



# De kristalstructuur der alkalicyaniden

<https://hdl.handle.net/1874/361365>

A. qu. 192, 1942

**DE KRISTALSTRUCTUUR  
DER ALKALICYANIDEN**

**J. A. LELY**

s.  
cht

2



22.9 197 Discutrecht 1942  
Cote/Signatur/Callnumber

Récépissé  
Empfangschein  
Receipt

Wilrijk 5603

a reçu par la voie du prêt international de la Bibliothèque de l'Université à Utrecht l'ouvrage indiqué ci-dessous  
hat von der Universitäts-Bibliothek in Utrecht auf grund der Ordnung für den internationalen Leihverkehr das unten verzeichnete Werk leihweise erhalten  
has received from the University Library at Utrecht conforming to the international lending agreement the following work

Lely, J. A.  
De kristalstructuur der alkalicyaniden

Durée du prêt ..... 1 ..... Vol.  
Leihfrist  
Duration of loan ..... Vol.

Nous vous prions de nous retourner le récépissé et les frais du port ..... =  
..... coupons réponse international.

Bitte Empfangschein und das Porto ..... = ..... Antwort-  
scheine zurücksenden  
Please return the receipt and postage cost ..... = .....  
international reply coupons

Naam : Prof. Schoemaker.  
Afd Natuurkunde  
Adres :  
Universitaire Instelling  
Plaats :  
Universiteitsplein 1  
Land :  
B 2610 Wilrijk

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
Wittevrouwenstraat 9-11  
Utrecht (Nederland)  
Teleex 47103  
Tel. 030 - 22341  
1.9.1970 : 333116

Signature et timbre  
Unterschrift und Stempel  
Signature and Stamp









*Diss. Utrecht 1942*

# DE KRISTALSTRUCTUUR DER ALKALICYANIDEN

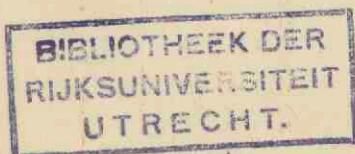
## PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR  
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-  
UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN,  
WAARNEMENDEN RECTOR MAGNIFICUS L. VAN  
VUUREN, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER  
LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT  
VAN DE SENAAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE  
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN  
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG  
20 JULI 1942, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JAN ANTHONY LELY

GEBOREN TE 's-GRAVENHAGE



1942

DRUKKERIJ Fa. SCHOTANUS & JENS — UTRECHT



DE KRISTALLEN KROON  
VAN DEN KONING

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.

*Aan mijn Ouders.  
Aan mijn Grootouders.*



Bij de beëindiging van mijn Universitaire studie wil ik allereerst hen danken, die mij deze studie hebben mogelijk gemaakt.

U, Vader en Moeder, komt dan wel in de eerste plaats ook hier een woord van dank ervoor toe, dat Gij mij, ondanks de vaak moeilijke omstandigheden, in staat hebt gesteld mijn studie te voltooien.

Dank zij Uw steun, Grootvader en Grootmoeder, heb ik het proefschrift, dat thans voor U ligt, kunnen voorbereiden. De tijd, dat ik bij U mijn tweede „thuis” had, zal steeds een bijzondere plaats in mijn herinnering innemen.

Voor de wetenschappelijke vorming, die Gij, Hoogleraren, oud-Hoogleraren en Lectoren van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, mij hebt gegeven, spreek ik U mijn hartelijke dank uit.

Zeer in het bijzonder gaat mijn dank uit tot U, Hooggeleerde BIJVOET, Hooggeachte Promotor. Veel heb ik in de bijna drie jaar, die ik onder Uw leiding heb mogen werken, geleerd. Daar ik mijn studie reeds voor een belangrijk deel had volbracht onder Uw voorganger, was het voor mij moeilijk mij in te werken in de nieuwe wetenschappelijke richting, die Gij doceert. Ik ben mij er zeer van bewust, dat ik daarin heel dikwijls ben te kort geschoten. Dat Gij mij toch als Uw eerste Utrechtsche promovendus een assistentschap hebt waardig gekeurd, stemt mij tot groote vreugde.

De prettige sfeer, die er onder collega's heerscht op het van 't Hoff-Laboratorium, heb ik steeds zeer gewaardeerd. In het bijzonder denk ik daarbij aan mijn vriend DE WAEL, die mijn eerste schreden op het gebied der röntgenanalyse heeft geleid.

De Directie van de Vereeniging van Directeuren van Electriciteitsbedrijven in Nederland zeg ik hartelijk dank voor de groote vrijheid, die zij mij ter voltooiing van dit proefschrift gelaten heeft.

Tenslotte dank ik het technische personeel van het van 't Hoff-Laboratorium onder leiding van den Heer J. J. VAN DER SLUIS voor de bereidwilligheid, waarmede het steeds aan mijn wenschen is tegemoet gekomen.





# INHOUD

	BLADZ.
Inleiding . . . . .	9
<b>Eerste gedeelte. Bespreking der structuren.</b>	
Hoofdstuk I. De structuur van Natriumcyanide . . . . .	13
Hoofdstuk II. De structuur van Kaliumcyanide . . . . .	24
Hoofdstuk III. De structuur van Rubidiumcyanide . . . . .	25
Hoofdstuk IV. De structuur van Caesiumcyanide . . . . .	29
Hoofdstuk V. De structuur van Ammoniumcyanide . . . . .	31
Hoofdstuk VI. De structuur van Lithiumcyanide . . . . .	34
<b>Tweede gedeelte. Bepaling der structuren.</b>	
Hoofdstuk VII. De structuurbepaling van Natriumcyanide . . . . .	38
Hoofdstuk VIII. De structuurbepaling van Kaliumcyanide . . . . .	45
Hoofdstuk IX. De structuurbepaling van Rubidiumcyanide . . . . .	48
Hoofdstuk X. De structuurbepaling van Caesiumcyanide . . . . .	55
Hoofdstuk XI. De structuurbepaling van Ammoniumcyanide . . . . .	58
Hoofdstuk XII. De structuurbepaling van Lithiumcyanide . . . . .	66
Summary . . . . .	81
Literatuur . . . . .	84



## INLEIDING.

De kristalstructuren der alkalicyaniden waren slechts zeer onvolledig bekend. Zij zijn van bijzondere interesse, omdat deze kubische structuren tot de eenvoudigste behooren, waarin men draaiende groepen (n.l. cyaanionen) aanneemt; ook zijn zij van belang uit oogpunt van polymorfie, daar röntgenanalytisch voor NaCN een overgangspunt werd vastgesteld, waarbij de hooge-temperatuurmodificatie met roteerende CN-groepen overgaat in een met gerichte groepen.

Oudere kristallografische onderzoekingen gaven voor het meerendeel der alkalicyaniden steenzoutstructuur.

Groth (1906)<sup>1)</sup> vermeldt, dat NaCN, KCN, RbCN, CsCN en NH<sub>4</sub>CN kubisch kristalliseeren.

Barker (1907)<sup>2)</sup> onderzocht de georiënteerde kristallisatie der alkalihalogeniden op elkaar en betrok hierin ook de cyaniden. Mede door vergelijking der molvolumina komt hij tot de — later juist gebleken — conclusie, dat NaCN, KCN en RbCN isomorf zijn met de halogeniden van die metalen, terwijl CsCN zich aansluit bij de caesium- en ammoniumhalogeniden.

Deze structuur werd in 1922 voor KCN röntgenanalytisch bevestigd door Cooper<sup>3)</sup> en door Bozorth<sup>4)</sup>, die het zout met Laue-, spectrometer- en poederopnamen onderzochten. Uit het feit, dat de röntgenverstrooiing van het cyanide in hooge mate gelijkt op die van het NaCl-type, komen zij tot de conclusie, dat kation en cyanideradicaal een steenzoutrooster vormen. Zij hebben zich hierbij echter niet verdiept in de vraag, hoe dit te vereenigen is met het tweeatomig zijn van het radicaal, zoowel wat betreft de reflectieintensiteiten als met betrekking tot de symmetrie.

Natta en Passerini (1930)<sup>5)</sup>, die o.a. NaCN, KCN en RbCN onderzochten met behulp van poederdiagrammen, kennen deze zouten de pyrietstructuur toe; met behoud van de NaCl-groeping voor de radicaalmiddelpunten, leggen zij dus de CN-groepen langs de trigonale assen, een structuur in overeenstemming met de theorie der ruimtgroepen. Voor CsCN vinden zij CsCl-structuur; daar dit onmogelijk is volgens de symmetrieleer, vermoeden zij, dat de ware elementaircel achtmaal zoo



groot is, doch dat dit, wegens het zeer geringe verstrooiend vermogen der CN-groepen in vergelijking met de Cs-ionen, niet te constateeren is.

Verweel en Bijvoet<sup>6)</sup> 7) vonden eenige jaren geleden het bovenvermelde overgangspunt bij NaCN (bij circa + 10° C), onder hetwelk een rhombische modificatie stabiel is met parallel gerichte CN-groepen, overigens nauw verwant aan het steenzoutrooster. Voor de boven 10° C stabiele kubische modificatie werd een isotrope rotatie der CN-groepen door quantitative berekeningen aan de diffractie-intensiteiten getoetst en daarmee uitstekend in overeenstemming bevonden. Ook met de symmetrie-eischen is dit model in overeenstemming.

In dit proefschrift worden de resultaten gegeven van een voortzetting van dit laatste onderzoek in twee richtingen:

1. de andere alkalicyaniden zijn onderzocht op het optreden van allotrope overgangen. Daar bij gewone temperatuur ook KCN, RbCN en CsCN kubisch zijn, bestond de verwachting, dat ook hier de CN-groepen zouden roteeren en bij afkoelen andere modificaties zouden ontstaan met gerichte CN-groepen. Onderstaande tabel geeft een overzicht van de gevonden overgangspunten en lage-temperatuur-modificaties:

	Lage temperatuurmodificatie	Hooge temperatuur- modificatie	Overgangspunt
NaCN, KCN	rhombisch (fig. 1)	} steenzout- rooster CsCl-rooster ? —	+ 10,5° resp. - 62° C tusschen - 100° en - 180° C circa - 55° C continue verandering geen
RbCN	waarsch. monoklien (fig. 6)		
CsCN	rhomboëdrisch (fig. 7)		
NH <sub>4</sub> CN	tetragonaal (fig. 9)		
LiCN	rhombisch (fig. 10)		

Wat de structuurbepalingen der lage-temperatuurvormen betreft, deze geven, dat KCN isomorf met NaCN kristalliseert; dat RbCN tusschen - 100° en - 180° C overgaat in een wellicht monokliene modificatie, welker structuur niet geheel kon worden opgehelderd; dat CsCN beneden circa - 55° C rhomboëdrisch kristalliseert in een zeer weinig gedeformeerde CsCl-structuur, waarin alle CN-groepen parallel gericht zijn.

Voorts blijkt NH<sub>4</sub>CN tetragonaal te zijn. De structuur is nauw verwant aan de CsCl-structuur der andere ammoniumhalogeniden. De CN-groepen roteeren niet, doch schommelen duidelijk aantoonbaar in bepaalde vlakken; bij afkoeling krimpt de c-as sterk, terwijl de schom-

meling minder wordt. Het was niet mogelijk te onderzoeken of volledige rotatie der CN-groepen nog inzet beneden het smeltpunt.

LiCN bezit slechts één modificatie, welke bepaling een der moeizaamste bijdragen van dit proefschrift vormde. In de rhombische kristallen roteeren de CN-groepen niet; hun polariteit komt door het kleine Li-ion tot uiting, waardoor een zeer asymmetrische omringing optreedt. Elk Li-ion is omgeven door één C- en drie N-atomen. De structuur is zeer ijel met groote doorlopende kanalen. Een Fourier-synthese (fig. 15) doet de verdeling der valentie-electronen over de atomen zien en aflezen, dat hoofdzakelijk het N-atoom het valentie-electron van het Li-ion tot zich heeft getrokken.

2. Nauwkeurig zijn, tegen het einde van ons onderzoek, de intensiteiten geïnterpreteerd van de hooge-temperatuurmodificatie van NaCN, het „roteerend” cyanide met het lichtste alkali-ion. Bij NaCN komt in het diffractieeffect de CN-groep het sterkst op de voorgrond en de details der „rotatie” zullen dus, omgekeerd, 't best bij dit cyanide uit het röntgenogram kunnen worden afgeleid.

Wij vonden aan de uitdoovingen van het steenzouttype streng voldaan, waarmee Natta en Passerini's pyrietstructuur verworpen blijkt te moeten worden. Anderzijds blijkt het model met ongehinderd roteerende cyaangroepen op grond van ruimtelijke overwegingen — uit de lage-temperatuurmodificaties konden wij vorm en afmeting van de CN-groep nauwkeurig vaststellen — onwaarschijnlijk (zooals in vrijwel alle gevallen, waarin tot vrije rotatie werd besloten). Terwijl nu ook de intensiteiten van een draaidiagram geheel in overeenstemming bleken met de door Verweel en Bijvoet gegeven interpretatie, werden *nieuwe gegevens* uit *Weissenberg-opnamen* verkregen, en wel in de intensiteitsverhoudingen der reflectieparen 115/333, 600/442 en 117/551. Deze verhoudingen zijn, door het samenvallen der betrokken reflecties, aan een draaidiagram niet te ontleenen. Bij isotrope rotatie der CN-groepen zijn de intensiteiten der reflecties van gelijke afbuigingshoek gelijk; deze nieuwe experimenteele intensiteitsverhoudingen wijzen op een afwijking van het NaCl-model met isotroop roteerende CN-groepen. De verwachting was nu, dat door 't aannemen, inplaats van de isotrope verdeling, van een statistische verdeling der CN-oriëntaties over bepaalde voorkeursstanden, een model verkregen zou kunnen worden, dat, met behoud der steenzoutsymmetrie, zich aan deze experimenteele verhoudingen zou aansluiten en ruimtelijk zou voldoen.

De toetsing dezer modellen voerde echter niet tot de verwachte overeenstemming; de verdere analyse leerde daarentegen, dat in de hooge-



temperatuurvorm het *kation* een meer gecompliceerde ligging moet worden toegekend en wel in een statistische verdeeling over een aantal (6) plaatsen, dicht om de parameter vrije plaats (op de kubusribben op 0,35 Å afstand ervan verwijderd). Bij deze nieuwe complicatie van de zijde der kationligging in de „roteerende” modificatie en bij de weinige en weinig zekere intensiteitsgegevens welke tusschen de geringe verschillen in verstrooiing der in aanmerking komende CN-verdeelingen moeten beslissen, was het nog niet mogelijk met voldoende zekerheid over een afwijking der isotrope verdeeling een uitspraak te doen. \*)

Na dit beknopte overzicht willen wij in het eerste gedeelte de structuren uitvoeriger bespreken, terwijl in het tweede gedeelte de experimenteele bijzonderheden en structuurbepalingen zullen worden behandeld. Daarbij beginnen wij telkens met NaCN, in aansluiting aan de bij het begin van ons onderzoek reeds bekende gegevens. Hierna volgen KCN, RbCN en CsCN, die in hun structuren alle nauw verwant zijn aan het NaCN, en daarna  $\text{NH}_4\text{CN}$ , dat ook verwantschap toont. Tenslotte de op zichzelf staande structuur van LiCN.

---

\*) Deze vraag wordt op het van 't Hoff-Laboratorium nader bestudeerd o.a. ook aan  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

## EERSTE GEDEELTE. BESPREKING DER STRUCTUREN.

### HOOFDSTUK I.

#### DE STRUCTUUR VAN NATRIUMCYANIDE.

##### Rhombische modificatie.

Hoewel door ons nauwkeurig hetzelfde gevonden is als in <sup>7)</sup>, volgt hier de bespreking van deze structuur, daar zij voor een goed begrip niet kan worden gemist.

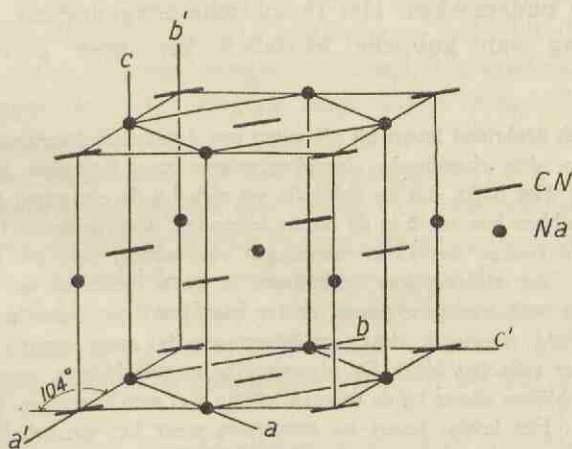


Fig. 1. Structuur van rhombisch NaCN.

We zien in fig. 1, dat alle  $CN$ -groepen parallel liggen; het is duidelijk, dat de stapelingswijze der ionen nauw verwant is aan die van steenzout. De gedeformeerde kubische cel  $a' b' c'$  is monoklien met gelijke  $a'$ - en  $c'$ -as. De eigenlijke elementaircel is tweemaal zoo klein en rhombisch. De celafmetingen zijn:

$$a = 3,74 \quad b = 4,71 \quad c = 5,61 \text{ \AA}$$



Er zijn twee moleculen per cel; de ruimtegroep is  $D_{2h}^{25}$  — Immm.

De Na-ionen liggen op 000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ .

C en N liggen samen op een viertallige puntligging:

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

De parameter  $y$  heeft een waarde van 0,115, hetgeen overeenkomt met een afstand C—N van 1,06 Å.

Hier is dus aangenomen, dat de CN-groepen willekeurig georiënteerd liggen en hun polariteit geen polair kristalrooster, waarin de CN-groepen, behalve parallel, ook in gelijke zin gericht zijn, ten gevolge heeft. Deze polariteit van het rooster is niet waarschijnlijk wegens de zeer regelmatige omringing der CN-groepen. Zoals we bij LiCN zullen zien, ontwikkelt het kleine Li-ion de polariteit der CN-groepen sterk, waardoor een zeer asymmetrische structuur optreedt. Een beslissing is bij NaCN röntgenografisch niet te verkrijgen, daar het verschil in verstrooiend vermogen van C en N hiervoor te klein is.

Het is helaas onmogelijk rechtstreeks rhombische kristallen te maken, daar uit water (het eenige oplosmiddel) beneden circa  $33^{\circ}$  C het dihydraat kristalliseert; anders zou de mogelijkheid bestaan ze op piezo-electriciteit te onderzoeken. Het rhombische conglomeraat, dat ontstaat door afkoeling van kubische kristallen kan geen piezo-electriciteit vertoonen.

Een kubisch éénkristal levert bij afkoeling een draaikristaldiagram, dat een superpositie is van drie rhombische draaidiagrammen van kristallen in verschillende oriënteringen. Het blijkt, dat de kubische cel zich bij de omzetting zoo deformeert, dat twee der ribben hun stand in de ruimte behouden, doch de derde  $14^{\circ}$  van richting verandert. We kunnen dus 12 oriënteringen verwachten, daar elk der drie ribben  $+$  of  $- 14^{\circ}$  van richting kan veranderen in twee loodrecht op elkaar staande vlakken. Deze oriënteringen geven echter vier aan vier hetzelfde diagram. De waarschijnlijkheid voor elk dezer oriënteringen is even groot, zooals uit de intensiteiten der reflecties blijkt. De afzonderlijke mozaiekblokjes, waaruit het kristal is opgebouwd blijken elkaar bij de desoriëntering niet mee te sleepen (geen éénkristal na omzetting). Het kristal levert na opwarmen weer het oorspronkelijke kubische draaidiagram.

Als nu de kristallen polair zijn, zullen in elk der oriënteringen evenveel kristallieten voorkomen met positieve als met negatieve richtingszin der CN-groepen. Deze tegengesteld georiënteerde kristallieten hebben samenhang; daardoor zal geen piezo-electriciteit kunnen optreden.

Het is mogelijk uit deze structuur de afmetingen van de CN-groep te bepalen.

De figuren 2 en 3 spreken voor zich zelf. Nemen we voor de CN-groep axiale symmetrie aan, dan vinden we, daar de straal van  $\text{Na}^+$  0,98 Å is <sup>8)</sup>

(bij een coördinatiegetal 6), voor de lengtes 4,30 Å en voor de diameter 3,58 Å.

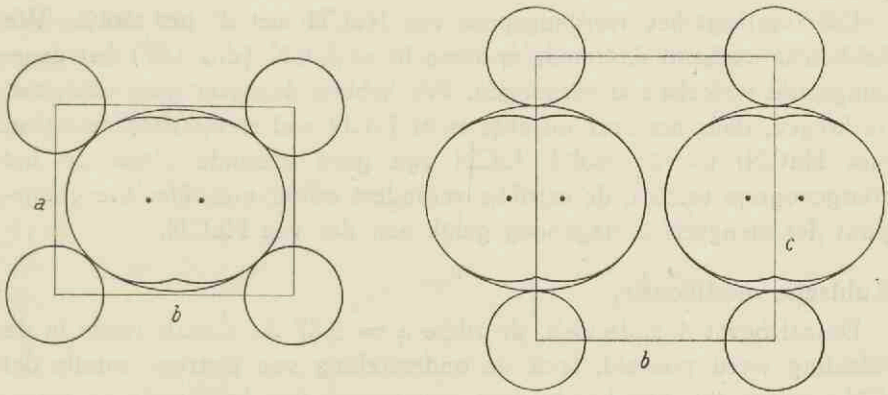


Fig. 2 en fig. 3. Bepaling der afmetingen van de CN-groep in rhombisch NaCN.

Voor het overgangspunt vinden we röntgenografisch  $10,5 \pm 1^\circ \text{C}$ . Voor zoover op deze wijze is vast te stellen gaat de overgang discontinu zonder voorbereiding. Op een poederopname juist bij de overgangstemperatuur staan de diagrammen van beide modificaties met scherpe, t.o.v. de diagrammen bij hogere resp. lagere temperatuur praktisch onverschoven lijnen.

*Invloed van bijmengsels op het overgangspunt.* Wij hebben eenige oriënteerende proeven gedaan over de invloed van, mengkristallen vormende, bijmengsels op de ligging van dit overgangspunt. Wij bepaalden dit door röntgenografisch te onderzoeken, bij welke temperatuur voor het eerst de lijnen der rhombische modificatie verschenen. Bij deze overgangen moet een twee-fasen-gebied optreden, waarin gedeeltelijke ontmenging plaats vindt. Röntgenografisch hebben we hiervan echter nooit iets gemerkt.

Onderzocht werden de volgende mengsels: NaCN — NaBr, NaCN — KCN, NaCN — KBr, NaCN — LiBr en NaCN — LiCN.

Uit de eerste twee mengsels blijkt, dat  $\text{Br}^-$  en  $\text{K}^+$  een ongeveer gelijke verlagende werking hebben ( $3^\circ$  per ionprocent). De verlaging is evenredig met de concentratie tot ongeveer 10 mol- resp. ion%. KBr geeft per mol% een driemaal zoo groote verlaging ( $9^\circ$  per mol%).  $\text{K}^+$  en  $\text{Br}^-$  geven dus geen eenvoudige additie hunner werking voor concentraties, waarbij de verlaging door elk der ionen, zoowel als die door het opgeloste KBr, evenredig is met de concentratie van ion resp. zout. Het schijnt dus,



dat de substitutie door  $K^+$  en  $Br^-$  niet plaats heeft, zelfs bij groote verdunningen, op onafhankelijke plaatsen, doch op bijeengelegene roosterpunten.

$LiBr$  verlaagt het overgangspunt van  $NaCN$  met  $2^\circ$  per mol%. We hebben in verband daarmee onderzocht of  $LiCN$  (dus  $Li^+$ ) het overgangspunt wellicht zou verhoogen. We hebben daarover geen uitsluitel verkregen, daar het zeer onzeker is of  $LiCN$  wel mengkristallen vormt met  $NaCN$ ; tot 25 mol%  $LiCN$  zijn geen vreemde lijnen op het röntgenogram te zien, de celribbe verandert echter niet. Het overgangspunt der mengsels is nagenoeg gelijk aan dat van  $NaCN$ .

### Kubische modificatie.

De cel bevat 4 moleculen, de ribbe  $a = 5,87 \text{ \AA}$ . Zooals reeds in de inleiding werd vermeld, leidt de onderstelling van isotrope rotatie der  $CN$ -groepen tot uitstekende overeenstemming van berekende en waargenomen intensiteiten van het poederdiagram (zie tabel III, blz. 40).

