



Physisch-chemische metingen aan 1,2-dihalogeen- en -dicyaanaethaan

<https://hdl.handle.net/1874/363941>

• gnr. 192, 1943

**Physisch-Chemische metingen
aan 1,2-dihalogeen- en
-dicyaanaethaan**

P. G. MEERMAN

s.
cht

**PHYSISCH-CHEMISCHE METINGEN
AAN 1,2-DIHALOGEEN- EN -DICYAANAETHAAN**

k 1491

BIBLIOTHEEK UNIVERSITEIT UTRECHT



3148 806 1

Physisch-Chemische metingen aan 1,2-dihalogeën- en -dicyaanaethaan

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
L. VAN VUUREN, HOOGLERAAR IN DE FACUL-
TEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,
VOLGENS BESLUIT VAN DE SENAAAT DER
UNIVERSITEIT TE VERDEDIGEN TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS-
EN NATUURKUNDE OP MAANDAG 26 JULI 1943
DES NAMIDDAGS TE 2 UUR.

DOOR

PIETER GERARD MEERMAN
GEBOREN TE ROTTERDAM

1 9 4 3

N.V. DRUKKERIJ EN UITGEVERSZAAK DE MERCUUR
HILVERSUM

Physisch-Chemische
Instituut van de Universiteit van
Utrecht

THE UNIVERSITY OF UTRACHT
DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY
AND ELECTROCHEMISTRY
LABORATORY OF ELECTROCHEMISTRY
AND ELECTROPHYSICS
THE UNIVERSITY OF UTRACHT
DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY
AND ELECTROCHEMISTRY
LABORATORY OF ELECTROCHEMISTRY
AND ELECTROPHYSICS



Promotor: Prof. Dr. J. M. BIJVOET

AAN MIJN OUDERS EN ZUSTER.
AAN HINKE.

5

HOOFDSTUK I.

Inleiding.

Over de structuur van de 1,2-dihalogeenaethanen bestaat reeds een vrij omvangrijke literatuur.

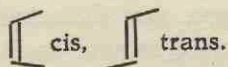
Er kunnen hier twee problemen onderscheiden worden:

1. Hoe is de vorm van de moleculen, d.w.z. hoe liggen, in de verschillende fasen, de twee halogeenatomen in het molecuul ten opzichte van elkaar?
2. Hoe gedragen de moleculen zich ten opzichte van elkaar in het kristalrooster?

Het in dit proefschrift beschreven onderzoek heeft betrekking op het tweede probleem; t.a.v. het probleem van de molecuulvorm in de verschillende fasen wordt in deze inleiding een overzicht van de stand van zaken gegeven.

In het „valentietetraëdermodel” der koolstof wordt een aethaanbinding voorgesteld door een gemeenschappelijk hoekpunt van twee tetraëders. Om de koolstof-koolstofas kan een intramoleculaire draaiing plaats hebben. Bij de aethaanbinding (gemeenschappelijke ribbe van twee tetraëders) bestaat deze draaiingsmogelijkheid niet. De vrije draaibaarheid van de C—C binding in tegenstelling tot de starheid der C=C binding wordt quantenmechanisch verklaard door de axiale symmetrie van de eigenfunctie der σ -binding in het eerste geval in tegenstelling tot de van de draaiingshoek afhankelijke waarde der eigenfunctie van de π -binding in het laatste (zie bijv. Eucken¹).

Bij de aethaanverbindingen zijn 2 standen te realiseeren, een cis- en een transconfiguratie. Met „valentiestreepjes”:



De beide stereoisomere aetheenderivaten kunnen in zuivere toestand worden afgescheiden. Zij verschillen in fysische en chemische eigenschappen; onder bepaalde omstandigheden (verhoogde temperatuur, katalytische invloeden, licht) kunnen ze in elkaar overgaan. Er blijkt zich een van de temperatuur afhankelijk evenwicht te kunnen instellen. In vele gevallen ligt de evenwichtstoestand bij lage temperatuur aan de trans-kant: dit is te verklaren door een onderlinge afstoting van de beide substituenten.

Dat we beide vormen zuiver verkrijgen, kunnen we verklaren door het aannemen van een hoge potentiaalberg, die de energie-minima bij cis- en transstand scheidt. Een indruk van de hoogte van deze potentiaalberg krijgen we uit de activeringsenergie, door H ø j e n d a h l ²⁾ bepaald voor de reactie maleïnezuur (cis) — fumaarzuur (trans). Deze is 15,8 kcal/mol. Het energieverval in de vaste fasen tussen deze beide stereoisomere zuren is uit het verschil in verbrandingswarmte bepaald op 6 tot 7 kcal/mol. De energie als functie van de hoek die de twee helften met elkaar maken, geeft een kromme als in fig. 1 a.

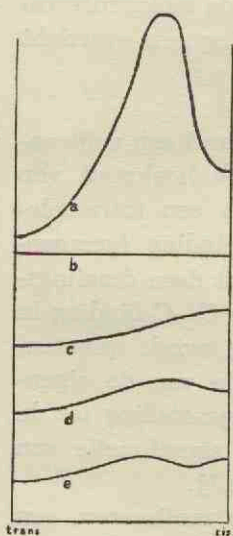


Fig. 1.
Energiekrommen
voor draaiing
tussen trans- en
cis stand.

Keren we nu terug tot de aethaenderivaten, dan vragen wij ons af hoe daar de energie-kromme loopt bij draaiing tussen de „trans” en de „cis” positie. Bij deze stoffen heeft men de verschillende isomeren niet zuiver in handen gekregen; er is dus niet een zo hoge potentiaalberg als bij de aetheenderivaten.

