de gewichtsverhoudingen, waarin de elementen zich met elkaar verbinden, werden in de chemie reeds meer dan een eeuw geleden de begrippen chemische binding en valentie ingevoerd. De oorzaak van deze wetmatigheden bleef echter langen tijd verborgen. Men bepaalde zich ertoe de valentie voor te stellen door een streepje en ieder atoom zoveel streepjes toe te delen als het valenties bezit. In dit beeld komt de chemische binding tot stand door het elkaar onderling „verzadigen” van valenties van verschillende atomen.

Deze simpele streepjesvoorstelling is, zoals bekend, vooral voor de ontwikkeling van de organische chemie van buitengewoon groot belang geweest; de structuurformules die opgesteld werden vormden een samenvatting van de eigenschappen van de stof, zij inspireerden tot nieuwe experimenten, konden het verschijnsel der isomerie verklaren, ja zelfs het aantal mogelijke isomeren voorspellen.

Door het invoeren der tetraëdrisch-gerichte koolstofvalenties werd deze voorstellingswijze gecompleteerd; de stereoisomerie en de optische isomerie vonden hun eenvoudige en anschouwelijke verklaring in het ruimtemodel der moleculen.

Bij de formulering der onverzadigde verbindingen deden zich moeilijkheden voor. Het onverzadigde karakter van de dubbele koolstofbinding was slechts te verklaren door of een „spanning” in de valentiestreepjes of het bestaan van zgn. „restvalenties” aan te nemen. Waarom echter bv. in benzen de dubbele bindingen hun onverzadigde karakter hebben verloren, waarom pyroon de ketonreacties niet geeft, waarom sommige vrije radicalen stabiel zijn, op deze vragen kon door de klassieke structuurleer geen bevredigend antwoord worden gegeven.

Eerst nadat men enig inzicht had gekregen in de bouw

der atomen, kon men trachten door te dringen in het wezen der chemische binding. Nadat men, eerst op grond van het periodiek systeem, later door de atoomtheorie van Bohr en de ontdekking van Pauli-principe en electronenspin, tot het bestaan van afgesloten electronenschillen was gekomen, kon men uit energie overwegingen — gemeten ioniseringsarbeid, electronenaffiniteit en de uit de gemeten ion-afstanden berekende Coulomb energie — de heteropolaire binding als electrostatistische aantrekking van ionen begrijpen.

De moleculen uit de organische chemie gedragen zich echter niet als een stapeling van ionen. Evenals in moleculen als H_2 , O_2 en N_2 moet hier een ander soort binding in het spel zijn, de homopolaire binding. Zij werd omstreeks 1916, in 't bijzonder door Lewis, in verband gebracht met de onderlinge compensatie van het magnetisch moment van twee electronen, waarvan beide aan de binding deelnemende atomen er een leveren, hierbij elkaars buitenste electronenverzameling tot een afgesloten schil completerend.

De golfmechanische behandeling van het waterstofmolecuul door Heitler en London¹⁾ in 1927 bevestigde deze gedachte in zoverre, dat de chemische binding tussen de waterstofatomen tot stand komt door vorming van een electronenpaar, waarin de beide electronen tegengestelde spin bezitten. De energetische grond voor de binding is echter niet de zwakke magnetische wisselwerking dier electronen, doch een elektrische wisselwerking tussen de geladen deeltjes. Wegens het negatieve teken der uitwisselingsintegraal leidt deze wisselwerking, als direct gevolg van het Pauli-principe, bij tegengestelde spin der electronen tot onderlinge aantrekking en bij gelijkgerichte spin tot afstoting van de beide waterstofatomen.

Het is slechts in de allereenvoudigste gevallen gelukt de Schrödingervergelijking voor de stationnaire toestand van een systeem streng op te lossen (b.v. vrij deeltje, harmonische oscillator, systeem bestaan uit één kern en één electron). Voor de behandeling van moleculen moeten we onze toevlucht nemen tot benaderingsmethoden. Men maakt hier-

bij voornamelijk gebruik van de variatiemethode, daar deze bijzonder geschikt is voor toepassing op de grondtoestand van een systeem, die voor de meeste chemische problemen de belangrijkste is. Bovendien kan men er soms algemene chemische ervaringen met voordeel in verwerken.

Is Ψ de golf functie voor de electronen van een molecuul in de grondtoestand, dan is $W_0 = \int \Psi^* H \Psi d\tau$ de energie. Hierin is geïntegreerd over de coördinatenruimte van alle electronen. Men kan bewijzen dat voor een willekeurige functie Φ geldt: $E = \int \Phi^* H \Phi d\tau \geq W_0$.

De integraal E , de variatieintegraal, geeft dus een bovenste grens voor de energie. *)

Ons doel, de juiste energie en golf functie te benaderen in die gevallen waar een strenge oplossing van de Schrödingervergelijking onmogelijk is, kunnen we nu trachten te bereiken door als golf functie een voor ons gevoel of uit andere overwegingen plausibele functie Φ (variatiefunctie) aan te nemen en hierin zo lang veranderingen aan te brengen tot de variatieintegraal zijn minimum heeft bereikt. Dit minimum is dan de benaderde waarde voor de energie van de grondtoestand. Het hangt van de aard en van de plooibaarheid van de gekozen variatiefunctie af of de benadering meer of minder goed is.

1. Bij de methode der „molecular orbitals” (molecuulfuncties) probeert men de golf functie voor een systeem van n electronen te benaderen door een product van n golf functies (molecuulfuncties), die elk de coördinaten van slechts één electron bevatten, dus

$$\Phi = \varphi_1(x_1, y_1, z_1) \varphi_2(x_2, y_2, z_2) \dots \varphi_n(x_n, y_n, z_n)$$

Bij deze opzet vindt men de kans (Φ^2) gelijktijdig het eerste electron ter plaatse x_1, y_1, z_1 , het tweede ter plaatse

*) Dit geldt ook voor een aangeslagen toestand p , mits echter Φ orthogonaal is op de golf functies voor alle lagere toestanden. Is dit niet het geval, dan kan E kleiner worden dan W_p en naderen tot W_0 . Deze voorwaarde maakt de variatiemethode minder geschikt voor toepassing op systemen die zich niet in de grondtoestand bevinden.

x_2, y_2, z_2 , enz. aan te treffen als product van de kansen (φ^2) voor de afzonderlijke electronen. Dit is alleen juist als deze kansen onafhankelijk zijn, m.a.w. we hebben de onderlinge afstoting der electronen bij de berekening der verdelingsfunctie niet in rekening gebracht.

De molecuulfuncties φ , voorstellende de golffuncties voor een electron dat zich beweegt in het veld van het gehele molecuul, worden vaak benaderd door er een lineaire combinatie van atoomfuncties (golffuncties voor één electron dat zich beweegt in het veld van een atoom) voor te schrijven, waarbij men voor de opvolgende electronen de coëfficiënten door variatie zodanig bepaalt dat de energie telkens zo klein mogelijk wordt. *) Het Pauli-principe brengt men in rekening door slechts aan twee electronen dezelfde molecuulfunctie toe te kennen.

2. De „valence bond” methode is te beschouwen als een generalisatie van de behandelingswijze van het waterstofmolecuul door Heitler en London. Evenals Heitler en London werkt men met golffuncties voor het electronensysteem, die opgebouwd zijn uit producten van atoomfuncties, waarin de spinfunctie is opgenomen. Producten, waarin atoomfuncties voorkomen, betrekking hebbend op hetzelfde atoom, sluit men hier uit **). De gehele golffunctie neemt men, over-

*) Bij de behandeling van het waterstofmolecuul is gebleken dat dit een zeer slechte benadering is. In de variatiefuncties, die hier tot ongeveer de juiste waarde voor de energie leiden, vindt men vrijwel niets meer van de atoomfuncties terug.

***) Dit is het grote verschil tussen de beide methoden. Voor H_2 bv. krijgen we, afgezien van de normeringsfactor volgens methode 1:

$$\begin{aligned} \Psi &= [\psi_A(1) + \psi_B(1)] [\psi_A(2) + \psi_B(2)] \\ &= \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1) + \psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2) \end{aligned}$$

en volgens methode 2:

$$\Psi = [\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)] (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1)$$

, waarin α en β de spinfuncties voorstellen.

De termen $\psi_A(1)\psi_A(2)$ en $\psi_B(1)\psi_B(2)$, overeenkomende met een beweging van beide electronen om dezelfde kern (ionentermen), ontbreken hier. Bij methode 1 hebben deze termen dezelfde coëfficiënten als de beide andere, omdat de onderlinge afstoting der electronen niet in rekening is gebracht, methode 2 verwerkt deze afstoting in overdreven mate door de ionentermen geheel weg te laten.

eenkomstig het Pauli-principe, antisymmetrisch in de coördinaten der electronen. Op deze wijze kan men bv. voor de zes π electronen in benzeen golf functies opstellen, die de beide Kekulé- en de drie Dewar-structuren representeren, waarbij de bindingsgroepering verwerkt is in de spintokenning. Het blijkt dan, dat door een lineaire combinatie van deze golf functies als variatiefunctie te nemen, de waarde van de variatieintegraal kleiner gemaakt kan worden dan hij was bij keuze van één dier golf functies. Men zegt, dat de werkelijke electronenverdeling in benzeen overeenkomt met een structuur inliggend tussen de beide Kekulé- en de drie Dewar-structuren, en noemt dit mesomerie. (Tot voor kort meer gebruikelijk, doch verwarrend, is de term „resonantie”).

De gebruikelijke benaderingsmethodes zijn echter aan ernstige bedenkingen onderhevig. Men werkt slechts met de golf functies der valentie electronen, waarbij men de romp electronen door een potentiaalveld of door een Fermi verdeling vervangt, verwaarloost de niet-orthogonaliteit der gebruikte atoomfuncties, uitwisselingsintegralen van hoger orde en gewone uitwisselingsintegralen tussen niet-aangrenzende atomen enz. Bovendien is het zeer de vraag of de hier beschouwde benadering van de golf functie voor een molecuul, door uit te gaan van atoomfuncties, enige zin heeft. K r a m e r s ²⁾ zegt hierover in zijn „Grundlagen der Quantentheorie”:

„Eine der grössten Schwierigkeiten, die sich der Entwicklung einer physikalischen Valenztheorie mit einfachen Regeln entgegenstellt, bildet der Umstand dasz die Wechselwirkung von zwei Atomen im Molekülverband so stark ist, dasz im fertigen Molekül die Züge, welche den Bewegungszustand der leichtgebundenen Elektronen im isolierten Atom kennzeichnen praktisch alle verwischt sind. Von einer Störungstheorie in erster Annäherung — und darauf gehen die schematischen Valenztheorien hinaus — kann man daher keine zwingenden Resultate erwarten.”

Hoewel de waarde der golfmechanische berekeningen in quantitatief opzicht problematisch is, hebben zij ons toch een beter inzicht in het wezen der homopolaire binding verschafft. Ook kunnen verschijnselen, die door de klassieke structuurformules niet verklaard werden, zoals de bijzondere stabiliteit van aromatische verbindingen, die zich uit in de kleine verbrandingswarmte, het „verzadigde” karakter dezer verbindingen, de afwijkingen van de additiviteit van de dipoolmomenten voor verschillende bindingen, de gelijkheid van de atoomafstanden in benzeen, thans gezien worden als gevolg van een mesomerie tussen verschillende „grensstructuren”. Het dient echter gezegd dat men ook reeds vóór de golfmechanica, uit zuiver chemische overwegingen, tot het bestaan van „tussentoestanden” was gekomen.

De laatste jaren speelt de vergelijking van berekende en experimenteel bepaalde atoomafstanden een grote rol en tracht men uit de gemeten atoomafstand conclusies te trekken over de aard van de chemische binding tussen de betreffende atomen.

De lengte van de C—C binding in paraffinen is $1,53 \text{ \AA}$ ³⁾, die van de C=C binding in aethyleen $1,33 \text{ \AA}$ ⁴⁾ en die van de C≡C binding in acetyleen $1,20 \text{ \AA}$ ⁵⁾. In andere moleculen worden echter evenzeer allerlei waarden gevonden inliggend tussen de bovengenoemde, die we als karakteristiek voor de „zuiver” enkele-, dubbele- en drievoudige koolstofbinding zullen beschouwen.

Bij de theoretische berekening volgens de methode der „molecular orbitals” ⁶⁾ van deze tussenliggende afstanden ontleent men de afhankelijkheid van de resonantieintegralen van de atoomafstand aan het experiment (de spectroscopisch gemeten krachtconstanten voor de enkele-, dubbele- en drievoudige binding) en varieert alle afstanden in het molecuul totdat de minimum energie is verkregen.

Bij berekening volgens de „valence bond” ⁷⁾ methode geeft men het „karakter” der binding aan met behulp van de coëfficiënten waarmee de verschillende „grensstructuren” in de volgens het variatieprincipe verkregen golffunctie

vertegenwoordigd zijn, en interpoleert grafisch tussen de afstanden voor „zuiver” enkele-, dubbele- en drievoudige binding. *) Voor andere dan koolstofverbindingen worden berekeningen vrijwel onmogelijk, omdat men voor bindingen tussen andere atomen ook weer telkens andere resonantie-integralen moet invoeren.

Door nauwkeurige bepaling van atoomafstanden zijn de laatste tijd vele experimentele gegevens verzameld. Bij de eenvoudige, meestal vluchtige, organische stoffen maakt men — behalve van de bestudering van het bandspectrum, hetwelk alleen bij zeer eenvoudige moleculen met zekerheid te interpreteren is — met vrucht gebruik van electronendiffractie. De nauwkeurigheid van deze methode wordt echter vaak overschat ⁸⁾.

Bij meer ingewikkelde moleculen is de enige weg een nauwkeurige en daardoor moeizame bepaling van de kristalstructuur der gekristalliseerde verbinding. Vooral door Engelse onderzoekers uit de school van Robertson is op dit gebied veel gewerkt, zodat men thans beschikt over atoomafstanden in de meest uiteenlopende, vaak zeer ingewikkelde organische moleculen ⁹⁾. De mogelijke experimentele fout is in vele gevallen kleiner dan 0.03 Å.

Door de Röntgenanalyse van diphenyldiacetyleen en cyaanuurzuur, waarvan in de hoofdstukken I en II een gedetailleerd verslag wordt gegeven, zijn enige ontbrekende afstanden bekend geworden. Men vindt er verder een bespreking van het karakter der bindingen in deze moleculen, naar aanleiding van de gevonden atoomafstanden.

Het lag oorspronkelijk in de bedoeling bovendien in enige hoofdstukken de hoofdtrekken van de golfmechanische behandeling van de chemische binding in twee- en meeratomige moleculen weer te geven en de invloed der ingevoerde benaderingen kritisch na te gaan. In verband met de bijzondere tijdsomstandigheden werden deze hoofdstukken echter achterwege gelaten.

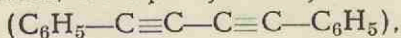
*) Coulson¹⁰⁾ heeft ook voor de molecular orbital methode een dergelijke behandelingswijze gevolgd.

HOOFDSTUK I.

§ 1. Structuurbepaling van diphenyldiacetyleen.

De eerste röntgenografische bepaling van de lengte van een drievoudige koolstofbinding werd uitgevoerd door Robertson en Woodward,¹⁰⁾ door de structuuranalyse van tolaan ($C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$). Zij toonden aan, dat de $C\equiv C$ binding hier binnen de foutengrens de „normale” lengte *) van 1.20 Å heeft, dat echter de drievoudige binding sterk de lengte der aangrenzende enkele bindingen beïnvloedt.