Nu is de uitzetting van de rhombische bij de overgang naar de kubische modificatie slechts  $1\frac{1}{2} \%$ . Dit is zeer weinig, als we bedenken, dat de  $CN$ -groepen, waarvan we zoojuist gezien hebben, dat ze verre van bolvormig zijn, van hun compacte, parallele stapeling overgaan tot rotatie. Er blijkt dan ook geen plaats te zijn voor een vrije rotatie der  $CN$ -groepen: de ruimte tusschen twee  $Na$ -ionen langs de kubusribbe is  $5,87 - 2 \times 0,98 = 3,91 \text{ \AA}$ , de lengte van de  $CN$ -groep daarentegen  $4,30 \text{ \AA}$ . De  $CN$ -groep zal dus alleen de oriëntering met de lange as volgens de tetragonale assen kunnen passeeren, indien de  $Na$ -ionen ter weerszijden uitwijken over een afstand van  $0,20 \text{ \AA}$ . Nu voeren alle ionen warmte-trillingen uit om hun evenwichtsstanden, wier amplitudines bij kamertemperatuur juist van de orde  $0,2 \text{ \AA}$  zijn. Hier zou een sterke koppeling moeten optreden met de rotatie der  $CN$ -groepen.

Toch is het opvallend, dat de  $CN$ -groep nauwkeurig past tusschen de  $Na$ -ionen als hij met de lange as gericht is volgens een der trigonale assen. Dit accentueert de kwestie: roteeren de  $CN$ -groepen of hebben *Natta* en *Passerini* gelijk, die meedeelen gevonden te hebben, dat  $NaCN$ ,  $KCN$  en  $RbCN$  pyrietstructuur bezitten? In pyriet ( $FeS_2$ ) en ook in  $CaC_2$  komen  $S_2$  resp.  $C_2$ -groepen voor, die met de metaal-atomen in een steenzoutrooster gerangschikt zijn. De radicalen liggen met hun assen in beide gevallen langs de trigonale assen gerangschikt en wel in  $FeS_2$  tot een rooster van dyakisdodekaedrische en in  $CaC_2$  tot een van hexakisoktaedrische symmetrie. Bij beide structuren moeten reflecties optreden met gemengde indices, die voor de steenzoutstructuur

verboden zijn. Bij berekening blijkt, dat, indien NaCN een dezer structuren zou bezitten, een aantal dier reflecties met behoorlijk waarneembare intensiteit zou moeten optreden, bij een afstand C—N van 1,06 Å (ontleend aan de rhombische modificatie, zie tabel III). Op zeer lang belichte zwenk- en Weissenberg-opnamen blijken echter *geen* reflecties met gemengde indices voor te komen. NaCN bezit dus geen  $\text{FeS}_2$  of  $\text{CaC}_2$ -structuur.

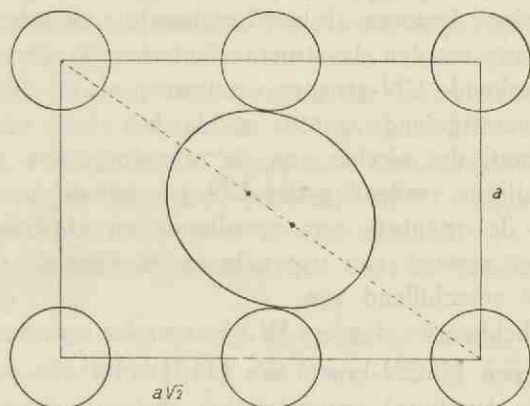


Fig. 4. „Passen” van de CN-groep langs de trigonale as in kubisch NaCN.

Toch volgt hieruit niet, dat *dus* de CN-groepen roteeren. De verdeling der CN-groepen over de verschillende trigonale richtingen behoeft niet aan strenge roostersymmetrie te zijn gebonden, doch kan een toevallige zijn. Dan resulteert een *statistische* symmetrie, die gelijk is aan die van het steenzoutrooster. We kunnen ook zeggen: er treedt een zeer vaak binnen het, cohaerent de röntgenstralen verstrooiende, kristalfragment herhaalde vertweeling van de  $\text{FeS}_2$  of  $\text{CaC}_2$ -structuur op, die een verhooging der gemiddelde symmetrie tot die van het steenzoutrooster ten gevolge heeft. Dan kunnen weer uitsluitend reflecties met ongemengde indices optreden. Zoals we in tabel III zien, levert de berekening der intensiteiten voor deze statistische verdeling over de trigonale asrichtingen met een C—N afstand van 1,06 Å voortreffelijke overeenstemming met de geschatte intensiteiten van het poederdiagram. Bovendien blijkt er praktisch geen verschil te bestaan tusschen de voor dit geval berekende intensiteiten en die bij roteerende CN-groepen, hetgeen niet behoeft te verwonderen als men bedenkt, dat de verschillende in fase verstrooiende oriëntaties te samen slechts weinig verschillen van een isotrope verdeling. Uit het poederdiagram kan dus niet worden geconcludeerd, of de CN-



groepen isotroop, dan wel statistisch over de verschillende trigonale richtingen zijn verdeeld.

Er blijkt evenwel een mogelijkheid te zijn deze beide structuurmodellen röntgenanalytisch te toetsen. Bij reflecties met hoge indices, die op het poederdiagram alle zeer zwak zijn, treden verschillen op tusschen de voor beide gevallen berekende intensiteiten en wel speciaal bij de paren met gelijke afbuigingshoek (115 en 333, 600 en 442, 117 en 551). De intensiteitsverhoudingen dezer paren hebben het voordeel, onafhankelijk te zijn van onzekere factoren als staafjesabsorptie en temperatuurfactor. Bij isotrope rotatie worden de structuurfactoren der paren gelijk, daar dan de samenwerkende CN-groepen verstrooien als een bolsymmetrische verdeling van verstrooiende materie, zoodat het cyaan een verstrooiend vermogen toekomt, dat slechts van de afbuigingshoek afhankelijk is, terwijl bij statistische verdeling der CN-groepen de structuurfactoren, afhankelijk van de oriëntatie van opvallende en afgebogen straal ten opzichte van het systeem van trigonale assen, voor de twee reflecties met gelijke  $\Sigma h^2$  verschillend zijn.

Ter toetsing hebben we daarom Weissenberg-opnamen gemaakt van een afgeslepen NaCN-kristal om  $[1\bar{1}0]$ . Het afslijpen geschiedde met het doel de (geringe) onregelmatige absorptie door de kristalbegrenzing zoo goed mogelijk te elimineeren. De aequator van deze opnamen bevat de reflecties (hhl); alle paren liggen er dus op.

Deze foto's leverden een volkomen onverwacht resultaat: de intensiteiten van alle drie paren zijn wel verschillend, wat de isotrope rotatie dus uitsluit, doch op een wijze, die in 't geheel *niet* in overeenstemming blijkt met statistische verdeling der CN-groepen over de trigonale assen! Dit blijkt duidelijk uit tabel I.

Tabel I.  
Intensiteitsverhouding der reflectieparen met gelijke afbuigingshoek.

Reflecties	Waargenomen intensiteitsverhouding	Berekende verhouding van $S^2$ , indien de CN-groepen statistisch met hun lange assen verdeeld liggen over			
			isotroop roteeren	trig. assen	digonale assen
115 : 333	5 : 4	1 : 1	3 : 2 <sup>1/3</sup>	6 : 5 <sup>1/2</sup>	2 : 5 <sup>1/2</sup>
600 : 442	4 : 1	1 : 1	2 : 5 <sup>1/2</sup>	3 : 4 <sup>1/2</sup>	3 : 1 <sup>1/2</sup>
117 : 551	2 : 1	1 : 1	5 : 2 <sup>1/2</sup>	7 : 6 <sup>1/2</sup>	1 : 4 <sup>1/2</sup>

Steeds heeft dus het netvlak, dat in of dicht om het kubusvlak ligt de grootste intensiteit.

Daar we misschien toch nog met een (niet waarschijnlijke) absorptie-



kwestie te maken hadden, hebben we ook met Mo-straling nog enkele foto's gemaakt. Deze bevestigen de met Cu-straling gevonden verhoudingen, zoodat absorptie hier geen rol speelt.

Daar de beide tot nu toe gediscussieerde structuren verworpen moeten worden, hebben we onderzocht of de CN-groepen nog op andere wijze geplaatst kunnen worden met behoud van de symmetrie van het steenzoutrooster, dan in de oriëntering langs de *trigonale* assen. Dit kan inderdaad nog op twee manieren, in beide gevallen met een statistische verdeeling over een aantal standen. De tweede mogelijkheid is verdeeling over de (6) richtingen der *digonale* assen; ruimtelijk is deze ligging ook verantwoord daar de doordringing der ionen slechts 0,05 Å zou bedragen. Ten derde kunnen de CN-groepen uit een oogpunt van symmetrie liggen langs de (3) *tetragonale* asrichtingen; deze ligging is echter, zooals we reeds zagen, ruimtelijk zeer ongunstig. Zooals uit tabel I blijkt, geeft evenwel geen dezer structuren aansluiting tusschen berekende en waargenomen intensiteiten voor de beschouwde reflectieparen.

*Het blijkt dus niet mogelijk een structuur te vinden, waarin de CN-groepen zich bevinden tusschen Na-ionen die op hun parameter vrije plaatsen liggen.*

Een aanwijzing, hoe wij mogelijk uit deze impasse konden geraken hebben twee Fourier-synthesen gegeven. De eerste is de doorsnede  $z=0$  door de ruimtelijke synthese. Het aantal termen hiervoor is ongewoon klein, slechts 64; dit is het gevolg van de kleinheid van de cel, het groote aantal uitdoovingen en de snelle afval der intensiteiten met toenemende afbuigingshoek. Deze laatste oorzaak verhindert een goede detaillering in de synthese en vermindert de zekerheid der conclusies welke wij eruit trekken. Bovendien hebben we de synthese van de projectie op (110) uitgevoerd. Beide syntheses geven een cirkelvormig maximum van de CN-groep, doch het maximum van het Na-ion is in beiden een weinig gedeformeerd. Daar in de vlakten tusschen de toppen geen valsche maxima liggen, meenen wij aan de gevonden contourlijnen wel eenige waarde te mogen toekennen (zie fig. 11 op blz. 44).

De deformatie van de natriumtop wijst op een niet-parameter vrije ligging van het Na-ion. Deze parameter moet ook weer statistisch verdeeld zijn over een veeltallige puntligging om de parameter vrije plaatsen, daar anders de symmetrie van het rooster weer verlaagd zou worden en nieuwe reflecties zouden optreden.

Het cirkelvormige maximum van de CN-groep wijst op een vrijwel isotrope verdeeling der CN-groepen.

Inderdaad blijkt het mogelijk bij de drie reflectieparen overeenstemming te verkrijgen wanneer in de richting der *tetragonale* assen een opschuiving van 0,35 Å voor het natrium wordt aangenomen.

Wij hebben nog voor een groot aantal andere structuurmodellen de structuurfactoren berekend (gedeeltelijk getabelleerd in tabel IV) en het blijkt, dat de bovengenoemde ligging, oktaedrische verdeling van het natrium met  $x = 0,055^*$  om de parameter vrije plaats en vrijwel roteerende CN-groepen, de beste aansluiting geeft met de experimentele data (tabel IV, kolom 5). De overeenstemming is redelijk, echter ten opzichte van de andere mogelijkheden in zijn geheel toch niet zoo overtuigend, dat wij het model reeds als bewezen willen beschouwen. Te meer, waar zijn ruimtelijke verhoudingen niet doorzichtig zijn.

Daar wij dit vraagstuk eerst enkele weken voor het einde van ons onderzoek in bewerking hebben genomen, hebben wij het helaas niet in alle richtingen kunnen vervolgen.

Wellicht heeft ook het centrum der CN-groepen een kleine parameter. Dit zal moeilijk zijn uit te maken, daar we dan bij de vraag, hoe de CN-groepen zijn georiënteerd, te maken hebben met drie variabelen:

- a. parameter van het natrium
- b. afstand C—N
- c. parameter van het centrum der CN-groepen.

Bij reflecties met hooge indices (o.a. de door ons boven hoofdzakelijk beschouwde reflectieparen) is a. het belangrijkste, daar dan de bijdrage van de over vele richtingen verdeelde CN-groepen in het algemeen klein is.

Nader onderzoek, waarbij in de eerste plaats nog nauwkeuriger intensiteitsgegevens zullen moeten worden verkregen, ook van de kubische modificaties van KCN en RbCN — waar de ruimtelijke verhoudingen precies gelijk zijn aan die in NaCN — is zeer gewenscht. Bij KCN en RbCN doet van de boven genoemde variabelen, door het zwaardere kation, zich vrijwel alleen a. gevoelen in de intensiteitsberekening, bij KCN ook b.

Het zal dan wellicht mogelijk zijn een meer gedetailleerd beeld van deze structuur te geven dan nu het geval is.

### Rotatieovergangen in kristallen.

Na de behandeling van de structuur van kubisch NaCN zijn enkele opmerkingen over de „rotatie” van atoomgroepen of moleculen in kristallen wellicht op hun plaats.



Het verschijnsel is ontdekt bij calorische onderzoeken aan waterstof in 1929 door Bonhoeffer en Harteck<sup>9)</sup> en tegelijkertijd door Clusius en Hiller<sup>10)</sup>. In gasvormige ortho-waterstof roteeren de moleculen met een quant van 329 cal/Mol tot temperaturen ver beneden het tripelpunt (circa 15° K); bij para-waterstof is dit niet het geval en toch zijn de sublimatiewarmten van beide vormen gelijk. Men werd dus gedwongen tot de hypothese, dat de moleculen in vast o—H<sub>2</sub> ook roteeren. Beneden 2° K sterft deze rotatie uit.

Sindsdien heeft men in zeer vele gevallen tot rotatie van moleculen of atoomgroepen in de vaste toestand geconcludeerd, het meest op grond van metingen der soortelijke warmte of diëlectriciteitsconstante (zie hiervoor de overzichten van Eucken<sup>11)</sup> en Smyth<sup>12)</sup>.) Vooral bij calorische metingen moet men erg voorzichtig zijn met conclusies, daar een abnormale soortelijke warmte geenszins behoeft te worden veroorzaakt door het inzetten der rotatie.

Metingen der diëlectriciteitsconstante geven slechts aanwijzing bij dipoolmoleculen, doch laten dan meer gevolgtrekkingen toe. Sterke toeneming der diëlectriciteitsconstante bij stijgende temperatuur wijst erop, dat de dipoolmoleculen zeer veel bewegingsvrijheid hebben verkregen, zoodat ze zich gemakkelijk kunnen richten in een electrisch veld.

Het onderzoek met röntgenstralen is bij dit vraagstuk echter het machtigste hulpmiddel. De röntgenanalyse kan in principe de gemiddelde ruimtelijke oriëntering precies vaststellen. Men heeft de onderstelling eener isotrope rotatie aan de intensiteitsberekening ten grondslag gelegd en getoetst aan de waargenomen intensiteiten. Het eerste is dit gedaan in 1932 door Bijvoet en Ketelaar voor NaNO<sub>3</sub><sup>13)</sup>. De overeenstemming tusschen berekende en waargenomen intensiteiten was goed, zoodat boven 275° C tot „rotatie” der NO<sub>3</sub>-groepen besloten werd\*). — Een dergelijke berekening is nadien slechts een enkele maal herhaald: alkaliperchloraten<sup>15)</sup> en -fluorboraten<sup>16)</sup> door Finbak en Hassel (1936) en NaCN door Verweel en Bijvoet (1938)<sup>7)</sup>. — Men heeft in het algemeen te bedenken, dat de onderstelling eener verdeling over een aantal voorkeursstanden in de berekende intensiteiten veel zal kunnen gelijken op die eener isotrope verdeling, zoodat het een uiterst delicate vraag is röntgenanalytisch uit te maken in hoeverre de verdeling isotroop is langs ring of bol. Fourier-synthesen zouden hier het beste overzicht geven.

Sterkere afwijking der isotrope verdeling — statistische verdeling over een aantal voorkeursstanden — wijst op hooge potentiaalbergen

\*) De opmerking van Eucken<sup>14)</sup>, dat het hier ook een isotrope rotatie zou kunnen betreffen, wordt door de röntgenanalyse volkomen weerlegd, echter door deze niet alleen: het vrijwel quantitative behoud der dubbele breking bewijst de parallele ligging der NO<sub>3</sub>-groepen. Een isotrope NO<sub>3</sub>-groep zou trouwens niet de rhomboëdrische cel doen persisteren.

tusschen deze standen, isotrope verdeling op het wegvallen daarvan. De meeste „rotatie” structuren zullen, gezien de ruimtelijke belemmeringen, althans dicht boven het overgangspunt tot de eerste categorie behoren, waarbij boven het overgangspunt de voorkeursstanden gelijkwaardig zijn (Zernike<sup>26</sup>) 1941), terwijl de potentiaalbergen daartusschen het „slippen” van de eene stand in de andere nog tot een weinig frequent verschijnsel zullen maken.

Ons onderzoek van NaCN bracht de onverwachte complicatie aan het licht, dat de overgang gepaard kan gaan met het optreden van een statistische verdeling van het *kation*.

Heel vaak grondt men de conclusie van „rotatie” in een kristal louter op röntgenografisch verkregen symmetrieoverwegingen (b.v. het voorkomen van een viertallige as door de CH<sub>2</sub>-keten bij *n*-amylammoniumchloride<sup>17</sup>) doet besluiten tot „rotatie” van deze keten om zijn as). Het spreekt vanzelf, dat deze symmetrieverhoging zoowel door een statistische verdeling over voorkeursstanden kan worden verklaard als door isotrope rotatie.

In een aantal gevallen heeft men opgemerkt, dat de moleculen of groepen geen ruimte hebben om vrij te roteeren.

Finbak en Hassel<sup>18</sup>) vonden dit bij de kubische modificaties van NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, RbNO<sub>3</sub>, CsNO<sub>3</sub> en TlNO<sub>3</sub>. Deze zouten hebben „CsCl”-structuur met de NO<sub>3</sub>-groep op de plaats van het chloor. Het ruimtetekort is ook hier enkele tienden van een Å.

C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> en C<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>19</sup>) hebben beiden een kubische modificatie, waarbij de moleculen een ruimtelijk gecenterd rooster vormen. Uit een oogpunt van symmetrie moeten dus de moleculen roteeren of tenminste verdeeld liggen over een aantal voorkeursstanden. Ook hier is geen ruimte voor isotrope rotatie.

Müller<sup>20</sup>) vond, dat de hoge *n*-alkanen enkele graden beneden hun smeltpunt overgaan van een rhombische in een hexagonale modificatie, waarin de CH<sub>2</sub>-ketens cilindrisymmetrie bezitten. Hij interpreteerde daarom deze overgang als begin der rotatie, doch de Wael<sup>21</sup>) toonde aan, dat hiervoor geen ruimte is.

NaCN staat dus niet alleen in zijn ruimtegebrek. Wellicht zal bij de meeste stoffen met „roteerende” groepen of moleculen blijken, dat aan de vrije rotatie belemmeringen in den weg liggen.

NaNO<sub>3</sub> is anderzijds een geval waar de NO<sub>3</sub>-groepen voldoende ruimte hebben om te roteeren<sup>22</sup>). Hier kunnen we de rotatie dus wel als vaststaand aannemen.

Nader onderzoek van alle „rotatieovergangen” in deze richting is zeker gewenscht.

Pauling heeft in 1930<sup>23</sup>) een theoretische beschouwing gegeven over de rotatieovergang in kristallen.

Als één molecuul gaat roteeren, moet het over energetische potentiaal-



bergen heen, die gevormd worden door de velden der naburige moleculen. Nu is de bewering van Pauling, dat een roteerend molecuul de potentiaalbergen waar de burenen bij het begin der rotatie overheen moeten, aanzienlijk zal verlagen. Wij verkrijgen dus een coöperatie en op een zeker punt zal bij stijgende temperatuur het aantal roteerende moleculen „autokatalytisch” toenemen.

Fowler (1935)<sup>24)</sup> heeft, uitgaande van de voorstelling van Pauling, een quantitative statistisch-mechanische berekening gegeven van dit coöperatief effect.

Quantitatieve uitkomsten zijn (ook bij Schäfer<sup>25)</sup>) wegens de vele vereenvoudigende veronderstellingen nog van weinig beteekenis.

Boven kwam reeds ter sprake hoe Zernike<sup>26)</sup> vele rotatieovergangen interpreteren wil als orde-wanordeovergangen tusschen bepaalde voorkeursoriënteringen; ook dat in verband daarmee het röntgenografisch onderzoek naar de richtingsverdeling bij rotatie nog zal worden voortgezet.

## HOOFDSTUK II.

### DE STRUCTUUR VAN KALIUMCYANIDE.

#### Rhombische modificatie.

Beneden  $-62^{\circ}$  C kristalliseert KCN rhombisch. De structuur van deze modificatie is volkomen gelijk aan die van rhombisch NaCN (zie fig. 1 op blz. 13).

De celafmetingen zijn:

$$a = 4,24 \quad b = 5,14 \quad c = 6,16 \text{ \AA}$$

De parameter  $y$  bedraagt  $0,11 \pm 0,01$  hetgeen overeenkomt met een afstand C—N = 1,10 Å. De afmetingen van de CN-groep zijn volkomen gelijk aan die in rhombisch NaCN.

#### Kubische modificatie.

Boven  $-62^{\circ}$  C heeft KCN „steenzout”structuur; de celribbe  $a$  bedraagt 6,50 Å bij  $+20^{\circ}$  C. Berekening van het poederdiagram levert ook hier voortreffelijke overeenstemming met de geschatte intensiteiten indien we ongestoorde rotatie der CN-groepen aannemen. Dezelfde uitkomst verkrijgen we bij onderstelling van een statistische verdeling der CN-groepen over de trigonale assen. Deze berekening van het poederdiagram hebben we niet opgenomen, daar waarschijnlijk ook hier het kation, evenals bij NaCN, een parameter zal hebben. Er blijkt hier althans nog iets minder ruimte voor rotatie te zijn; de ruimte tusschen twee K-ionen is  $6,50 - 2 \times 1,33 = 3,84$  Å (bij NaCN 3,90 Å; lengte CN-ion 4,30 Å).

Eénkristal opnamen zijn bij KCN zeker gewenscht om te onderzoeken of het K-ion ook een parameter heeft evenals het Na-ion in kubisch NaCN. Door tijdgebrek zijn wij niet in de gelegenheid geweest dit zelf te doen. Een aanwijzing voor deze parameter is het feit, dat de intensiteiten van het poederdiagram evenals bij NaCN zeer snel uitsterven bij toenemende afbuigingshoek. Dit zou een abnormaal groote temperatuur-beweging beteekenen als het K-ion geen parameter heeft.  $\text{NH}_4\text{CN}$  met uitsluitend lichte atomen en een zeer laag smeltpunt ( $65^{\circ}$  C) verstrooit de röntgenstralen bij groote afbuigingshoek beter dan KCN (smeltpunt  $620^{\circ}$  C) of zelfs dan RbCN (smeltpunt  $\pm 500^{\circ}$  C) met hun zware atomen.





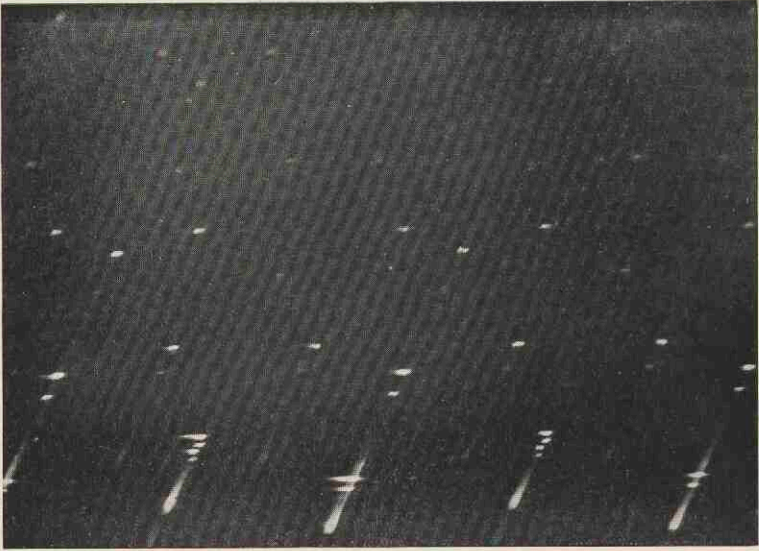


Fig. 5a.