Aan de andere kant kan geen „vrije draaibaarheid”, in die zin, dat alle standen gedurende gelijke tijden gerealiseerd zijn, verwacht worden. Dit toch zou het geval zijn als alle standen energetisch gelijkwaardig waren (fig. 1 b); de aan de aethaankoolstof gesubstitueerde atomen zullen echter zodanige invloeden op elkaar uitoefenen, dat een of meer energie-minima optreden. Uit de buiging van electron- en Röntgenstralen en vooral uit metingen van dielectriciteitsconstante en onderzoeken over de R a m a n verstrooiing en

ultraroodabsorptie door de moleculen is dan ook gebleken dat er werkelijk toestanden van verschillende energie zijn. Voor een overzicht van de tot 1941 verrichte experimentele en theoretische onderzoeken op dit gebied aan aethaan en eenvoudige derivaten daarvan moge verwezen worden naar het proefschrift van M. C. Lebre³⁾. Over de Raman onderzoeken in het bijzonder is een overzicht gegeven door Kohlrausch en Wittek⁴⁾.

Voor de 1,2-dihalogeenaethanen blijkt uit de onderzoeken met electronen- en Röntgenstralen dat in hoofdzaak transmoleculen aanwezig zijn. Het diepste energieminimum ligt dus bij een transconfiguratie. Hoe hoger temperatuur, hoe meer moleculen van deze stand afwijken; het dipoolmoment, dat bij een transstand nul is, neemt inderdaad toe.

Fig. 1 c, d en e geven nu drie mogelijkheden voor de energie-kromme. Bij c is er geen tweede minimum; de top van de potentiaalkromme ligt hier in de cisstand. Bij d en e is er wel een tweede minimum; bij d ligt het in de cispositie. De kromme is dan van dezelfde gedaante als die voor de aetheenverbindingen, alleen vlakker. Bij e ligt het tweede minimum bij een tussen cis en trans liggende toestand. Bij draaiing over 360° komen we in dit laatste geval tweemaal een dergelijk minimum tegen; de beide configuraties waar dit het geval is zijn elkaars spiegelbeeld.

Het blijkt nu dat bij de vloeistof veel meer Ramanlijnen optreden dan bij de vaste stof. De frequentie van de nieuw bijgekomenen blijft bij temperatuurverhoging constant, terwijl de intensiteit (t.o.v. de intensiteit van de reeds bij de vaste stof aanwezige, met een transmodel te verklaren, lijnen) belangrijk kan stijgen (zie fig. 2 voor dibroomaethaan⁵⁾). Hieruit kan geconcludeerd worden: er zijn twee molecuulvormen aanwezig in de vloeistof, dus de mogelijkheid c wordt uitgesloten.

Tussen de mogelijkheden d en e (fig. 1) is echter nog geen beslissing te nemen.

In het Ramanspectrum zal het verschil tussen een cis-molecuul en een daarvan afwijkende configuratie alleen tot uiting komen in de polarisatietoestand van enkele lijnen, niet in hun aantal. Kohlrausch en Wittek⁴⁾ verdedigen een cis-

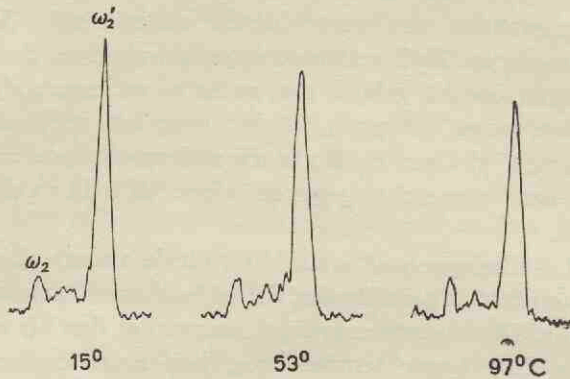
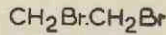


Fig. 2.

Fotometerkrommen van een deel van het Raman spectrum van 1,2-dibroomaethaan.

$$\omega_2(\text{cis}) 552 \text{ cm}^{-1},$$

$$\omega_2'(\text{trans}) 660 \text{ cm}^{-1}.$$

structuur. Hun analyse is echter niet volledig, alle te verwachten frequenties zijn niet gevonden en alle gevondene niet verklaard.

In een in 1941 verschenen publicatie verdedigen Edgell en Glockler⁶⁾ een afwijkende structuur en wel die waarbij de stand van de molecuulhelften 120° van de transpositie afwijkt. Een oordeel over de waarde van hun argumentatie kan hier nog niet gegeven worden wegens de ontoegankelijkheid van de oorspronkelijke literatuur.

De hoogte van het energieverval tussen de beide standen kan in de gasteestand worden berekend uit de evenwichtsconstante

$$K_x = \frac{[\text{cis}]}{[\text{trans}]} = \frac{Z_c}{Z_{tr}} \times e^{-E/kT}, \text{ waarin } Z_c \text{ en } Z_{tr}$$

de toestandssommen voor de beide vormen zijn en E het energieverval tussen de grondtoestanden is. Le Bret³⁾ heeft het quotiënt der toestandssommen abusievelijk $= 1$ gesteld; Linke⁷⁾ heeft het als een vooralsnog onbekende constante aangenomen. De waarde ervan is echter bij benadering wel te schatten; door de vèrgaande overeenkomst der moleculen treedt een groote vereenvoudiging op. Traagheidsmomenten en trillingsfrequenties zijn echter niet gelijk. Brengen we rotatie- en vibratiesommen in reke-

ning, onafhankelijk van elkaar, dan wordt voor een cis-transevenwicht zowel bij dichloor- als dibroomaethaan een energieverval van ± 1 kcal/mol gevonden ⁵⁾.