Zij vonden voor deze lengte 1.40 Å (± 0.02), een waarde die nog kleiner is dan die voor de overeenkomstige bindingen in stilbeen ($C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$), welke 1.45 Å (± 0.02) bedraagt¹¹⁾. Vergeleken met de normale enkele binding, 1.53 Å,³⁾ zien we dat een aanzienlijke verkorting heeft plaats gehad, welke deels veroorzaakt is door de drievoudige binding in het molecuul, deels door de phenylkernen. Het is nu interessant de invloed van twee geconjugeerde drievoudige bindingen op de tussengelegen enkele binding na te gaan, daar men hier een nog sterkere verkorting kan verwachten. Daartoe werd de kristalstructuur bepaald van diphenylditacetyleen, 1,4 diphenylbutadiyn 1,3



welke stof mooi kristalliseert, weinig vluchtig is en zich daardoor tot een Röntgenanalyse goed leent.

Materiaal.

Het benodigde diphenyldiacetyleen werd door Drs. Jacob bereid volgens een voorschrift van Straus, Lieb. Ann. 342 (1905), 224, waarvoor ik hem hier hartelijk dank zeg. Door langzame afkoeling in een Dewar vat van een oplossing in

*) d.w.z. de spectroscopisch gemeten lengte der „zuiver drievoudige” binding in acetyleen⁵⁾.

ijszijn werden mooie, bijna kleurloze monokliene naalden en prisma's verkregen ter grootte van enige mm. Smeltpunt 87° .

Röntgenopnamen.

Uit de zône hoogte van een draaiopname om de prisma (b-) as volgt een periode van 6.04 \AA in de b-richting. Bij doorstraling \perp b-as van het stilstaand kristal werd een Laue-opname verkregen met één spiegelvlak \perp b-as hetgeen de monokliene symmetrie bevestigt.

Door een Weissenberg-opname van de zône [010] kon de identiteitsperiode in de a- en c-richting (resp. 6.61 en 7.46 \AA) alsmede de hoek β tussen deze assen (105°) bepaald worden. Daar het tengevolge van systematische uitdovingen mogelijk is, dat de ware identiteitsperiodes veelvoudig zijn van de uit de Weissenberg-opname bepaalde, werden draaiopnamen om a- en c-as vervaardigd.

Uit de zône-hoogtes volgde $a = 6.61 \text{ \AA}$
 $c = 14.92 \text{ \AA}$.

Het blijkt dus, dat de c-as verdubbeld moet worden.

Tenslotte werden nog vele Weissenberg-opnamen met verschillende belichtingstijden gemaakt van de drie hoofdzônes, ten einde een betere schatting der intensiteiten mogelijk te maken.

Celafmetingen.

$$a = 6.61 \text{ \AA} (\pm 0.02)$$

$$b = 6.04 \text{ \AA} (\pm 0.02)$$

$$c = 14.92 \text{ \AA} (\pm 0.04)$$

$$\beta = 105^\circ.$$

Hieruit volgt voor de assenverhouding $a : b : c = 1.095 : 1.000 : 2.474$. Uit goniometrische bepaling van de hoeken tussen de vlakken van de prisma zône [010] volgde, dat de in het algemeen voorkomende vlakken zijn (102), $(\bar{1}02)$ en (001) en dat $a : c = 1.095 : 2.464$. (met $\beta = 105^\circ$).

Van Mrs. Dr. K. Lonsdale, die de magnetische anisotropie van enige van onze kristallen heeft gemeten, zijn de volgende gegevens afkomstig:

Andere voorkomende vlakken zijn (013), (012) en (011). Verder hebben de kristallen een slijtvlak, evenwijdig aan (001).

De met twee moleculen per cel berekende dichtheid is

$$\frac{2 \cdot 202}{6.03 \cdot 10^{23} \cdot 6.04 \cdot 6.61 \cdot 14.92 \cdot 10^{-24} \cdot \sin 105^\circ} = 1.163.$$

Door de kristallen te laten zweven in een oplossing van KHgJ_3 in water, werd 1.16 (± 0.01) gevonden. Mrs. Lonsdale mat de dichtheid nauwkeuriger en vond 1.170.

Ruimtegroep.

Systematische uitdovingen:

hkl alle aanwezig

h0l slechts aanwezig voor $l = 2n$

0k0 „ „ „ $k = 2n$

De ruimtegroep die deze uitdovingen zonder speciale parameters levert is C_{2h}^5 ($P2_1/c$) In deze ruimtegroep vindt men vier (aequivalente) tweetallige plaatsen nl.:

$$000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}00, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; 00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0,$$

en één viertallige plaats:

$$xyz, \overline{xy}z, x\frac{1}{2}+y\frac{1}{2}-z, x\frac{1}{2}-y\frac{1}{2}+z.$$

De structuur factor is

$$A = 4 \cos 2\pi \left(hx + lz + \frac{k+1}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky - \frac{k+1}{4} \right)$$

$$B = 0$$

Oriënterende structuurbeplating volgens de methode van „trial and error”.

Als de ruimtegroep $P2_1/c$ de juiste is, moeten de moleculen een centrum van symmetrie bezitten, daar slechts twee moleculen per cel aanwezig zijn. Deze centra werden op 000 en $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ geplaatst.

We namen een vlak molecuulmodel aan, waarin de phenylgroepen regelmatige zeshoeken zijn en waarin de vier koolstofatomen van de diacetyleen keten op één lijn liggen met de para-koolstofatomen van deze groepen; als atoomafstanden 1.4 Å voor de bindingen in de benzeenkernen, voor de bindingen tussen phenylgroep en centrale keten en voor de middelste binding, en 1.2 Å voor de drievoudige bindingen.

Met dit model werd getracht overeenstemming te verkrijgen tussen berekende- en waargenomen intensiteiten der 001 reflexen.

Daartoe werd de hoek tussen molecuul- en c-as systematisch gevarieerd en bij elke hoek achtereenvolgens verschillende draaiingen van het molecuul om z'n as aangenomen.

De lengte van het molecuul is ongeveer 15.8 Å (intermoleculaire afstanden inbegrepen), die van de c-as 14.92 Å, zodat men zou verwachten, dat molecuul- en c-as in richting ongeveer overeenkomen.

Dit bleek in 't geheel niet het geval te zijn.

Eerst bij een hoek van $\sim 78^\circ$ tussen molecuul- en c-as werd enige overeenstemming tussen berekende en waargenomen 001 intensiteiten verkregen. De overeenstemming was het best bij een dusdanige draaiing van het molecuul om z'n eigen as, dat de normaal op het vlak van het molecuul een hoek van $\sim 25^\circ$ maakt met de c-as.

De stand ten opzichte van de c-as was hiermee bij benadering vastgelegd. De molecuul-as kan echter nog een kegelmantel om de c-as beschrijven zonder dat hierdoor aan de 001 intensiteiten iets verandert. De stand ten opzichte van a- en b-as werd benaderd door ruimtelijke overwegingen en door gebruik te maken van de omstandigheid, dat $\bar{1}04$ de sterkste waargenomen reflex is, hetgeen waarschijnlijk maakte, dat alle atomen ongeveer in dit vlak liggen.

Door verder proberen werden de parameterwaarden zo ver verbeterd, dat voor de eerste 20 à 30 reflexen van elke hoofdzône kwalitatieve overeenstemming tussen berekende en waargenomen intensiteiten werd verkregen. Dit bleek nog niet voldoende te zijn voor een Fourier synthese.

Maken we nl. een Fourier synthese van de projectie langs de a-as, onder gebruikmaking van de eerste 20 reflexen, waarvoor de tekens der structuurfactoren uit de trial and error analyse bekend zijn geworden, dan leidt dit tot een „hoogtekaart”, die wel de ligging van het molecuul als geheel weergeeft, doch waarin geen van de atomen is opgelost.

Daarom werd verder gegaan met verfijning van de parameterwaarden door trial and error, totdat een zeer goede overeenstemming tussen de berekende en waargenomen intensiteiten van vrijwel alle h0l reflexen was bereikt.

Een nauwkeurige bepaling van atoomafstanden in een ingewikkeld molecuul als diphenyldiacetyleen is echter op deze wijze, dus door trial and error, niet mogelijk, daar bij een molecuul dat 16 koolstofatomen bevat een kleine verplaatsing van bv. 2 atomen slechts een kleine invloed heeft op de berekende intensiteiten. Men kan hier meer verwachten van een *directe* methode, in casu de Fourier synthese. Men zou dan omgekeerd kunnen menen, dat uitgaande van de met onvermijdelijke meetfouten behepte intensiteiten, ook een gedeformeerde structuur gevonden zou moeten worden. Een *niet-systematisch* verdeeld stel meetfouten zal echter de afgeleide electronen-dichtheidsverdeling in dier voege wijzigen, dat alle atoomsferen wat vervagen: slechts zeer systematische veranderingen in intensiteit corresponderen met atoomverplaatsingen. Deze zullen dus uit meetfouten niet te voorschijn komen.

Aan de Fourier synthese moet echter een trial and error analyse voorafgaan om de onbekende phaseconstanten (tekens) der in 't algemeen complexe structuurfactoren te kunnen bepalen, waarbij men de electronenverdeling schematiseert door haar te vervangen door bolsymmetrische strooi-centra waarvan het verstrooiend vermogen onafhankelijk is van de invalrichting, doch met de afbuigingshoek afneemt. Het verband tussen verstrooiend vermogen en afbuigingshoek kan zowel theoretisch uit de, meestal volgens Hartree, berekende electronenverdeling in het atoom worden afgeleid als experimenteel worden bepaald.

Fourier synthese.

Uit de verder doorgevoerde trial and error analyse bleek, dat de projectie langs de b-as voor Fourier synthese de meest gunstige is. In de projectie langs de a-as vallen de koolstofatomen van de phenylringen over elkaar, in de projectie langs de c-as doorkruisen de projecties der moleculen elkaar zodanig, dat van een Fourier synthese in 't geheel niets te verwachten is. *) (Zie fig. 1, 2 en 3). Andere projecties zoals langs [110] zijn evenmin geschikt.

De intensiteiten van de ongeveer honderd waargenomen h0l reflexen werden geschat met behulp van zes Weissenberg-opnamen, die gemaakt waren met twee verschillende kristallen en waarvan de belichtingstijden zich verhielden als 1 : 10 : 12 : 50 : 90 : 105. De intensiteiten werden vergeleken met de stippen op een zwartingschaaltje, dat was verkregen door een film, uit dezelfde doos als de andere films, verschillende tijden te belichten met monochromatische Cu K α stralen. (De door het kristal afgebogen straling is immers ook monochromatisch). De films en het zwartingschaaltje werden alle bij 18° C gedurende 5 minuten ontwikkeld en gedurende 10 minuten gefixeerd. Steeds werd verse ontwikkelaar en fixeer uit dezelfde voorraadsflessen gebruikt. Als contrôle werden op deze wijze twee zwartingschaaltjes van gelijke belichtingstijden gemaakt. De intensiteiten van overeenkomstige stippen van beide schaaltes waren op het oog niet verschillend. De op de zes opnamen geschatte intensiteiten kwamen goed met elkaar overeen, zodat gemiddelde waarden konden worden aangenomen. De sterke reflexen werden slechts op de kort belichte films geschat. De aldus verkregen intensiteiten zijn naar schatting op 20 % nauwkeurig, de structuurfactoren dus op 10 %.

*) Men zou de indruk kunnen krijgen dat, indien twee in de projectie over elkaar vallende moleculen door een symmetrie element zijn verbonden, het mogelijk moet zijn de dichtheidsverdeling voor één der moleculen te verkrijgen door een Fourier synthese, waarin de Fourier coëfficiënten geschikt gekozen functies zijn van de structuurfactoren. Een nadere beschouwing leert dat dit niet het geval is.

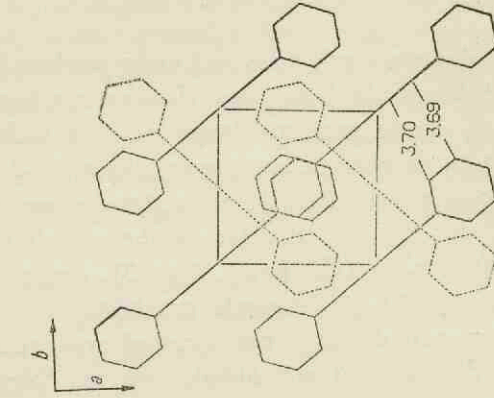


Fig. 3.
Projectie langs de c-as.

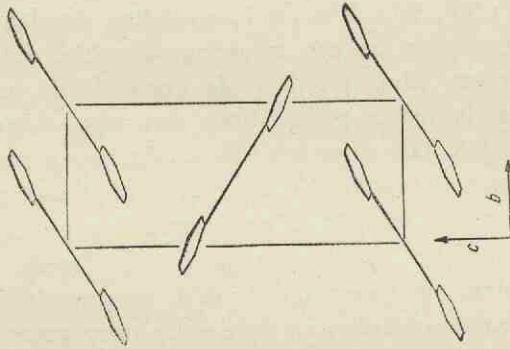


Fig. 2.
Projectie langs de a-as.

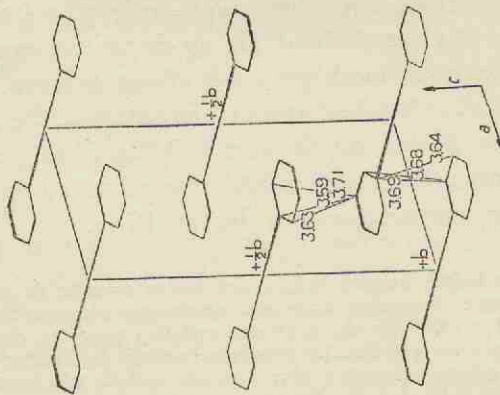


Fig. 1.
Projectie langs de b-as.

Slechts de Lorentz- en polarisatiefactor werden in aanmerking genomen; de absorptie werd verwaarloosd, daar geen enkel intensiteitsverschil kon worden waargenomen tussen de reflexen van een cilindrisch afgeslepen- en van een onregelmatig gevormd naaldje.

Twee zeer zwakke reflexen werden niet in de Fourier reeks opgenomen wegens onzekerheid in het teken van hun structuurfactor.

De structuurfactoren, verkregen door de in een willekeurige eenheid geschatte intensiteiten te delen door Lorentz- en polarisatiefactor en daarna wortel te trekken, vindt men in tabel I.

TABEL I.

		h →														
		$\bar{7}$	$\bar{6}$	$\bar{5}$	$\bar{4}$	$\bar{3}$	$\bar{2}$	$\bar{1}$	0	1	2	3	4	5	6	7
l ↓	0	$\bar{9}$	$\bar{13}$	—	—	16	$\bar{39}$	$\bar{86}$		$\bar{86}$	$\bar{39}$	16	—	—	$\bar{13}$	$\bar{9}$
	2	—	—	—	$\bar{20}$	28	—	43	46	55	10	$\bar{18}$	$\bar{21}$	33	$\bar{21}$	$\bar{9}$
	4	—	—	—	17	$\bar{64}$	45	230	$\bar{138}$	7	12	—	—	$\bar{13}$	—	
	6	$\bar{9}$	—	$\bar{9}$	21	$\bar{20}$	45	47	36	—	$\bar{33}$	—	40	$\bar{48}$	—	
	8	—	—	—	$\bar{27}$	44	32	—	—	16	$\bar{10}$	—	$\bar{9}$	—	—	
	10	8	$\bar{7}$	—	$\bar{10}$	23	21	—	—	$\bar{28}$	16	10	$\bar{33}$	—	—	
	12	—	—	9	—	25	$\bar{9}$	7	$\bar{10}$	—	—	—	—	—	—	
	14	—	—	7	9	—	—	11	$\bar{11}$	—	—	—	—	—	—	
16	—	—	7	10	$\bar{9}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—		

Met deze structuurfactoren als coëfficiënten van een Fourier reeks: $\rho_{xz} = \sum_h \sum_l F_{h0l} \cos(hx + lz)$

werd de projectie van de electronendichtheidsverdeling op het a-c vlak berekend, op afstanden van telkens 6° in de c-richting en 12° in de a-richting. De dichtheid in de tussengelegen punten werd op de gebruikelijke wijze door grafische interpolatie bepaald. Het cijferwerk werd zeer vereenvoudigd door het gebruik van stroken volgens Lipson en Beevers¹²⁾, waarop de waarden van $F \cos hx$ en

$F \sin hx$ voor opklimmende waarden van x , bij bepaalde waarden van F en h te vinden zijn. Voor de verschillende stroken varieert F van 1 tot 100, h van 1 tot 20. Voor bijzonderheden zij naar hun publicatie verwezen.