Weissenberg-opname van de aequator om [001] van RbCN bij kamertemperatuur.

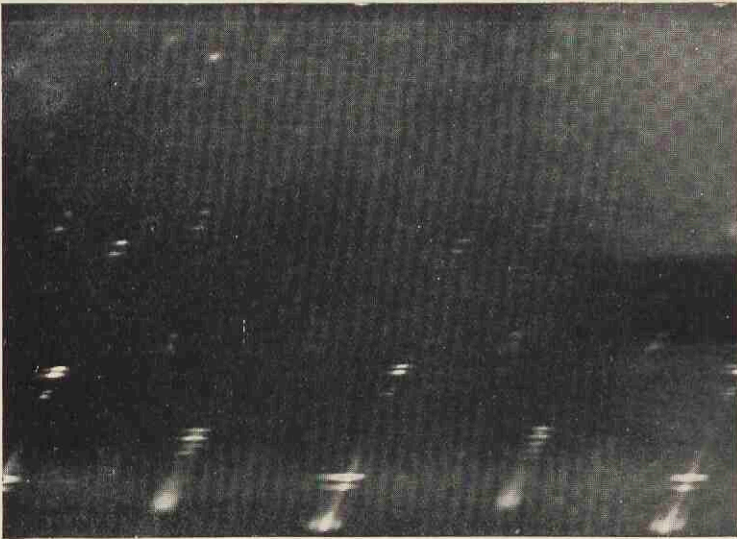


Fig. 5b.

Opname bij  $-180^{\circ}$  C van hetzelfde kristal in dezelfde oriëntering als in fig. 5a.

### HOOFDSTUK III.

## DE STRUCTUUR VAN RUBIDIUMCYANIDE.

#### Lage-temperatuurmodificatie.

Het overgangspunt van deze modificatie hebben we niet kunnen bepalen. Bij  $-100^{\circ}$  C is RbCN kubisch, doch bij  $-180^{\circ}$  C niet meer. Wij konden bij tusschenliggende temperaturen geen opnamen maken.

RbCN vertoont dezelfde merkwaardigheid als NaCN: bij afkoeling beneden het overgangspunt valt het kristal niet uiteen, doch een kubisch éénkristal levert ook bij  $-180^{\circ}$  een draaidiagram, zij het met veel meer reflecties dan bij kamertemperatuur. Na wederopwarming verkrijgen we weer het oorspronkelijke kubische draaidiagram. Dit is een onbeperkt aantal malen te herhalen. Figuur 5a toont een Weissenbergdiagram om  $[001]$  (aequator) bij  $+20^{\circ}$  C. Dit kristal was tevoren reeds  $\pm 50$  maal omgezet geweest in de andere modificatie. Figuur 5b toont de opname van hetzelfde kristal in dezelfde oriëntering bij  $-180^{\circ}$  C.

De omzetting geschiedt bij plotselinge afkoeling tot  $-180^{\circ}$  C binnen één seconde.

Uit draaikristalfoto's om  $[001]_{\text{kub}}$  \*) en  $[110]_{\text{kub}}$  blijkt, dat bij  $-180^{\circ}$  C alle kubische reflecties gesplitst worden in twee of meer reflecties, die vlak bij elkaar en vrijwel op de oorspronkelijke étagelijnen liggen. Bovendien blijken in beide oriënteringen zeer zwakke tusschenétages op te treden, die op verdubbeling der celafmetingen wijzen.

Uit Weissenberg-opnamen om  $[001]_{\text{kub}}$  der verschillende hoofden tusschenétages blijkt, dat de gesplitste kubische reflecties het oorspronkelijke azimuth hebben behouden (zie fig. 5a en 5b). Het kubisch rooster wordt dus zoo gedeformeerd, dat de in het kubische kristal gelijke netvlakafstanden een weinig worden gewijzigd, de oriënteringen dier vlakken echter niet. Was dit laatste wel het geval, dan zouden de gesplitste reflecties, ook in hooge étages, niet alle vrijwel op de oorspronkelijke étages liggen. Elk mozaïekblokje deformeert onafhankelijk van zijn burens, anders zouden niet op de Weissenberg-opnamen alle reflecties zich kunnen splitsen in meerdere, doch zou slechts een daarvan moeten optreden.

\*)  $[001]_{\text{kub}}$  geeft de oriëntering van het kubische kristal bij kamertemperatuur aan.

Het is ons niet gelukt een structuur af te leiden, die alle reflecties naar ligging en intensiteit verklaart. Toch willen we reeds de door ons vastgestelde gegevens vermelden.

De constructie van het reciproke rooster uit de Weissenberg-diagrammen levert voor de tussenétages een kubisch net met uitsluitend oneven indices, betrokken op een cel, die 8 maal zoo groot is als de oorspronkelijke (bij 20° C); dus met drie gebroken indices bij behoud der oorspronkelijke cel. Dit wijst dus op verdubbeling der celribbe.

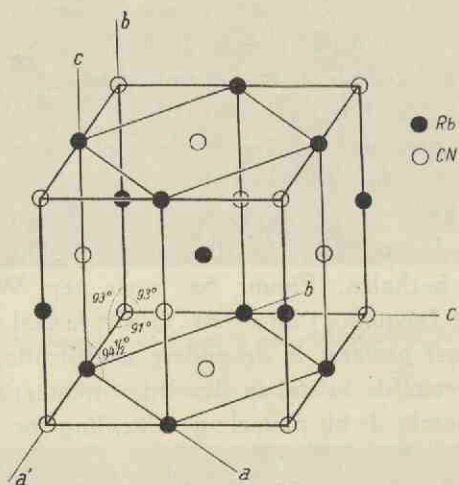


Fig. 6. Structuur van „monoklien“ RbCN.

De reflecties op de hoofdétages daarentegen zijn zonder twijfel niet kubisch. Met een constructie van het reciproke rooster komen we hier niet verder, daar deze niet nauwkeurig genoeg is om de reciproke roosterlijnen door de reflectiegroepen zeker te vinden. Door probeeren hebben we de reflectiegroepen uit de hoofdétages alle kunnen verklaren met een rooster, dat zeer verwant is aan het oorspronkelijke kubische.

Ontstaat bij NaCN bij deformatie uit de kubus een monokliene cel met gelijke  $a'$  en  $c'$  as en een hoek  $\beta$  van  $104^\circ$  (zie fig. 1, blz. 13), hier ontstaat uit de kubische cel een trikliene met gelijke  $a'$  en  $c'$  as en gelijke hoeken  $a'$  en  $\gamma'$  ( $93\frac{1}{4}^\circ$ ) en een hoek  $\beta'$  van  $91^\circ$ . Evenals bij NaCN en KCN is ook hier de eigenlijke elementaircel kleiner en vormen de halve diagonalen van het  $a'c'$ -vlak de ribben van de nieuwe cel, die monoklien is (zie fig. 6). De celafmetingen zijn:

$$a = 4,77 \quad b = 4,87 \quad c = 6,66 \text{ \AA} \quad \beta = 94\frac{1}{2}^\circ$$

Met deze cel kan de ligging van alle reflecties op de hoofdétages worden



verantwoord, de intensiteiten echter (evenals de reflecties der tusschen-étages) doen zien, dat deze cel toch niet de ware elementaircel kan zijn.

Uit de analogie met de oorspronkelijke kubische cel en uit de uitdoovingen (alleen reflecties met  $h + k + l = 2n$  komen voor) volgt, dat deze cel ruimtelijk gecenterd moet zijn. Uit de intensiteiten volgt echter, dat deze centering niet geheel juist kan zijn. Bij afwijking der centering geldt de uitdoovingsvoorwaarde echter niet meer streng en zouden er reflecties moeten optreden waarvoor  $h + k + l = 2n + 1$ . Die reflecties hebben we niet waargenomen, hoewel ze duidelijk zichtbaar zouden moeten zijn als de parameterwaarde juist is, die we uit de intensiteiten der wel aanwezige reflecties berekenen. We worden zoo genoodzaakt aan te nemen dat de Rb-ionen statistisch zijn verdeeld over een tweetallige puntligging. In verband met de onzekerheid van de geheele structuur hebben we dit niet verder uitgewerkt.

De monokliene cel verlangt, dat niet alle gesplitste reflecties netjes op de étagelijijn blijven liggen, doch een weinig hiervan afwijken. Dit is echter niet het geval, zooals reeds blijkt uit fig. 5a en 5b. Ook in dit opzicht voldoet de monokliene cel dus niet geheel.

Wij zijn op grond van bovengenoemde verschijnselen: tusschenétages, intensiteitsverschuivingen en de onderlinge oriëntering der netvlakken, van meening, dat we hier een geval hebben van polysynthetische vertweelinging. Zooals Mej. Mac Gillavry<sup>27)</sup> in haar dissertatie uiteen zet, kunnen we daarbij twee grensgevallen onderscheiden:

1. Macroscopische vertweelinging. Dan verkrijgt men de röntgenogrammen der beide oriënteringen naast elkaar. De vertweelinging vindt niet, of slechts zeer zelden plaats in het cohaerent verstrooiende partikel.

2. Microscopische vertweelinging. Dan vindt de vertweelinging zeer vaak plaats in het cohaerent verstrooiende gebied. Het röntgenbeeld is dat van de tweeling; het vertoont niet de symmetrie van de enkelvoudige kristallen. Vooral bij kristallen met pseudosymmetrie krijgt men dan de symmetrie van het pseudokristalstelsel (bv. monoklien met een hoek  $\beta \approx 90^\circ \rightarrow$  rhombisch). Vermoedelijk hebben wij hier met een geval te maken dat tusschen beide grensgevallen in staat. Dan zijn door elkaar te verwachten het diagram van het onvertweelingde rooster in zijn verschillende oriënteringen en dat van het hoogersymmetrische tweelingrooster.

Daar het natuurlijk onmogelijk is enkelvoudige kristallen van deze modificatie te maken, zal het vraagstuk moeilijk zijn op te lossen.



### Kubische modificatie.

Hierover is weinig te zeggen. Zij heeft „steenzout”structuur met een celribbe van  $6,80 \text{ \AA}$  bij  $+20^\circ \text{ C}$ . De ruimte tusschen twee Rb-ionen langs de tetragonale assen is  $6,80 - 2 \times 1,49 = 3,82 \text{ \AA}$ . We vinden hier dus weer precies dezelfde ruimtelijke verhoudingen als bij kubisch NaCN en KCN. Ook hier zal voortgezet onderzoek moeten uitmaken, of de Rb-ionen een parameter hebben.

## HOOFDSTUK IV.

### DE STRUCTUUR VAN CAESIUMCYANIDE.

#### Rhomboëdrische modificatie.

Beneden circa  $-55^{\circ}$  C kristalliseert CsCN rhomboëdrisch. De celafmetingen zijn  $a = 4,22 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 86\frac{1}{3}^{\circ}$  met 1 molecuul per cel; de ruimtgroep is  $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ . In de intensiteiten is niets te zien van de CN-groep, daar het zware Cs-ion volkomen overheerscht. Uit ruimtelijke overwegingen volgt dat de structuur een weinig gedeformeerde CsCl-structuur is, waarin de CN-groepen alle parallel gericht zijn langs de trigonale as (zie fig. 7. In deze figuur is de rhomboëder niet op de gebruikelijke wijze met de trigonale as verticaal geplaatst, om duidelijker de groote overeenkomst met de kubische modificatie te laten uitkomen).

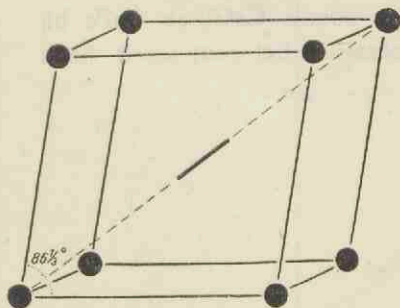


Fig. 7. Structuur van rhomboëdrisch CsCN.

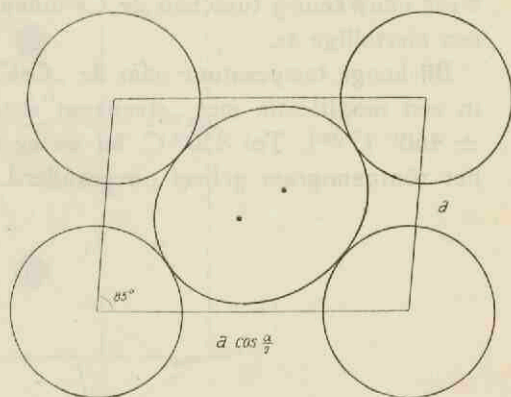


Fig. 8. Doorsnede door de cel van rhomboëdrisch CsCN ter bepaling van de afmetingen van de CN-groep.

We kunnen ook in deze structuur de afmetingen van de CN-groep bepalen, zie fig. 8.

Hier liggen 8 Cs-ionen om het CN-ion, in verband waarmee de af-

metingen 2 à 3 % groter worden gevonden dan in rhombisch NaCN en KCN met het coördinatiegetal 6. De lengte en breedte van de CN-groep zijn 4,36 resp. 3,70 Å (4,30 en 3,58 Å bij NaCN en KCN).

### Kubische modificatie.

De celribbe  $a = 4,28$  Å. Het aantal moleculen per cel is 1. Het zout heeft „CsCl”-structuur met vermoedelijk ook hier „roteerende” CN-groepen.

Ruimtelijk vinden we geheel dezelfde verhoudingen als bij de kubische modificaties van NaCN, KCN en RbCN. De ongunstige richtingen zijn hier de lichaamsdiagonalen; de ruimte tusschen twee Cs-ionen daarlangs is  $7,42 - 2 \times 1,70 = 4,02$  Å terwijl de CN-groep 4,36 Å lang is. We zien hier dat de ruimte tusschen de Cs-ionen langs de lichaamsdiagonalen kleiner is dan die langs de trigonale as (langste lichaamsdiagonaal) in de rhomboëdrische modificatie (4,02 resp. 4,36 Å). Er zijn dus weer belemmeringen voor de isotrope rotatie van dezelfde grootte als bij de andere kubische cyaniden. Nader onderzoek is gewenscht om na te gaan, of het caesium wellicht ook een parameter heeft, evenals het natrium in kubisch NaCN, al zal deze waarschijnlijk in een andere richting liggen in verband met de verschillende structuur. Ook bij CsCN zijn de ruimtelijke verhoudingen vermoedelijk misleidend: het CN-ion „past” weer nauwkeurig tusschen de Cs-ionen, indien we het hier leggen langs een viertallige as.

Bij hooge temperatuur gaat de „CsCl”-structuur van CsCN niet over in een modificatie met „steenzout”structuur, zoals CsCl en CsBr bij  $\pm 460^\circ \text{C}$  (28). Tot  $350^\circ \text{C}$ , bij welke temperatuur het zout smelt, blijft het röntgenogram geheel onveranderd.

## HOOFDSTUK V.

### DE STRUCTUUR VAN AMMONIUMCYANIDE.

$\text{NH}_4\text{CN}$  kristalliseert niet kubisch, doch tetragonaal ( $a = 4,16$ ,  $c = 7,61 \text{ \AA}$ ) met 2 moleculen per cel.

Het blijkt dat de CN-groepen, wier richtingszin wij weer niet onderscheiden, liggen in de vlakken  $z = 0$  en  $z = \frac{1}{2}$  en wel in elk vlak alle evenwijdig aan elkaar doch  $90^\circ$  gedraaid ten opzichte van het CN-vlak er boven of er onder. De coördinaten van de CN-groep zijn (C en N gelijkwaardig genomen)  $xx0$ ,  $\bar{x}\bar{x}0$ ,  $xx\frac{1}{2}$ ,  $\bar{x}\bar{x}\frac{1}{2}$ , waarbij  $x = 0,093 \pm 0,003$ .

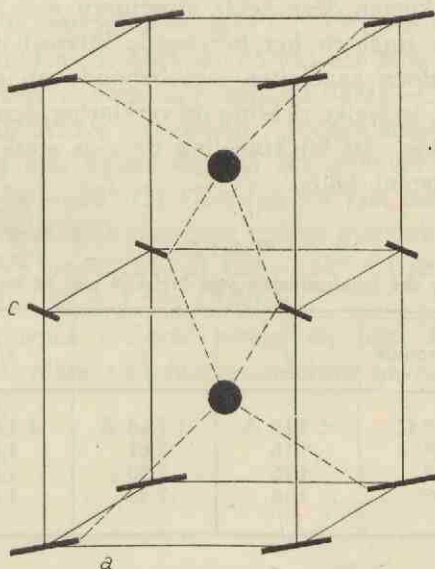


Fig. 9. Structuur van  $\text{NH}_4\text{CN}$ .

De coördinaten van  $\text{NH}_4$  zijn  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$  en  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$ . De ruimtgroep is  $D_{4h}^{10} - P4/mcm$ . De structuur doet dus sterk denken aan een CsCl-structuur die twee verdiepingen hoog is door de oriënteringen der CN-groep (zie fig. 9). De afstand C—N =  $1,10 \pm 0,04 \text{ \AA}$ .



De hier gegeven structuur behoeft nog een kleine correctie: de intensiteitsverhoudingen van naburige reflecties met hooge en lage laatste index worden niet juist weergegeven in die voege, dat die met hooge  $l$  te sterk worden berekend. Het lijkt alsof de CN-groep niet geheel zonder parameter kan zijn in de richting der  $c$ -as. De CN-groepen moeten dan een beetje onder en/of boven de vlakken  $z=0$  en  $z=\frac{1}{2}$  liggen. Deze parameter moet een waarde van  $0,15 - 0,20 \text{ \AA}$  hebben.

Als we verlangen, dat elk  $\text{NH}_4$ -ion op gelijke wijze door de CN-groepen wordt omringd, blijken er twee mogelijkheden te zijn om de CN-groepen zoo te plaatsen dat de tetragonale symmetrie, waarvan we ook optisch geen afwijking hebben geconstateerd, behouden blijft.

In de eerste plaats kunnen de CN-groepen evenwijdig aan, doch afwisselend boven en onder de vlakken  $z=0$  en  $z=\frac{1}{2}$  liggen. In dit geval wordt het grondvlak van de cel tweemaal zoo groot. De tweede mogelijkheid is een helling der CN-groep ten opzichte der vlakken  $z=0$  en  $z=\frac{1}{2}$ . Dan moet de cel tweemaal zoo hoog worden. In deze beide gevallen zouden door de celvergrooting nieuwe reflecties moeten optreden met behoorlijk waarneembare intensiteiten. Daar deze echter niet zijn waargenomen komen deze beide structuren niet in aanmerking.

We moeten dus trachten het berekende intensiteitsverloop aan het experimenteele te doen aansluiten met behoud van de oorspronkelijke cel. Een aanwijzing, in welke richting de verklaring gezocht moet worden, levert de waarneming, dat bij afkoeling de  $c$ -as sterk krimpt terwijl de  $a$ -as nagenoeg constant blijft.

Tabel II.

Verandering der celafmetingen van  $\text{NH}_4\text{CN}$  met de temperatuur.

Temperatuur	a	c	c/a
+ 35° C	± 4,16 Å	± 7,64 Å	± 1,835
+ 20°	4,16	7,61	1,829
- 45°	4,16	7,50	1,800
- 80°	4,16	7,45	1,79

Tegelijk met deze krimpung treedt een intensiteitsverandering der reflecties op, waarbij reflecties met hooge  $l$  sterker worden ten opzichte van die met kleine  $l$ . Deze verschijnselen blijken verklaard te kunnen worden door aan te nemen, dat voor de CN-groepen *de component der warmtetrilling in de c-richting grooter is dan in het basisvlak*: bij



hoogere temperatuur gaan de CN-groepen schommelen in het (110) resp. ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) vlak. Bij  $-45^\circ$  C is de extra-warmtetrilling in de richting van de c-as vrijwel uitgestorven.

$\text{NH}_4\text{CN}$  is zeer vluchtig (dampdruk bij  $+20^\circ$  C  $\pm 400$  mm Hg<sup>29</sup>) en ontleedt boven  $+10^\circ$  C vrij snel. Bij niet te langzame verhitting smelt het onder eigen dampdruk bij  $65-67^\circ$  C onder sterke bruinkleuring. Bij verwarming op  $40-50^\circ$  is het in enkele uren geheel ontleed onder afscheiding van amorfe bruinzwarte producten en ontwikkeling van  $\text{NH}_3$ . We hebben daardoor niet kunnen onderzoeken of de CN-groep nog volledig gaat roteeren in de vlakken (110) resp. ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) beneden het smeltpunt. Het is ons gelukt bij  $+35^\circ$  à  $+40^\circ$  C een poederfoto te maken. Deze foto is onscherp, daar het buisje dik was (1 mm) en het zout zeer grofkorrelig. In ieder geval is de structuur bij deze temperatuur nog ongewijzigd.

Uit de structuur blijkt, dat  $\text{NH}_4\text{CN}$  een zuiver coördinatierooster vormt met  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{CN}^-$ -ionen, hetgeen men misschien niet zou verwachten, gezien de groote vluchtigheid en de dissociatie van de damp in  $\text{NH}_3$  en  $\text{HCN}$ , en de sterke hydrolyse der waterige oplossing.

De  $\text{NH}_4$ -groep is omringd door acht CN-groepen waarvan er vier hun C- of N-atomen volgens de hoekpunten van een bijna regelmatig viervlak naar de  $\text{NH}_4$ -groep richten. De afstand  $\text{NH}_4-\text{C}$  (of N) bedraagt (bij  $-80^\circ$  C)  $3,02 \text{ \AA}$ . De vier overige groepen staan iets verder van de  $\text{NH}_4$ -groep af en hun beider atomen zijn evenver van het  $\text{NH}_4$  verwijderd. ( $3,52 \text{ \AA}$  bij  $-80^\circ$  C) (Zie fig. 9). Het coördinatiegetal is dus eigenlijk vier. Vermoedelijk daardoor zijn de afstanden  $\text{C(N)}-\text{NH}_4$  betrekkelijk klein. We vinden  $3,02 \text{ \AA}$  (bij  $-80^\circ$  C) en we berekenen voor coördinatiegetal 8:  $1,52 + 1,68 = 3,20 \text{ \AA}$ .

Of de  $\text{NH}_4$ -groepen roteeren weten we niet. Röntgenografisch is tot  $-80^\circ$  geen verdere structuurverandering gevonden.

## HOOFDSTUK VI.

### DE STRUCTUUR VAN LITHIUMCYANIDE.

Wijlen Dr. H. J. Verweel heeft op het Kristallografisch Laboratorium van de Universiteit te Amsterdam LiCN röntgenografisch onderzocht. Hij had kristallen hiervan ontvangen van Perret en Perrot te Genève, die het zout voor het eerst in zuiveren toestand bereid hebben<sup>30</sup>). Hij heeft met dit preparaat opnamen gemaakt om [010], [001] en [110] met koperstraling en een poederfilm en draaiopname om [010] met chroomstraling. Dr. A. K. van Bever heeft met de door Verweel gemaakte foto's getracht de structuur te ontwarren.

Hij is daarin niet geslaagd, daar hem een foto om [100] ontbrak. Wel heeft hij de celafmetingen en de ruimtgroep kunnen vaststellen benevens de atoomparameters in de richting van de c-as.

Wij zijn dank zij een gelukkig toeval in staat geweest fraaie draaikristal- en Weissenberg-opnamen om [100] te maken. Wegens de enorme hygroscopiciteit van het zout is het bijna ondoenlijk om het te poederen zonder ontleding. Daarom trachtten wij door afkoelen van de smelt in een dunwandig capillair een microkristallijn preparaat te verkrijgen. (Het smeltpunt is ongeveer 150° C). Bij snelle afkoeling brak het buisje steeds aan splinters. Bij zeer langzame afkoeling bleef het heel. Röntgenografisch bleek, dat het LiCN hierin gekristalliseerd was juist met de gewenschte oriëntering [100] evenwijdig aan de as van het buisje! Dit preparaat (lengte ruim 1 cm, diameter 0,4 mm, dikte glaswand 0,01 mm) bleek niet over de volle lengte een éénkristal, hoewel het wel bruikbare draaidiagrammen leverde. Daar had het preparaat dus een zeer grove vezelstructuur. Er was echter ook een plaats, die bij doorstraling voortreffelijke Weissenberg-diagrammen geleverd heeft.

Deze foto's hebben ons in staat gesteld, de structuur geheel op te helderen, terwijl wij evenmin als Verweel en van Bever hierin geslaagd zijn met de opnamen welke Verweel ter beschikking stonden.