Bij deze berekening wordt voor het bepalen van de evenwichts-ligging gebruik gemaakt van de gegevens over de moleculaire polarisatie, bepaald door Zahn ⁸⁾ en Linke ⁷⁾.

Verschillende auteurs ^{3, 9)} hebben ook geprobeerd het enthalpie-verschil tussen beide molecuulvormen in de vloeistof te berekenen uit de verschuiving van het evenwicht met de temperatuur. Deze verschuiving wordt bepaald uit gegevens over diëlectriciteits-constante, resp. Raman intensiteit. Hierbij wordt dan de volkomen willekeurige veronderstelling ingevoerd, dat de molecuul-soorten ideaal in elkaar oplossen. De formule voor de verschuiving van het evenwicht $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{W^*}{RT^2}$, die hier toegepast wordt (W^* = enthalpieverschil), geldt nl. alleen in het ideale geval. De voor de gastoestand gebruikte formules (met toestandssommen berekend voor vrije moleculen) mogen zelfs in dat geval niet meer gebruikt worden, omdat in de vloeibare fase de moleculen niet als onafhankelijk te beschouwen zijn ⁵⁾. Uit de literatuur blijkt, dat dit soms uit het oog verloren is ^{3, 9)}.

Samenvatting: In vloeistof- en gasfase van de 1,2-dihalogeen-aethanen zijn 2 molecuulsoorten aanwezig; die met de laagste energie heeft transconfiguratie. Of de andere van de cis-stand afwijkt is met Raman opnamen en diëlectrische metingen moeilijk uit te maken. In de gasfase kan, uit de moleculaire polarisatie bij verschillende temperatuur, voor een cis-transevenwicht een energieverval tussen beide molecuulvormen van ± 1000 cal/mol berekend worden bij 1,2-dichloor- en -dibroomaethaan; aan dergelijke berekeningen voor de vloeistoof-toestand is weinig waarde te hechten.

Zowel in vast 1,2-dichloor-, -dibroom-, als -dijoodaethaan treedt een overgang op, getuige een sterke abnormaliteit in de soortelijke warmte-temperatuurkromme en een verandering in de diëlectri-citeitsconstante.

a. **Soortelijke warmte.** Uit de s.w.-temperatuurkrommen die door Railing ¹⁰⁾ en Pitzer ¹¹⁾ bepaald zijn, volgt dat in

dichlooraethaan een overgang plaats heeft die zich over een temperatuurtraject van ongeveer 40° voltrekt, terwijl het dibroomaethaan een discontinue overgang vertoont.

Vóór het overgangspunt loopt de s.w. belangrijk op; vlak er na valt zij op de waarde die 100° C lager bereikt was, terug. De maximale s.w. wordt in dichlooraethaan bij -96° C gevonden; het overgangspunt in dibroomaethaan ligt bij $-23,56^\circ$ (Pitzer). Morino¹²⁾ bepaalde opwarmingskrommen en vond abnormaliteiten bij -65° (dichloride), $-24,7^\circ$ (dibromide) en $+26,7^\circ$ (dijodide). Morino is de eerste die voor deze laatste stof een overgangspunt opgeeft; Klug¹³⁾, die de kristalstructuur van 1,2-dijoodaethaan bepaalde, vond geen verschil tussen Röntgenogrammen bij -180° C en kamertemperatuur. Morino's waarneming is later bevestigd door Hassel en Hvedig¹⁴⁾.

b. **Diëlectriciteitsconstante.** White en Morgan¹⁵⁾ bepaalden, behalve opwarmingskrommen, de diëlectriciteitsconstante in de vaste toestand. In het dibromide werd een kleine plotselinge verandering in deze grootheid gevonden, opwarmend bij $-23,0^\circ$, afkoelend bij $-24,6^\circ$. In het dichloride constateerden deze auteurs een nog kleinere abnormaliteit tussen -120° en -150° C.

Buiten de genoemde effecten werd door Mizushima¹⁶⁾ een klein verschil geconstateerd tussen Raman opnamen van dibroomaethaan bij -40° en 0° C, wat werd toegeschreven aan het plaats hebben van de overgang. Inplaats van twee lijnen bij 41 en 53 cm^{-1} (-40°) vond hij één diffuse band bij 49 cm^{-1} (0°).

De meeste auteurs geven als verklaring voor de overgangen het intreden van rotatie van de moleculen in het kristalrooster. Driedimensionale rotatie kan uitgesloten worden geacht bij de langgerekte transmoleculen, waarmede we, zoals we gezien hebben, in de vaste stof te maken hebben.

Bij stoffen in welke, door het benaderen van bolvormigheid, wèl driedimensionale rotatie verwacht mag worden (CCl_4 , cyclohexanol, kamfer) ligt de verhouding overgangstropie: smeltentropie tussen 2 en 5, bij de rotatie om één as van paraffineketens wordt deze verhouding gelijk aan 0,3—0,6. Bij 1,2-dibroomaethaan is zij volgens Pitzer¹¹⁾ = 0,20, dus nog iets kleiner dan bij paraffinen.