Daar de intensiteiten niet t. o. v. de invallende bundel, doch slechts t. o. v. elkaar werden gemeten, zodat ook de voor de electronendichtheid gevonden getallen geen absolute betekenis hebben, werd het verschil tussen de, in een willekeurige eenheid uitgedrukte, hoogste en laagste dichtheid verdeeld in zes gelijke delen. Voor elk van de zo verkregen waarden is een „hoogtelijn” getekend, de buitenste is gestippeld. (Zie fig. 4).

De maxima A, B, E en H van de electronendichtheidsverdeling, corresponderende met de koolstofatomen van de diacetyleenketen en met twee tegenover elkaar liggende CH groepen in de benzeen-kernen, konden direct worden gevonden.

De andere maxima konden niet direct worden verkregen daar de atomen C en D, F en G gedeeltelijk over elkaar vallen in de projectie. Ten einde deze maxima te vinden, werd op dezelfde wijze te werk gegaan als door Robertson en Woodward bij de structuurbepaling van tolaan¹⁰).

We nemen aan, dat de benzeenringen regelmatige zes-hoeken zijn, waarin de atoomafstanden de standaardwaarde van 1.39 Å hebben (bepaald uit electronendiffractie van benzeen). De ware lengte van EH is dan $R_{EH} = 2.78$ Å; de lengte r_{EH} in de projectie kan worden uitgemeten op de hoogtekaart.

Nu is:

$$\cos^2 \chi_{EH} + \cos^2 \psi_{EH} + \cos^2 \omega_{EH} = 1$$

$$\sin \psi_{EH} = \frac{r_{EH}}{R_{EH}}$$

$$\cos \omega_{EH} = \cos \chi_{EH} \cdot \text{tg } \eta_{EH}$$

waarin, overeenkomstig de notatie van Robertson χ_{EH} , ψ_{EH} en ω_{EH} de hoeken zijn tussen R_{EH} en de a-, b- en c'-as ($c' \perp a$ en b) en η_{EH} de hoek tussen de projectie r_{EH} en de a-as.

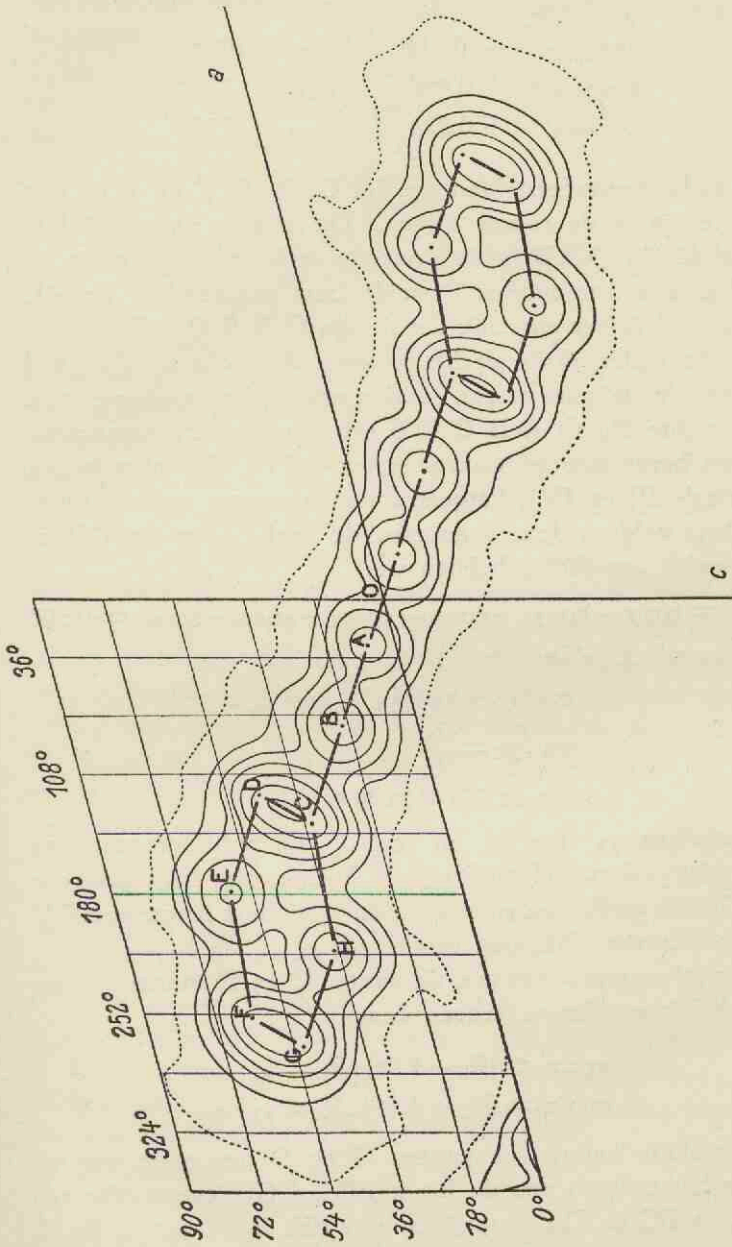


Fig. 4.
Diphenyldiacetyleen molecuul geprojecteerd langs de b-as.

Uit deze 3 vergelijkingen kan men χ_{EH}, ψ_{EH} en ω_{EH} oplossen:

$$\begin{aligned} \cos \chi_{EH} &= -0.316 & \chi_{EH} &= 108^\circ \\ \cos \psi_{EH} &= +0.890 & \psi_{EH} &= 27^\circ \\ \cos \omega_{EH} &= +0.328 & \omega_{EH} &= 71^\circ \end{aligned}$$

Verder veronderstelden we dat O, A, B, C en F op een rechte lijn in de ruimte liggen. Dit is zeer waarschijnlijk, daar de lijn O A B in de projectie recht is en de projectie EH juist in het midden P snijdt (niet getekend in fig. 4). Natuurlijk is het mogelijk dat de lijn O A B C P F in werkelijkheid niet, doch slechts in projectie recht is. Evenwel geven de y parameters, verkregen onder aanname van een rechte lijn O A B C P F een goede overeenstemming tussen berekende en waargenomen $0kl$ en $hk0$ intensiteiten (zie tab. III en IV), hetgeen onze aannamen rechtvaardigt.

Daar volgens deze aannamen de hoek φ tussen OP en R_{EH} gelijk aan 60° is hebben we:

$$\cos \varphi = \cos \chi_{EH} \cos \chi_L + \cos \psi_{EH} \cos \psi_L + \cos \omega_{EH} \cos \omega_L = 0.500$$

Bovendien geldt:

$$\cos^2 \chi_L + \cos^2 \psi_L + \cos^2 \omega_L = 1$$

$$\sin \psi_L = \frac{r_L}{R_L}$$

$$\cos \omega_L = \cos \chi_L \operatorname{tg} \eta_L$$

waarin $\cos \chi_L$, $\cos \psi_L$ en $\cos \omega_L$ de richtingscosinussen van de molecuulas zijn, η_L de hoek tussen haar projectie en de a -as en R_L en r_L de ware en schijnbare lengte van OP. Deze vier vergelijkingen geven χ_L , ψ_L , ω_L en R_L .

De x en z parameters van de punten C en F kunnen nu gemakkelijk worden verkregen daar:

$$x_C : x_P = (R_L - 1.39) : R_L = z_C : z_P$$

$$x_F : x_P = (R_L + 1.39) : R_L = z_F : z_P$$

Tenslotte kunnen de punten G en D gevonden worden door het trekken van de lijnen ED en GH evenwijdig aan OP, en FG en DC evenwijdig aan EH. Men ziet in fig. 4,

dat de aldus verkregen punten goed op hun plaats zijn in de hoogtekaart.

Met de parameters die op deze wijze uit de hoogtekaart zijn afgeleid, werden ter contrôle de structuurfactoren en intensiteiten berekend.

De overeenstemming tussen berekende en waargenomen intensiteiten *) is goed (tabel II) en in 't algemeen beter dan die welke bij de trial and error analyse werd verkregen. De tekens van de structuurfactoren verkregen met de „trial and error” en „Fourier parameters” zijn alle dezelfde. Ook voor de hogere, zwak waargenomen reflexen moeten we overeenkomst in teken eisen, daar voor deze reflexen de uit de atoomparameters volgende structuurfactoren groot zijn en de geringe intensiteit slechts een gevolg is van het geringe verstrooiende vermogen en de grote temperatuurfactor bij grote afbuigingshoek.

Hoewel een dergelijke contrôle berekening van de intensiteiten na afloop van een Fourier synthese voor het opsporen van fouten nuttig kan zijn, is het echter onzes inziens geheel misplaatst na een Fourier synthese te trachten de overeenstemming tussen berekende en waargenomen intensiteiten door trial and error nog te verbeteren, hetgeen de laatste tijd wel wordt aangeraden¹³⁾. Het voordeel van de directe methode gaat dan weer verloren, terwijl het bovendien niet te verwachten is, dat door trial and error berekening, waarbij men zich alle verstrooiende materie in de atomen bolsymmetrisch opgehoopt denkt, volmaakte overeenstemming tussen de berekende en waargenomen intensiteiten kan worden verkregen. De dichtheidsverdeling tussen twee drievoudig-gebonden koolstofatomen, waar tussen de atomen een tamelijk hoge electronendichtheid heerst (zie fig. 4), zal men bv. in 't algemeen niet door twee bolsymmetrische strooicentra kunnen vervangen. Het laatste woord moet dus aan de Fourier synthese blijven.

*) Het is tegenwoordig gebruikelijk de structuurfactoren te vergelijken. Daar de intensiteiten de direct waargenomen grootheden zijn is vergelijking van berekende en waargenomen intensiteiten sprekerder.

TABEL II (h0l)-Intensiteiten.

h0l	I _{exp.}	I _{ber. *}	I _{ber. **}	h0l	I _{exp.}	I _{ber. *}	I _{ber. **}
002	220	247	314	502	0.5	0.1	0.7
100	660	750	1000	504	—	0.1	0.0
102	140	160	180	500	—	0.0	0.2
102	180	140	140	506	1	4.1	3.9
104	2600	1900	2400	1012	1	5	3.1
004	920	675	712	2012	8	14	10
200	63	108	72	4010	0.5	1.1	0.7
202	—	2.8	0.2	0012	0.5	0.8	0.8
104	2	9	8	502	13	11	18
204	71	72	53	308	—	0.1	0.3
202	3	5.1	2.5	406	19	19	22
106	70	59	68	2010	3	9	5.2
006	37	37	28	508	—	0.4	0.4
206	54	62	56	3012	—	0.4	0.0
302	20	40	25	1012	1	1.4	2.1
300	6	7	11	504	2	9	2.6
204	4	5.7	10	5010	—	0.3	0.0
106	—	3.6	5.1	604	—	0.2	0.0
304	100	98	92	602	—	1.2	0.0
302	7	12	17	4012	1	1.4	3.3
108	1	0.0	4	606	0.5	3.8	3.0
306	9	19	9	408	1	8	1.7
008	—	0.3	1.4	3010	1	0.6	1.1
208	20	6.0	19	600	2	2.3	1.7
206	20	29	23	2014	—	0.2	0.1
304	—	0.1	0.0	1014	—	0.0	0.2
402	7	5.3	7	608	—	0.0	0.1
108	4	1.3	2.8	3014	1	1.8	1.2
400	—	0.8	1	0014	1	2.2	1.8
404	5	2.0	2.9	2012	—	0.0	0.2
308	33	27	49	505	25	23	23
406	7	8	6.3	602	5	5.4	8
402	7	10	11	4014	0.5	0.8	1.7
306	—	0.3	0.3	5012	—	0.2	0.2
2010	7	10	9	1014	1	4.4	4.3
1010	—	0.5	0.2	6010	0.5	3.2	3.2
208	1	1.0	2.5	604	—	0.3	0.7
0010	—	0.2	0.4	508	—	0.8	0.1
408	10	11	11	4010	15	21	29
3010	8	4.9	13	704	—	0.2	0.4
404	—	0.0	0.4	3012	—	1.6	1.7
1010	10	10	8	702	—	0.1	0.1

TABEL II (vervolg).

h01	I _{exp.}	I _{ber. *})	I _{ber. **)}	h01	I _{exp.}	I _{ber. *})	I _{ber. **)}
20 16	1	9	5.3	70 10	1	2.0	5.2
2 0 14	—	2.0	2.5	50 14	—	1.2	0.5
30 16	1	1.2	4.3	700	1	6.0	4.6
10 16	—	0.8	1.0	702	1	2.5	4.6
706	1	5.3	3.5	40 16	0.5	10	4.0
606	—	0.0	0.0	608	—	0.0	0.5
708	—	0.3	0.0				

*) Berekend uit de „trial and error parameters”.

***) Berekend uit de „Fourier parameters”.

TABEL III (hk0)-Intensiteiten.

hk0	I _{exp.}	I _{ber.}	hk0	I _{exp.}	I _{ber.}
100	1000	1000	340	0.5	1.8
010	—	0	050	—	0
110	140	150	150	5	14
200	80	72	520	2	3.2
020	40	35	250	7	12
210	19	18	440	—	0
120	100	100	530	—	0.1
220	14	19	350	—	1.0
300	8	12	600	2	1.7
310	5	9	610	—	0.2
030	—	0	620	—	0.0
130	3	3.8	060	—	0.0
320	11	17	160	1	1.3
230	—	0.0	450	—	0.0
400	—	1.2	540	—	0.4
410	1	2.2	260	—	0.0
040	2	2.2	630	—	0.2
140	—	0.2	360	—	0.0
330	14	28	700	1	3.7
420	—	0.6	460	—	0.0
240	0.5	1.6	550	—	0.3
500	—	0.2	640	—	0.1
510	—	0.0	710	—	0.0
430	—	0.5			

De y parameters kunnen nu ook worden berekend, daar R_{EH} , R_L , $\cos \psi_{EH}$ en $\cos \psi_L$ bekend zijn. De aldus bere-

kende parameters geven echter niet de beste overeenstemming tussen berekende en waargenomen $hk0$ en $0kl$ intensiteiten. De beste overeenstemming (tabellen III en IV) *)

TABEL IV ($0kl$)-Intensiteiten.