LiCN kristalliseert rhombisch. De afmetingen der elementaircel, die vier moleculen bevat, zijn:

$$a = 3,73, \quad b = 6,52, \quad c = 8,73 \text{ \AA}$$

De ruimtegroep is  $D_{2h}^{16}$ —Pmcn waarin de atoomcoördinaten voor elk der drie atomen zijn:

$$\frac{1}{4}, y, z; \quad \frac{3}{4}, \bar{y}, \bar{z}; \quad \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z.$$

Alle atomen liggen dus in de vlakken  $x = \frac{1}{4}$  en  $x = \frac{3}{4}$ . De parameters  $y$  en  $z$  der drie atomen zijn:

	y	z
Li	0,471 $\pm$ 0,003	0,374 $\pm$ 0,003
C	0,261 $\pm$ 0,002	0,190 $\pm$ 0,002
N	0,142 $\pm$ 0,002	0,094 $\pm$ 0,002

De projectie van de structuur op het vlak (100) is afgebeeld in fig. 10.

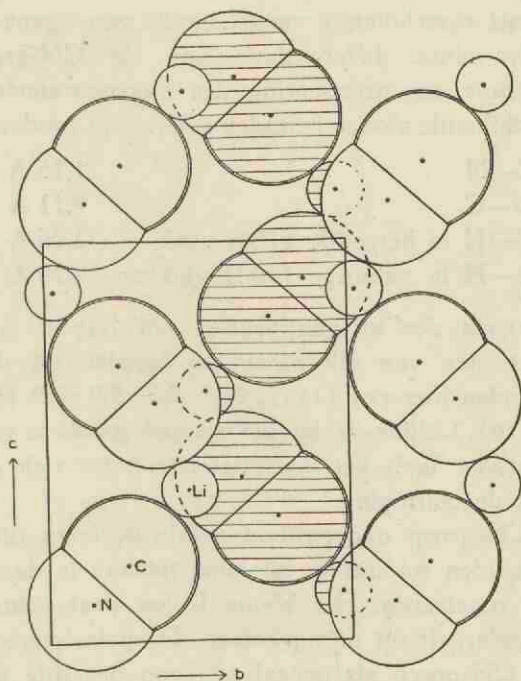


Fig. 10. Structuur van LiCN. Projectie op (100). De gearceerde atomen liggen in het vlak  $x = \frac{3}{4}$ , de andere in het vlak  $x = \frac{1}{4}$ .

Hier hebben we onderscheid gemaakt tusschen C en N. Dit eischen de intensiteiten van sommige reflecties, die zeer gevoelig zijn voor differentiatie der CN-groep in twee ongelijke C- en N-atomen ondanks



het betrekkelijk kleine verschil in verstrooiend vermogen der beide atomen.

Elk Li-ion heeft vier CN-groepen om zich heen, waarvan één het C- en drie de N-atomen naar het lithium keeren. Dienovereenkomstig is elke CN-groep door vier Li-ionen omringd, waarvan een drietal om de stikstof en een tegen de koolstof ligt. Deze omringing is zeer asymmetrisch; hierdoor en door het kleine coördinatiegetal is de structuur zeer ijl en loopen er groote kanalen doorheen evenwijdig aan de a-as. Het moleculair volume van LiCN is 7 % grooter dan dat van NaCN, hoewel het Na-ion veel grooter is dan het Li-ion! ( $q_{\text{Na}^+} = 0,98$ ,  $q_{\text{Li}^+} = 0,60 \text{ \AA}$ ).

Wij hebben van de projectie op (100) een F o u r i e r-synthese gemaakt. Deze is afgebeeld in fig. 15. Deze heeft de differentiatie der CN-groep in C- en N-atomen bevestigd. Dit resultaat is niet, tot op zekere hoogte, reeds van te voren in de synthese „ingestopt”, daar geen enkele structuurfactor van teeken wisselt, bij berekening met een gemiddeld resp. met verschillende verstrooiende vermogens voor de beide atomen. Behalve deze differentiatie van de CN-groep geeft de F o u r i e r-synthese een precisering der atoomparameters.

Voor de verschillende atoomafstanden hebben we zoodoende gevonden:

C—N	1,15 Å
Li—C	2,11 Å
Li—N in hetzelfde (100) vlak	2,06 Å
Li—N in naburige (100) vlakken	2,19 Å

Daar de maxima der atomen vrijwel vrij liggen, is het mogelijk het aantal electronen van elk atoom te bepalen uit de inhoud der maxima. Wij vinden hiervoor  $\text{Li} : \text{C} : \text{N} = 2,2 : 5,9 : 7,9$  (genormeerd op  $\text{Li} + \text{C} + \text{N} = 16$ ). Lithium is dus geïoniseerd zooals te verwachten was en het stikstofatoom heeft het ionisatieëlectron tot zich getrokken. Dit volgt ook al uit de omringing.

Hoewel de CN-groep ongetwijfeld polair is, komt dit in geen der andere alkalicyaniden tot uiting; bij allen immers is de omringing der CN-groep zeer regelmatig. Het kleine Li-ion doet echter blijkens de structuur deze polariteit tot uiting komen. De polariseerbaarheid en afmeting van de CN-groep als geheel zijn van dezelfde grootte als die van  $\text{Br}^-$  en  $\text{I}^-$ . De straalverhouding der ionen ligt voor al deze zouten op de grens van 4 en 6 omringing. Het kleine coördinatiegetal en de asymmetrische omringing bij LiCN, in tegenstelling tot de steenzoutstructuur van LiBr en LiI, zijn dus waarschijnlijk het gevolg van de polariteit van de CN-groep.

LiCN is het eenige alkalicyanide, waar geen aanduiding is van rotatie



der CN-groepen. Dit zal ook samenhangen met de sterke polariteit der CN-groep in dit zout, waarin het contact tusschen het kleine Li-ion en de CN-groep sterke voorkeur heeft voor het N-atoom.

Het smeltpunt van LiCN is zeer laag ( $160^{\circ}$  C tegen  $550^{\circ}$  C bij NaCN en  $620^{\circ}$  C bij KCN). De geringe stabiliteit van het rooster ten opzichte van de vloeistof moet worden toegeschreven aan het kleine coördinatiegetal in het kristal.

## TWEEDE GEDEELTE. BEPALING DER STRUCTUREN.

### HOOFDSTUK VII.

#### DE STRUCTUURBEPALING VAN NATRIUMCYANIDE.

##### Bereiding en experimentele bijzonderheden.

Wij bereidden zuiver NaCN door omkristallisatie van het technische zout, dat 96 % NaCN bevat. De oplossing mag vooral niet gekookt worden wegens het gevaar van ontleding. Bij afkoelen van een warme ( $\pm 50^\circ \text{C}$ ) zeer geconcentreerde oplossing ( $\pm 50\%$ ) kristalliseert het dihydraat uit in dunne blaadjes \*). Dit hydraat verliest in vacuo boven  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeer snel en volledig zijn kristalwater. Door eenmaal omkristalliseeren verkregen we zoo een zout met een gehalte van 99,75 % NaCN, bepaald door titratie van  $\text{CN}^-$  met  $\text{AgNO}_3$ . Deze eenvoudige zuiveringswijze staat niet vermeld in het handboek van Gmelin (8ste druk deel 21, 1928), waar wel een groot aantal andere veel omslachtiger methoden ter bereiding van zuiver NaCN worden gegeven.

Groote kristallen bereidden we door het in een geëvacueerde pyrex-buis gesmolten zout te laten afkoelen, waarbij het stolt tot groote brokken. Hieruit zijn door splijting cubi met een ribbe van ruim 1 mm te maken. Dit splijten, zooals alle bewerkingen aan NaCN, moet geschieden onder overleiden van een droge,  $\text{CO}_2$ -vrije luchtstroom, daar het zout tamelijk hygroscoopisch is \*\*).

We hebben poederopnamen gemaakt bij verschillende temperaturen en bij kamertemperatuur met zeer verschillende belichtingstijden ter ver-

\*) Deze blaadjes zijn monoklien. (001) is het grootst ontwikkelde vlak. De celafmetingen zijn:  $a = 6,56$ ,  $b = 10,54$ ,  $c = 5,99 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102^\circ, 40'$ . 4 moleculen per cel  $d_{\text{pykn}} = 1,32$ ,  $d_{\text{röntg}} = 1,38$ . Ruimtegroep  $\text{C}_{2h}^5 = \text{P}2_1/a$ . Het aantal parameters is 15. We hebben geen structuurbepaling verricht.

\*\*\*) De overgang  $\text{NaCN} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vindt plaats bij  $\pm 40\%$ , de overgang  $\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{aq} \rightleftharpoons$  verzadigde oplossing bij  $\pm 55\%$  relatieve vochtigheid bij kamertemperatuur.

gelijking der intensiteiten, zwenkopnamen om [100] en Weissenber g-opnamen van de aequator om [110], alle met Cu-straling, behalve enkele Weissenber g-foto's, die met Mo-straling gemaakt zijn. Het kristal gericht volgens [110] hebben we met zeer fijn schuurpapier tot een spitse kegel afgeslepen, waarna er een zeer dun glazen buisje overgestulpt werd, dat op de kristalhouder met vaseline werd gedicht. Het preparaat was op deze wijze onbeperkt houdbaar.

De mengkristallen van NaCN met NaBr, KCN, KBr, LiBr en LiCN maakten we door samensmelten in vacuo en snel afkoelen van de smelt. NaF, CuCN en NaJ vormen geen mengkristallen; zelfs bij NaF is dit bij een gehalte van 4 % duidelijk te constateeren aan het optreden van vreemde lijnen. AgCN, ook in de vorm van  $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ , ontleedt bij verhitting, zoodat de mengkristalvorming niet kon worden onderzocht.

Voor de opnamen bij lage temperaturen gebruikten we de camera, die uitvoerig door Favejee<sup>31)</sup> beschreven is. Hierbij wordt lucht van de gewenschte temperatuur van onderen tegen het verticaal staande preparaatbuisje — diameter 0,2 tot 0,7 mm, wanddikte 0,01 mm — geblazen. De temperatuur werd bepaald met behulp van een thermoelement, dat zich vlak bij het preparaat in de luchtstroom bevond.

De lucht droogden we zorgvuldig met silicagel, anders ontstonden beneden — 30° C verstoppingen door sneeuw in de leidingen. De koeling geschiedde door de lucht te laten borrelen door vloeibare zuurstof en het ontwijkende gas (de doorgeleide lucht en de verdampte zuurstof) naar de camera te leiden. Door deze werkwijze werden ook de laatste resten vocht tegengehouden en de beschikbare „koude” zoo economisch mogelijk benut. Wij konden zoo temperaturen tot — 90° C bereiken en enkele uren constant houden op  $\pm 1^\circ \text{C}$ . Voor temperaturen boven 0° C koelden we de lucht met een in ijs en zout geplaatste koelspiraal.

### Structuuranalyse der kubische modificatie.

1. *Poederdiagrammen*, tabel III. De intensiteiten der reflecties werden visueel geschat met op het zelfde filmmateriaal gemaakte zwartingschalen.

Een afstand C—N van 1,06 Å, ontleend aan de rhombische modificatie, geeft de beste overeenstemming bij „roteerende” of over trigonale as-richtingen verdeelde CN-groepen. Ook bij de berekening der  $\text{FeS}_2$  en  $\text{CaC}_2$ -structuren werd dezelfde CN-afstand aangenomen.



Tabel III.

NaCN kubisch poederdiagram. CuK $\alpha$ -straling. R = 27,4 mm.

hkl.	$I = \nu S^2 e^{-B \sin^2 \theta} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$				$I_{exp.}$
	FeS <sub>2</sub> structuur	CaC <sub>2</sub> structuur	CN statistisch trigon. assen	CN roteerend	
110	—	11	—	—	—
111	4	4	4	5	—*)
200	500	500	500	500	500
210	6	—	—	—	—
211	8 <sup>5</sup>	2	—	—	—
220	215	215	215	213	200
221	2	11	—	—	—
310	—	6	—	—	—
311	34	34	34	32	33
222	48	48	48	46	50
230	4	—	—	—	—
321	7	2 <sup>5</sup>	—	—	—
400	12 <sup>5</sup>	12 <sup>5</sup>	12 <sup>5</sup>	14	17
410	1	—	—	—	—
411/330	1 <sup>5</sup>	3 <sup>5</sup>	—	—	—
331	13	13	13	14	17
420	24 <sup>5</sup>	24 <sup>5</sup>	24 <sup>5</sup>	25	23
421	0 <sup>5</sup>	6	—	—	—
332	1	2 <sup>5</sup>	—	—	—
422	14 <sup>5</sup>	14 <sup>5</sup>	14 <sup>5</sup>	15	12
511/333	10	10	10	9	13
440	3	3	3	3	3
531	8	8	8	8	7
600/442	4	4	4	4	3
620	1 <sup>5</sup>	1 <sup>5</sup>	1 <sup>5</sup>	2	—

\*) Op draaikristalopnamen zeer zwak waargenomen. Het niet overeenstemmen van berekening en waarneming heeft geen betekenis, daar  $S_{Na}$  en  $S_{CN}$  bij deze reflectie nagenoeg even groot zijn en de onzekerheid in het verstrooiend vermogen bij kleine afbuigingshoek een groote variatie in de berekende intensiteit ten gevolge heeft. Anders is dit bij de reflecties met gemengde indices, waarin de bijdrage van het metaal 0 is.

Pyrietstructuur. Ruimtegroep  $T_h^6$ —Pa3.

Puntligging Na: 000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ .

Puntligging C + N:  $\pm (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x; x, \bar{x}, \frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} - x, x, \bar{x}; \bar{x}, \frac{1}{2} - x, x)$ .  $x = 0,052$ .

CaC<sub>2</sub>-structuur. Ruimtegroep  $O_h^4$ —Pn3m.

Puntligging Na: 000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ .

Puntligging C + N:  $\pm (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x; \frac{1}{2} + x, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, \frac{1}{2} + x, x; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2} + x)$ .  $x = 0,052$ .



CN-groepen statistisch verdeeld over trigonale asrichtingen. Ruimtegroep  $O_h^5$ — $Fm\bar{3}m$ .

Puntligging Na:  $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ .

Puntligging C + N:  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, 00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}00) \pm (\bar{x}x\bar{x}, \bar{x}x\bar{x}, \bar{x}x\bar{x})$  voor  $\frac{1}{4}$  bezet.  $x = 0,052$ .

$$S = 4 F_{Na} \pm (F_C + F_N) \{ \cos 2\pi x (h + k + l) + \cos 2\pi x (h - k + l) + \cos \pi x (h - k - l) + \cos 2\pi x (-h + k + l) \}.$$

„Roteerende” CN-groepen. Ruimtegroep  $O_h^5$ — $Fm\bar{3}m$ .

$$S = 4 F_{Na} \pm (F_C + F_N) \frac{\sin \xi}{\xi} \cdot \frac{\sin \xi}{\xi}, \text{ waarin } \xi = \frac{4\pi \rho \sin \vartheta}{\lambda},$$

stelt het verstrooiend vermogen voor van een electron, dat gelijkmatig verdeeld is over een boloppervlak met straal  $\rho$ .  $\rho = 0,53 \text{ \AA}$ .

In de temperatuurfactor  $e^{-B \sin^2 \vartheta}$  is  $B = 2,7$  genomen ter aansluiting aan het gevonden intensiteitsverloop over de film.

2. *Weissenberg-opnamen om [110]*, tabel IV. De intensiteiten werden op gelijke wijze geschat als bij de poederfilms. De intensiteiten der reflecties 200 en 220 waren ook op de zwakst belichte films nog te sterk om te schatten; deze hebben we ontleend aan de poederfilms, evenals de in de tabel voorkomende reflecties 420, 531 en 620. De dikte van het afgeslepen zeer spitse kegeltje was 0,5 mm. De staafjesabsorptie ( $\mu_r = 0,7$ ), polarisatie- en Lorentz-factoren brachten we op de gebruikelijke wijze in rekening bij de berekening van  $|S|$ . We schatten de fout in  $S$  op 3—5 %. De visuele intensiteitsschattingen hebben op zichzelf weliswaar een fout van 15—20 %, doch over een groot aantal films (ongeveer 15) werd gemiddeld en bovendien is  $S$  evenredig met de wortel uit de intensiteit.

De structuur-factoren van alle reflecties zijn positief, daar steeds het natrium overheerscht, behalve bij 444, waar in enkele der structuren een negatief teeken optreedt. Voor de afstand C—N is steeds 1,06 Å genomen.

Tabel IV, kolom Nr 1 en 2. Zie boven.

Nr 3. Na zonder parameter, CN-groep statistisch verdeeld over de digonale asrichtingen.

Puntligging C + N:  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, 00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}00) \pm (x\bar{x}0, \bar{x}x0, x0\bar{x}, \bar{x}0x, 0x\bar{x}, \bar{x}0x)$  voor  $\frac{1}{6}$  bezet.  $x = 0,064$

$$S_{CN} = \pm \frac{4}{3} (F_C + F_N) \{ \cos 2\pi h x \cos 2\pi k x + \cos 2\pi h x \cos 2\pi l x + \cos 2\pi k x \cos 2\pi l x \}.$$

Tabel IV.  
Structurfactoren kubisch NaCN.

hkl	S  waar- genomen	Structurfactoren berekend										rotatievl. lood- recht op trig. assen 10	
		Zonder parameter					Parameter in richting der tetragonale assen $x = 0,055$						
		Na CN ver- de- ling	isolr. rotatie 1	over trig. assen 2	over digon. assen 3	over tetragon. assen 4	isotrope rotatie 5	over trig. assen 6	over digon. assen 7	over tetragon. assen 8	rotatie in drie kubusvl. 9		
111	3	8	7	8	8	4	4	4	4	4	4	4	0
200	100	102	102	102	102	100	100	100	101	105	105	105	105
220	66	66	66	65	65	66	66	66	65	66	66	66	66
113	22	21	21	21	20	16	16	16	16	16	16	16	17
222	44	44	45	44	44	44	45	44	43	44	44	44	46
400	35	31	29	31	33	32	30	32	35	33	33	33	30
331	14	16	16	16	17	13	12	12	14	13	13	13	14
420	20	22	22	22	22	22	21	21	20	23	23	23	21
224	14	16	17	16	16	15	16	15	14	16	16	16	14
115	11	12	13	12	10	11	13	11	14	10	10	10	12
333	10	12	10	11	14	9	6	8	12	10	10	10	10
440	5	9	9	9	9	7	6	7	6	6	6	6	8
531	6	8	8	8	8	6	6	6	7	8	8	8	8
600	6	7	5	7	9	6	2	5	11	8	8	8	8
442	3	7	7	7	5	4	6	5	2	3	3	3	6
620	4	5	4	5	6	4	1 <sup>5</sup>	5	6	2	2	2	3 <sup>5</sup>
420	4	5	5	5	6	3	3	2	7	2	2	2	5
335	4	4	5	5	4	4	3	3 <sup>5</sup>	3	2 <sup>5</sup>	2 <sup>5</sup>	2 <sup>5</sup>	1 <sup>5</sup>
226	2	3	3	3	4	2	1	2	4	1	1	1	3
444	1	3	3	3	4	0	2	1 <sup>5</sup>	4	3	3	3	4
117	2	3	3	3	1	4	7	5	0	4	4	4	4
551	1	3	3	3	4	3	1 <sup>5</sup>	3	4	4	4	4	4

2-372

237

Nr 4. Na zonder parameter, CN-groepen statistisch verdeeld over de tetragonale asrichtingen.

Puntligging C + N:  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, 00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}00) \pm (x00, 0x0, 00x)$  voor  $\frac{1}{3}$  bezet.

$$S_{CN} = \pm \frac{4}{3} (F_C + F_N) (\cos 2\pi hx + \cos 2\pi kx + \cos 2\pi lx).$$

Nr 5. Na parameter in richting der tetragonale assen. CN-groepen „roteerend”.

Puntligging Na:  $(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) \pm (x00, 0x0, 00x)$  voor  $\frac{1}{6}$  bezet.

$$S_{Na} = \frac{4}{3} F_{Na} (\cos 2\pi hx + \cos 2\pi kx + \cos 2\pi lx).$$

$x = 0,055$  (0,33 Å).

Nr 6, 7, 8. Na als in Nr 5, CN-groepen als in Nr 2 resp. 3 en 4.

Nr 9. Na als in Nr 5, CN-groepen roteerend in kubusvlakken. De CN-groepen zijn statistisch verdeeld over de drie rotatievlakken. De intensiteitsberekening voor in een vlak roteerende groepen wordt uitvoerig besproken door Ketelaar<sup>40</sup>.

$S_{CN} = \pm \frac{4}{3} (F_C + F_N) \Sigma J_0(x)$ , waarbij  $J_0(x)$  de Besselsche functie der nulde orde is van het argument  $(x)$ .

$x = \frac{4\pi\rho}{\lambda} \sin\vartheta \sin\alpha$ , waarin  $\rho$  = halve afstand C—N,  $\vartheta$  = halve afbuigingshoek en  $\alpha$  = hoek tusschen het reflecteerende netvlak en het rotatievlak; gesommeerd wordt over de drie rotatievlakken.

Nr 10. Type NaClO<sub>3</sub>-structuur. Na parameter in richting der trigonale assen, CN-groepen roteerend in vlakken loodrecht op de trigonale assen.

Puntligging Na:  $(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) \pm (xxx, \bar{xxx}, \bar{xxx}, \bar{xxx})$  voor  $\frac{1}{8}$  bezet.  $x = 0,030$ .

$$S = F_{Na} \{ \cos 2\pi x (h+k+1) + \cos 2\pi x (h+k-1) + \cos 2\pi x (h-k+1) + \cos 2\pi x (-h+k+1) \} \pm \pm (F_C + F_N) \Sigma J_0(x).$$

We berekenen de doorsnede  $z=0$  van de ruimtelijke Fourier-synthese. De reeks luidt

$$\rho_{xyz} = \sum_h \sum_k \sum_l S_{hkl} \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz$$

We voerden de synthese uit met behulp van de strooken volgens



Lipson en Beevers<sup>33)</sup> van  $x=0$  tot  $x=\frac{1}{2}a$  en van  $y=0$  tot  $y=\frac{1}{4}a$  met intervallen van  $\frac{1}{60}a$  (zie fig. 11).

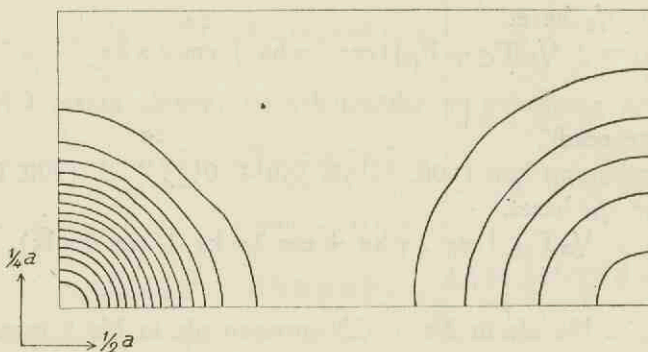


Fig. 11. Fouriersynthese van de doorsnede  $z=0$  van kubisch NaCN.

Evenzoo hebben we de synthese der projectie op (110) berekend. Deze reeks luidt

$$e_{x x z} = \sum_{h+k} \sum_l S_{hhl} \cos 2\pi(h+k)x \cos 2\pi lz$$

Deze berekening is uitgevoerd met intervallen van  $\frac{1}{120}a\sqrt{2}$  van  $x=y=0$  tot  $x=y=\frac{1}{4}a$  en met intervallen van  $\frac{1}{60}a$  van  $z=0$  tot  $z=\frac{1}{4}a$ .

## HOOFDSTUK VIII.

### DE STRUCTUURBEPALING VAN KALIUMCYANIDE.

*Materiaal.* Wij gebruikten voor onze proeven KCN Kahlbaum zur Analyse dat 97 % KCN en 1 %  $K_2CO_3$  bevatte;  $Na^+$  en  $Cl^-$  die door isomorfe vervanging zouden kunnen storen, waren afwezig. Wij smolten het zout in vacuo en poederden het in een droge  $CO_2$ -vrije luchtstroom. We hebben niet getracht éénkristallen te maken.

#### Rhombische modificatie.

De indicering van het poederdiagram der lage temperatuurmodificatie is gelukt op grond van de groote analogie met diagrammen van rhombisch NaCN. KCN blijkt dan ook beneden  $-62^\circ C$  volkomen isomorf te zijn met rhombisch NaCN. Bij  $-80^\circ C$  hebben we een aantal fraaie foto's kunnen maken, waarop de celafmetingen en parameterberekeningen zijn betrokken.