Ter nadere bestudering is door mij aanvankelijk, in 1941 op het Laboratorium voor Algemene en Anorganische Scheikunde aan de Universiteit van Amsterdam, onder leiding van Dr. H. Gerding, de overgang dilatometrisch vervolgd. Smits en medewerkers hadden nl. bij dergelijke onderzoeken aan ammoniumhalogeniden (bij welke de overgangen eveneens met rotatie — in dit geval van ammoniumgroepen — in verband gebracht zijn) hysteresis-effecten geconstateerd. Daar White en Morgan bij dibroomaethaan ook een hysteresis beschrijven, leek het van interesse het gedrag van het volume van deze stof te bestuderen. Men vindt dit onderzoek beschreven in de hoofdstukken II en V van dit proefschrift. De uitkomst hiervan is, dat geen „hysteresis-effect” in de trant van het bij ammoniumzouten geconstateerde optreedt. De modificatie, welke stabiel is boven het overgangspunt, heeft het kleinste volume van beide.

Na mijn vertrek naar Utrecht heb ik het Röntgen analytisch onderzoek van dibroomaethaan opgevat. De hoofdstukken III en VI zijn hieraan gewijd.

Beide modificaties blijken monoklien te zijn. Voor die, welke beneden -24° C stabiel is (α -modificatie), kon alleen een bepaling van de celgrootte verricht worden. Voor de andere (β -) modificatie wordt een structuur met niet-roterende transmoleculen afgeleid.

Naast het dibroomaethaan werd het dicyaanaethaan Röntgen ografisch onderzocht.

Bij deze stof treedt ook een fasenovergang op, en wel bij ong. -40° C. Het was nu van belang de kristalstructuur met die van dibroomaethaan te vergelijken. De eerste vraag, die zich hier voordoet, is, of de broom- en cyaanverbinding isomorf zijn.

Een broomatoom en een cyaangroep nemen practisch evenveel ruimte in. Daardoor kunnen verregaand overeenkomstige roosters ontstaan, die een directe Fourieranalyse in de trant van het beroemde voorbeeld van phtalocyanine mogelijk maken. (Zie diss. C. J. Krom¹⁷).

Het gedrag bij de overgang is intussen zeer verschillend, zoals blijkt uit de gegevens van Tabel I, ontleend aan het reeds geciteerde artikel van White en Morgan¹⁵).

TABEL I

Gedrag van 1,2-dibroom- en -dicyaanaethaan bij fasenovergang.

	Diëlectriciteits- constante		Specifiek geleidings- vermogen	
	boven overgang	beneden overgang	boven overgang	beneden overgang
$\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$	2,70	2,74	$3,9 \times 10^{-11}$	$4,2 \times 10^{-11}$
$\text{CH}_2\text{CNCH}_2\text{CN}$	87	4,4	3×10^{-8}	$< 3 \times 10^{-11}$

Van het dicyaanaethaan zijn door Finbak¹⁸⁾ Röntgenopnamen (poederdiagrammen) beschreven, waarop alleen reflecties voorkomen bij kleine afbuigingshoeken en wel twee zeer sterke en twee zeer zwakke reflecties. Deze kunnen, voor wat hun plaats betreft, worden verklaard door het aannemen van een kubisch gecenterd patroon, waarin 2 moleculen per cel. Finbak stelt nu, teneinde deze zeer eenvoudige structuur te verklaren, de moleculen als isotroop roterend voor. De verstrooiende materie is dan „uitgesmeerd” over bolschillen; de bollen voldoen aan de roostersymmetrie. Intensiteitsberekeningen werden door Finbak hier niet nader uitgevoerd.

De resultaten van mijn Röntgenanalyse vindt men in Hoofdstuk IV en VII.

Hierbij blijkt dat de intensiteitsverhoudingen der reflecties niet door een isotrope rotatie te verklaren zijn. Door het aannemen van bepaalde structuren met „statistische” verdeling der moleculen over een aantal kristallografisch gelijkwaardige standen, tezamen met een vrij belangrijke warmtebeweging, kan het merkwaardige intensiteitsverloop echter behoorlijk weergegeven worden.

ALGEMEEN GEDEELTE

HOOFDSTUK II.

Dilatometrisch onderzoek van de overgang in 1,2-dibroomaethaan.

Het onderzoek van het volume was door Smits en medewerkers ter hand genomen bij de ammoniumhalogeniden, in welke beneden 0° fasenovergangen optreden. Bij deze onderzoekingen werden de $V-T$ krommen als volgt bepaald:

Het bad om de dilatometer werd gebracht op een constante temperatuur. Bij deze temperatuur werd gewacht tot de meniscus van de dilatometervloeistof zich niet meer verplaatste; de stand werd dan afgelezen. Hierna werd de temperatuur van het bad op een iets hogere of iets lagere waarde ingesteld; uit de verandering in hoogte van de meniscus werd de volumeverandering bepaald.

Uit deze onderzoekingen („statische” bepalingen van het volume) bleek dat zich ten aanzien van de vorm van de $V-T$ kromme de volgende mogelijkheden voordeden:

1. Er is een sprong in het volume bij één bepaalde temperatuur (discontinue of heterogene overgang).

2. Er is slechts een abnormale uitzetting of inkrimping over een temperatuurtraject (continue of homogene overgang).

Ten aanzien van de onderlinge ligging van de overgangskrommen in opwaartse en neerwaartse richting zijn twee gevallen mogelijk:

a. De overgang heeft bij statische meting in beide richtingen bij dezelfde temperatuur plaats. Toch kunnen bij niet-statische meting de $V-T$ lijnen der beide fasen wel metastabiël verlengd worden (onderkoeling en oververhitting).

b. De overgang heeft opwarmend bij een hogere temperatuur plaats dan afkoelend, ook bij statische meting (thermische hysteresis). De lijnen, die de „statische” $V-T$ punten bij meting in opwaartse en in neerwaartse richting verbinden, sluiten een „hysteresegebied” in. Binnen het door de beide $V-T$ lijnen

omsloten gebied gaan de fasen niet met meetbare snelheid in elkaar over. Aan weerszijden van de stabiele evenwichtslijn, die in het hysteresegebied moet liggen, is een van de fasen metastabiel; de overgang in de stabiele fase heeft echter pas op de grenslijn plaats, welke de begrenzing van het gebied vormt, waar de metastabiele fase bestaat.