$0kl$	$I_{exp.}$	$I_{ber.}$	$0kl$	$I_{exp.}$	$I_{ber.}$
001	—	0	035	—	0.1
002	250	300	036	—	1.3
010	—	0	028	15	20
011	200	210	019	—	0.9
012	150	130	009	—	0
003	—	0	040	2	2.2
013	800	980	041	—	0.6
004	700	710	042	—	0.7
020	50	35	043	3	3.8
014	600	570	029	2	1.0
021	20	23	037	—	0.0
022	—	0	0010	—	0.4
005	—	0	0110	3	4.2
015	100	93	044	—	0.1
023	4	7	038	4	7
006	40	28	045	1	2.5
024	4	3.7	046	—	1.0
016	—	0	0210	—	0.4
025	—	0.0	0011	—	0
030	—	0	0111	—	0.0
031	10	9	039	—	0.4
032	2	1.8	047	6	13
007	—	0	0211	—	0.4
017	10	17	0310	—	0.1
033	20	23	048	—	0.6
026	10	14	0311	5	13
008	—	1.2	049	—	0.0
034	1	3.1	0410	—	0.1
027	40	75	0013	—	0
018	15	27	0411	4	10

*) De intensiteiten in de tabellen II, III en IV werden berekend onder aanname van hetzelfde verstrooiend vermogen voor koolstofatomen en CH groepen. De waarden voor FCH werden ontleend aan de waarden van Robertson¹⁴⁾ voor het gemiddelde verstrooiend vermogen van CH groepen in aromatische koolwaterstoffen. In de afname met de afbuigingshoek is de temperatuurfactor begrepen. De in een willekeurige eenheid geschatte waarden van de waargenomen intensiteiten werden op zodanige schaal gebracht, dat ze bij kleine θ overeenkomen met de berekende waarden. Voor grote afbuigingshoeken zijn de experimentele waarden dan systematisch te laag. Men zou hieruit kunnen concluderen, dat de temperatuurfactor voor diphenyldiacetyleen iets groter is dan voor de aromatische koolwaterstoffen, waarvan Robertsons waarden voor FCH zijn afgeleid.

wordt verkregen, als we alle y parameters enige graden kleiner nemen. Dit kan men bereiken door $\cos \psi_L$ ongeveer 1 % kleiner te maken. Dit zou betekenen dat de hoek φ tussen R_{EH} en R_L $60^\circ.5$ is in plaats van 60° .

We kunnen de juiste y parameters echter ook verkrijgen met $\varphi = 60^\circ$, als we de punten E en H enigszins verplaatsen, de hiervoor benodigde verschuiving is ongeveer 0.015 \AA .

Hoewel het dus mogelijk is dat φ enigszins afwijkt van 60° , is dit geenszins bewezen, daar het verschil binnen de foutengrens ligt.

De waarden van χ_L , ψ_L , ω_L en R_L berekend met $\varphi = 60^\circ.5$ zijn:

$$\begin{array}{l|l} \cos \chi_L = 0.656 & \chi_L = 49^\circ \\ \cos \psi_L = 0.634 & \psi_L = 51^\circ \\ \cos \omega_L = 0.409 & \omega_L = 66^\circ \end{array} \quad \left| \quad R_L = 4.69. \right.$$

De definitieve parameters vindt men in tabel V.

TABEL V.

	x in graden;	y assen a, b en c.	z assen a, b en c.	x' in \AA;	y assen a, b en c.	z' assen a, b en c.
A	28.8	26.0	7.7	0.447	0.436	0.308
B	78.0	70.3	19.7	1.22	1.18	0.79
C	138.2	124.6	33.9	2.18	2.09	1.36
D	120.9	198.3	45.3	1.73	3.33	1.81
E	179.1	250.8	59.5	2.66	4.22	2.38
F	254.6	229.6	62.4	4.01	3.85	2.50
G	271.9	155.9	51.0	4.45	2.61	2.04
H	213.8	103.4	36.7	3.53	1.73	1.47

Met deze parameters kunnen de intra- en intermoleculaire afstanden gemakkelijk worden berekend. Daar de posities der maxima waarschijnlijk tot op $0.01\text{--}0.02 \text{ \AA}$ nauwkeurig zijn, schatten we de fout in de atoomafstanden op $\pm 0.03 \text{ \AA}$.

§ 2. Bespreking der resultaten.

De hoofdresultaten, de ware vorm en afmetingen van het molecuul, zijn samengevat in fig. 5.

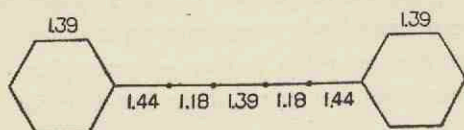


Fig. 5.

Afmetingen van het diphenyldiacetyleen molecuul.

Het molecuul is volkomen vlak, de vrije draaibaarheid der enkele bindingen schijnt te zijn verloren gegaan door de mesomerie tussen verschillende electronenstructuren. (Zie ook blz. 44).

Binnen de foutengrens zijn de benzeenringen regelmatig zeshoeken met zijde 1.39 Å en liggen de vier koolstofatomen van de diacetyleenketen met de para-koolstofatomen van de benzeenringen op één rechte lijn. Merkwaardig zijn de atoomafstanden in de diacetyleenketen, daar de normale waarde voor de enkele- en drievoudige koolstofbinding respectievelijk 1.53 Å (bv. in paraffinen³) en 1.20 Å (in acetyleen⁵) bedraagt. Alle „enkele” bindingen, vooral de middelste, zijn veel korter dan normaal, terwijl de beide drievoudige bindingen binnen de foutengrens de normale waarde hebben. De gevonden atoomafstanden sluiten zich dus niet aan bij de klassieke structuurformule met afwisselend zuiver enkele en drievoudige bindingen.

Hiervoor zijn twee oorzaken aan te geven.

1. Mesomerie tussen verschillende „grensstructuren” w.o. structuren met dubbele bindingen tussen de in de klassieke structuurformule enkel- en drievoudig-gebonden atomen. Qualitatief zou men op grond hiervan verwachten, dat niet alleen de enkele bindingen verkort, doch dat tevens de drievoudige bindingen verlengd worden. Berekeningen leren

echter, dat de te verwachten verkorting der enkele binding veel groter is dan de verlenging der drievoudige. Zo berekent men in diacetyleen 1.40 \AA voor de lengte der centrale enkele binding en 1.22 \AA voor de lengte der drievoudige bindingen¹⁵⁾. Deze afstanden komen vrijwel overeen met die welke in diphenyldiacetyleen röntgenografisch gevonden werden. Berekeningen voor diphenyldiacetyleen zelf zijn nog niet uitgevoerd.

Wel vindt men in de literatuur uitvoerige berekeningen van de afstanden in phenylaethyleen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}=\text{CH}_2$) door Penney en Kynch¹⁶⁾. Zowel met de benadering der „molecular orbital” als met die der „valence bond” methode vindt men in dit molecuul voor de bindingen in de benzeenkern 1.38 \AA , voor de „enkele” binding tussen benzeenkern en aethyleengroep 1.45 \AA en voor de dubbele binding 1.34 \AA .

Analoog aan het resultaat voor diacetyleen zien we dat de berekende verkorting der enkele binding veel groter is dan de berekende verlenging der dubbele binding die minder dan 0.01 \AA bedraagt.

Penney en Kynch dragen de voor phenylaethyleen berekende afstanden zonder meer over op diphenylaethyleen (stilbeen) en verwachten ook hier afstanden van 1.45 en 1.34 \AA , welke door de uitkomsten van de Röntgenanalyse van stilbeen bevestigd zijn¹¹⁾. Wegens het veel grotere aantal kanonische structuren bij stilbeen schuilt hierin echter een onzekerheid. Onzeker is ook de verdere generalisering tot het tolaanmolecuul. Zonder berekening wordt aangenomen dat de drievoudige-bindingsafstand minder dan 0.01 \AA van de normale waarde afwijkt en dat ook hier de enkele bindingen tengevolge van de mesomerie tot 1.45 \AA verkort worden^{*)}.

Een verdere verkorting dezer laatste afstanden is op grond van het thans te bespreken tweede effect te verwachten.

*) De motivering is, dat om redenen van symmetrie slechts de $2p_z$ functies der drievoudig gebonden koolstofatomen aanleiding geven tot van nul verschillende resonantie integralen met de andere π electronen van het systeem. (z-as \perp vlak van het molecuul).

2. Uit de bandenspectra van methaan en acetyleen is gevonden, dat in het tweede molecuul de C-H afstand 0.04 \AA kleiner is dan in het eerste. Deze verkorting kan niet door mesomerie verklaard worden, daar het waterstofatoom slechts één electron bezit, zodat structuren met een dubbele binding tussen C en H niet mogelijk zijn. Men zoekt hier de oorzaak in een verschillend karakter der golffuncties voor methaan- en acetyleen-koolstofatomen. De bespreking die men in de literatuur¹⁷⁾ over de aard van dit verschil vindt is weinig overtuigend en volgt hieronder.

De grondtoestand van het koolstofatoom is blijkens spectroscopische gegevens $1s^2 2s^2 2p^2$. In deze toestand is het atoom tweewaardig, daar slechts de twee 2p electronen een ongecompenseerde spin bezitten. De spins der andere electronen zijn twee aan twee tegengesteld gericht. Om vier bindingen te kunnen vormen, moeten we het koolstofatoom in de aangeslagen toestand $1s^2 2s 2p^3$ brengen, waarin de spin van het 2s electron en die der drie 2p electronen ongecompenseerd zijn. De aanslagspanning is spectroscopisch gebleken 7 e.V. te zijn¹⁸⁾ en wordt bij molecuulvorming geleverd door de bindingsenergie.

De golffunctie van het 2s electron *) is niet gelijk aan die der 2p electronen, zodat men op grond hiervan ongelijkwaardigheid der C-H bindingen in methaan zou verwachten, hetgeen in strijd is met de ervaring.

Om uit deze moeilijkheid te geraken, heeft men uit de golffuncties van de 2s en 2p electronen door lineaire combinatie vier nieuwe golffuncties samengesteld¹⁹⁾ hierbij het energieverval tussen 2s en 2p toestand verwaarloosend.***) Voor deze „menging” van de 2s en drie 2p golffuncties is door Pauling de naam „ sp^3 hybridisatie” ingevoerd.

Berekeningen maken dan waarschijnlijk dat in methaan bij gelijke absolute waarde van de coëfficiënten der vier gecombineerde golffuncties de sterkste binding wordt verkregen. Wegens de normeringsvoorwaarde is deze waarde $\frac{1}{2}$. De vier golffuncties zijn dan, als men ze betreft op vier tetraëdrische richtingen, volkomen gelijkwaardig en onderscheiden zich slechts door de tekens van de coëfficiënten der 2p functies.

In acetyleen, waarvan de lineaire structuur uit Raman- en infrarood spectrum is gebleken, stelt men zich voor, dat twee der

*) Men neemt aan dat de golffunctie voor het koolstofatoom geschreven kan worden als een product van golffuncties, elk de coördinaten van slechts 1 electron bevattend; een gebruikelijke benadering bij de quantenmechanische behandeling van chemische problemen.

**) Dit is in 't geheel niet klein, maar ligt tussen 5 en 10 e.V. Daar de bindingsenergie echter ongeveer viermaal zo groot is, stelt men zich voor dat het vormen van golffuncties die tot de sterkste binding aanleiding geven de alles beheersende factor is, ook al zijn voor het vrije centrale atoom deze golffuncties slechtere benaderingen dan de oorspronkelijke.

2p electronen van elk koolstofatoom gebruikt worden voor het vormen van de tweede en derde binding tussen de koolstofatomen. De golf functies van het overblijvende 2s en 2p electron vermengt men weer tot twee nieuwe golf functies. („sp hybridizatie”).

Het aan een van deze golf functies beantwoordende electron brengt door spincompensatie met het waterstof-electron de C-H binding tot stand, het andere neemt deel aan het vormen der eerste C-C binding. Wegens de ongelijkwaardigheid dezer twee bindingen is het hier onzeker hoe de verhouding der coëfficiënten in de nieuw gevormde golf functies gemaakt moet worden om de laagste energie van het acetyleenmolecuul te verkrijgen.

Stelt men de coëfficiënten gelijk, wat vrijwel op schatting berust, dan zijn ze wegens de normeringsvoorwaarde $(\frac{1}{2})^{1/2} = 0.7$:

„Het s karakter der bindende koolstoffunctie is in acetyleen groter dan in methaan.”

Men ziet het empirische en het weinig strenge van deze beschouwingen, een euvel waaraan overigens de meeste golfmechanische berekeningen betreffende de chemische binding mank gaan.

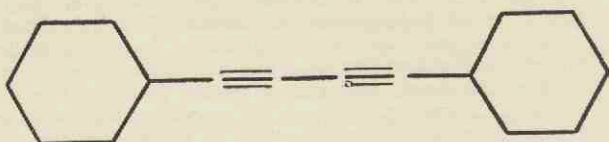
Blijkbaar zijn de electronen, die beschreven worden door golf functies van de acetyleen-koolstof, tot sterkere binding in staat dan die in de methaan-koolstof. Dit blijkt uit de spectroscopisch gemeten krachtconstanten der C-H binding, welke 5.9×10^5 dynes per cm. bedraagt voor die in acetyleen en slechts 5.0×10^5 dynes per cm. voor die in methaan.

Keren we terug naar de berekening der atoomafstanden in tolaan. Zoals we op blz. 25 zagen, verwacht men op grond van mesomerie een lengte van 1.45 Å voor de „enkele” binding tussen phenylgroep en acetyleenketen en 1.20—1.21 Å voor de drievoudige bindingen. Nemen we, met Pauling *), aan dat ingevolge het onder 2 besproken effect een verdere verkorting van 0.02 Å van de enkele bindingen optreedt, dan verwachten we dus afstanden van 1.43 Å en 1.20—1.21 Å voor respectievelijk de enkele en drievoudige binding in tolaan. Röntgenografisch werd 1.40 Å en 1.19 Å gevonden.

De resultaten der berekening voor diacetyleen en tolaan combinerend, komen we tot de volgende theoretisch waar-

*) Pauling overweegt, dat empirisch gebleken is dat C-H bindingen voor allerlei invloeden veel gevoeliger zijn dan C-C bindingen²⁰⁾ en schat daarom de verkorting op 0.02 Å in plaats van hiervoor het waargenomen lengteverschil der bindingen in methaan en acetyleen te nemen. (0.04 Å).

schijnlijkste waarden der atoomafstanden in diphenyldiacetyleen.



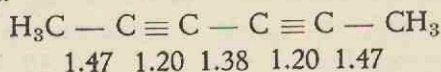
theoretisch:	1.38	1.43	1.22	1.40	1.22	1.43	1.38
gevonden:	1.39	1.44	1.18	1.39	1.18	1.44	1.39

Evenals in tolaan wordt de drievoudige bindingsafstand iets te klein gevonden, hoewel het verschil nauwelijks buiten de foutengrens ligt.

Het is nochtans mogelijk dat de röntgenografisch bepaalde lengte van de drievoudige koolstofbinding, vergeleken met de theoretische iets te klein moet uitvallen. De berekende, evenals de spectroscopisch gemeten afstanden hebben betrekking op de kernen, terwijl de Fourier synthese de afstand van de maxima der electronendichtheidsverdeling levert. Het is wegens de hoge dichtheid tussen de drievoudig gebonden koolstofatomen niet onwaarschijnlijk dat deze maxima iets naar binnen zijn verschoven¹⁰⁾. Dit geeft een iets te kleine waarde voor de gevonden C≡C afstand en een iets te grote voor die der aangrenzende enkele bindingen.

Tenslotte moge ons resultaat vergeleken worden met de uitkomsten van de electronendiffractie aan dimethyldiacetyleen, die tijdens onze structuurbepaling bekend werden²¹⁾.

Men vindt:



De waarde 1.20 Å voor de drievoudige bindingen, alsmede de lineaire structuur van het molecuul, werden bij de interpretatie der electronendiagrammen vooropgesteld. De lengte der middelste „enkele” binding is in beide moleculen praktisch gelijk, de C-CH₃ afstand in dimethyldiacetyleen is groter dan de C-C₆H₅ afstand in diphenyldiacetyleen. Dit is juist wat men op grond van mesomerie zou verwachten.