De celafmetingen zijn:

$$a = 4,24 \quad b = 5,14 \quad c = 6,16 \text{ \AA}$$

Het aantal moleculen per cel is 2 in analogie met de NaCN-structuur; het celvolume  $abc = 135 \text{ \AA}^3$  is de helft van dat van kubisch KCN ( $a^3 = 275 \text{ \AA}^3$ ). De röntgendiffractie is 1,59. Uitgedoofd zijn reflecties met  $h + k + l = 2n + 1$ .

De ruimtegroep is  $D_{2h}^{25}$  — Immm met de puntliggingen:

$$K: 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$C + N: \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 0; 0, y, \frac{1}{2}; 0 \bar{y} \frac{1}{2}$$

juist als bij NaCN.

De structuurfactor luidt:  $S = F_K \pm (F_C + F_N) \cos 2\pi ky$  waarbij het + resp. — teeken geldt voor reflecties met  $l$  even resp. oneven.

Hoewel de bepaling van de parameter niet zoo nauwkeurig kan geschieden als bij rhombisch NaCN hebben we in tabel V de berekening gegeven. De intensiteiten der reflecties hebben we geschat met een

zwartingsschaal en gecorrigeerd voor de gebruikelijke continue factoren. Een absorptiefactor hebben we niet in rekening gebracht, daar deze de gevonden verhouding slechts enkele procenten wijzigt.

Tabel V.  
Preciseering van de  $y$ -parameter in rhombisch KCN.

hkl	$\nu S^2$ berekend							$\nu S^2$ exp.
	$y = 0,095$	0,100	0,105	0,110	0,115	0,120	0,125	
200	69	69	69	69	69	69	69	16
121	78	85	90	97	104	111	119	23
022	78	75	71	67	64	60	53	15
004	46	46	46	46	46	46	46	13
123	56	59	63	68	72	76	82	16
222	106	101	97	92	86	81	77	21

De beste overeenstemming vinden we bij een waarde  $y = 0,110 \pm 0,010$  hetgeen overeenkomt met een afstand C—N = 1,10 Å. Met deze parameter hebben we de intensiteiten van het poederdiagram berekend. De overeenstemming is goed, zoals blijkt uit tabel VI.

Voor de C—N afstand vinden we dus nagenoeg dezelfde waarde als in rhombisch NaCN. Uit teekeningen (zie fig. 2 en 3 voor NaCN) blijkt, dat in beide zouten de CN-groep ook nauwkeurig dezelfde afmetingen heeft.



Tabel VI.  
 KCN rhombisch poederdiagram.  
 Cu-K $\alpha$ -straling, R = 27.4 mm.  
 T = - 80° C.  $\gamma$  = 0,110

hkl	10 <sup>3</sup> Sin <sup>2</sup> $\vartheta$		Intensiteit	$\nu$ S <sup>2</sup> berekend
	berekend	waargenomen		
011	38.0	38.4	m	27
101	48.5	48.8	zz	15
110	55.4	55.5	zsz	185
002	62.4	62.5	s	104
020	89.6	90.5	m	44
112	118.0	118.4	zs	250
200	132.0	132.4	m	69
121	138	139	m <sup>+</sup>	97
022	152	153	m <sup>-</sup>	67
013	163	163	zz	20
211	170	170	s*)	{ 41
103	173	174	}	{ 13
202	194	194	ms	108
031	217	220	m <sup>+</sup>	{ 70
220	222			{ 53
130	235	235	zzz	26
004	250	249	z	46
123	263	264	z <sup>+</sup>	68
222	284	283	zm	92
213	295	296	zz <sup>+</sup>	{ 28
132	296			{ 45
114	306	306	ms <sup>+</sup>	138
301	313	—	—	10
310	319	318	z <sup>-</sup>	67
024	340	341	z	{ 40
033	342			{ 51
231	349	347	z	101
040	358	360	zzz <sup>-</sup>	5
204	382	380	ms	{ 68
312	382			{ 115
321	402	400	m**)	{ 49
141	407	406		{ 123
015	412	—	—	12
042	421	422	zzz <sup>-</sup>	{ 9
105	423			{ 8
303	437	440	zzz <sup>-</sup>	8
224	472	472	z	{ 65
233	474			{ 82
134	485	487	zzz	{ 32
240	490			{ 8
330	499	496	zzz <sup>-</sup>	15
125	513	510	zzz	42

\*) Binnenzijde van de lijn sterker dan de buitenzijde.

\*\*\*) Buitenzijde van de lijn sterker dan de binnenzijde.

## HOOFDSTUK IX.

### DE STRUCTUURBEPALING VAN RUBIDIUM CYANIDE.

*Bereiding.* We gingen uit van RbCl en zetten dit in waterige oplossing met twee- tot drievoudige overmaat  $\text{Ag}_2\text{O}$  om in RbOH. Aan de, in vacuo sterk geconcentreerde, RbOH oplossing voegden we een kleine overmaat watervrij HCN toe; door indampen in vacuo verkregen we het RbCN als fijn poeder. Bij afkoeling van het gesmolten zout ontstonden groote kristalbrokken, waaruit gemakkelijk cubi konden worden gespleten met een ribbe van enkele millimeters. Het gesmolten preparaat bevatte 98,7 % RbCN.

#### Lage-temperatuurmodificatie.

*Techniek der opnamen.* We hebben poederfoto's, draaikristal- en Weissenberg-opnamen gemaakt bij een temperatuur van  $-180^\circ \text{C}$ . De preparaten bevonden zich in Keesom-buisjes (diameter 0,5—0,8 mm, wanddikte 0,01 mm, lengte  $\pm 2$  cm) die aan beide zijden waren dichtgesmolten. De kristallen zaten ongeveer in het midden der buisjes geklemd.

Voor de draaikristal- en poederfoto's was de camera ( $R = 49,6$  mm) zoo opgesteld, dat de draaias verticaal stond met de goniometerkop naar beneden. De camera was niet afgesloten met een deksel; op het recht-opstaande preparaatbuisje druppelden we vloeibare zuurstof uit een koperen trechtertje met een fijn steeltje. Als men zorgt, dat de zuurstof niet te langzaam druppelt, vormt zich geen ijsaanslag op het buisje. Op de röntgenfoto's stond alleen een vage vloeistofring, afkomstig van de vloeibare zuurstof. Deze stoorde echter in het geheel niet, daar er geen reflecties vlak bij liggen.

Bij de Weissenberg-opnamen gingen we iets anders te werk, daar het niet mogelijk was deze camera met de as verticaal te plaatsen.

Fig. 12 laat de opstelling schematisch zien.

A is het preparaatbuisje met het kristalletje X, dat in de goniometerkop K is bevestigd. BB is een koperen buis met een spleet, welke er toe dient om slechts de gewenschte étagelijijn op de film FF te laten vallen. Het diafragma (niet geteekend) bevindt zich loodrecht op het vlak van de teekening.

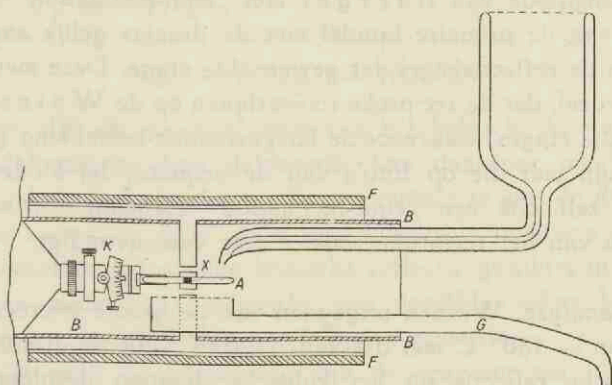


Fig. 12. Apparaat voor de opname van Weissenberg-foto's bij  $-180^{\circ}$ .

De vloeibare zuurstof stroomt in een fijn straaltje uit de Dewar-trechter op de punt van A en vloeit dan vanzelf over het geheele buisje heen. De overtollige zuurstof wordt afgevoerd via het koperen gootje G. De onderkant van de spleet in BB wordt door G gedeeltelijk afgeschermd, doch de bovenkant is geheel vrij, daar de zuurstof niet op het kristal zelf behoeft te worden gericht. Daar de beide helften van de film toch gelijk zijn, is de gedeeltelijke afscherming geen bezwaar. De trechter verbruikte per uur  $\pm 3$  liter vloeibare zuurstof, waarvan 1,2—1,4 l via G werden teruggewonnen. De Keesom-buisjes konden de plotselinge afkoeling, als de zuurstofstraal er op gericht werd, goed verdragen en bleven goed gecentreerd. Fig. 5a en fig. 5b laten opnamen zien van de aequator om  $[001]_{\text{kub}}$  \*) bij  $+20^{\circ}$  en  $-180^{\circ}$  C.

Het voor deze opnamen gebruikte preparaat was reeds vele malen gebruikt voor andere opnamen zonder opnieuw gecentreerd te worden.

Bij belichting van een Weissenberg-film gedurende slechts één rit ( $180^{\circ} = 9$  cm in ruim 3 min., diafragma 1,5 mm, 40 kV, 18 mA.) waren reeds enkele reflecties zichtbaar. Door nu de tijd te bepalen tusschen het begin der afkoeling en het oplichten van een dezer reflecties,

\*)  $[001]_{\text{kub}}$  beteekent, dat de as, waarom het kristal wordt gedraaid, betrekking heeft op het ongedeformeerde kubische kristal.



kregen we een indruk van de omzettingssnelheid van de kubische in de andere modificatie. Daarbij bleek, dat deze omzetting zeer snel verloopt. Binnen één seconde, nadat de vloeibare zuurstofstraal op het buisje was gericht, was de oplichtende reflectie reeds dubbel.

Behalve de aequator hebben we nog verschillende étages opgenomen volgens de methode van B u e r g e r met „equi-inclination”<sup>34</sup>). Hierbij is de hoek van de primaire bundel met de draaias gelijk aan de halve tophoek van de reflectiekegel der gewenschte étage. Deze methode heeft o.a. het voordeel, dat de reciproke roosterlijnen op de W e i s s e n b e r g-foto's voor die étages, waarvoor de bovenstaande betrekking geldt, gelijk van vorm zijn met die op foto's van de aequator bij loodrechte inval — deze is zelf ook een „equi-inclination” étagelijijn —, hetgeen het construeeren van het reciproke rooster zeer vereenvoudigt.

*Structuuranalyse.* We zijn uitgegaan van de groote overeenkomst der opnamen van  $-180^{\circ}$  C met die van  $+20^{\circ}$  C. Uit de draaikristalfoto's blijkt, dat elke reflectie uit het kubische diagram gesplitst wordt in 2 tot 10 reflecties, die alle vlak bij elkaar en vrijwel op de oorspronkelijke étagelijnen liggen. Uit de W e i s s e n b e r g-opnamen volgt, dat zoo'n groep reflecties inderdaad is afgeleid van één kubische reflectie, daar zij alle hetzelfde azimuth hebben als de oorspronkelijke kubische reflectie (zie fig. 5a en fig. 5b blz. 25).

Op de draaikristalfoto's zijn voorts zeer zwakke tusschenétages waar te nemen, zoowel op foto's om  $[001]_{\text{kub}}$  als om  $[110]_{\text{kub}}$ , hoewel op deze laatste veel zwakker dan op de eerste. Zij liggen nauwkeurig midden tusschen de „hoofdétages”.

Wij zijn er niet in geslaagd alle reflecties van hoofd- en tusschenétages af te leiden uit één rooster. Daar de tusschenétages zeer zwak zijn, hebben we ze eerst verwaarloosd; de mogelijkheid bestond immers, dat zij gemakkelijk zouden kunnen worden verklaard als het rooster was gevonden, dat aan de reflecties der hoofdétages ten grondslag ligt.

Voor deze laatsten hebben wij door probeeren een indicering kunnen vinden; het hieraan ten grondslag liggende rooster hangt zeer nauw samen met het rooster van rhombisch NaCN en KCN. De kubus deformeert zich bij RbCN niet tot een monokliene met gelijke  $a'$  en  $c'$  as zooals bij NaCN en KCN, doch tot een trikliene met gelijke  $a'$  en  $c'$  as en gelijke hoeken  $\alpha'$  en  $\gamma'$ . De deformatie is slechts zeer gering, zooals al volgt uit het feit, dat alle kubische reflecties zich splitsen in groepjes vlak bij elkaar liggende reflecties.

Uit deze trikliene cel is een kleinere elementaircel af te leiden, die

monoklien is, met de halve diagonalen van het  $a'c'$ -vlak als nieuwe  $a$  en  $b$  as, terwijl  $c = b'$  (zie fig. 6 op blz. 26). De afmetingen zijn:

Triklieën	Monoklieën
$a' = c' = 6,73 \text{ \AA}$	$a = 4,77 \text{ \AA}$
$b' = 6,66 \text{ \AA}$	$b = 4,87 \text{ \AA}$
$a' = \gamma' = 93\frac{3}{4}^\circ$	$c = 6,66 \text{ \AA}$
$\beta' = 91^\circ$	$\beta = 94,5^\circ$
$a_{\text{kub}} = 6,76 \text{ \AA} (-100^\circ \text{ C})$	

Het blijkt, dat elk mozaïekblokje van het kubische kristal zich onafhankelijk deformeert; deze deformatie kan daardoor op 12 manieren geschieden, daar de kubische as, die evenwijdig is aan de draaias, in de triklieën cel zoowel  $a'$  als  $b'$  als  $c'$  kan worden in positieve en negatieve richting. Daardoor wordt elke kubische reflectie gesplitst in alle daaruit af te leiden monoklieën reflecties; om dezelfde reden behouden de Weissenberg-foto's hun viertallige symmetrie.

Tabel VII geeft de berekening van de aequator om  $[001]_{\text{kub}}$  weer. Er komen uitsluitend reflecties voor met  $h + k + l = 2n$  (monoklieën indicering). De cel is dus ruimtelijk gecenterd. Uit de intensiteiten volgt echter, dat deze centering niet geheel juist kan zijn.

Tabel VII.

RbCN om  $[001]_{\text{kub}}$ . Aequator. $T = -180^\circ \text{ C}$ .  $\text{CuK}\alpha$ -straling.  $R = 28,7 \text{ mm}$ .

Oorspronkelijke kubische reflectie	$10^3 \sin^2 \vartheta$		h k l triklieën indicering	h k l monoklieën indicering	Int.	Vlakkenfactor
	waargen.	berekend				
200	51 <sup>5</sup>	51	$\begin{cases} 200 \\ 020 \end{cases}$	$\begin{cases} 110 \\ \overline{110} \end{cases}$	} zzs	2
	55 <sup>5</sup>	54	002	002		
400	206	205	$\begin{cases} 400 \\ 040 \end{cases}$	$\begin{cases} 220 \\ \overline{220} \end{cases}$	} zs	2
	218	216	004	004		
600	460	461	$\begin{cases} 600 \\ 060 \end{cases}$	$\begin{cases} 330 \\ \overline{330} \end{cases}$	} m	2
	486	486	006	006		
800	818	820	$\begin{cases} 800 \\ 080 \end{cases}$	$\begin{cases} 440 \\ \overline{440} \end{cases}$	} z	2
	864	864	008	008		

Tabel VII. (Vervolg.)

RbCN om  $[001]_{\text{kub.}}$  Aequator.T = -180° C. CuK $\alpha$ -straling. R = 28,7 mm.

Oorspronkelijke kubische reflectie-	$10^3 \sin^2 \vartheta$		h k l trikliene indiceering	h k l monokliene indiceering	Int.	Vlak- ken- factor			
	waargen.	berekend							
220	101	99 <sup>5</sup>	$\overline{202}$	$\overline{112}$	} ms	1			
			$\overline{022}$	$\overline{1\overline{1}2}$		1			
			$\overline{220}$	020		1			
			220	200		1			
			$\overline{202}$	$\overline{112}$		} m	1		
$\overline{022}$	$\overline{1\overline{1}2}$								
440	399	398	$\overline{404}$	$\overline{224}$	} z <sup>+</sup>	1			
			$\overline{044}$	$\overline{22\overline{4}}$		1			
			$\overline{440}$	040		1			
			418	400		zz	1		
			445	444		$\overline{404}$	$\overline{224}$	} z	1
$\overline{044}$	$\overline{224}$								
660	892	895	$\overline{606}$	$\overline{336}$	} zz <sup>+</sup>	1			
			$\overline{066}$	$\overline{33\overline{6}}$		1			
			$\overline{660}$	060		zz	1		
420	247	247	$\overline{402}$	$\overline{222}$	} z	2			
			$\overline{420}$	$\overline{130}$		2			
			256	$\overline{204}$		z	2		
			262	420		z	2		
			270	271		$\overline{402}$	$\overline{222}$	zz	2
			280	279		$\overline{204}$	114	z	2
			620	500		496	$\overline{602}$	$\overline{332}$	} zz
$\overline{504}$	$\overline{240}$	2							
518	$\overline{206}$	$\overline{116}$			} zm		2		
533	$\overline{520}$	420					2		
555	532	$\overline{602}$			$\overline{332}$		zz	2	
555	555	$\overline{206}$			116		zm	2	
820	850	850	$\overline{802}$	$\overline{442}$	zz <sup>-</sup>	2			
			860	$\overline{820}$	350	-	2		
			881	880	$\overline{820}$	$\overline{530}$	zz	2	
			889	891	$\overline{208}$	$\overline{118}$	m	2	
			900	898	$\overline{802}$	$\overline{442}$	zz	2	
			938	939	$\overline{208}$	118	m	2	
640	639	640	$\overline{604}$	$\overline{334}$	zz <sup>-</sup>	2			
			$\overline{640}$	150	} z <sup>+</sup>	2			
			655	$\overline{406}$		$\overline{226}$	2		
			680	680	$\overline{640}$	510	z	2	
			709	712	$\overline{604}$	$\overline{334}$	zz	2	
			725	727	$\overline{406}$	226	z <sup>+</sup>	2	



De intensiteiten van de reflectiegroepen onderling zijn niet vergelijkbaar, daar het kristal niet was afgeslepen. In de groepen zelf kunnen we de intensiteiten echter wel vergelijken, daar ze door het kristal in nagenoeg dezelfde stand worden gereflecteerd. De invloed van de CN-groep op de intensiteit is zeer gering, daar het Rb-ion zwaar is (voorts de C en N-atomen elkaar gedeeltelijk tegenwerken). Onderlinge intensiteitsverschillen van reflecties uit één groep worden dus veroorzaakt door de vlakkenfactor en de onderlinge tegenwerking der Rb-ionen.

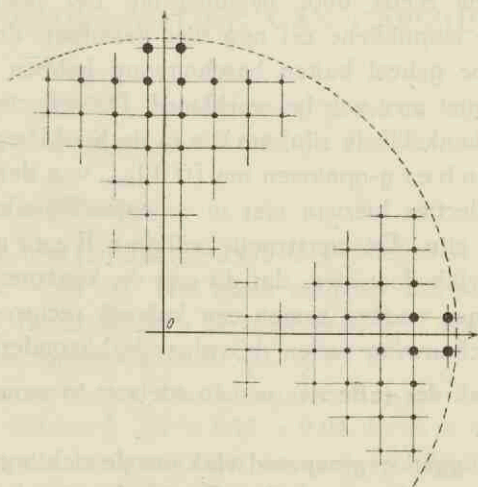


Fig. 13. Reciprook rooster van de eerste tussenétage om  $[001]_{\text{kub.}}$  van RbCN.

Nu blijkt, dat de reflecties met lage  $k$  steeds belangrijk sterker zijn dan die met hoge  $k$ . Zeer frappant is dit te zien in de reeks 110—002 tot 440—008. De Rb-ionen liggen dus wel nauwkeurig in de lijn  $x = \frac{1}{2}$ ,  $z = \frac{1}{2}$ , doch niet precies op de plaats  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . De afwijking is zoo groot ( $y = \pm 0,09$ ), dat er dan zeker indices met  $h + k + l = 2n + 1$  zouden moeten optreden. Om dit laatste te voorkomen, ligt het voor de hand aan te nemen, dat de Rb-ionen hier statistisch verdeeld liggen over de plaatsen  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \pm y, \frac{1}{2}$ . Daar deze structuur nog op vele andere punten onzeker is, zijn we hier niet nader op ingegaan.

Uit de ligging der reflecties op een draaikristalfoto kan men met behulp van een geschikte lijnenfiguur<sup>35)</sup> gemakkelijk de hoek  $\rho$  tusschen de netvlaknormalen en de draaias bepalen. Bij de opnamen van RbCN bij  $-180^\circ$  C liggen de reflecties niet nauwkeurig op de étagelijnen, doch de afwijkingen zijn gering. Op de aequator is de afwijking van  $90^\circ$  hoogstens  $1^\circ$ .

De deformatie van de kubische cel kan zoo plaats vinden, dat een der

kubusvlakken zijn oorspronkelijke stand in de ruimte behoudt en de anderen enkele graden van richting veranderen; het is ook mogelijk, dat alle kubusvlakken en daarmee alle ribben hun stand in de ruimte iets wijzigen. In beide gevallen moeten de reflecties niet meer alle nauwkeurig op de étagelijnen liggen. In het eerste geval moeten afwijkingen tot  $4^\circ$ , in het tweede tot  $2^\circ$  optreden. Deze afwijkingen komen echter niet voor, hetgeen vooral op de hoogere étages, waar een kleine verandering van  $\rho$  een groote verschuiving der reflectie ten gevolge heeft, duidelijk blijkt.

Komen we dus reeds door bestudeering der hoofdétages tot de conclusie, dat de monokliene cel nog niet vaststaat, de tusschenétages, die we tot nu toe geheel buiten beschouwing hebben gelaten, kunnen er in het geheel niet mee worden verklaard. De reflecties daarin maken den indruk, onafhankelijk te zijn van die in de hoofdétages.

Uit *Weissenberg*-opnamen om  $[001]_{\text{kub.}}$  van deze tusschenétages blijkt, dat de reflecties hiervan niet in groepjes bij elkaar liggen, doch alle enkelvoudig zijn. De constructie volgens *Buenger*<sup>34)</sup> van het reciproke roostervlak doet zien, dat dit een vierkantsnet is (fig. 13). De verschillende étages vormen samen een kubisch reciprook rooster.

Bij nadere beschouwing vallen de volgende bijzonderheden op:

- a. De intensiteiten der reflecties nemen toe met toenemende afbuigingshoek.
- b. De reflecties liggen gegroepeerd vlak om de richtingen der oorspronkelijke kubusassen. Naarmate de reflecties daar verder vandaan liggen, nemen de intensiteiten af.
- c. Hiermee hangt samen, dat de hoogere tusschenétages steeds zwakker worden.
- d. De roostergedeelten om de beide kubusassen hebben mogelijk niets met elkaar te maken. De beide kubusassen gedragen zich bij de deformatie identiek, zoodat de viertallige symmetrie der opnamen geen beteekenis behoeft te hebben.
- e. Als we een indicering willen opstellen voor dit net alleen, dan moeten alle reflecties drie oneven indices hebben in een kubisch rooster, waarvan de ribbe twee maal zoo groot is als die van de kubische modificatie bij kamertemperatuur.
- f. In de reflectiegroepen der hoofdétages zouden, betrokken op de groote cel, reflecties gezocht moeten worden met even indices. Echter zou op deze wijze telkens slechts één der reflecties uit een groepje kunnen worden „verklaard”.

## HOOFDSTUK X.

### DE STRUCTUURBEPALING VAN CAESIUMCYANIDE.

*Bereiding.* Het CsCN bereidden we op dezelfde wijze als het RbCN. Het ongesmolten preparaat bevatte 96,1 % CsCN.

#### Rhomboëdrische modificatie.

De modificatie met parallel gerichte CN-groepen is bij CsCN stabiel beneden  $-50$  à  $-60^{\circ}$  C. Het bleek mogelijk het poederdiagram van deze modificatie rhomboëdrisch te indiceeren met een ribbe  $a = 4,22 \pm 0,01$  Å en een tophoek  $\alpha = 86^{\circ} 21' \pm 5'$ .

Met één molecule per cel berekenen we  $d_{-80^{\circ}} = 3,50$ , terwijl we bij directe bepaling vonden  $d_{-80^{\circ}} = 3,43 \pm 0,04$ . Er is in de afmetingen van de cel zeer veel overeenkomst met het enkelvoudige kubische rooster van de andere modificatie. Uit ruimtelijke overwegingen volgt, dat het cyaan zich in het centrum van de cel bevindt, met zijn lange as gericht langs de trigonale as (zie fig. 7).