In het geval van hysteresese sleept dus de gevormde stabiele fase het deel van de stof dat nog in de metastabiele toestand verkeert, niet mee.

De thermische hysteresese is ook bij een aantal andere, met deze een zekere overeenstemming vertonende overgangen („rotatie”-overgangen (SF_6 ³⁰)) en orde-wanorde-overgangen in metaal-legeringen) geconstateerd. Zij is in verband gebracht met het mechanisme der overgangen (Schäfer ¹⁹), berekeningen bij rotatieovergangen); de stabiliteitsverhoudingen zijn door Smits en Muller ²⁰) nagegaan. Schäfer berekent de breedte van het gebied; Borelius ²¹) geeft deze breedte op thermodynamische grondslag aan (verdwijnen van het maximum in de G—x kromme).

White en Morgan ¹⁵) constateren bij dibroomaethaan nu dat er opwarmend een hogere overgangstemperatuur is dan afkoelend.

Uit ons statisch dilatometrisch onderzoek volgt dat dit het gevolg is van onderkoeling en oververhitting. Thermische hysteresese, zoals die geconstateerd werd bij andere met molecuulrotatie in verband gebrachte overgangen, treedt dus bij dibroomaethaan niet op.

De overgang is discontinu; het overgangspunt ligt bij $-23,60^\circ \text{C}$. Het volumeeffect is negatief: bij opwarming heeft een inkrimping plaats van ongeveer 1,5 volumepercent. In vergelijking tot de met inkrimping gepaard gaande overgangen in de ammoniumhalogeniden is deze inkrimping vrij groot (NH_4Br $1\frac{0}{00}$ ²⁰), ND_4Br $2,5\frac{0}{00}$ ²⁴), NH_4J $1\frac{0}{00}$ ²⁵), ND_4J $1,5\frac{0}{00}$ ²⁶)).

Het feit dat een volumevermindering optreedt pleit niet voor rotatie boven het overgangspunt. Uit de metingen van Railing ¹⁰) en Pitzer ¹¹) volgt een steeds steiler oplopen van de soortelijke warmte over een groot traject (vanaf $\pm 100^\circ \text{C}$

beneden het overgangspunt). Daar een bepaling van de absolute grootte van het volume van de vaste stof helaas te grote moeilijkheden met zich meebracht, kon uit mijn bepalingen, die zich bovendien slechts over een klein temperatuurtraject uitstrekten, geen uitspraak gedaan worden over de vraag of de thermische uitzetting over een dergelijk groot traject abnormaal was en de heterogene overgang dus door een homogene „voorbereiding” voorafgegaan werd.

Gelijk White en Morgan¹⁵⁾ al opmerken, behoeft het kleine effect, van de orde van 1 %, in de diëlectriciteitsconstante niet een gevolg te zijn van een verandering in de moleculaire polarisatie.

Er zijn hierbuiten twee tegengestelde werkingen:

1. Door de dichtheidsvermeerdering zal de diëlectriciteitsconstante bij gelijkblijvende polarisatie groter worden.
2. Doordat holten in de vaste stof gevormd worden als gevolg van de inkrimping, zal de gemeten diëlectriciteitsconstante kleiner worden.

White en Morgan konden de grootte van het resulterend effect niet reproduceerbaar bepalen en zelfs het teken niet met zekerheid vaststellen. Dit kan als oorzaak een kwantitatief niet reproduceerbare opvulling der holten door de aanwezige overmaat stof gehad hebben.

HOOFDSTUK III.

Kristalstructuur van 1,2-dibroomaethaan.

Van de 1,2-dihalogeenaethanen is alleen het dijoodaethaan langs Röntgen analytische weg bestudeerd. Klug¹³) heeft de celafmetingen en de plaats van de jodiumatomen in het rooster bepaald. Hij vond een monokliene cel met 2 moleculen per cel, afmetingen $a = 4,768 \text{ \AA}$, $b = 12,897 \text{ \AA}$, $c = 4,784 \text{ \AA}$ en $\beta = 105^{\circ}05'$, pseudorhombisch te indiceren met ribben $a = 7,582 \text{ \AA}$, $b = 12,897 \text{ \AA}$, $c = 5,810 \text{ \AA}$ (4 moleculen per cel).

Tussen opnamen bij -180° C en kamertemperatuur constateerde Klug geen verschil, waaruit geconcludeerd werd dat geen fasenovergang optrad. Later bleek (Morino¹²), zie hoofdstuk II) dat de overgang bij $+26^{\circ} \text{ C}$, dus juist boven kamertemperatuur, plaats had.

Van dibroom- en dichlooraethaan zijn geen literatuuropgaven betreffende de kristalstructuur bekend. Uit poederopnamen van dibroomaethaan bleek, dat geen uit dergelijke opnamen gemakkelijk interpreteerbare structuur optrad. Het was dus noodzakelijk draaiopnamen van enkelvoudige kristallen te vervaardigen. Hoewel de experimentele moeilijkheden vrij groot waren, gelukte dit, in een lange periode van lage buitentemperaturen, bij de β -modificatie (stabiel tussen -24° en $+10^{\circ}$). Het gebruikte kristal had een weinig van de cilindervorm afwijkende doorsnede, zodat hier niet veel hinder ondervonden werd van onregelmatige absorptie der straling.