Evenals voor tolaan⁴³⁾ vindt men voor diphenyldiacetyleen een diamagnetische anisotropie in het vlak van het molecuul⁴⁴⁾, waarvoor nog geen bevredigende theoretische verklaring is gegeven. Men zou zich kunnen voorstellen, dat de electronen wolken van de drievoudig-gebonden koolstofatomen zijn afgeplat, zodanig dat de electronenbanen in vlakken loodrecht op de molecuulas gemiddeld een grotere straal hebben dan de andere, of dat de electronen vaker in deze vlakken rondlopen dan in andere.

Intermoleculaire afstanden.

De kortste afstanden die tussen koolstofatomen of CH groepen van verschillende moleculen voorkomen zijn aangegeven in fig. 1*) en 3. Zij liggen tussen 3.6 en 3.7 Å. Robertson en Woodward vonden in tolaan en stilbeen intermoleculaire afstanden gelegen tussen 3.5 en 3.6 Å.

Daar men zowel in stilbeen en tolaan als in diphenyldiacetyleen de kortste intermoleculaire afstanden hoofdzakelijk tussen de atomen van phenylgroepen vindt, krijgt men de indruk, dat de cohaesiekrachten in hoofdzaak tussen deze groepen werkzaam zijn.

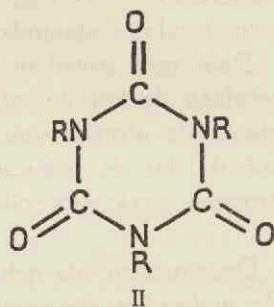
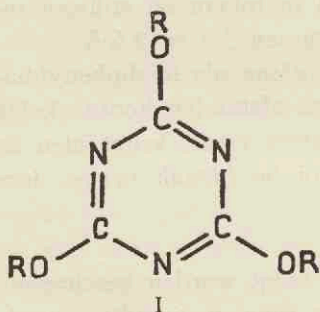
De structuur als geheel kan als volgt worden beschreven. De moleculen zijn gerangschikt in rijen evenwijdig aan de b-as, welke verenigd zijn tot lagen (001). Dergelijke lagen, en lagen verkregen door spiegeling in (010) zijn afwisselend op elkaar gestapeld.

*) Het aantal afstanden, aangeduid in fig. 1, moet verdubbeld worden wegens het centrum van symmetrie tussen de phenylgroepen. Uitgaande van een phenylgroep van het molecuul op 0,0,0, zijn er zes kleine afstanden naar een phenylgroep van het molecuul op a, b, 0, drie naar een phenylgroep van het molecuul op a, $\frac{1}{2}b$, $\frac{1}{2}c$ en drie naar een phenylgroep van het molecuul op a, $-\frac{1}{2}b$, $\frac{1}{2}c$ gericht.

HOOFDSTUK II.

§ 1. Structuurbepaling van cyaanuurzuur.

Van cyaanuurzuur $(\text{CHON})_3^*$ zijn twee verschillende reeksen van esters bekend, de normale- en de iso-cyanuurzuren esters. De eerste geven bij verzeeping alcohol en cyaanuurzuur, zodat aan deze de formule I wordt toegekend; de tweede geven primair amine en kooldioxyde hetgeen door formule II kan worden uitgedrukt. Ook zijn er esters van gemengde typen bekend.



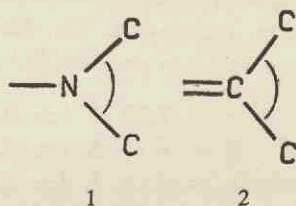
Bij geen dezer esters heeft men gevallen van stereoisomerie gevonden, waaruit *Hantzsch*²⁴⁾ concludeert dat de cyanuurring „in dezelfde zin als de benzeenring” als vlak te beschouwen is. Deze conclusie is echter niet steekhoudend, immers b.v. voor paraldehyd, waarvan het ringsysteem naar alle waarschijnlijkheid niet vlak is, doch zich in de spanningsvrije „stoeltoestand” bevindt, is het mogelijk vier ruimtelijk verschillende molecuulmodellen op te stellen²⁵⁾. Toch komt, waarschijnlijk door energetische bevoorrechting, slechts één

*) Het moleculair gewicht werd door vriespuntsdaling in absoluut zwavelzuur bepaald²²⁾, later ook door vriespuntsdaling in $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$.²³⁾

dezer modellen in de natuur voor *). Anderzijds kan men bij de esters van het type II, ook al is de ring vlak, stereoisomeren verwachten, wegens de „pyramide-achtig” gerichte valenties van de stikstof. Een onderzoek naar het al of niet bestaan van optische isomeren zou daarentegen wel tot dwingende argumenten kunnen leiden wat betreft het al of niet vlak zijn van het gehele molecuul.

Hantzsch²⁷⁾ maakte door chemische overwegingen waarschijnlijk dat cyaanuurzuur zelf, bij kamertemperatuur, hetzij in waterige oplossing hetzij in vaste toestand door de met II overeenkomende formule, de keto-vorm, moet worden voorgesteld **). Op grond hiervan zou men een spanningsvrije niet vlakke ring verwachten, daar de hoek tussen de valentierichtingen in het systeem 1 ongeveer 108° bedraagt en in het systeem 2 ongeveer 112° ²⁸⁾. (Zie nevenstaande fig.).

Het Röntgenonderzoek heeft echter geleerd, dat het cyaanuurzuurmolecuul vlak is en wel, om de gebruikelijke terminologie te bezigen, als gevolg van een mesomerie tussen de met II overeenkomende structuur en structuren met afwisselend enkele en dubbele bindingen in de ring (zie § 2).



Materiaal.

De enige kristallografische gegevens, die in de literatuur over het watervrije zuur bekend zijn, vindt men bij Voit²⁹⁾. Hij beschrijft de uit geconcentreerd zwavelzuur verkregen kristallen als „tetragonale Quadratoktaëder”. De volgens

*) Wel zijn er twee stereo-isomere vormen van trithioparaldehyd beschreven. Ook hier bevindt het ringsysteem zich waarschijnlijk in de spanningsvrije stoeltoestand, althans is dit het geval bij trithiomethyleen, blijkens de Röntgenanalyse van deze stof²⁶⁾.

***) Bij hogere temperatuur zou een gedeeltelijke tautomerisatie (overgang in de structuur overeenkomend met I) plaats vinden. Men dient het begrip tautomerie (evenwicht tussen twee molecuulsoorten, die zich onderscheiden door de plaats van atomen) niet te verwarren met het begrip mesomerie (tussentoestand tussen verschillende mogelijke elektronenfiguraties).

Voit gemaakte kristallen trekken echter, tengevolge van kleine hoeveelheden ingesloten zwavelzuur, water uit de lucht aan en gaan over in het hydraat. Men ziet ze na enige tijd troebel worden en in poeder uiteenvallen.

Daarom werd voor de structuurbepaling gebruik gemaakt van kristallen die verkregen waren door sublimatie van het ontwaterde cyanuurzuur in hoogvacuum. Draaidiagrammen bewezen de identiteit van de op beide manieren verkregen praeparaten.

Röntgenopnamen, splijtbaarheid en optisch gedrag.

Het bleek uit enige draaidiagrammen dat de kleinste identiteitsperiodes gevonden worden in drie onderling loodrechte richtingen. De diagrammen lieten zich onder aanname van een rhombische cel met elementairafstanden

$$\begin{aligned} a &= 7.90 \text{ \AA} (\pm 0.02), \\ b &= 6.74 \text{ \AA} (\pm 0.03), \\ c &= 9.04 \text{ \AA} (\pm 0.03) \end{aligned}$$

indiceren.

Reeds de splijtbaarheid en het optische gedrag der kristallen toonden echter aan dat de symmetrie niet tetragonaal en zelfs niet rhombisch kan zijn. Evenwijdig aan (101) is namelijk een volkomen bladsplijting, evenwijdig aan $(10\bar{1})$ nauwelijks een splijting aanwezig. In een spijtplaatje (101) neemt men een vezelsplijting evenwijdig aan $[10\bar{1}]$ waar.

Cyanuurzuur bleek verder optisch tweeassig te zijn; de hoofdassen van de polarisatie-ellipsoïde vallen echter niet samen met de richtingen waarin de kleinste elementairafstanden gevonden werden; n_a staat loodrecht op het splijtvlak (101), n_c ligt in de richting der vezelsplijting $[10\bar{1}]$, terwijl n_b evenwijdig aan de b-as is. De dubbelbreking is negatief (assenhoek $2E \sim 70^\circ$).

Er werden nu Sauter-opnamen van de aequator-zones der drie assen gemaakt.

De reflexen op de opnamen om a- en c-as lagen nadat ze

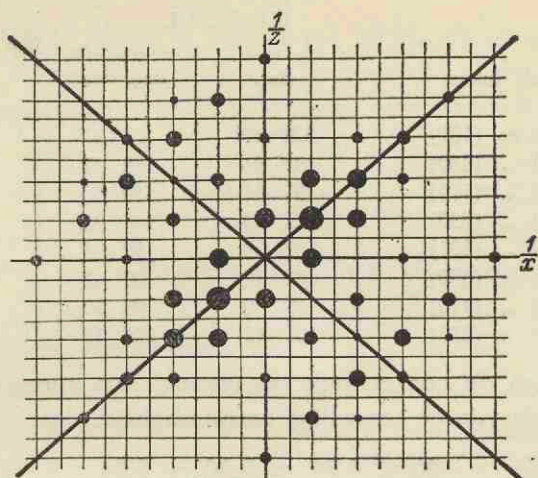


Fig. 6. Reflexen op de Sauter-opname van $[010]$, ingetekend in het reciproke rooster.

in het reciproke rooster waren ingetekend symmetrisch verdeeld ten opzichte van de beide assen van het rooster, die van de opname om de b -as evenwel niet. Zoals men in fig. 6 ziet, is hier slechts een pseudosymmetrie ten opzichte van de beide diagonalen $[101]$ en $[10\bar{1}]$ aanwezig.

De symmetrie is dus monoklien, toevallig is binnen de foutengrens β gelijk aan 90° .

Celafmetingen.

De celafmetingen zijn:

$$a = 7.90 \text{ \AA} \pm 0.02$$

$$b = 6.74 \text{ \AA} \pm 0.03$$

$$c = 9.04 \text{ \AA} \pm 0.03$$

$$\beta = 90^\circ$$

Ter controle vindt men in tabel VI de uit deze celafmetingen berekende hoeken tussen de verschillende kristalvlakken vergeleken met de door Voit gemeten waarden.

TABEL VI.

Hoek tussen	Ber.	Gemeten door Voit.	Ber. volgens Voit.
(100) en (101)	138° 48'	138° 37'	138° 37'
(100) „ (430)	138 41	138 37	138 37
(100) „ (110)	130 33	130 50	130 25
(100) „ (230)	127 13	127 23	127 12
(101) „ (101)	82 24	82 45	82 45
(430) „ (430)	82 44	82 45	82 45
(110) „ (110)	99 0	99 10	99 10
(230) „ (230)	105 42	105 15	105 45

Dat men de hoeken ook tetragonaal kan interpreteren is een gevolg van de toevallige omstandigheid, dat

$$\frac{4}{3} \times 6.74 = 9.00 \sim 9.04$$

De in 't algemeen aan het kristal voorkomende vlakken zijn (100), (101), (10 $\bar{1}$) en (111).

Met vier moleculen (CHON)₃ per cel berekent men voor de dichtheid:

$$\frac{4 \cdot 129.05}{6.03 \cdot 10^{23} \cdot 7.90 \cdot 6.74 \cdot 9.04 \cdot 10^{-24}} = 1.78$$

De in de literatuur³⁰⁾ opgegeven waarde is 1.768.

Ruimtegroep.

De systematische uitdovingen zijn blijkens Sauter- en draaidiagrammen:

$$hkl \text{ slechts aanwezig voor } h+k = 2n$$

$$h0l \text{ slechts aanwezig voor } l = 2n$$

Slechts de ruimtegroepen C_s⁴ (C_c) en C_{2h}⁶ (C2/c) leveren deze uitdovingen zonder speciale parameters.

We moeten 12 koolstof-, 12 stikstof- en 12 zuurstofatomen in de cel onderbrengen. In C_{2h}⁶ hebben we daartoe een achttallige en een viertallige plaats ter beschikking, in C_s⁴ slechts een viertallige. Het ligt dus voor de hand eerst in C_{2h}⁶ een structuur te zoeken die de intensiteiten goed weergeeft, daar het aantal parameters hier het kleinst is.

De viertallige plaats in C_{2h}^6 heeft tot coördinaten:

$$0, y\frac{1}{4}; 0, \bar{y}\frac{3}{4}; \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}.$$

De achttallige:

$$xyz; \bar{x}\bar{y}\bar{z}; \bar{x}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}; x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$$

$$x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z; \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}; \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}; x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}.$$

De structuurfactor is:

$$A = 8 \cos^2 2\pi (h+k)/4 \cos 2\pi (hx + lz + l/4) \cos 2\pi (ky - l/4)$$

$$B = 0.$$

Bepaling der parameters.

Beginnen we met de projectie langs de y-as.

In deze projectie zijn de beide assen van de cel gehalveerd daar slechts reflexen waarvoor $h = 2n$ en $l = 2n$ aanwezig zijn. Men ziet verder op alle opnamen, dat, wanneer hkl aanwezig is en lkh ook, de intensiteiten aan elkaar gelijk zijn. Daar dit zelfs voor zeer hoge reflexen geldt, bewijst het streng, dat alle atomen in vlakken (101) betrokken op de gehalveerde assen, dus in vlakken (202), moeten liggen *).

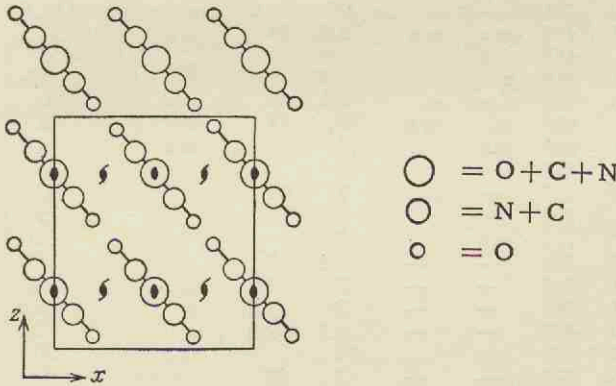


Fig. 7.

Projectie langs de y-as.

*) Dit is gemakkelijk in te zien door in de structuurfactor $x = \pm \frac{1}{4}z$ resp. $x = \pm \frac{3}{4}z$ te substitueren (zie fig. 7). Wegens de voorwaarde $h+k=2n$ kan men bij even k alleen die reflexen vergelijken waarvoor h en l even zijn, bij oneven k alleen die waarvoor h en l oneven zijn. In beide gevallen is $I \sim [\cos 2\pi (l-h)z \cos 2\pi ky]^2$, dus voor hkl en lkh gelijk.

Inderdaad zijn de even orden der reflexen 101 verreweg de sterkst voorkomende en hebben zij, de continue afname met de afbuigingshoek in aanmerking genomen, dezelfde intensiteit. De moleculen moeten dus vlak gebouwd zijn. Hun projectie op het XZ vlak is recht (zie fig. 7).

De 12 atomen van elke soort zijn telkens ondergebracht op een (8 + 4) tallige plaats**), de waterstof kan wegens het geringe verstrooiende vermogen niet gelocaliseerd worden.