De ruimtgroep wordt dan  $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$  met de puntliggingen voor Cs: 000, C en N:  $\pm xxx$ . De waarde van  $x$  is natuurlijk in het geheel niet te bepalen, daar de CN-groep als geheel nauwelijks te bespeuren is.

Uit tabel VIII blijkt n.l. dat de intensiteiten vrijwel uitsluitend bepaald worden door de continue factoren en de vlakkenfactor. Alleen de verhouding der intensiteiten van 200 tot 210 zou er op kunnen wijzen dat bij 200 de verstrooide golven van Cs en CN met elkaar in phase zijn en bij 210 in tegengestelde phase zijn.

#### Kubische modificatie.

Het zout heeft „CsCl”-structuur. De röntgendiffractie — uit  $a = 4,28$  Å ( $20^{\circ}$  C) — bedraagt 3,34. Daar van de CN-groep niets te merken is, heeft het geen zin in een tabel de berekeningen van het zeer eenvoudige poederdiagram te geven.



Tabel VIII.  
CsCN rhomboëdrisch poederdiagram.  
CuK $\alpha$ -straling, R = 27.4 mm.

$$T = -80^\circ \text{ C. } \sin^2 \vartheta = A (h^2 + k^2 + l^2) - B (hk + kl + lh), \quad A = 0,0334; \quad B = 0,0040$$

hkl	$10^3 \sin^2 \vartheta$		Intensiteit	vlakken factor
	berekend	waargenomen		
100	33.4	32.8	st	6
110	62.8	62.5	st	6
110	70.8	70.2	st	6
111	88	87.1	zz	2
111	104	103.4	zm	6
200	134	134	m	6
210	159	158	m	12
210	175	175	m <sup>-</sup>	12
211	180	180	z <sup>-</sup>	6
211	204	205	m <sup>+</sup>	12
211	212	211	z <sup>-</sup>	6
220	251	250	zzz	6
221	269	268	zz	6
220	283	282	z <sup>-</sup>	6
221	301	301	z	6
300	301			6
221	317	315	z	12
310	322	323	z	12
311	339	340	zzz	6
310	346	347	z	12
222	353	353	zzzz	2
311	371	371	z <sup>-</sup>	12
311	387	388	zzz	6
320	410	411		12
222	417	415	zz	6
321	424	426	zzz	12
320	458	459		12
321	464	464	zz	12
321	488	487		12
321	496	495	zz	12
322	504	505	zzzz	6
400	534	534	zzz	6
410	552	552	zz	12
411	565	566	zzz	6
330	565			6
331	574			6
410	584	586	z <sup>-</sup>	12
311	584			12

CsCl en CsBr gaan bij hoge temperatuur ( $\pm 450^\circ \text{C}$ ) over in een modificatie met steenzoutstructuur<sup>28</sup>). Wij hebben onderzocht of CsCN deze overgang ook vertoont.

Het CsCN is hygroscopisch en cyaniden in het algemeen zijn erg gevoelig voor  $\text{CO}_2$  en bij hoge temperatuur voor zuurstof. Daarom deden we het gepoederde zout in Keesom-buisjes van Jena-glas (diameter 0,7 mm, wanddikte 0,01 mm), die geëvacueerd werden. Deze buisjes konden een temperatuur van  $500^\circ \text{C}$  uithouden. We bevestigden ze in een verwarmingsspiraal in het centrum van de camera. Spiraal en buisje konden gezamenlijk worden gedraaid om hun as. Op deze wijze verkregen we het diagram van de spiraal (NiCr-draad) te samen met dat van het CsCN. De lijnen 100 en 110 van het CsCN lagen binnen de eerste lijnen van de draad, zoodat we geen hinder van dit dubbele diagram hadden. De temperatuur van het preparaat bepaalden we door in dezelfde opstelling in plaats van het preparaat een thermoelement in een dun glazen buisje aan te brengen en het verband tusschen de gloeistroom door de spiraal en de temperatuur te bepalen.

Tot aan het smeltpunt van CsCN ( $\pm 350^\circ \text{C}$ ) vonden we geen aanduiding van een modificatiewijziging. Steeds stonden op de foto's de karakteristieke lijnen 100 en 110, bij hoogere temperatuur natuurlijk wat verschoven door de uitzetting. De lineaire uitzettingscoëfficiënt is over het gebied van  $-50^\circ \text{C}$  tot  $+350^\circ \text{C}$  ongeveer  $0,85 \times 10^{-4}$ , hetgeen een zeer normale waarde is (CsCl  $0,65 \times 10^{-4}$  tusschen  $+25^\circ$  en  $450^\circ \text{C}$  volgens röntgenografische gegevens<sup>28</sup>)).

## HOOFDSTUK XI.

### DE STRUCTUURBEPALING VAN AMMONIUMCYANIDE <sup>1)</sup>.

#### Bereiding.

Het zout ontstaat onder warmteontwikkeling bij het leiden van gasvormig droog  $\text{NH}_3$  over watervrij  $\text{HCN}$ . Het zoo gevormde zout hebben we in vacuo gesublimeerd in *Keesom*-buisjes, die werden afgesmolten. Het zout was dan geheel kleurloos, doch ontleedde onder bruinkleuring boven  $+ 10^\circ \text{C}$  in ongeveer een week tijd.

Door kort verwarmen met de *Föhn* van het wijde gedeelte der *Keesom*-buisjes, lieten de kristallen van de wand los en ontstond een poeder, dat in het capillair te brengen was en waarvan we poederopnamen konden maken. Ook bij lage temperatuur waren op deze wijze opnamen te maken, daar dan het capillair door een koude luchtstroom gekoeld werd; het capillair was dan het koudste punt en er sublimeerde hoogstens wat zout naar binnen. Het was echter niet mogelijk op deze wijze opnamen boven kamertemperatuur te maken, daar dan al het  $\text{NH}_4\text{CN}$  wegsublimeerde uit het capillair. We moesten dus capillairtjes met het poeder afsmelten van de rest van de *Keesom*-buisjes; dit moest gebeuren zonder dat er schadelijke ruimte in het capillair was waarin het  $\text{NH}_4\text{CN}$  zou kunnen sublimeren. Dit is ons niet gelukt door eenvoudig afsmelten. Het zout werd warm door het afsmeltvlammetje en verdampte daardoor zoo snel, dat het dichtgesmolten puntje altijd gaatjes hield. Daarom hielden we wel een vrij groote schadelijke ruimte bij het afsmelten van het capillair, doch braken het puntje (dat toch meestal nog open was) er weer af en duwden er een passend glasstaafje in ter opvulling. Het lukte om capillair en staafje samen dicht te smelten. We hebben hiermede een foto bij  $+ 35$  à  $40^\circ \text{C}$  kunnen maken. Bij hoogere temperatuur ontleedt het zout te snel. Het smeltpunt (onder eigen dissociatiedruk, dus eigenlijk smelttraject) ligt bij  $65$ — $67^\circ \text{C}$ ; het smelten heeft plaats onder sterke ontleding.

<sup>1)</sup> Gaarne wil ik op deze plaats den Heer J. C. van Vessem, chem. cand. hartelijk dank zeggen voor zijn hulp bij de experimenteele bewerking van dit hoofdstuk.



Bij bewaren van het gesublimeerde zout in de afgesmolten buis bij een temperatuur van  $-5^\circ$  tot  $-15^\circ$  C ontstonden door langzame sublimatie fraaie kristallen, die tot 1 mm groot waren, meestal in de vorm van rechthoekige parallelpipeda met rechte uitdooving, soms van oktaeders. Door zeer snel te werken, lukte het deze kristallen over te brengen in dunwandige capillairtjes, die dichtgesmolten werden. Hoewel de vlakken en ribben door sublimatie afgerond werden, was het mogelijk de kristallen te richten en zoo draaikristalopnamen te maken.

### Structuuranalyse.

De röntgenopnamen voeren tot een tetragonale cel; de optische gegevens zijn met deze symmetrie in overeenstemming. We hebben draaikristalfoto's gemaakt om  $[100]$ ,  $[001]$  en  $[\bar{1}\bar{1}0]$  bij kamertemperatuur en een om  $[\bar{1}\bar{1}0]$  bij  $-45^\circ$  C.

Verder hebben we poederfoto's gemaakt bij  $+37^\circ$ ,  $+20^\circ$ ,  $-40^\circ$  en  $-80^\circ$  C. Alle foto's zijn gemaakt met koperstraling.

*Celafmetingen.* De celafmetingen zijn:

$$a = 4,16 \text{ \AA} \quad c = 7,61 \text{ \AA} \quad c/a = 1,829 \text{ (bij } +20^\circ \text{ C).}$$

Met twee moleculen per cel berekenen we voor de dichtheid 1,11 terwijl  $d_{\text{exp}} = 1,10$  (door zweving in benzol-tetrachloorkoolstofmengsels bepaald).

*Ruimtegroep.* Bij hkl, hk0 en hhl treden geen uitdoovingen op. In de zône  $[0kl]$  zijn de reflecties met  $l = 2n + 1$  uitgedoofd. De ruimtegroep is dus  $D_{2d}^6 - P4c2$ ,  $C_{4v}^3 - P4cm$  of  $D_{4h}^{10} - P4/mcm$ . Voor de benodigde twee- en viertallige puntliggingen voeren deze ruimtegroepen tot dezelfde structuur. Uitwendig hebben we geen afwijking der holoëdrie waargenomen, wat  $D_{4h}^{10}$  als ruimtegroep zou aanwijzen.

C en N liggen samen op een viertallige puntligging. Het is niet mogelijk C en N in deze ruimtegroepen op twee verschillende tweetallige puntliggingen te leggen.

*Bepaling der atoomligging:* De viertallige puntligging, welke op grond der uitdoovingen voor C en N slechts in aanmerking komt, is

$$xx0; \bar{x}\bar{x}0; \bar{x}x\frac{1}{2}; \bar{x}x\frac{1}{2}.$$

Voor  $NH_4$  blijven er 3 tweetallige puntliggingen:

$$a. \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{4}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{4} \quad b. 00\frac{1}{4}, 00\frac{3}{4} \quad c. \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

Ligging c is onmogelijk, daar 002 zwak is waargenomen en 004 sterk: alle atomen kunnen dus niet in evenwijdige vlakken op afstanden  $\frac{1}{2}c$

liggen. Evenzoo wordt b uitgesloten daar 100 en 210 zwak en 110 en 200 sterk zijn. Er blijft dan puntligging a over, die goede aansluiting van waarneming en berekening geeft en ook op ruimtelijke gronden zeer plausibel is.

De structuurfactor luidt:

$$\begin{aligned}
 S &= +F_{\text{NH}_4} + (F_{\text{C}} + F_{\text{N}}) \cos 2\pi hx \cos 2\pi kx \text{ voor } h+k=2n \\
 S &= -F_{\text{NH}_4} + (F_{\text{C}} + F_{\text{N}}) \cos 2\pi hx \cos 2\pi kx \text{ ,, } h+k=2n+1 \\
 S &= -F_{\text{NH}_4} + (F_{\text{C}} + F_{\text{N}}) \cos 2\pi hx \cos 2\pi kx \text{ ,, } h+k=2n \\
 S &= +F_{\text{NH}_4} + (F_{\text{C}} + F_{\text{N}}) \cos 2\pi hx \cos 2\pi kx \text{ ,, } h+k=2n+1 \\
 S &= 0 \quad - (F_{\text{C}} + F_{\text{N}}) \sin 2\pi hx \sin 2\pi kx \text{ ,, }
 \end{aligned}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} l=4n \\ \\ l=4n+2 \\ l=2n+1 \end{array}$$

De verstrooiende vermogens van C en N hebben we ontleend aan de tabellen van James en Brindley<sup>32)</sup>. Voor  $\text{NH}_4^+$  hebben we de curve voor N gebruikt, bij kleine afbuigingshoek gecorrigeerd voor het verstrooiend vermogen der waterstofatomen:

Tabel IX.  
Verstrooiend vermogen van  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{CN}^-$ .

	$\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0,0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$\text{NH}_4^+$	10	7,8	4,7	3,0	2,3	1,9	1,6 <sup>6</sup>
$\text{CN}^-$	14	10,4	7,2	5,2	4,2	3,6	3,2 <sup>6</sup>

Voor de parameter x volgt uit de intensiteiten van de zône [hko] de waarde 0,09.

Bij berekening der intensiteiten van de zône [okl] blijkt, dat de berekende waarden van  $S^2$  voor reflecties met hooge l steeds te groot zijn ten opzichte van reflecties van ongeveer gelijke afbuigingshoek met kleine l.

Ook is de serie 002 zwak, 004 sterk, 006 afwezig, 008 zwak-matig, niet geheel normaal. Voor 006 wordt een duidelijk waarneembare intensiteit berekend.  $I_{008}$  is kleiner dan  $I_{402}$  terwijl we juist de omgekeerde verhouding berekenen.  $S_{008} = 2F_{\text{NH}_4} + 2(F_{\text{C}} + F_{\text{N}})$ ; een verzwakking kan dus ontstaan doordat: A. de  $\text{NH}_4$ -groepen een kleine afwijking vertoonen der parameters  $z = \frac{1}{4}$  en  $z = \frac{3}{4}$  of B. de  $\text{CN}$ -groep een zoodanige parameter in de z-richting heeft dat de  $\text{CN}$ -groepen elkaar wat tegenwerken.

Deze laatste mogelijkheid is de juiste, daar 006 niet is waargenomen, terwijl  $S_{006} = -2F_{\text{NH}_4} + 2(F_{\text{C}} + F_{\text{N}})$  ver boven de grens der waar-



neembaarheid ligt. Als  $\text{NH}_4$  een parameter had, zou de eerste term absoluut kleiner,  $S_{006}$  dus slechts grooter worden. Heeft daarentegen de CN-groep een parameter, dan wordt de bijdrage der CN-groepen kleiner, waardoor  $S_{006}$  afneemt.

We hebben onderzocht of een structuur te vinden is, waarbij de CN-groepen afwisselend een kleine parameter boven of onder de vlakken  $z=0$  en  $z=1/2$  hebben en de omringing der  $\text{NH}_4$ -groepen overal dezelfde is.

B<sub>1</sub>) Dit is mogelijk als we een andere elementaircel beschouwen, waarbij de  $[110]$ - resp.  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -assen der oude cel de nieuwe tetragonale assen zijn. De CN-groepen als geheel krijgen dan dezelfde afwijking ten opzichte van hun ligging in de ideale structuur als de broomionen in tetragonaal  $\text{NH}_4\text{Br}^{41)}$  ten opzichte van hun ligging in de kubische structuur. De 4 CN-groepen in deze vergroote cel kunnen niet kristallografisch gelijkwaardig zijn, evenmin als de 4  $\text{NH}_4$ -groepen. De ruimtegroep wordt  $D_{2d}^5 - P4m2$  met de puntliggingen:

$$\begin{aligned} \text{C + N:} & \text{ a. } x_1 0 z_1; \bar{x}_1 0 z_1; 0 x_1 \bar{z}_1; 0 \bar{x}_1 \bar{z}_1 \\ & \text{ b. } x_2 1/2 z_2; \bar{x}_2 1/2 z_2; 1/2 x_2 \bar{z}_2; 1/2 \bar{x}_2 \bar{z}_2 \\ \text{NH}_4: & \text{ a. } 0 1/2 z_3; 1/2 0 z_3 \\ & \text{ b. } 0 1/2 z_4; 1/2 0 z_4 \end{aligned}$$

Als we nu stellen  $x_1 = x$ ,  $x_2 = 1/2 + x$ ,  $z_1 = 1/4 + z$ ,  $z_2 = 1/4 - z$ ,  $z_3 = 0$  en  $z_4 = 1/2$ ,

krijgen we de gezochte structuur. Ten opzichte van de structuur in  $D_{4h}^{10}$  is de oorsprong  $1/4 c$  verschoven. De parameter  $z$  is dus de afwijking der CN-groepen ten opzichte der ideale structuur in  $D_{4h}^{10}$ ; deze moet de waarde 0,020 à 0,025 hebben, bepaald uit de verhouding van 006 en 008 tot enkele naburige reflecties. Bij berekening blijkt echter, dat tengevolge der celvergrooting op de foto om  $[100]$  (oorspronkelijke indicering, dus hier  $[110]$ ) tusschenétages zouden moeten optreden met reflecties van aanzienlijke intensiteit. Dit is niet het geval, zoodat deze structuur moet worden gewijzigd.

B<sub>2</sub>) Het is echter niet noodig, dat de CN-groepen evenwijdig aan de vlakken  $z=0$  en  $z=1/2$  liggen. Ze kunnen er ook een hoek mee maken en wel zoo, dat het eene atoom van de groep boven en het andere onder deze vlakken staat. Bij behoud der tetragonale symmetrie is dit alleen mogelijk met celvergrooting door verdubbeling der  $c$ -as. We komen dan in de ruimtegroep  $C_4^2 - P4_1$  tot de volgende puntligging:

$$\begin{aligned} \text{C of N: } & x, x, z; x, \bar{x}, 1/4 + z; \bar{x}, \bar{x}, 1/2 + z; \bar{x}, x, 3/4 + z \\ \text{N of C: } & \bar{x}, \bar{x}, z; \bar{x}, x, 1/4 - z; x, x, 1/2 - z; x, \bar{x}, 3/4 - z \\ \text{NH}_4: & 1/2 \ 1/2 \ 1/8; 1/2 \ 1/2 \ 3/8; 1/2 \ 1/2 \ 5/8; 1/2 \ 1/2 \ 7/8 \end{aligned}$$

Bij de berekening blijkt, dat ook in deze structuur door de celvergrooting extra reflecties met vrij aanzienlijke intensiteiten moeten optreden in de aequator der opnamen om  $[100]$ . Deze zijn echter afwezig, zoodat ook deze structuur niet juist kan zijn.

B<sub>3</sub>) Er blijft niets over dan, onder behoud der oorspronkelijke cel,





nomen (zie tabel X). Voor de waarde van  $B_2$  werd gevonden 1,5 bij  $20^\circ \text{ C}$  en ten hoogste 0,3 bij  $-45^\circ \text{ C}$ .

Tabel XI.

$\text{NH}_4\text{CN}$ . Preciseering  $x$ -parameter uit poederdiagram.  $\text{CuK}\alpha$ -straling.  $R = 27,4 \text{ mm}$ ,  
 $T = +20^\circ \text{ C}$ .

h k l	$10^3 \sin^2 \vartheta$	$\nu S^2 \text{ exp.}$	$\nu S^2$ berekend met $B_2 = 1,5$				
			$x = 0,087$	0,090	0,093	0,096	0,099
213	263	30	22	24	26	29	32
220	274	15	19,5	18	16	15	14
221	284	40	37	41	44	47	50
204	300	45	50	48	45	42	40

Tabel XII.

$\text{NH}_4\text{CN}$  om  $[001]$ .  $T = +20^\circ \text{ C}$ .  
 $\text{CuK}\alpha$ -straling.  $R = 49,6 \text{ mm}$ .  $x = 0,093$ .

h k l	$10^3 \sin^2 \vartheta$		$\nu S^2$ berekend	I geschat
	berekend	waargen.		
100	34,2	34,4	3,2	zm
110	68,4	68,2	124	zzs
200	137	136	78	zs
210	171	171	5,2	z
220	274	274	10,9	m
300	308	308	10,5	m
310	342	342	6,4	z
320	445	446	11,0	$z^+$
400	547	—	0,6	—
410	581	581	31,0	zm
330	616	617	4,0	zzz
420	685	—	1,4	—
500	} 855	855	22,5	} zm
430			3,0	
510	890	—	2,0	—

Wij preciseerden vervolgens, met gebruikmaking van deze  $B_2$ -waarde, de  $x$ -parameter uit een aantal dicht bij elkaar gelegen reflecties van het poederdiagram (tabel XI). Met behulp van een zwartingschaal zijn de intensiteiten geschat. De verhouding 220/221 is op de poederfoto moeilijk te schatten, daar 220 zeer zwak is. Deze hebben we gemeten op een draaikristalfoto om  $[001]$ ; door een vrij sterke splitsing der étagelijnen lagen de reflecties 220 en 221 vlak bij elkaar, zodat de intensiteiten vergelijkbaar waren. Wij vonden voor  $x$  een waarde van 0,093

Tabel XIII.  
 $\text{NH}_4\text{CN}$  om  $[100]$ .  $T = +20^\circ \text{C}$ .  
 $\text{CuK}\alpha$ -straling.  $R = 49,6$  mm.  $x = 0,093$ .  $B_2 = 1,5$ .

	$10^3 \sin^2 \theta$		$S^2$ berekend	$S^2_e - B_1 \sin^2 \theta$	$S^2$ exp.
	berekend	waargenomen			
010	34	34	1,6	12	8
002	41	41	4,2	30	30
012	75	75	129	860	$\approx 800$
020	137	137	39	230	$\approx 200$
004	164	164	62	340	$\approx 300$
022	178	179	1,4	7	8
014	198	198	0,2	1	3
024	301	300	15,2	61	65
030	308	307	10,5	42	40
032	349	349	2,7	10	10
006	369	—	0	0	—
016	403	403	17,6	56	75
034	472	472	7,0	19	30
026	506	507	1,3	3	5
040	546	—	0,3	1	—
042	587	589	19	40	45
008	655	655	10,2	22	20
036	677	677	2,1	4	4
018	689	—	0,5	1	—
044	710	—	0	0	—
028	792	792	4,8	6	6
050	856	856	22,5	26	25
052	867	—	1,7	2	—
046	915	918	8,4	8	10
038	963	965	2,9	3	3

Tabel XIV.

Berekening van de intensiteiten der reflecties  $[00l]$  met roterende CN-groepen.

00l	$S^2$ geschat	$S^2$ berekend
002	30	15
004	300	150
006	—	19
008	20	0

$\pm 0,003$  \*). Uit tabel XII blijkt, dat deze  $x$ -parameter de intensiteitsopenvolging overal bevredigend weergeeft.

Vervolgens werden de waarden van  $x$  en  $B_2$  ( $20^\circ \text{C}$ ) ook getoetst aan alle  $[0kl]$ -reflecties en tevens de waarde van  $B_1$  bepaald uit het

\*) De in tabel X weergegeven berekeningen zijn de in volgende benadering met deze verbeterde  $x$ -parameter berekende waarden.



intensiteitsverloop over deze film (tabel XIII). De uiteindelijke overeenstemming laat niets te wensen over.

De gevonden parameters zijn derhalve:

$$x = 0,093 \pm 0,003 \quad C-N = 1,10 \pm 0,04 \text{ \AA}.$$

Bij  $20^\circ \text{ C}$  zijn  $B_2 = 1,5$  en  $B_1 = 1,2$

of

$$\sqrt{u_2^2} = 0,21 \text{ \AA} \quad \text{en} \quad \sqrt{u_1^2} = 0,18 \text{ \AA}.$$

Uit  $B_{2-45^\circ \text{ C}} < 0,3$  volgt:  $\sqrt{u_2^2}_{-45^\circ \text{ C}} < 0,1 \text{ \AA}$ .

Tabel XIV laat zien, dat de CN-groepen bij kamertemperatuur zeker nog niet roteeren; de reflecties (001) zijn hier berekend met de formule

$$S = \pm F_{\text{NH}_4} + (F_{\text{C}} + F_{\text{N}}) J_0(x)$$

waarin  $\sin a = 1$  en  $\rho = 0,55 \text{ \AA}$ .

## HOOFDSTUK XII.

### DE STRUCTUURBEPALING VAN LITHIUMCYANIDE.

#### Bereiding van LiCN.

*Bereiding HCN.* Voor de beide methodes, die we beproefd hebben om LiCN te bereiden, was watervrij blauwzuur noodig. We geven de door ons gebruikte apparatuur ter bereiding daarvan; hoewel deze bereidingswijze aan de literatuur<sup>36)</sup> ontleend is, lijkt ons de gebruikte koelvloeistofcirculatie bij de condenseering van het HCN het vermelden waard. (Zie fig. 14).

Wij losten 410 g NaCN (8 Mol; het NaCN bevatte 4 % onzuiverheden) en 450 cm<sup>3</sup> geconcentreerd H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (925 g = 8½ Mol) beiden op tot 1 l. Deze oplossingen lieten we uit de beide scheidtrechters P en Q in het trechtertje B vloeien. Daarin had de eigenlijke reactie plaats. De oplossing van NaHSO<sub>4</sub> stroomde over in de rondbodem A (inhoud 5 l).