Kristalstructuur $\beta\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.

$\beta\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ is monoklien, ruimtgroep $P\frac{2_1}{a}$. De celafmetingen zijn $a = 8,47 \text{ \AA}$, $b = 5,75 \text{ \AA}$, $c = 5,34 \text{ \AA}$, $\beta = 108^{\circ}30'$.

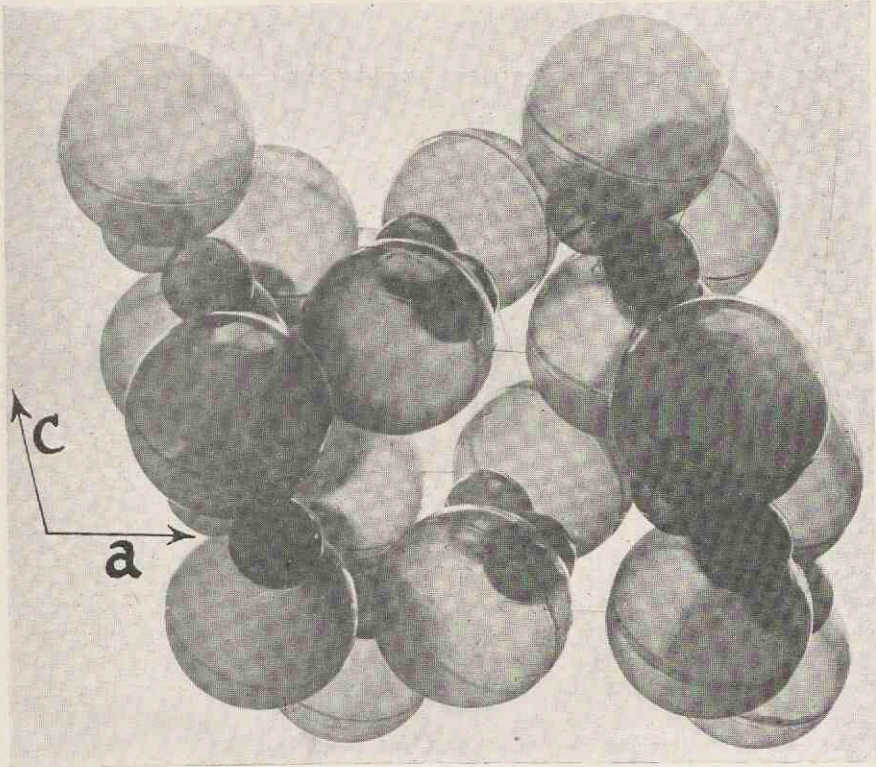
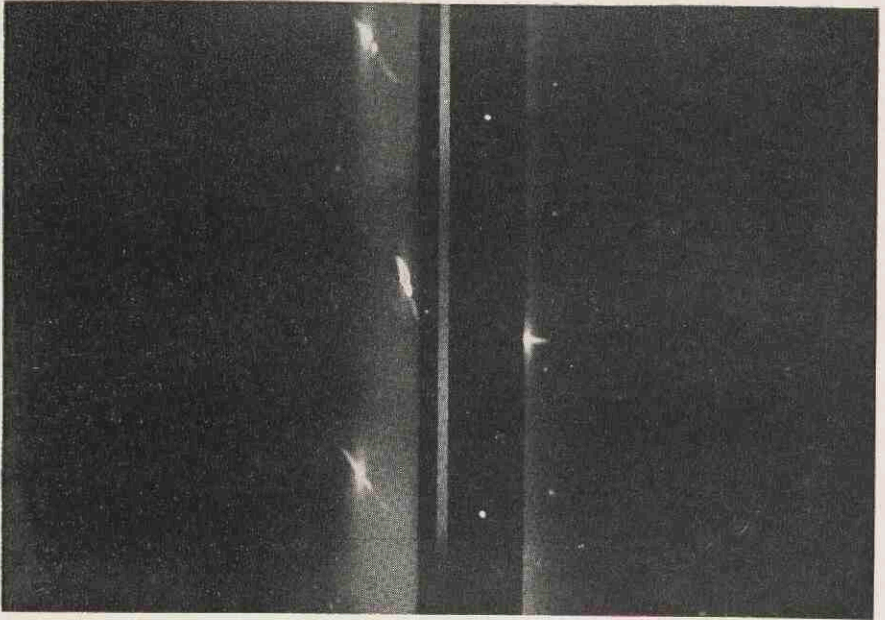


Foto 1.
Kristalstructuur van het dibroomaethaan (β -modificatie).



↑
b

↑
a

↑
b

Foto 2.

Weissenberg opname van dicyanaethaan bij kamertemperatuur.
a: belichtingstijd 4'. [111] 2e étage Cu str. Ni filter.
b: „ 2^h.

2 moleculen per cel. De broomatomen staan op een viertallige plaats

$$(1) \ xyz; \quad (2) \ \bar{x}\bar{y}\bar{z}; \quad (3) \ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}; \quad (4) \ \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z,$$

met $x = 31^\circ$, $y = 77^\circ$, $z = 110^\circ$.

Door trial and error analyse werden deze waarden bij benadering bepaald (voor de intensiteiten van de verschillende reflecties werden alleen de broomatomen als centra van verstrooiing beschouwd). Hierop volgde een Fourier-synthese (projectie op het grondvlak), waarbij werd aangenomen dat de tekens der structuurfactoren door Br gedicteerd werden. De boven gegeven, reeds uit de trial and error analyse gevonden, waarden voor de x en y parameter van de broomatomen werden hieruit afgeleid.