TABEL VII. Opname om [010]. Aequator.

hkl	$10^3 \sin^2 \vartheta$		I Sauter		I ber. *)		I draaik.	I ber. *)
	exp.	ber.	h0l	h0 \bar{l}	h0l	h0 \bar{l}	h0l + h0 \bar{l}	h0l + h0 \bar{l}
002	30	29	s				110	110
200	40	38	s				110	110
202	66	67	z z s				550	550
004	—	116	—				0	0
400	154	152	—				0	0
204		154	m s	m	14	7,2	m s	21,2
402	180	181	m s	m	14	7,2	m s	21,2
006	265	261	z ⁺				3,5	3,5
404		268	s	z	110	2,3	s	112
206	302	299	—	—	0	2,3	z	2,3
600	340	342	z		3		z	3
602	374	371	—		0	1,6	z	1,6
406	415	413	m z	m s	2,9	48	m s	51
604	462	458	m z	m s	2,9	48	m s	51
008		464	z			1,9		1,9
208	503	502	—	m	0,4	40	m s	40
606	598	602	m	m z	30	12	m ⁺	42
800	608	608	m z		3		m z	3
408	619	616	—	z	0	6	m z	6
802	639	637	—	m	2	41	m ⁺	43
804	725	724	—	z	0	5		5
0010		725	m z			42	m	42
2010	765	763	—	—	1,4	5	z	6,4
608	813	806	—	—	2	1,6	z	3,6
806	863	869	—	—	2	1,6	z	3,6
4010	880	877	—	—	0,3	2,0	z	2,3
1000	952	949	m z		90		m s	90
1002	983	978	—	—	7	35	ms ⁻	42

*) Berekend volgens de formule $I \sim \nu F^2 \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\cos \vartheta \sin \vartheta}$ afname van het verstrooiend vermogen met de afbuigingshoek in aanmerking genomen.

**) Andere mogelijkheden zijn er niet. Wil men de atomen slechts op viertallige plaatsen leggen, dan komen ze alle op de tweetallige assen terecht. Deze atoomligging is uit ruimtelijke overwegingen onmogelijk.

Goede overeenstemming tussen berekende en waargenomen intensiteiten der $h0l$ reflexen werd verkregen bij aanname van gelijke parameters $x = 36^\circ$ voor de op de achttallige plaatsen gelegen stikstof- en koolstofatomen, en $x = 68^\circ$ voor de op de achttallige plaats gelegen zuurstofatomen (zie tabel VII).

De z -parameters hangen, daar we weten dat alle atomen in vlakken (202) moeten liggen, met deze x -parameters direct samen.

Zoals men in fig. 7 ziet hebben de moleculen een as van tweetallige symmetrie evenwijdig aan de b -as.

We gaan thans over tot de bespreking van de projectie langs de z -as.

Nemen we voor het molecuul het bij een vlakke structuur waarschijnlijkste model aan (zie fig. 8), waarbij we de intramoleculaire afstanden voorlopig alle gelijk aan 1.4 \AA stellen, dan komt de lengte van het molecuul (intermoleculaire afstand inbegrepen) juist met die van de b -as (6.74 \AA) overeen. De moleculen kunnen nu nog in de richting van de b -as verschoven worden en wel de moleculen A en B (fig. 9) in tegengestelde zin wegens de symmetriecentra waardoor ze verbonden zijn.

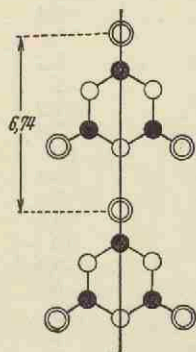


Fig. 8. Ligging van de moleculen in de richting van de b -as.

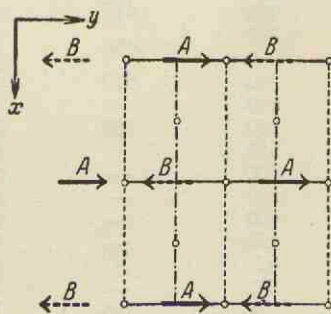


Fig. 9. Projectie langs de z -as,

A op $z = \frac{1}{4}$,
B op $z = \frac{3}{4}$.

De verschuiving wordt reeds ongeveer bepaald door het karakteristieke verloop der 0k0 reflexen:

020 zs, 040 —, 060 —, 080 —, 0 10 0 m z.

Door proberen werden de parameters nader gepreciseerd. De meest bevredigende overeenstemming (zie tabel VIII) werd bereikt met:

	N	2 O	2 C	2 N	C	O
$y =$	5°	5°	38°	111°	145°	215°
$x =$	0	68	36	36	0	0

TABEL VIII. Opname om [001]. Aequator.

hkl	$10^3 \sin^2 \vartheta$		I *)	I ber.
	exp.	ber.		
110	23	23	m	28
200	39	38	z s	110
020	55	52	z s	110
220	—	80	—	2
310	98	99	z s	88
130	127	127	z s	110
400	—	152	—	0
330	—	203	m z	8,6
420	208	204	s	48
040		209	< z	0,8
240	250	247	s	22
510		251	z	4
150	340	336	z z	2,2
600		342	z	3
530	355	355	m	11
440		361	< z	1,8
620	398	394	s	20
350	415	412	z	6,4
710	480	469	z	3,6
060		478	z	1,2
260	510	507	z	5
640	566	551	—	3,5
360		555	s	5,4
550	—	564	—	60
730	—	582	—	0,4
800	—	608	—	1,6
460	—	621	—	0,2
170	656	649	—	10
820		660	m	0,4
910	—	783	—	0
750	795	791	m	13
660	820	811	—	0
840		817	m z	9
080	840	836	z z z	2,4
280		874	—	0,8
570	884	877	m	9
930		887	—	4,6
1000	949	949	s	90
0100	—	—	m z	120

*) Uit draaikristal- en Sauter-opnamen.

TABEL IX. Opname om [100]. Aequator.

hkl	$10^3 \sin^2 \vartheta$		I *)	I ber.
	exp.	ber.		
002	30	29	z s	110
020	54	52	z s	110
021		59	m	4,2
022		81	81	z +
004	—	116	—	0
023	—	117	—	0,6
024	171	168	s	48
040	—	209	—	0,8
041	219	216	s	45
025	241	233	z	3,3
042		238	s	22
006		260	261	m z
043	275	274	m z	3
026	313	313	s	20
044	321	325	z	1,8
045	395	390	m z	2,7
027	—	408	—	0
008	470	464	z	1,9
060		469	z	1,2
046		470	m	3,5
061		476	z	2,6
062	503	498	m	5
028	—	516	—	0,6
063	—	534	—	0
047	569	565	z z z	0,8
064	—	585	—	0,2
029	—	639	—	0,2
065	655	650	m +	16
048	677	673	m -	15
0010	727	725	m s	40
066		730	z	0
0210		777	m z	12
049	800	796	m z	9
067	—	825	—	0,8
080	841	836	z z z	2,4
081	—	843	—	0
082	870	865	z z z	2,0
083	—	901	—	0,3
0211	935	929	—	2
068		933	m z +	14
0410		934	—	0,4
084		955	952	m z
0100	—	—	m z	120

*) Uit draaikristal- en Sauter-opnamen.

Door de beide projecties is de structuur bepaald. Ook de intensiteiten van de reflexen 0kl en van enige reflexen hkl werden door de uiteindelijk aangenomen parameters goed weergegeven (zie tabellen IX, X en XI).

TABEL X. Opname om [010]. Eerste zône.

hkl	$10^3 \sin^2 \vartheta$		I draaik. h0l + h0l	I ber.		I ber. h0l + h0l
	exp.	ber.		h0l	h0l	
110	22	23	m	14		14
111	32	30	z s	200	10	210
112	51	52	z s	8	120	128
113	88	88	s	8	30	38
310	97	99	s ⁺	44		44
311	106	106	s ⁻	3	20	23
312	127	128	m ⁻	3	9	12
114	137	139	s	22	8	30
313	165	164	s	24	16	40
115	204	204	m s ⁺	8	8	16
314	220	225	m z	1	4	5
510	257	251	m s	3,7		3,7
511		258		4	4	8
512		280		8	3,3	11,3
315	280	280	m s	0,6	0,6	1,2
116		284		3	3	6
513		316		0,6	0,6	1,2
316	356	360	m z	5,5	0,4	6
514	374	367	m z	0,4	0,4	0,8
117		379		2,5	0,4	2,9
515	433	432	m z ⁺	3,6	3,6	7,2
317	457	455	m z ⁺	2,5	2	4,5
710	480	478	m z	1,8		1,8
711		485		2,5	0,4	2,9
118		487		1,6	0,4	2,0
712		497		0,8	0,4	1,2
516	515	512	m z ⁻	0,2	2,5	2,7
713	545	543	m z ⁺	3	3,6	6,6
318	567	563	z	0,4	1,3	1,7
714	596	594	m z	3,6	1,4	5
517	612	607	m z	0,3	0,3	0,6
119		614		0,3	3,8	4,1
715		659		0,3	0,3	0,6
319		686		2,0	0,2	2,2
518	715	715	m z ⁺	3,5	4,5	8
716	750	739	m z ⁺	0,2	3,5	3,7
1110		748		1,5	1,5	3
911	790	790	m z	0,3	5	5,3
912	816	812	z	1,7	1,7	3,4
3110	827	824	m z ⁺	1,8	3,7	5,5
717	840	834	m	5,0	3,0	8
519		838		3,0	3,0	6
913	850	848	z z	3,0	0,8	3,8
914	896	899	z	0,4	5,2	5,6
1111	900	900	m z ⁺	8	1,2	9
718		942		0,6	0	0,6
915	967	964	z	7	7	14

TABEL XI. Opname om $[10\bar{1}]$. Aequator.

hkl	exp.	$10^3 \sin^2 \vartheta$ ber.	I draaik.	I ber.
111	31	30	s	400
020	54	52	m ⁺	110
202	69	67	s +	550
222	120	119	m ⁺	70
131	138	134	z	5,8
313	164	164	m	46
040	—	209	—	0,8
404	268	268	m ⁺	110
333		268	—	2,8
242	—	276	—	0,4
424	323	320	z	13,4
151	—	343	—	0,4
515	432	431	z	7,2
060	—	469	—	1,2
444	—	477	—	0,2
353	—	477	—	0,6
535	—	535	—	1,4
262	—	536	—	1,2
606	601	602	z	30

Een Fourier synthese werd achterwege gelaten, omdat in de projectie langs x- en z-as de „omgekeerd-” en „rechttopstaande” moleculen over elkaar vallen en de projectie langs de y-as ons slechts de vlakke gedaante van het molecuul kan bevestigen, welke echter reeds voldoende door de gevonden wetmatigheid $I_{hkl} = I_{lkh}$ is aangetoond. In de voor de bepaling van atoomafstanden meest geschikte projectie — nl. die langs de zône as $[10\bar{1}]$, dus ongeveer loodrecht op (101) — kan men wegens het in elkaar grijpen van moleculen uit twee opvolgende vlakken (101) niet verwachten, dat de atomen door Fourier synthese te localiseren zijn. (Zie fig. 10).

§ 2. Bespreking der resultaten.

De moleculen zijn vlak en liggen alle in vlakken evenwijdig aan (101) gerangschikt. Hierdoor is de volkomen splijtbaarheid volgens (101) en de negatieve dubbelbreking, waarbij n_a loodrecht op dit vlak staat, gemakkelijk te verklaren. Fig. 10 illustreert de ligging der atomen in de splijtvlakken.

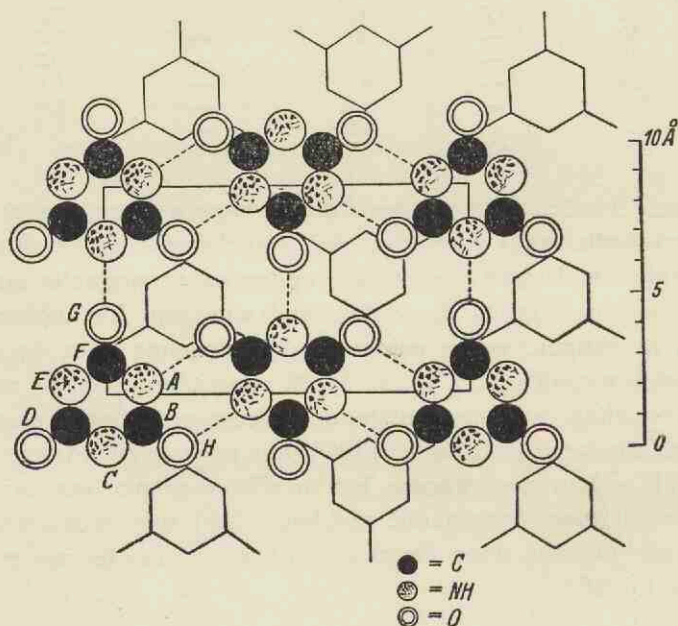
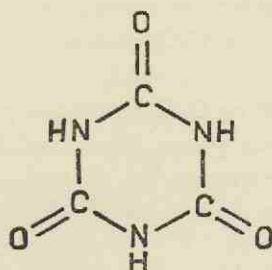


Fig. 10. Ligging der moleculen in het splijtvlak (101).

De ring is een vrijwel regelmatige zeshoek. De afstand C-N is bij AB 1.37 Å, bij CD en EF 1.36 Å; de valentiehoek bij C en F 124°, bij A, B, D en E 118°. De afstand C-O is 1.31 Å bij FG en 1.24 Å bij BH, dus gemiddeld 1,28 Å.

Het klassieke molecuulmodel van Hantsch



zou behalve een afwijking van de vlakke structuur de volgende atoomafstanden doen verwachten:

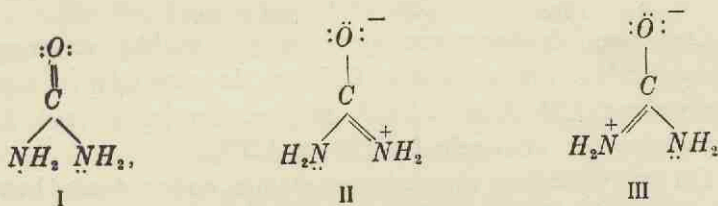
$C = O = 1.21 \text{ \AA}$ (in formaldehyd ³²),

$C - N = 1.47 \text{ \AA}^*$ (in trimethylamine ³³,

azomethaan ³⁴ en methylazide ³⁵).

De door ons gevonden C-O afstand is groter, de C-N afstand kleiner. Om deze afwijkingen te verklaren kunnen we ons nauw aansluiten bij een bespreking van de structuur van ureum door Pauling ³⁷.

Men neemt hier op grond van de gevonden atoomafstanden ($C-N = 1.37 \text{ \AA}$, $C-O = 1.25 \text{ \AA}$) een mesomerie aan tussen de volgende drie, in de notatie van Lewis geschreven „grensstructuren”



I is de klassieke structuurformule, II en III kunnen hieruit door verschuiving van het electronensysteem worden verkregen, waarbij men de voorwaarde stelt dat elk atoom door een achttal electronen (octet) moet zijn omgeven. Tengevolge

*) Gevonden door electronendiffractie. In hexamethyleentetramine vindt men röntgenografisch voor de „zuiver” enkele binding tussen koolstof en stikstof 1.42 \AA . ³⁶)

absolute zekerheid is uit te sluiten. Ontbreekt de tweetallige as in het molecuul, dan kan slechts de ruimtgroep C_s^4 de juiste zijn. Deze onderscheidt zich in systematische uitdovingen niet van C_{2h}^6 . Door het piëzo-electrische effect te meten zou men tussen beide ruimtgroepen kunnen beslissen.

Intermoleculaire afstanden.