Het HCN, dat in B ontwikkeld werd, stroomde via de leege flesch E en de U-buizen F, gevuld met gegloeid CaCl<sub>2</sub>, naar de koeler G. Het vloeibare HCN vloeiende tenslotte in de rondbodem H. Deze werd gekoeld met ijs. E en F waren geplaatst in een waterbad van 30—40° C om condensatie van HCN (kookpunt 26° C) te voorkomen. Het kwikventiel C en de kraan D waren veiligheden bij eventuele verstopping. I was een CaCl<sub>2</sub> buisje.

Als koelvloeistof voor G diende pekels, die we met behulp van de rechts van G afgebeelde opstelling lieten circuleeren. De drijfkracht voor deze circulatie werd door een waterstraalpompe geleverd. Als de pomp niet liep, stond de pekels in L tot N<sub>2</sub> en was de flesch O leeg. Zetten we nu de pomp aan, dan werd de pekels via 1 en 3 uit L gezogen en door 1 en 2 in O gepompt. Als het niveau in L tot N<sub>1</sub> was gezakt, zoog de pomp door 1 lucht naar O met een beetje pekels. De onderdruk was dan bijna weg en de pekels stroomde tengevolge van zijn eigen gewicht door 2 weg en via koelspiraale M, koeler G en buis 3 naar L terug. Het niveau

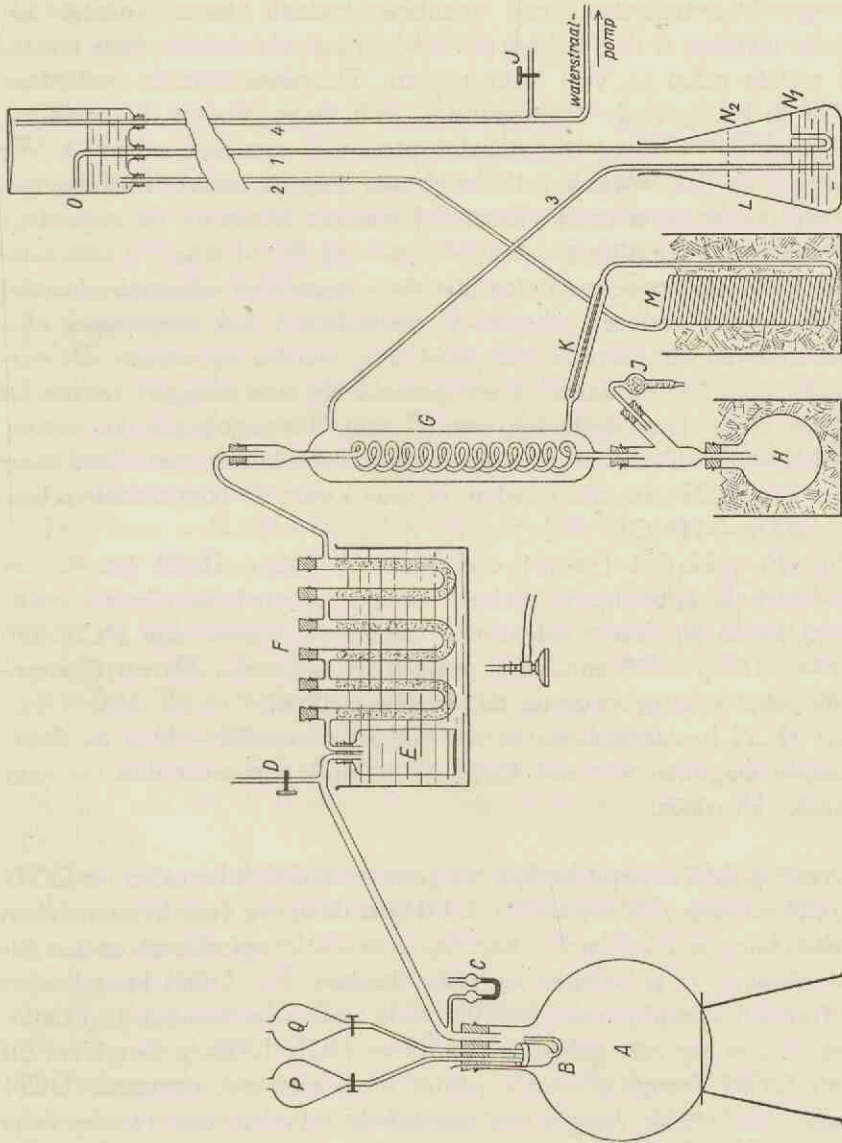


Fig. 14. Apparaat voor de bereiding van HCN.



in L zou dan weer gaan stijgen, als niet met de lucht telkens wat pekkel mee naar boven werd gezogen. De vloeistof circuleerde dus uit O door buis 2, M, G en buis 3 naar L en vandaar via buis 1 weer naar O. Dat we hier inderdaad een circulatie hadden, kwam, omdat het systeem tusschen 2 en 3 geheel gevuld was met vloeistof en buis 1 maar heel weinig pekkel en veel lucht bevatte. Daardoor was de onderdruk in O slechts gering. O was ruim 1,5 meter boven L geplaatst. De hoogte van G deed er natuurlijk niets toe, mits niet boven O. We verkregen op deze wijze een flinke stroom door de koeler. In K bevond zich een thermometer in de vloeistof. J was een kraan om de onderdruk op te heffen bij het stilzetten van het apparaat. Buis 1 was in O horizontaal omgebogen, om te vermijden, dat door spatten en schuimen vloeistof door de buis 4 verloren ging. In L moest buis 1 ook omgebogen zijn, omdat anders lucht en pekkel niet gelijktijdig werden opgezogen. De vertinde koperen koelspiraal M werd gekoeld met een mengsel van ijs en zout. De koeler G en de leiding van M naar G waren gepakt in watten. Beneden  $-14^{\circ}$  C mocht de temperatuur in de koeler niet dalen daar anders het HCN vast zou worden. Bij ons kwam de temperatuur echter nooit onder  $-11^{\circ}$  C.

Uit 410 g NaCN (96 %) verkregen we 185 g HCN (86 % van de theoretische opbrengst). De koeler kon de groote hoeveelheid warmte, die vrij kwam bij deze condensatie (condensatiewarmte van HCN 250 cal/g<sup>37</sup>), 185 g in 40 minuten), gemakkelijk afvoeren. De uit G stroomende pekkel was niet warmer dan ongeveer  $0^{\circ}$  C.

Het HCN bewaarden we in hoeveelheden van 20—30 g in dichtgesmolten ampullen met wat  $\text{CaCl}_2$ . Het blijft dan meer dan een jaar volmaakt kleurloos.

*Bereiding LiCN.* Eerst hebben we getracht LiCN te bereiden uit LiOH en HCN volgens J. Meyer<sup>38</sup>). LiOH maakten we door lithiumoxalaat te behandelen met kalkmelk ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  is te slecht oplosbaar) en het filtraat in vacuo in te dampen op een waterbad. Het LiOH kristalliseert zeer fraai als monohydraat. Bij  $100^{\circ}$  C in vacuo verliest het dit kristalwater. Het is ons niet gelukt uit LiOH en HCN LiCN te bereiden. Of we nu LiOH droog, of onder aether of benzol met overmaat HCN behandelden, steeds kregen we na enkele minuten een zwarte taaie massa met een donkerroodbruine vloeistof er boven. Koelen met ijs en zout hielp niets. In vacuo boven  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werd de taaie massa niet vast. Als we het HCN toevoegden aan een waterige oplossing van LiOH, werd de vloeistof bijna onmiddellijk rood. Door indampen in

vacuo was ook hieruit niets te krijgen. De oplossing werd strooperig en er kristalliseerde op de oppervlakte hoogstens wat  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  uit. Door herhaaldelijk behandelen met actieve kool werd de roode oplossing wel lichtgeel, maar ook hieruit wilde niets kristalliseeren bij indampen. De strooperige vloeistof rook wel duidelijk naar HCN; er zal dus wel LiCN aanwezig zijn geweest.

Na deze mislukking hebben we ons gewend tot de methode van Perret en Perrot<sup>30</sup>). Deze auteurs lieten lithiummetaal in benzol reageeren met een mengsel van benzol en blauwzuur. Ook zij hebben gemerkt dat water de groote vijand is bij deze reactie. Zij stelden vast dat de reactie zeer snel moest verlopen. Langer dan een kwartier mocht de inwerking van HCN op Li niet duren, anders werd het LiCN donker. Zij maakten zeer dunne blaadjes lithium door het onder benzol in een mortier uit te pletten. Dit lijkt veel eenvoudiger dan het is, daar de dichtheid van lithium 0,534 is, dus veel kleiner dan die van eenige koolwaterstof. De dunne blaadjes moeten dus òf in een inert droog gas worden bewaard òf op een of andere manier onder de benzol worden gehouden.

Met deze werkwijze slaagden wij aanvankelijk ook niet. Hoewel de benzol op natrium was gedroogd, liep lithium bijna direct hierin aan. Ook waren wij niet in staat de zeer dunne blaadjes Li voortdurend onder de oppervlakte te houden. De benzol verdampte direct van het metaaloppervlak als dit kwam boven drijven, waardoor het onmiddellijk oxydeerde. Bij de inwerking van blauwzuur op de geoxydeerde blaadjes ontstond weer water, waardoor de proef mislukte.

Het lithium moet zeer dun uitgeplet worden, want een proef met blaadjes van 0,5 à 1 mm dik mislukt, daar de reactie te lang duurt ( $\pm 1$  uur).

Eerst toen we de benzol door zeer viskeuze paraffineolie vervingen, hebben we een bruikbaar preparaat verkregen. De paraffineolie was zeer gemakkelijk te ontwateren door verhitting op  $250^\circ\text{C}$  en loste heel weinig zuurstof op. Zij bevochtigde het metaaloppervlak goed en verdampte natuurlijk niet. Een blaadje lithium bleef geheel helder als het dreef op de paraffineolie. Onder paraffineolie konden we het lithium dan ook goed pletten tot blaadjes van ongeveer 0,1 mm dik.

Inplaats van een 1 : 1 benzol-blauwzuurmengsel gebruikten we onverdund blauwzuur en lieten dit op het lithium in de paraffineolie inwerken. De reactie ging dan zoo heftig dat er behalve waterstof ook vrij veel HCN ontweek ondanks ijskoeling. Het HCN voegden we daarom in porties toe, in totaal een 10—15 voudige overmaat. We gebruikten



steeds 0,3 à 0,4 g Li voor een proef ( $\pm 1/20$  gramatoom). In 1 à 2 minuten was de reactie dan afgelopen en we verkregen in de paraffineolie een fraai wit zout.

Bij de afscheiding van het zout uit de paraffineolie bleek duidelijk een bezwaar van deze werkwijze. Wij konden ondanks herhaald uitwassen met op natrium gedroogde aether nooit alle paraffineolie en daarmee ook resten HCN verwijderen. Dit uitwassen moest zeer vlug geschieden, daar het zout buitengewoon hygroscopisch is.

Het door ons verkregen zout smolt bij  $150^\circ \text{C}$  (Perret en Perrot geven op  $160^\circ \text{C}$ ) en verkleurde hierbij sterk. Het stelde echter kristallijn en wij konden het zoo gebruiken voor onze proeven, zoodat we geen moeite gedaan hebben een fraai, kleurloos smelbaar, preparaat te verkrijgen.

Bij titratie met  $\text{AgNO}_3$  vonden we 90 % LiCN in een ongesmolten fijnkorrelig in vacuo zooveel mogelijk van aether en HCN bevrijd preparaat. Daar het zout nog wat paraffineolie bevatte, en we slechts zeer weinig ( $\pm 35$  mgr) van het door hydrolyse sterk naar HCN ruikende zout zonder speciale voorzorgen hebben afgewogen, was het gehalte aan LiCN in het zout ongetwijfeld hoger. Naar bekend vormen verontreinigingen, mits zij geen mengkristallen vormen met het hoofdbestanddeel, geen bezwaar bij de röntgenanalyse.

### De structuuranalyse van LiCN.

*Inleiding.* Uitwendig is over de kristallografische eigenschappen niets bekend. Wijlen Dr. H. J. Verweel, die van Perret en Perrot in 1935 enkele kristallen ontving, vermeldt, dat de dubbele breking slechts klein is, met  $n_y$ , in de richting van de a-as,  $< 1,44$  ( $n_{\text{paraffineolie}}$ ).

Verweel heeft foto's gemaakt om [010], [001] en [110] met Cu-straling en om [010], benevens een poederfoto met Cr-straling. Wij hebben draaikristal- en Weissenberg-opnamen gemaakt om [100].

*Celafmetingen.* In overeenstemming met de gegevens die we uit Amsterdam ontvingen, vonden we dat LiCN rhombisch kristalliseert met

$$a = 3,73 \qquad b = 6,52 \qquad c = 8,73 \text{ \AA}$$

*Ruimtegroep.* Uitdoovingen bij hkl komen niet voor.

In de zône [hol] zijn uitgedoofd reflecties met  $l = 2n + 1$

„ „ „ [hko] „ „ „ „  $h + k = 2n + 1$

„ „ „ [okl] „ geen systematische uitdoovingen.

Verder valt op, dat de intensiteiten van hkl overeenkomen met die van  $(h + 2)kl$  en  $(h + 4)kl$ .



Uit de uitdoovingen volgt, dat als ruimtegroepen in aanmerking komen  $C_{2v}^9 - P2_1cn$  en  $D_{2h}^{16} - Pmcn$ , daar over de uitwendige symmetrie van het kristal niets bekend is.  $Pmcn$  moet de juiste ruimtgroep zijn, daar alleen hierin een der viertallige puntliggingen slechts in de  $x$ -richting parameter vrij is, zooals door de bovengenoemde wetmatigheid in de intensiteiten vereischt wordt.

*Bepaling der atoomligging.* Deze viertallige puntligging bij  $Pmcn$  is:

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

De structuurfactor voor deze ruimtgroep is voor de algemeene, acht-tallige puntligging:

$$A = 8 \cos 2\pi \left( hx + \frac{h}{4} \right) \cos 2\pi \left( ky + \frac{k+1}{4} \right) \cos 2\pi \left( lz \frac{h+k+1}{4} \right)$$

$$B = 0$$

Dit is voor onze viertallige puntligging te vereenvoudigen tot:

$$L = 4n \quad \begin{cases} k+1 = 2n & A = +4 \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz \\ k+1 = 2n+1 & A = -4 \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz \end{cases}$$

$$L = 4n + 2 \quad \begin{cases} k+1 = 2n & A = -4 \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz \\ k+1 = 2n+1 & A = +4 \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz \end{cases}$$

$$L = 4n + 1 \quad \begin{cases} k+1 = 2n & A = -4 \cos 2\pi ky \sin 2\pi lz \\ k+1 = 2n+1 & A = -4 \sin 2\pi ky \cos 2\pi lz \end{cases}$$

$$L = 4n + 3 \quad \begin{cases} k+1 = 2n & A = +4 \cos 2\pi ky \sin 2\pi lz \\ k+1 = 2n+1 & A = +4 \sin 2\pi ky \cos 2\pi lz \end{cases}$$

Het verschil in teeken der structurfactoren bij  $h = 4n$  en  $h = 4n + 2$  of  $h = 4n + 1$  en  $h = 4n + 3$  heeft voor de gewone „trial and error” analyse geen beteekenis, maar voor een Fourier-synthese natuurlijk wel, omdat we dan het teeken van  $S = \Sigma FA$  noodig hebben.

Bij de analyse van deze structuur zijn we uitgegaan van het idee, dat C en N röntgenografisch niet te onderscheiden zouden zijn. Dit was immers gebleken bij de analyse van de andere cyaniden. We hebben hierdoor het voordeel gehad, in de zônes [hol] en [hko] de termen van C en N bij de berekening van S te kunnen combineeren. Als verstrooiend vermogen van de „halve cyaangroep” namen we het gemiddelde van de verstrooiende vermogens van C en N uit de tabellen van James en Brindley<sup>32</sup>).

Voor de structuurfactoren komt er dan:

In de zône [h01]:

$$\pm S = 4 F_{Li} \cos 2\pi l z_{Li} + 8 \frac{F_{cy}}{2} \cos 2\pi l \left( \frac{z_{cy_1} - z_{cy_2}}{2} \right) \cos 2\pi l \left( \frac{z_{cy_1} + z_{cy_2}}{2} \right) \\ \text{voor } h = 2n$$

$$\pm S = 4 F_{Li} \sin 2\pi l z_{Li} + 8 \frac{F_{cy}}{2} \cos 2\pi l \left( \frac{z_{cy_1} - z_{cy_2}}{2} \right) \sin 2\pi l \left( \frac{z_{cy_1} + z_{cy_2}}{2} \right) \\ \text{voor } h = 2n + 1$$

In de zône [hko]:

$$\pm S = 4 F_{Li} \cos 2\pi k y_{Li} + 8 \frac{F_{cy}}{2} \cos 2\pi k \left( \frac{y_{cy_1} - y_{cy_2}}{2} \right) \cos 2\pi k \left( \frac{y_{cy_1} + y_{cy_2}}{2} \right) \\ \text{voor } h = 2n$$

$$\pm S = 4 F_{Li} \sin 2\pi k y_{Li} + 8 \frac{F_{cy}}{2} \cos 2\pi k \left( \frac{y_{cy_1} - y_{cy_2}}{2} \right) \sin 2\pi k \left( \frac{y_{cy_1} + y_{cy_2}}{2} \right) \\ \text{voor } h = 2n + 1$$

Het voordeel van deze combinatie der C- en N-termen springt direct in 't oog, daar in deze formules voorkomen  $(z_{cy_1} - z_{cy_2})$  en  $(y_{cy_1} - y_{cy_2})$ . Dit toch zijn de projecties van de afstand C—N op de c- en b-as. Wij stelden  $(z_{cy_1} - z_{cy_2}) = q$  en  $(y_{cy_1} - y_{cy_2}) = p$ . Deze C—N afstand was bekend uit de analyses der andere cyaniden en moest in LiCN wel ongeveer even groot zijn.

We hadden dan de relatie  $(pb)^2 + (qc)^2 = (C-N)^2 = 1,05^2 \text{ \AA}^2$ , waardoor het aantal parameters van 6 tot 5 verminderde. De bovengrens van p ( $q=0$ ) bedroeg 0,160, van q ( $p=0$ ) 0,120.

*Bepaling z-parameters.* We hebben eerst de z-parameters bepaald uit de film om [010]. De reflecties (001) komen hier voor tot de 10de orde en wel: 002 zeer zwak, 004 sterk, 006 zeer zeer zwak, 008 afwezig, 0010 matig.

Het Li-atoom verstrooit maar weinig, dus een sterke reflectie moet zeker in  $S^2$  een belangrijke bijdrage van de cyaangroep hebben.

a. Daar 0010 sterk is, moet dus  $\cos 2\pi 10q/2$  groot zijn.

b. Ook 004 is sterk, dus ook  $\cos 2\pi 4q/2$  moet groot zijn.

Uit a volgt bij nadere beschouwing  $q < 0,030$  of  $q > 0,070$

„ b „ „ „ „ „  $q < 0,100$ .

Om nu  $z_{Li}$ ,  $(z_{cy_1} + z_{cy_2})$  en q bij benadering te bepalen, hebben we de intensiteiten van 002, 006 en 008 nul gesteld. Het nul zijn der

betrokken structuurfactoren gaf 3 vergelijkingen met de 3 te bepalen parameters als onbekenden. Deze vergelijkingen hebben we grafisch opgelost door bij bepaalde  $q$   $z_{Li}$  uit te zetten tegen  $(z_{cy1} + z_{cy2})$ . Elke vergelijking gaf een curve en de snijpunten der 3 curven waren oplossingen. Voor  $q < 0,030$  waren ook bij benadering geen oplossingen te vinden. Voor  $q = 0,080$  waren er enkele gebieden waar de curven vlak bij elkaar kwamen. We hebben toen systematisch de „omgeving” der zoo bepaalde parameters afgezocht en de berekende intensiteiten vergeleken met de geschatte van de zône [h0l]. We vonden op deze wijze voor de waarden der parameters die het beste voldeden:

$$\begin{aligned} z_{Li} &= 0,375 \\ (z_{cy1} + z_{cy2}) &= 0,220 \text{ of } 0,280 \\ q &= 0,090 \end{aligned}$$

Dat we voor  $(z_{cy1} + z_{cy2})$  twee mogelijke waarden vonden, die geheel gelijke  $\nu S^2$  leveren, werd veroorzaakt door de zeer bijzondere waarde  $z_{Li}$ , waardoor vaak de bijdrage van Li tot den structuurfactor nul werd en teekenwisseling van de cyaanterm geen invloed had op de grootte van  $|S|$ .

*Bepaling y-parameters.* Vervolgens hebben we uit de zône [hk0] de y-parameters bepaald. Uit de afstand C—N en de grootte van  $q$  volgde voor  $p$ : 0,110. Daar de reflecties op de film nog al sterk waren gesplitst door het niet precies samenvallen van draai- en zône-as, was het mogelijk de vele in  $\sin^2\theta$  samenvallende reflecties toch te onderscheiden. De film was tamelijk kort belicht, zoodat er geen reflecties te zien waren met  $\sin^2\theta > 0,5$  behalve 400. Er stonden dus slechts weinig gegevens ter bepaling van de y-parameters ter beschikking, wat de gevonden waarden weinig nauwkeurig doet zijn. Wij vonden de volgende mogelijkheden:

$$\begin{aligned} y_{Li} &= 0,08 \text{ of } 0,42 \\ (y_{cy1} + y_{cy2}) &= 0,44 \text{ of } 0,56 \\ p &= 0,110 \end{aligned}$$

Deze parameters voor het lithium of cyaan konden we willekeurig combineeren; steeds kwam er dezelfde waarde voor  $|S|$ .

*Combinatie van y- en z-parameters.* Geen der combinaties heeft direct overeenstemming geleverd tusschen waarneming en berekening, doch door een vrij aanzienlijke verschuiving der y-parameters en een zeer geringe der z-parameters, hebben we bij een der combinaties overeenstemming bereikt. Het merkwaardige was echter dat de overeenstemming bij reflecties met hooge indices en dus groote afbuigingshoek veel beter



was dan bij die met kleine afbuigingshoek. Omtrent de oorzaak van dit verschijnsel vermoedden we, dat C en N in dit geval röntgenografisch wel onderscheiden zouden moeten worden. Juist bij kleine  $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$  (dus kleine afbuigingshoek) verschillen de verstrooiende vermogens van C en N volgens de tabellen van James en Brindley<sup>32)</sup> vrij aanzienlijk (tot 25 %); bij grotere  $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$  is het verschil slechts gering (eenige %). In dit geval moesten dus C en N hun vaste plaats in het rooster hebben, in tegenstelling tot de andere alkalicyaniden waar de CN-groepen aan de strenge symmetrie ontsnappen en hun richtingszin vermoedelijk willekeurig wisselt.

Bij berekening bleek, dat C en N bij het LiCN inderdaad te onderscheiden zijn en hun vaste plaatsen hebben. De intensiteitsopvolging was nu ook bij kleine afbuigingshoek geheel in orde te brengen. Het bleek, dat juist de reflecties 021 en 013, 031 en 014, die niet pasten bij de oude wijze van berekening, zeer gevoelig zijn voor deze differentiatie. Ook bij de film om [010] bleek het paar 202—006, dat niet geheel klopte, hiermede de juiste verhouding te krijgen.

Wij vonden voor de parameters:

	y	z
Li	0,46	0,175
C	0,255	0,192
N	0,130	0,090

De tabellen XVI, XVII en XVIII geven de geschatte en berekende intensiteiten bij de verschillende films. Bij de berekening hebben we parameters gebruikt die een weinig verschillen van de hierboven gegeven waarden. Deze nieuwe waarden volgen uit de nog te bespreken Fourier-synthese; zij zijn nauwkeuriger. Fig. 10 blz. 35 geeft de projectie van de structuur op (100).

*Preciseering der parameters door Fourier-synthese.* Daar alle atomen in de projectie op (100) nagenoeg vrij liggen en bij de differentiatie tusschen de atomen van de CN-groep geen enkel teeken der berekende structuurfactoren was veranderd, moest een Fourier-synthese van deze projectie dit onderscheid ook leveren.