De afstand van de broomatomen is zo groot, dat een cisconfiguratie niet mogelijk is. Een van deze afstanden heeft precies de voor een transmodel berekende waarde.

In de Fourierprojectie komen nu de koolstofatomen als zwakke en vage maxima te voorschijn. Hierbij kan een z -ligging worden aangegeven, die een zuiver transmodel met normale intramoleculaire afstanden oplevert. De goede overeenkomst tussen berekende en waargenomen intensiteit geven tabellen II, III, IV en V.

α -C₂H₄Br₂.

Bij de α -modificatie (stabiel beneden $-23,60^\circ$ C) gelukte het na veel moeite, enige draai- en zwenkopnamen van enkelvoudige kristallen te vervaardigen. Geconstateerd werd, dat hier een andere monokliene modificatie optrad, met $a = 8,13 \text{ \AA}$, $b = 13,28 \text{ \AA}$, $c = 4,57 \text{ \AA}$ en $\beta = 103^\circ 30'$.

Als gevolg van de onregelmatige doorsnede der kristallen (afdraaien was niet mogelijk) en de onvolledige intensiteitsgegevens was een bepaling der celvulling niet mogelijk.

De overgang tussen de beide modificaties is een „normale” fasenovergang en dient niet onder de „rotatieovergangen” gerangschikt te worden, gelijk uit de structuur van de β -modificatie blijkt.

Van dichlooraethaan werden geen opnamen gemaakt. Hier zijn vanwege het lage smeltpunt ($-35,3^{\circ}$) nog groter experimentele moeilijkheden dan bij het dibroomaethaan te verwachten.

HOOFDSTUK IV.

Kristalstructuur van 1,2-dicyaanaethaan.

Het fysisch-chemisch gedrag van dicyaanaethaan vertoont overeenkomst met dat van een bepaalde groep organische verbindingen. De vertegenwoordigers van deze groep, meestal die der „gevulde” of „bolvormige” moleculen genoemd ²⁷⁾, vertonen een overgang in de vaste phase; boven het overgangspunt bestaat de stof uit gemakkelijk deformeerbare, „plastische” kristallen van hoog symmetrische, meestal kubische kristalstructuur. De overgangsentropie is groot; de smeltentropie klein. Tot deze groep behoren o.a. kamfer en enige derivaten daarvan, benevens een aantal stoffen van het type CX_4 . Uit het feit dat de phase kristallijn is, volgt dat de moleculen op regelmatige afstanden, volgens een bepaald patroon, gerangschikt zijn (localisatieorde). Het kleine aantal moleculen per cel en de hoge symmetrie doen besluiten, dat hier de moleculen niet steeds in vaste standen in het rooster gerangschikt zijn.

De hoge symmetrie wordt nu verklaard door oriëntatiewanorde. Als in het coherentiegebied (mozaïekblokjes) de moleculen zodanig over verschillende standen verdeeld zijn dat bij superpositie van alle cellen een structuur van hoge symmetrie verkregen wordt, dan constateren we Röntgenografisch deze hoge symmetrie. Voor de optische en macroscopische eigenschappen geldt a fortiori een dergelijke middeling.

Structuren met oriëntatiewanorde komen ook bij ionogene verbindingen voor, bijvoorbeeld bij de ammoniumhalogeniden en bij de alkalicyaniden. Wat betreft de wanorde kunnen zich verschillende gevallen voordoen, naar gelang van de grootte van de energiebergen die optreden tussen de verschillende oriëntaties van de moleculen. De verschillende mogelijkheden — isotrope rotatie,

draaiing om as, statistische verdeling over een aantal standen — zijn uitvoerig beschreven in de dissertaties van J. A. Lely²⁸⁾, H. A. Klasens²²⁾ en W. G. Perdok²⁹⁾.

Een samenvattend overzicht over de hier ter sprake zijnde fasenovergangen, meestal rotatieovergangen genoemd, wordt gegeven door Eucken³⁰⁾. Perdok heeft zich in het bijzonder met de bolvormige moleculen bezig gehouden. Uit ruimtelijke overwegingen geeft hij de voorkeur aan de verklaring volgens Zernike³¹⁾, waarbij een statistische verdeling aangenomen wordt. Voor de kubische fase van $C(SCH_3)_4$ wordt een model afgeleid waarvan de symmetrie verklaard wordt uit een superpositie van 24 mogelijkheden. Naar wij zullen zien is ook voor het dicyaanaethaan een dergelijke structuur het meest waarschijnlijk.

Een Röntgenanalytisch onderzoek aan een aantal organische verbindingen, welke „rotatieovergangen” vertonen, is door Finbak¹⁸⁾ verricht. Ook het dicyaanaethaan is in dit onderzoek begrepen. Uit de ligging der — weinige — reflecties besluit Finbak dat sommige van deze stoffen (CBr_4 , kamfer, borneol, bornylchloride, cyclohexaan, cyclohexanol, cyclohexanon, cyclohexanylchloride) vlak gecenterde, andere (hexachlooraethaan, kamfeen en dicyaanaethaan) ruimtelijk gecenterde kubische roosters bezitten in de modificaties boven de overgangspunten. Steeds treedt een sterke grondzwarting op.