De opvolgende netvlakken (101) liggen 2.97 Å uit elkaar. De kleinste afstand tussen een stikstof- en een zuurstofatoom uit verschillende vlakken is 3.2 Å, die tussen twee zuurstofatomen uit verschillende vlakken 3.0 Å.

Interessant zijn de zeer kleine intermoleculaire afstanden tussen een stikstof- en een zuurstofatoom uit hetzelfde netvlak.

Deze afstand is zowel bij G als bij A en H slechts 2.80 Å. Hij maakt waarschijnlijk dat er tussen deze stikstof- en zuurstofatomen bijzonder sterke cohaesiekrachten heersen. Een opmerkelijk kleine intermoleculaire afstand tussen twee zuurstofatomen is reeds in vele gevallen aangetoond, en wel steeds als een OH groep en een zuurstofatoom elkaar naderen. Zie b.v. de Röntgenanalyse van oxaalzuur³⁸). Men stelt het waterstofatoom hiervoor verantwoordelijk en duidt de krachten tussen OH groep en zuurstofatoom aan met de naam „waterstofbinding” („hydrogen bond” of „hydrogen bridge” *).

Van waterstofbindingen tussen stikstof- en zuurstofatomen zijn minder voorbeelden bekend.

In de netvlakken (101) kan men nu ketens onderscheiden van moleculen, die door twee zulke waterstofbindingen zijn verbonden, terwijl deze ketens onderling slechts door één waterstofbinding per molecuul samenhangen. Dit verklaart

*) Vermoedelijk zijn hier gedeeltelijk Coulomb-aantrekkingskrachten en dipoolkrachten in het spel (men denke bij cyanuurzuur aan de grensstructuren 2 en 3), gedeeltelijk resonantie effecten tengevolge van een mesomerie tussen electronenconfiguraties overeenkomend met de symbolen O-H O en OH-O respectievelijk N-H O en NH-O.

de vezelsplijting volgens $[10\bar{1}]$ *). Ook het feit dat n_c in de richting der ketens ligt, dus in de richting van het sterkste intermoleculaire verband, is in overeenstemming met de ervaring **).

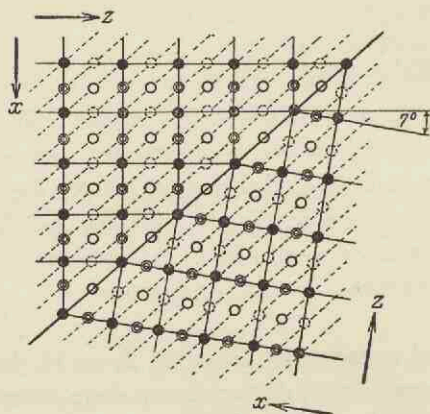


Fig. 11. Ligging der splijtvlakken (101) t.o.v. elkaar bij tweelingvorming.

●	rechtop staande moleculen	$y = a$
○	omgekeerd „ „	$y = \frac{1}{2} - a$
⊙	rechtop staande moleculen	$y = a + \frac{1}{2}$
⊗	omgekeerd „ „	$y = -a$

Tengevolge van de pseudosymmetrie in de projectie langs de y -as, komen veelvuldig tweelingkristallen voor met een

*) Dat de vezelrichting $[10\bar{1}]$ is, werd vastgesteld door een draaikristal-opname om de vezelas. (Tab. XI).

**). Het verschillend karakter van de intermoleculaire krachten in het vlak (101) en loodrecht erop, zal waarschijnlijk ook tot uiting komen in een verschillende mate van asymmetrie der thermische beweging, dus in verschillende uitzettingscoëfficiënten in en loodrecht op (101).

Metingen van de uitzettingscoëfficiënten in de richtingen $[010]$, $[101]$ en $[10\bar{1}]$ zijn reeds gaande; we hopen de resultaten elders te kunnen publiceren.

Ook een onderzoek naar de absorptie van gepolariseerd infrarood licht, voor trillingen in verschillende richtingen ten opzichte van de kristalassen en een onderzoek van $(CDON)_3$, is voor nadere bestudering der intermoleculaire krachten wenselijk.

tweelingsvlak (101). Een Sauter-opname van zo'n tweelingkristal levert de reciproke roosters van beide individuen, zij hebben de reflexen 202, 404 enz. gemeenschappelijk. Het ontstaan van deze tweelingen kan men zich uit de onderlinge ligging der lagen (101) voorstellen. Het vlak (101) wordt nl., zonder dat de groeifout daarbij groot is, op een zeker moment spiegelvlak. (zie fig. 11).

De structuur van cyamelide.

Cyamelide $(\text{CHON})_x$, een stof van dezelfde samenstelling als cyanuurzuur, ontstaat naast cyanuurzuur door polymerisatie van vloeibaar cyaanzuur beneden 0° . Uit gasvormig cyaanzuur verkrijgt men bij 125° cyamelide en bij 175° cyanuurzuur. Verder gaat cyamelide door verhitting boven 135° over in cyanuurzuur³⁹⁾. De omgekeerde overgang, die van cyanuurzuur in cyamelide, is nooit waargenomen. Zij kan slechts plaats vinden via depolymerisatie tot cyaanzuur.

Volgens bepalingen van L e m o u l t⁴⁰⁾ zijn de verbrandingswarmten:

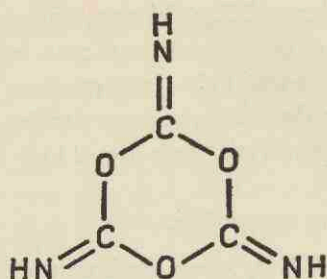
cyanuurzuur	220 K. cal. per $(\text{CHON})_3$
cyamelide	210 K. cal. per $(\text{CHON})_3$

Blijkens deze metingen heeft cyamelide de laagste energie en dus, wegens de overgang in cyanuurzuur bij hogere temperatuur, ook de laagste entropie.

Het moleculairgewicht is onbekend, in het enige oplosmiddel voor cyamelide waarover men beschikt, nl. geconcentreerd zwavelzuur, is het, zoals uit de gemeten vriespuntsdaling blijkt, gedepolymeriseerd²²⁾.

Zowel in fysisch als in chemisch opzicht onderscheidt cyamelide zich van cyanuurzuur. De oplosbaarheid in water is slechts 0.01 %, die van cyanuurzuur 0.15 %. In tegenstelling tot cyanuurzuur geeft het met PCl_5 geen chloride⁴¹⁾ en ontleedt het reeds door koken met water in CO_2 en NH_3 . Er bestaan geen andere zouten van cyamelide dan de mercuriverbinding $(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_3\text{Hg})$.

Deze feiten worden goed weergegeven door de door Hantzsch ⁴²⁾ opgestelde structuurformule



waarin de ring uit koolstof- en zuurstofatomen in plaats van uit koolstof- en stikstofatomen is opgebouwd. De aanname van een trimeer is echter willekeurig.

Poederopnamen van cyamelide vertoonden een aantal vage banden. Het is dus zeer slecht gekristalliseerd.

Ook nadat het praeparaat, teneinde het tot rekrystallisatie te brengen, gedurende veertien dagen op 120° was verhit, gaf het geen betere opnamen. Na verhitting gedurende vier en twintig uur op 250° was de stof, blijkens het poederdiagram, overgegaan in cyaanuurzuur.

De vage ringen van het cyamelidediagram vertonen, zowel in afbuigingshoek als in intensiteitsverhouding, een merkwaardige overeenkomst met de sterkste lijnen en lijnengroepen van het cyaanuurzuurdiagram. Men zou hierin een steun kunnen zien voor de structuurformule van Hantzsch. Onder aanname van deze formule kan men, bij een structuur van de vaste stof analoog aan die van cyaanuurzuur, wegens het geringe verschil in verstrooiend vermogen tussen stikstof en zuurstof en het geringe verschil in C-O en C-N afstand, op elkaar gelijkende diagrammen verwachten.

Alleen moeten wegens de geringe scherpte der ringen de kristallieten van cyamelide zeer klein zijn, of de structuur is weinig volmaakt, wellicht omdat we met een mengsel van verschillende polymeren, of, ingeval de cyamelidering niet geheel vlak is, met een mengsel van stereo-isomeren te doen hebben.

SAMENVATTING.

De klassieke organische chemie bouwt haar moleculen op, uitgaande van de waardigheid der in het molecuul voorkomende atomen. Uit de chemische eigenschappen van de stof kan worden nagegaan op welke wijze deze atomen aan elkaar zijn gebonden: men stelt een structuurformule op die in staat is het chemisch gedrag te weerspiegelen. Hierbij is het in sommige gevallen nodig het bestaan van dubbele- en drievoudige bindingen aan te nemen.

In het algemeen heeft de Röntgenanalyse de hoofdtrekken van de door de structuurchemie opgestelde molecuulmodellen bevestigd, zodat men zou kunnen menen dat het Röntgenonderzoek van organische verbindingen niet veel nieuws heeft opgeleverd.

Door fijnere structuurbepalingen is echter gebleken dat de waargenomen atoomafstanden, en in sommige gevallen ook de vorm van de moleculen, niet met het klassieke beeld in overeenstemming zijn. Allerlei bindingsgradaties van enkele- naar dubbele- en van dubbele- naar drievoudige binding blijken voor te komen. Deze komen te voorschijn uit de verschillende waarden die voor de lengte van een bepaalde binding in verschillende stoffen worden gevonden.

Om deze verschillen, die van de orde van $0,1 \text{ \AA}$ zijn, te kunnen ontdekken is een zeer zorgvuldige „trial and error” analyse of zo mogelijk een Fourier synthese vereist. De ruwere structuurbepalingen kunnen nuttig zijn in die gevallen waar de structuur van het molecuul ook in grove trekken nog onbekend was; of daar waar het voor de afleiding van *moleculaire* (bv. optische of magnetische) grootheden uit de aan het kristal gemeten, nodig is de oriëntering der moleculen in het rooster te kennen. Voor een directe bestudering van de chemische binding zijn deze ruwere analyses waardeloos.

De kristalstructuur van diphenyldiacetyleen en cyaanuurzuur werd onderzocht teneinde uit de vorm en de afmetingen

van de moleculen zich een voorstelling te kunnen maken van de aard van hun chemische bindingen.

1. Eerstgenoemde stof kristalliseert in monokliene kristallen. Uit draaidiagrammen en Weissenberg-opnamen volgt voor de afmetingen der elementaircel:

$$\begin{aligned} a &= 6.61 \text{ \AA} \\ b &= 6.04 \text{ \AA} \\ c &= 14.92 \text{ \AA} \\ \beta &= 105^\circ. \end{aligned}$$

De cel bevat 2 moleculen. Ruimtegroep C_{2h}^5 ($P2_1/c$).

Door „trial and error” gevolgd door een Fourier synthese van de projectie langs de b-as werd de structuur volledig bepaald. De intensiteiten werden gemeten op Weissenberg-opnamen van verschillende belichtingstijd door vergelijking met een zwartingsschaaltje.

Uit de gevonden atoomparameters blijkt dat het molecuul vlak is. De diacetyleenketen is recht. De vlakke gedaante van het molecuul is volgens de klassieke structuurformule met afwisselend enkele en drievoudige bindingen wegens de vrije draaibaarheid om de enkele bindingen niet a priori te verwachten. Ook de atoomafstanden (zie fig. 12) zijn niet met deze structuurformule in overeenstemming.

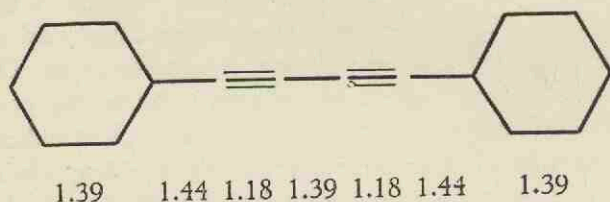


Fig. 12.

Bijzonder opvallend is bv. de lengte van de middelste „enkele” binding, die zich veel dichter aansluit aan de afstand van twee dubbel gebonden koolstofatomen in aethyleen (1.33 Å) dan aan de standaardwaarde voor de lengte

ener zuiver enkelvoudige koolstofbinding (1.53 Å). Ook de beide andere „enkele” bindingen zijn korter dan normaal. De verklaring voor deze abnormale afstanden en de vlakke vorm van het molecuul kan gevonden worden in een mesomerie tussen verschillende electronenconfiguraties. De quantummechanische benaderingsmethodes die tot aanname van dergelijke tussentoestanden voeren zijn in de inleiding aangestipt. Bovendien worden de enkele bindingen mogelijk nog extra verkort, doordat de electronen in een drievoudig gebonden koolstofatoom zich in een toestand bevinden, waarin zij tot het vormen van bijzonder stevige bindingen in staat zijn.

De kortste intermoleculaire afstanden worden gevonden tussen CH groepen en koolstofatomen van de phenylkernen.

2. Watervrij cyaanuurzuur kristalliseert monoklien. Uit draaidiagrammen volgde voor de celafmetingen:

$$\begin{aligned} a &= 7.90 \text{ \AA} \\ b &= 6.74 \text{ \AA} \\ c &= 9.04 \text{ \AA} \\ \beta &= 90^\circ. \end{aligned}$$

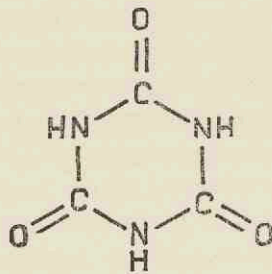
Hoewel de elementaircel rechthoekig is, is de symmetrie monoklien, zoals bleek uit enige Sauter-opnamen. Door deze opnamen kon worden onderscheiden tussen de intensiteiten van de $h0l$ en $h\bar{0}l$ reflexen, die op de draaidiagrammen samenvallen.

De cel bevat 4 moleculen $(\text{CHON})_3$. Ruimtegroep C_{2h}^6 ($C2/c$).

De structuur werd bepaald door trial and error. Een Fourier synthese heeft wegens de gecompliceerde projecties geen zin.

Ook hier is het molecuul vlak, hetgeen op grond van de

door Hantzsch opgestelde structuurformule,



in verband met de in andere moleculen gevonden valentiehoeken niet te verwachten was. Bovendien ligt de afstand C—O (1.28 Å) in tussen de lengte der zuiver dubbele C=O binding (1.21 Å) en die der zuiver enkele C—O binding (1.43 Å), en liggen de afstanden C—N in de ring (1.37 Å) in tussen de lengte der zuiver enkele C—N binding (1.47 Å) en die der zuiver dubbele C=N binding (~ 1.28 Å).

Dit alles kan worden verklaard door een mesomerie aan te nemen tussen grensstructuren van het type beschreven op blz. 44.

De moleculen liggen gerangschikt in lagen // (101) en zijn hierin door waterstofbindingen (NH...O=2.8 Å) aan elkaar verbonden. Men kan ketens onderscheiden // [10 $\bar{1}$] van moleculen die door twee van deze intermoleculaire bindingen worden samengehouden; de ketens onderling zijn slechts door één waterstofbinding per molecuul gekoppeld. Dit is in volledige overeenstemming met het optische gedrag (negatief dubbelbrekend, $n_a \perp (101)$, n_c langs de ketenrichting en n_b langs de b-as) en met de waargenomen splitsbaarheid (volkomen bladsplijting volgens (101), vezelsplijting volgens [10 $\bar{1}$]).

De pseudosymmetrie van de projectie langs de y-as heeft vorming van tweelingkristallen tengevolge.

De overeenkomst tussen het poederdiagram van cyamelide, een isomeer van cyanuurzuur, en dat van cyanuurzuur werd

opgevat als een steun voor de door Hantzsch uit chemische overwegingen voor cyamelide opgestelde structuurformule.