De intensiteiten der reflecties worden bij grotere afbuigingshoek snel kleiner en zelfs op de sterkst belichte films, gemaakt met Cu-straling, zijn geen stippen zichtbaar met een  $\sin^2 \vartheta > 0,9$ . We hebben daarom van het apparaat, gericht volgens [100], Weissenberg-opnamen

gemaakt met Cu-straling. Het preparaat — een glazen buisje van 1 cm lang met een doorsnede van 0,4 mm en een wanddikte van 0,01 mm, waarin het zout zich bevond — was niet over de geheele lengte een éénkristal; ongeveer in het midden doorstraald, gaf het echter een enkelvoudig diagram.

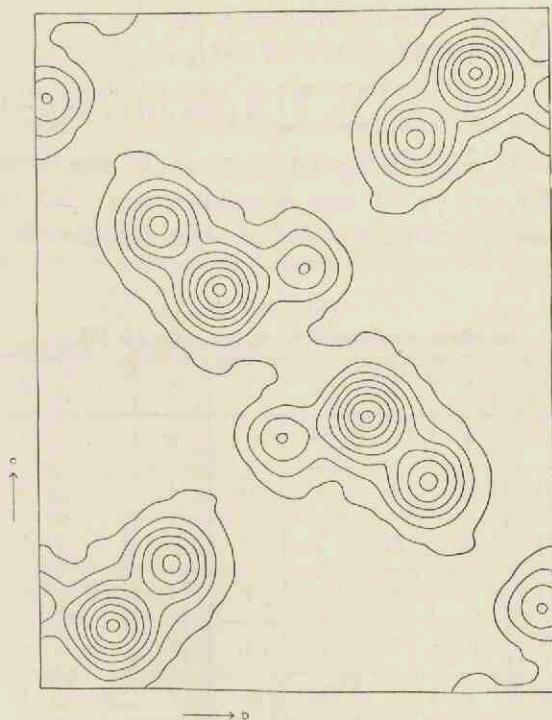


Fig. 15.

Fourier-synthese van de projectie op (100) van LiCN.

We hebben vijf foto's gemaakt met zeer verschillende belichtingstijden, om zoowel de zeer sterke als de zeer zwakke reflecties te kunnen schatten. We deden dit visueel met behulp van een zwartingschaaltje, gemaakt op hetzelfde filmmateriaal. We werkten met ongefilterde Cu-straling om ook de  $\beta$ -reflecties te kunnen schatten als contrôle. Wij vonden voor de verhouding van  $\alpha$ - tot  $\beta$ -straling ongeveer 7 : 1.

Met absorptie behoeften we geen rekening te houden. Het preparaat was cilindrisch (glazen buisje) en bovendien bleek bij berekening dat, dank zij de lichte atomen en de geringe dikte van het preparaat, de correctie maximaal slechts 1 % zou bedragen. Daar de onnauwkeurigheid

bij het schatten 15—20 % bedraagt, was een dergelijke kleine correctie geheel overbodig.

Na correctie voor polarisatie- en Lorentz-factoren, hebben we uit de intensiteiten door worteltrekking de structuurfactoren bepaald; de teekens hiervan ontleenden we aan de „trial and error” analyse.

De Fourier-reeks luidt voor de ruimtegroep van LiCN, Pmcn<sup>39)</sup>

$$\rho_{yz} = \left( \sum_k \sum_l S_{0kl} \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz \right)_{k+l=2n} - \left( \sum_k \sum_l S_{0kl} \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz \right)_{k+l=2n+1}$$

We voerden de sommeerung uit met behulp van strooken volgens Lipson en Beevers<sup>33)</sup> met intervallen van 1/60 van  $y=0$  tot  $y=1/2b$  en  $z=-1/4c$  tot  $z=+1/4c$ . Het resultaat is afgebeeld in fig. 15.

Tabel XV.  
Relatieve structuurfactoren der reflecties [0kl]

k/l	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0			9		23		4		1		4
1		34	45	9	4	14	4	—	4	3	2
2	20	11	12	21	5	4	2	5	6	3	2
3		11	5	5	13	7	4	5	—	—	
4	3	3	12	8	2	1	7	3	—	—	
5		—	7	—	9	—	4	—	1		
6	—	6	4	4	2	1	2	—			
7		4	2	2	1	—					
8	3	—	—								

We zien in deze figuur duidelijk drie verschillende atomen: Li, C en N. Dit resultaat van de „trial and error” analyse wordt dus geheel bevestigd. De parameters bepaalden we grafisch met behulp van doorsneden door de maxima. We vonden zoo:

	y	z
Li	0,471 ± 0,003	0,375 ± 0,003
C	0,255 ± 0,002	0,190 ± 0,002
N	0,142 ± 0,002	0,094 ± 0,002



We hebben deze waarden der parameters gebruikt bij de berekening der getabelleerde  $\nu S^2$  (tab. XVI, XVII en XVIII).

In de zône [okl] bleek bij deze berekening geen enkele structuurfactor van teeken te wisselen ten opzichte van de berekening met de parameters der „trial and error” analyse. Er behoefde dus geen correctie als 2<sup>de</sup> benadering op deze Fourier-synthese te worden aangebracht, en de gevonden parameters zijn de definitieve. Verder doet de intensiteitsberekening in deze zône zien, dat de verstrooiende vermogens der zeer lichte atomen, die door James en Brindley<sup>32)</sup> worden opgegeven, zeer bruikbaar zijn, zelfs bij de kleine atoomafstanden en de zeer sterke binding tusschen C en N die we hier aantreffen.

Tabel XVI.  
LiCN om [100] aequator.  $\text{CuK}\alpha$ -straling.  $R = 49,6$  mm.

hkl	$10^3 \sin^2 \theta$		$S^2$ berekend	$S^2 e^{-B \sin^2 \theta}$	$S^2$ waarg. *)
	berekend	waargenomen			
011	22	22	203	1120	1200
002	31	31	14	73	70
012	45	46	372	1860	2000
020	56	56	84	395	400
021	64	64	29	130	110
013	84	83	29	119	80
022	87	87	42	172	130
004	125	125	185	630	500
023	126		112	382	450
031	134	134	24	79	120
014	138	139	4	13	15
032	157	157	14	42	30
024	180	180	14	38	30
033	196	196	7	19	20
015	208	209	93	* 223	180
040	224	223	2	5	9
041	232	232	8	17	10
034	250	249	87	165	160
025	250		10	19	15
042	255	255	58	110	140
006	280	282	11	19	15
043	294	294	38	61	70
016	294		11	18	15
035	320	320	29	41	45
026	336	337	6	8	4
044	348	348	1	1	4
051	358	—	0	0	—
052	381	380	34	37	45
017	395	—	0	0	—
036	406	406	13	13	15
045	418	—	0	0	1
053	420		0	0	—
027	437	437	27	23	25

\*) Relatieve intensiteiten ontleend aan de Weissenberg-diagrammen.

Tabel XVI. (Vervolg.)  
LiCN om [100] aequator. CuK $\alpha$ -straling. R = 49,6mm.

h k l	$10^3 \sin^2 \vartheta$		S <sup>2</sup> berekend	S <sup>2</sup> e <sup>-B sin<sup>2</sup> <math>\vartheta</math></sup>	S <sup>2</sup> waarg. *)
	berekend	waargenomen			
054	474	474	100	75	80
008	497	—	5	3	1
046	504	—	78	48	50
060	504	503	0	0	—
037	507		21	13	20
018	511	511	30	18	20
061	512		48	29	35
062	535	533	26	14	15
055	544	—	3	2	—
028	553	554	70	35	40
063	574	573	30	14	20
047	605	605	23	9	7
038	623	—	5	2	—
064	628	629	18	6	6
056	630		70	25	20
019	644	644	18	6	7
029	686	688	21	6	7
071	694	694	38	10	15
065	698	—	3	1	1
072	717	716	36	9	6
048	721	—	8	2	—
057	731	—	8	2	—
039	756	755	2	0	—
073	756		14	3	3
0.0.10	778	780	81	16	15
066	784		36	6	5
0.1.10	792	794	26	4	5
074	810	811	18	3	2
0.2.10	834	836	27	4	5
058	847	847	18	3	2
049	854	—	0	0	—
075	880	880	11	1	—
067	885	—	10	1	—
080	895	894	65	7	8
081	903	—	0	0	—
0.3.10	904	—	1	0	—
082	926	—	3	0	—

\*) Relatieve intensiteiten ontleend aan de Weissenberg-diagrammen.

De intensiteiten op de films vallen veel sterker af met toenemende afbuigingshoek, dan we berekenen. Daarom hebben we in de zône [0kl] een temperatuurfactor van de vorm  $e^{-B \sin^2 \vartheta}$  in rekening gebracht. We verkregen overeenstemming tusschen waargenomen en berekende intensiteiten met  $B = 4,5$ ; dit komt overeen met een waarde van  $0,26 \text{ \AA}$  voor de wortel uit het gemiddelde kwadraat der verplaatsing. In de andere

Tabel XVII.  
LiCN om [010] aequator. CuK $\alpha$ -straling. R = 49,4 mm.

hkl	$10^3 \sin^2 \vartheta$		$\nu S^2$ berekend	I waargenomen
	berekend	waargenomen		
002	31	31	7	zz
102	74	74	220	zsz
004	124	124	92	zs
104	167	—	0	—
200	170	170	280	zsz
202	202	—	3	—
006	280	281	6	zzz
204	295	296	96	ms
106	323	324	40	m
302	416	418	40	m
206	451	449	6	zzz
008	497	—	2	—
304	509	—	1	—
108	540	542	48	z
306	665	667	23	zz
208	668		5	
400	685	685	95	m
402	716	—	3	—
00.10	778	778	41	z
404	809	805	38	zz
1.0.10	821	819	58	z—m
308	881	882	36	zz
2.0.10	949	951	73	z
406	965	—	2	—

Tabel XVIII.  
LiCN om [001] aequator. CuK $\alpha$ -straling. R = 49,4 mm.

hkl	$10^3 \sin^2 \vartheta$		$\nu S^2$ berekend	I waargenomen
	berekend	waargenomen		
020	56	56	84	s
110	57	56	650	zsz
130	169	—	1	—
200	171	170	280	zs
040	224	—	1	—
220	227	226	20	z
150	393	—	4	—
240	395	—	4	—
310	399	398	152	m
060	504	—	0	—
330	511	—	0	—
260	675	—	0	—
400	685	686	95	z
170	729	—	5	—
350	735	—	3	—
420	741	—	12	—
080	895	—	32	—
440	909	—	4	—

Het was mogelijk reflecties met gelijke  $\sin^2 \vartheta$  te onderscheiden, daar zij alle verdubbeld waren door een geringe desoriëntatie van het kristal.



zônes heeft het aanbrengen van een temperatuurfactor weinig zin, omdat daar de intensiteiten slechts kwalitatief geschat zijn. Een contrôle op de waarde van B bezitten we dus niet.

De verhouding van het aantal electronen der verschillende atomen bepaalden we uit den „inhoud" der maxima; dit was niet moeilijk, daar deze bij benadering axiaal-symmetrisch zijn. Waar twee maxima elkaar overlappen bleek de electronendichtheid vrijwel de som der, door axiaal-symmetrische extrapolatie verkregen, normale atoombichtheden ter plaatse. Dit vereenvoudigde de telling der tot elk atoom behorende electronen. Wij vonden zoo voor de verhouding van het aantal electronen, genormeerd op  $\text{Li} + \text{C} + \text{N} = 16$ :

$$\text{Li} : \text{C} : \text{N} = 2,2 : 5,9 : 7,9.$$

De nauwkeurigheid van deze cijfers is niet bijzonder groot, doordat de laagste niveaulijnen, die bij deze berekening veel gewicht in de schaal leggen, onregelmatig beginnen te verlopen.

## SUMMARY.

The crystal structures of the alkali cyanides were investigated. With most of these salts transitions occur between different crystal forms which are related with "rotation" of the CN-groups in the high temperature forms. The structures found are

	Low temp. form	High temp. form	Transition temperature
NaCN, KCN	orthorhombic (fig. 1 p. 14)	cubic rocksalt type cubic CsCl-type	+ 10,5° resp. - 62° C
RbCN	probably (fig. 6 p. 26)		between - 100° and - 180° C
CsCN	monoclinic rhombohedral (fig. 7 p. 29)		about - 55° C
NH <sub>4</sub> CN	tetragonal (fig. 9 p. 31)	?	continuous change
LiCN	orthorhombic (fig. 10 p. 35)	—	no transition

The orthorhombic forms of NaCN and KCN are isomorphous. The structure is of a deformed rocksalt type (see fig. 1) with two molecules per cell. Space group  $D_{2h}^{25}$ —Immm. Atomic positions: Na (K): 000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ .

$$C + N: 0y\frac{1}{2}; 0\bar{y}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 0.$$

Cell dimensions:

NaCN	KCN
$a = 3,74, b = 4,71, c = 5,61 \text{ \AA}$	$a = 4,24, b = 5,14, c = 6,16 \text{ \AA}$
$y = 0,115, C-N = 1,06 \text{ \AA}$	$y = 0,110, C-N = 1,10 \text{ \AA}$

In both these salts the form of the CN-ion appeared to be exactly the same, it has axial symmetry with a long axis of 4,30 Å and a diameter of 3,58 Å.

The low temperature form of RbCN is probably monoclinic at - 180° C. In this salt the structure is also of the deformed rocksalt type (see fig. 6). Cell dimensions:  $a = 4,77, b = 4,87, c = 6,66 \text{ \AA}, \beta = 94,5^\circ$ . Two molecules per cell. The Rb-ions are located approximately at the corners and the center of the cell. The exact positions of the CN-groups

are uncertain. We cannot yet give a detailed discussion of the structure because the analysis is a very intricate one due to twinning effects.

Below  $-55^{\circ}$  C **CsCN** crystallises in a rhombohedral pseudo-cubic structure (see fig. 7). Cell dimensions:  $a = 4,22 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 86^{\circ} 21'$ . Space group  $D_{3d}^5 - \bar{R}3m$ ; one molecule per cell. The CN-group is directed with its axis along the trigonal axis; its dimensions are the same, but for the difference by the greater coördination number, as in NaCN and KCN. This structure is of a slightly deformed CsCl-type.

In the cubic forms of **NaCN**, **KCN**, **RbCN** and **CsCN** (the first three of the rocksalt type, the last of the CsCl-type) the CN-groups must show a high degree of symmetry. This is possible by rotation of these groups or by statistical distribution over a number of preferential positions. On account of steric considerations the isotropic rotation seems improbable; moreover the CN-groups fit exactly between the cations if they are directed with their axes along the trigonal axes (in CsCN along the tetragonal axes) of the lattice. In the case of NaCN, with which the X-ray scattering of the cation is least, the nature of the "rotation" was considered in more detail.

The agreement between calculated and observed intensities of powder and rotation diagrams appeared to be just as good for both models (isotropic rotation or statistical distribution along the trigonal axes). However the intensity ratios of the reflections with equal diffraction angles (115/333, 600/442 and 117/551) appeared to be very sensitive for differences in the orientations of the CN-groups. New intensity data were obtained from *W e i s s e n b e r g* diagrams [110], which show all these reflection pairs. Here a new complication manifested itself: the only way to explain their intensity differences was by assuming that the cation has a more complicated location and is distributed statistically over a sixfold position round the parameter-free places. The deviation amounts to  $0,3 \text{ \AA}$  in the direction of the cube edges. The intensity data are few and not reliable enough to discriminate with certainty between the different orientations of the CN-groups. The isotropic distribution continues to give rather the best agreement between the estimated and calculated intensities.

**NH<sub>4</sub>CN** is tetragonal (see fig. 9). Cell dimensions:  $a = 4,16$ ,  $c = 7,61 \text{ \AA}$ , two molecules per cell. Space group  $D_{4h}^{10} - P4/mcm$  with the atomic positions for **NH<sub>4</sub>**:  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{4}$ .

$$C + N: xx0; \bar{xx}0; xx\frac{1}{2}; \bar{xx}\frac{1}{2}$$

$$x = 0,093, C-N = 1,10 \text{ \AA}.$$



This structure bears much resemblance to the CsCl-structure of the other ammonium halides; by the orientation of the CN-groups the cell is doubled in one direction.

It was found that the CN-groups oscillate in the planes (110) resp. ( $\bar{1}\bar{1}0$ ). This follows from the facts that the cell dimensions change considerably with temperature (the a-axis remaining nearly the same, the c-axis becoming much shorter with decreasing temperature) and that at room temperature intensity calculation of reflections with high third index, as compared with neighbouring reflections with low third index, gives much to high results. At + 20° C the root mean square amplitude of this special oscillation amounts to 0,21 Å.

Because of the rather fast decomposition of the salt at temperatures above + 20° C (melting point about 66° C) it was impossible to investigate if the rotation of the CN-groups becomes complete before melting.

LiCN is orthorhombic (see fig. 10). Cell dimensions:  $a = 3,73$ ,  $b = 6,52$ ,  $c = 8,73$  Å. Four molecules per cell. Space group  $D_{2h}^{16}$  — Pmcn. All atoms are lying in planes  $x = \frac{1}{4}$  and  $x = \frac{3}{4}$ . The positions of all atoms are:

$\frac{1}{4}y, z; \frac{3}{4}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ . The parameter values are

	y	z
Li	$0,471 \pm 0,003$	$0,374 \pm 0,003$
C	$0,261 \pm 0,002$	$0,190 \pm 0,002$
N	$0,142 \pm 0,002$	$0,094 \pm 0,002$

The distance C—N amounts to 1,14 Å.

The structure is of the fourfold coördination type, but a very distorted one with large empty channels along the a-axis. In this structure C and N could be distinguished by X-rays. Each atom of the CN-group has its own place unlike the other alkali cyanides in which the CN-groups show no polarity. This polarity manifests itself because of the small dimensions of the Li-ion. Consequently the Li-ion is surrounded very asymmetrically by one C- and three N-atoms. This indicates that the ionisation electron has been transferred from the Li- chiefly to the N-atom, which is confirmed by the electron density map of the a-axis projection (fig. 15).

## LITERATUUR

1. P. v. Groth, *Chemische Krystallographie I*, 203 (1906).
2. T. V. Barker, *Mineral. Mag.* **14**, 235 (1907).
3. P. A. Cooper, *Nature* **107**, 745 (1921); **110**, 544 (1922).
4. R. M. Bozorth, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 317 (1922).
5. G. Natta en L. Passerini, *Gazz. chim. ital.* **61**, 191 (1930).
6. J. M. Bijvoet en H. J. Verweel, *Rec. trav. chim.* **54**, 631 (1935).
7. H. J. Verweel en J. M. Bijvoet, *Z. Krist.* **A 100**, 201 (1938).
8. V. M. Goldschmidt, *Geochem. Vert. Ges.* **VII** (1926).
9. K. F. Bonhoeffer en P. Harteck, *Z. Phys. Chem.* **B 4**, 136 (1929).
10. K. Clusius en K. Hiller, *Z. Phys. Chem.* **B 4**, 166 (1929).
11. A. Eucken, *Z. Elektrochem.* **45**, 126 (1939).
12. C. P. Smyth, *Chem. Reviews* **19**, 329 (1936).
13. J. M. Bijvoet en J. A. A. Ketelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 625 (1932).
14. A. Eucken, *Z. Elektrochem.* **45**, 136 (1939).
15. C. Finbak en O. Hassel, *Z. Phys. Chem.* **B 32**, 130 (1936).
16. C. Finbak en O. Hassel, *Z. Phys. Chem.* **B 32**, 433 (1936).
17. J. C. Southard, R. T. Milner, en S. B. Hendricks, *J. Chem. Physics* **1**, 95 (1933).
18. C. Finbak en O. Hassel, *Z. Phys. Chem.* **B 35**, 25 (1937).
19. E. H. Wiebenga, *Particuliere mededeeling*.
20. A. Müller, *Proc. Roy. Soc. London* **A 127**, 417 (1930); **138**, 514 (1932).
21. J. de Wael, *Diss. Utrecht* 1938, blz. 61.
22. J. A. A. Ketelaar, *Diss. Amsterdam* 1933, blz. 68.
23. L. Pauling, *Phys. Reviews* **36**, 430 (1930).
24. R. H. Fowler, *Proc. Roy. Soc. London* **A 149**, 1 (1935); **151**, 1 (1935).
25. K. Schäfer, *Naturwissenschaften* **26**, 563 (1938).
26. F. Zernike, *Ned. Tijdschr. Natuurk.* **8**, 55 (1941).
27. C. H. Mac Gillavry, *Diss. Amsterdam* 1937, blz. 1—17.
28. C. D. West, *Z. Krist.* **A 88**, 94 (1934).
29. F. Isambert, *Compt. rend.* **94**, 959 (1882); *Ann. Chim. Phys.* **5**, 28, 342 (1883).
30. A. Perret en R. Perrot, *Helv. Chim. Acta*, **15**, 1165 (1932).
31. J. C. L. Favejee, *Diss. Utrecht* 1935, blz. 16.
32. R. W. James en C. W. Brindley, *Phil. Mag.* (7) **12**, 81 (1932).
33. H. Lipson en C. A. Beevers, *Proc. Phys. Soc.* **48**, 772 (1936).
34. J. M. Buerger, *Z. Krist.* **A 88**, 350 (1934).
35. J. D. Bernal, *Proc. Roy. Soc. London* **A 113**, 117 (1926).
36. *Organic Syntheses* **VII**, 50 (1927).
37. G. Bredig en L. Teichman, *Z. Elektrochem.* **31**, 449 (1925).
38. J. Meyer, *Z. anorg. allgem. Chem.* **115**, 203 (1921).
39. K. Lonsdale, *Structure Factor Tables*, blz. 41 (1936).
40. J. A. A. Ketelaar, *Diss. Amsterdam* 1933, blz. 62.
41. J. A. A. Ketelaar, *Nature* **134**, 250 (1934).

## STELLINGEN.

---

### I.

Het verdient aanbeveling alle „rotatie”-overgangen van kristallen te onderzoeken op de ruimtelijke verhoudingen.

### II.

Bij Weissenberg-opnamen van étagelijnen biedt de methode der „*equi-inclination*” volgens Buerger vele voordeelen boven die, waarbij de primaire röntgenstraling onder een rechte hoek met de draaias het kristal treft.

J. M. Buerger, *Z. Krist. A* 88, 350 (1934).

### III.

De verklaring, die Težak geeft voor de invloed van natriumchloride op de stabiliteit van pas gevormde zilverchloridesolen, is aan bedenkingen onderhevig.

B. Težak, *Z. Phys. Chem. A* 190, 257 (1942).

### IV.

Bragg en Williams hechten weinig waarde aan de verklaring, die door Borelius voor de hystereseverstijningen bij orde-wanorde overgangen van legeringen wordt gegeven. Hun opvatting, berustend op een schatting der relaxatietijden, is echter weinig gefundeerd.

G. Borelius, *Proc. Phys. Soc.* 49, 77 (1937).  
W. L. Bragg en E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc. London A* 145, 699 (1934); 151, 540 (1935).

### V.

Het is van belang voor het onderzoek van de kwaliteit van draaischakelaars, dat de proeven van Holm en zijn medewerkers



over de afschakeling van kleine gelijkstroomen bij lage spanning worden herhaald voor afschakelingen van kleine wisselstroomen van bedrijfsfrequentie bij lage spanning.

R. Holm, Technische Physik der elektrischen Kontakte. Berlijn 1941.

## VI.

Ook de benaming *s-a*-tocopherol voor kunstmatig verkregen *a*-tocopherol kan geen juist begrip geven van dat product.

W. John en H. Pini, Z. Physiol. Chem. 273, 225 (1942).

## VII.

De door Pitzer verrichte meting der entropie van zilverjodide is aan bedenkingen onderhevig.

K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. 63, 516 (1941).

## VIII.

Het is gewenscht de kristalstructuur der alkalihydrosulfiden en -hydroseleniden bij zeer lage temperaturen te onderzoeken.

W. Teichert en W. Klemm, Z. anorg. allgem. Chem. 243, 86 (1939).

## IX.

Voor het onderzoek van oliën, welke bij hooge spanning worden toegepast, is de bepaling van het additievermogen voor waterstof zeer belangrijk.

## X.

Wellicht hebben in de, bij kamertemperatuur bestendige, kubische modificatie van zilverjodide de zilverionen, evenals in de hexagonale modificatie, een afwijking van de parametervrije ligging.

## XI.

De opmerking van Ketelaar, betreffende de phaserelatie tusschen naburige roteerende groepen, geeft in de gegeven redactie aanleiding tot misverstand.

J. A. A. Ketelaar, Diss. Amsterdam 1933, blz. 64, 2e alinea.











D  
U  
18