Tenslotte betuig ik den heer A. Kreuger, amanuensis aan het laboratorium voor kristallografie te Amsterdam mijn hartelijke dank voor de buitengewone hulpvaardigheid, die ik steeds van hem mocht ondervinden.

LITERATUUR.

1. Heitler en London, *Z. Physik* **44**, 455 (1927).
2. Kramers, *Die Grundlagen der Quantentheorie* blz. 398 (1938).
3. Mac. Gillavry, *Z. Krist.* **98**, 407 (1938).
Bunn, *Trans. Far. Soc.* **34**, 482 (1939).
Pauling, *The nature of the chemical bond*, blz. 151 (1939).
Thompson, *Trans. Far. Soc.* **35**, 697 (1939).
4. Pauling en Brockway, *Am. Soc.* **59**, 1223 (1937).
5. Mecke, *Z. El. Chem.* **36**, 803 (1930).
Herzberg, Patat en Spinks, *Z. Physik.* **92**, 87 (1934).
6. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. London [A]*, **158**, 280 (1937).
Lennard-Jones en Turkevitch, *Proc. Roy. Soc. London [A]*, **158**, 297 (1937).
Coulson, *Proc. Roy. Soc. London [A]*, 413 (1939).
7. Pauling, Brockway en Beach, *Am. Soc.* **57**, 2705 (1935).
Penney, *Proc. Roy. Soc. London [A]*, **158**, 306 (1937).
8. Schomaker en Pauling, *Am. Soc.* **61**, 1771 (1939).
9. Robertson, *Chem. Rev.* **16**, 417 (1935).
10. Robertson en Woodward, *Proc. Roy. Soc. London [A]* **164**, 436 (1938).
11. Robertson en Woodward, *Proc. Roy. Soc. London [A]* **162**, 568 (1937).
12. Lipson en Beevers, *Nature* **137**, 825 (1936).
Proc. Phys. Soc. **48**, 772 (1936).
13. *Annual Reports* **35**, blz. 176 en 178 (1938).
14. Robertson, *Proc. Roy. Soc. London [A]* **150**, 106 (1935).
15. Nog niet gepubliceerd resultaat van Penney.
16. Penney en Kynch, *Proc. Roy. Soc. London [A]* **164**, 409 (1938).
17. Penney, *Trans. Far. Soc.* **31**, 740 (1935).
Pauling, Springall en Palmer, *Am. Soc.* **61**, 935 (1939).
18. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **2**, 20 en 297 (1937 (1934)).
19. Pauling, *Am. Soc.* **53**, 1367 (1931).
Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **1**, 230 (1933).
Van Vleck, *Rev. Mod. Phys.* **7**, 202 (1935).
20. Pauling, *The nature of the chemical bond* sec. 21 (1939).
21. Pauling, Springall en Palmer, *Am. Soc.* **61**, 927 (1939).
22. Hantzsch, *Z. Phys. Chem.* **61**, 257 (1908).
23. Venable en Moore, *Am. Soc.* **39**, 1752 (1917).
24. Hantzsch, *Ber.* **38**, 1005 (1905).
25. Carpenter en Brockway, *Am. Soc.* **58**, 1270 (1936).
Moerman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **56**, 161 (1937).
26. Moerman en Wiebenga, *Z. Krist.* **97**, 323 (1937).
27. Hantzsch, *Ber.* **39**, 139 (1906).
Hantzsch, *Z. Anorg. chem.* **209**, 218 (1932).
28. Pauling, *The nature of the chemical bond*, blz. 80 en 84 (1939).
29. Voit, *Lieb. Ann.* **132**, 22 (1864).
30. Troost en Hautefeuille, *C. R.* **69**, 50 (1869).
31. Hughes, *J. Chem. Phys.* **3**, 1 en 650 (1935).
Knaggs, *Proc. Roy. Soc. London [A]* **150**, 576 (1935).
32. Stevenson, Lu Valle en Schomaker, *Am. Soc.* **61**, 2508 (1939).
33. Brockway en Jenkins, *Am. Soc.* **58**, 2036 (1936).

34. **Boersch**, *Monatsh.* **65**, 311 (1935).
 35. **Brockway** en **Pauling**, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **19**, 860 (1933).
 36. **Wyckoff** en **Corey**, *Z. Krist.* **89**, 462 (1934).
 37. **Pauling**, **Brockway** en **Beach**, *Am. Soc.* **57**, 2705 (1935).
 38. **Robertson** en **Woodward**, *J. Chem. Soc.*, 1817 (1936).
 39. **Van 't Hoff** en **Cohen**, *Studien zur chemischen Dynamik*, blz. 178 (1896).
 40. **Lemoult**, *Ann. de Chim.* [7] **16**, 338 (1899).
 41. **Senier** en **Walsh**, *J. Chem. Soc.*, **81**, 290 (1902).
 42. **Hantzsch**, *Ber.* **38**, 1013 (1905).
 43. **Lonsdale**, *Proc. Roy. Soc. London [A]* **171**, 564 (1939).
 44. Private mededeling van Mrs. **Lonsdale**.
 45. **Lonsdale**, *Proc. Roy. Soc. London [A]*, **159**, 156 (1937).
-

I N H O U D

	Blz.
Inleiding	1
HOOFDSTUK I.	
§ 1. Structuurbepaling van diphenyldiacetyleen	8
§ 2. Bespreking der resultaten	24
HOOFDSTUK II.	
§ 1. Structuurbepaling van cyanuurzuur	30
§ 2. Bespreking der resultaten	42
Samenvatting	49
Literatuur	54

l 6426

STELLINGEN.

I.

Het is onjuist mesomerie (resonantie) op te vatten als een wisseling in tijd tussen de met de kanonische structuren overeenkomende electronenconfiguraties.

II.

Berekening van atoomafstanden in onverzadigde en aromatische koolwaterstoffen door quantenmechanische benaderingsmethodes is niet veel meer dan een gecompliceerde wijze van interpoleren tussen bekende atoomafstanden.

Coulson, J. Chem. Phys. 7, 1069 (1939).

III.

De vermindering van de roosterconstante van sommige organische kristallen, bij vervanging van waterstof door deuterium, is een gevolg van de asymmetrie van de valentietrillingen in de moleculen. De verklaring, gegeven door Ubbelohde, is onjuist.

Ubbelohde, Trans. Far. Soc. 32, 527 (1936).

IV.

Electrische wisselwerking tussen colloïdale deeltjes en hun ionensferen leidt niet altijd tot onderlinge aantrekking dier deeltjes.

Langmuir, J. Chem. Phys. 6, 873, (1938).

Levine, Proc. Roy. Soc. London. [A], 170, 145, 165 (1939).

Levine en Dube, Trans. Far. Soc. 35, 1125 (1939).

V.

Ten onrechte is uit de dampspanningsmetingen aan alkali-boorfluoriden geconcludeerd, dat de „bestendigheid” in de richting



de Boer en van Liempt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas

46, 124 (1927).

VI.

Het door Astbury opgestelde mechanisme van de overgang van α - in β keratine is aan vele bedenkingen onderhevig.

bv. Astbury en Woods, Phil. Trans. Roy. Soc.
London, [A], 232, 333 (1933).

VII.

De formule van Lohmann voor adenylyl-pyrophosphorzuur verdient de voorkeur boven die van Satoh en die van Barrenscheen en Filz.

Lohmann, Biochem. Z. 254, 381 (1932).
282, 120 (1935).

Satoh, J. Biochem. 21, 19 (1935).

Barrenscheen en Filz, Biochem. Z. 265, 141, (1933).
292, 350 (1937).

VIII.

Het is wegens de mogelijke experimentele fout in de door Ogg gebruikte getallen niet mogelijk, het mechanisme van Hughes en Ingold voor de hydrolyse van alkylhalogeniden op grond van zijn berekening uit te sluiten.

Ogg, Am. Soc. 61, 1946 (1939).

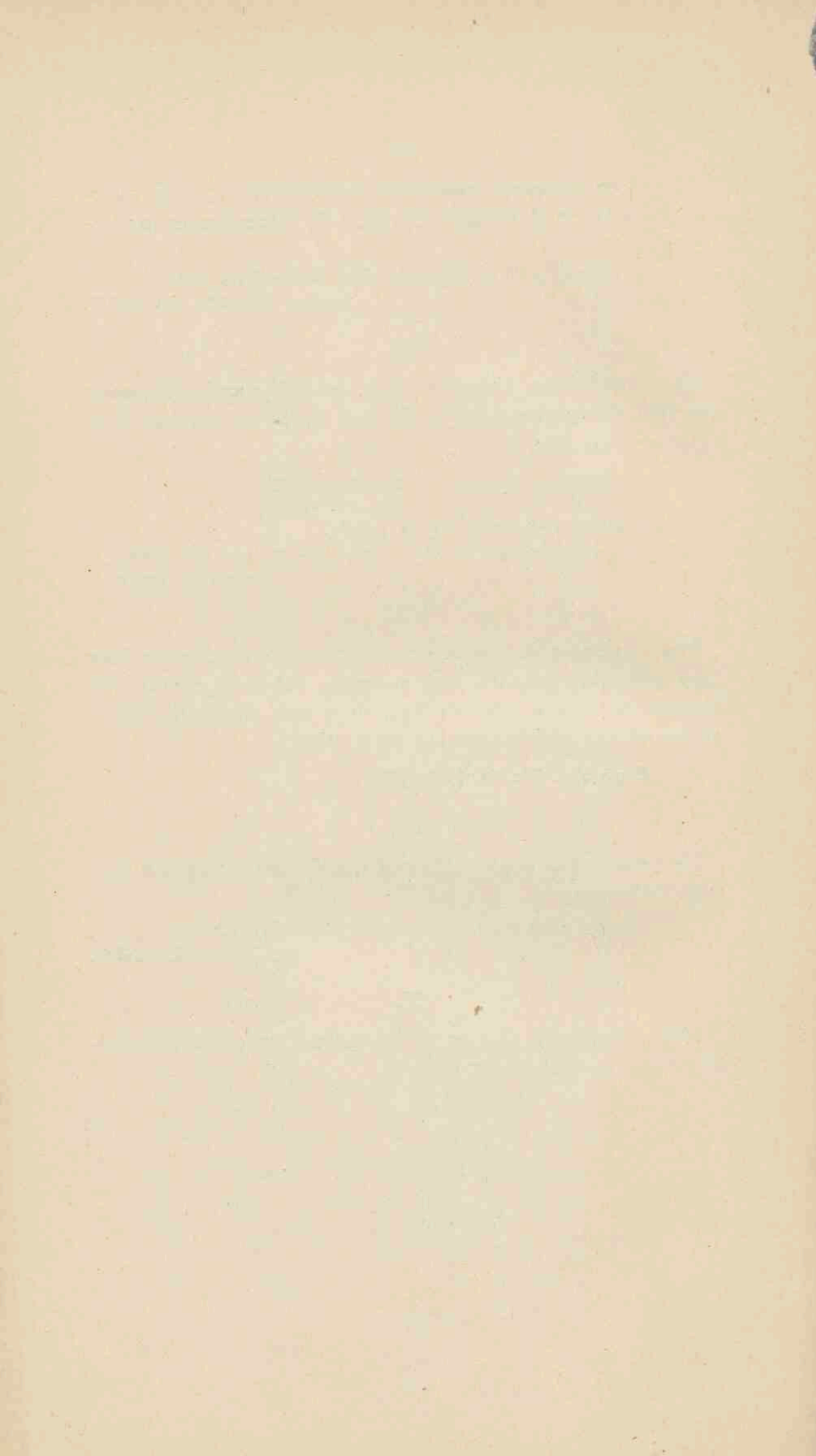
IX.

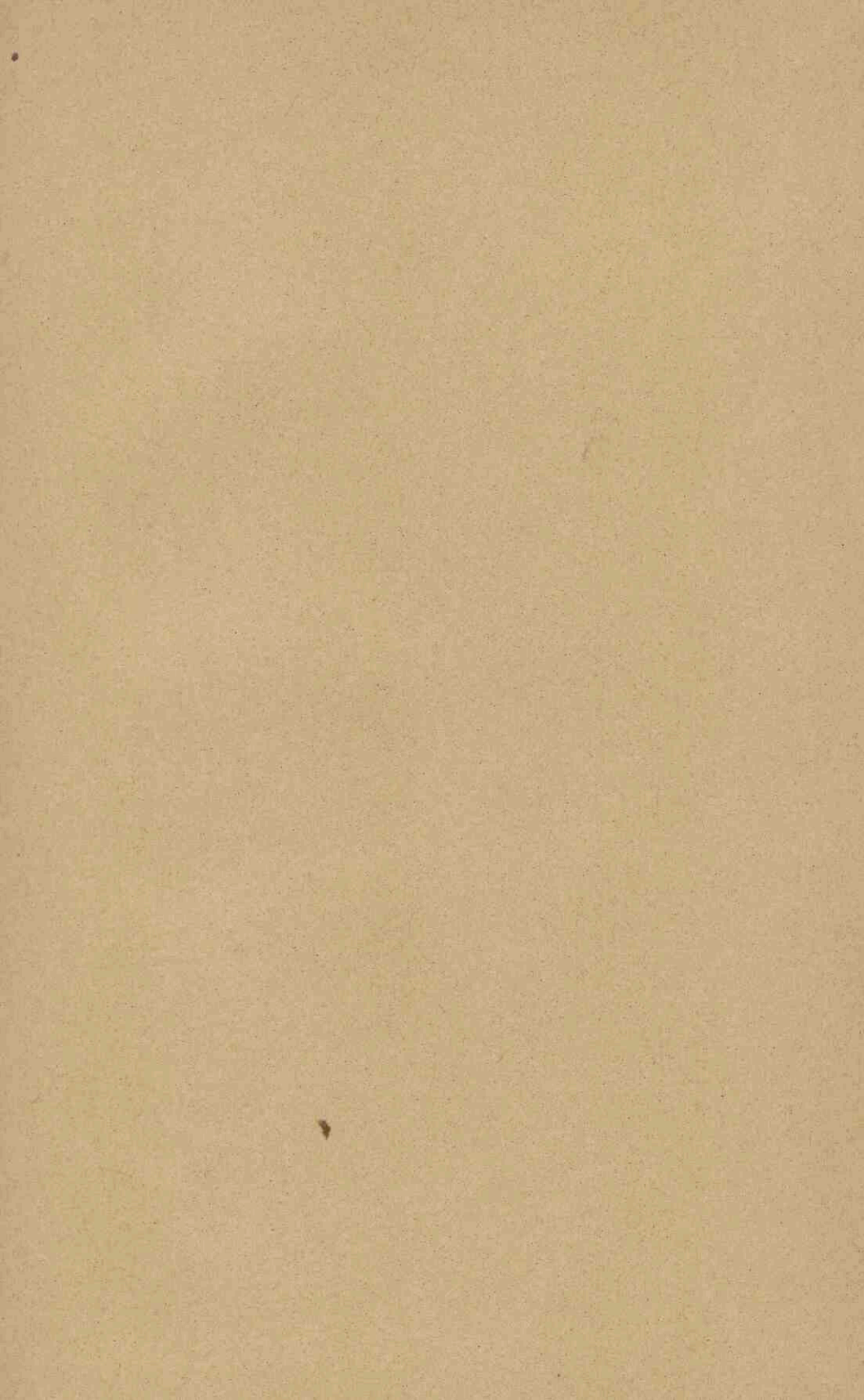
De naam electronen-„affiniteit” geeft aanleiding tot ernstige misvatting.

Ulrich, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie,
blz. 272 en 273 (1938).

X.

Het is wenselijk, dat op de middelbare school belangstelling voor muziek wordt gewekt.







D
Ut
19