Finbak beschouwt de moleculen als volledig roterend, de atomen beschrijven dus bollen om het gemeenschappelijk zwaartepunt. Berekenen we de straal van de bol waarbinnen het molecuul zich vrij kan bewegen, dan is deze zo groot dat de bollen niet vrij in het rooster te stapelen zijn. Zij moeten elkaar gedeeltelijk overlappen; Finbak neemt nu een onderlinge koppeling aan, waardoor vermeden wordt dat de moleculen elkaars draaiing verhinderen. Hoewel Finbak³²⁾, op de manier door Debye voor gassen aangegeven, de verstrooiing van een (roterend) systeem van roterende moleculen berekent, geeft hij geen intensiteitstoetsing bij een van de hier beschouwde stoffen. Wat het dicyaanaethaan in het bijzonder aangaat, Finbak constateerde hier een tweetal zeer sterke en twee zeer zwakke reflecties, te interpreteren — zoals reeds vermeld — voor een kubisch ge-

terd rooster. Beneden -42° is de stof dubbelbrekend en wordt een ingewikkeld Röntgen diagram geconstateerd, zonder veel grondzwarting.

Timmermans³³⁾ (zie ook van de Vloed³⁴⁾) meent dat het dicyaanaethaan in het geheel niet in de besproken groep thuis hoort. Hij schrijft de resultaten van de onderzoeken van White en Morgan¹⁵⁾ toe aan de aanwezigheid van water in de stof, welke hij als zeer hygroscopisch beschrijft. Een sterk (op P_2O_5) gedroogd preparaat zou een normale smeltpuntsentropie en geen bijzondere mechanische eigenschappen vertonen.

Eigen experimenten.

Bij ons onderzoek van het dicyaanaethaan werd een preparaat gebruikt, dat in geheel watervrije omgeving vervaardigd was. De mechanische eigenschappen van deze stof kwamen overeen met die welke White en Morgan ervoor opgeven; hoewel de stof een sterke adhesie vertoonde tegenover allerlei materiaal (hetgeen overeenkomt met wat Perdok bij $C(SCH_3)_4$ constateerde) werd geen aanleiding gevonden dit uit hygroscopiciteit te verklaren. De stof was aan de atmosfeer volkomen bestendig.

Poederopnamen bevestigden de resultaten van Finbak's waarnemingen: sterke grondzwarting, slechts twee zeer sterke reflecties, te interpreteren als 110 en 200 voor een kubisch gecenterd rooster met $a = 6,40 \text{ \AA}$. De poederlijnen waren scherp en lieten zien dat de preparaten grofkorrelig waren.

Een op P_2O_5 gedroogd en in hoog vacuum gesublimeerd preparaat*) bleek nu hetzelfde diagram te leveren: Röntgen analytisch werd geen enkel verschil geconstateerd met preparaten die in de kameratmosfeer bewaard waren. Onze experimenten geven dus geen aanleiding aan te nemen dat bij droging van het dicyaanaethaan de bijzondere mechanische eigenschappen verloren gaan**).

*) Het smeltpunt van ons preparaat was $56,6^\circ$; Timmermans geeft op $57,2^\circ$ voor het gedroogde preparaat; White en Morgan vermelden een smeltpunt van 54° , in overeenstemming met oudere literatuurgegevens.

***) Het blijft niettemin mogelijk dat bij zeer extreme droging van de stof een andere modificatie optreedt. Dit is geconstateerd bij SO_3 , waar ketenvorming door sporen vocht een verklaring voor de structuurverandering biedt.³⁵⁾

Door sublimatie in hoog vacuum gelukte het enkelvoudige kristallen te verkrijgen. Meestal waren aan deze geen kristalvlakken te onderkennen; als halve bollen waren de kristallen tegen de glaswand gegroeid. Dat we met enkelvoudige kristallen te maken hadden bleek uit de Röntgenopnamen.

Op Weissenbergopnamen, bij de enkelvoudige kristallen van aequator, 2e en 4e étage om [111] vervaardigd, konden, dank zij het feit dat op Weissenbergdiagrammen de grondzwarting zoveel minder is, nog enige verdere reflecties waargenomen worden. Dit is voor de Röntgenografische toetsing ener structuur van groot gewicht. Ook deze reflecties zijn in overeenstemming met een ruimtelijk gecenterd kubisch rooster. De reflecties 110 en 200 zijn $\pm 100 \times$ zo intensief als deze hogere.

Opnamen aan een poederpreparaat bij -25° gaven hetzelfde diagram als bij kamertemperatuur; bij -60° werd — in overeenstemming met Finbak — een veel groter aantal lijnen geconstateerd; dit laatste diagram bleek niet eenvoudig te indiceren.

Berekeningen.

Op verschillende manieren werd geprobeerd een model te vinden, bij hetwelk het waargenomen intensiteitsverloop verklaard kon worden. Zowel cis- als transmoleculen werden hierbij beschouwd, soms ook tussenstanden. Uit den aard der zaak ontbreekt bij een Röntgenanalyse als deze de zekerheid, die we verkrijgen bij een Röntgenanalyse van een normaal kristal met groot aantal reflecties en scherpe symmetrieeisen; daarvoor is het aantal onbekenden in verhouding tot het aantal reflecties in ons geval te groot.

Ogenschojnlijk zou verwacht worden dat er een grote vrijheid in de keuze van de molecuulvormen en -standen zou blijven bestaan ter verklaring der waargenomen diffractie-intensiteiten. Het merkwaardige intensiteitsverloop — twee zeer sterke reflecties, waarvan de tweede met groter structuurfactor dan de eerste, gevolgd door een aantal zeer zwakke — bleek echter, ook bij het aannemen van een passende sterke warmtebeweging, aan de keuze der parameters grote beperkingen op te leggen. Slechts voor enkele modellen — welker parameters binnen nauwe grenzen be-

perkt bleken — gelukte het de berekende intensiteitswaarden met de waargenomene in overeenstemming te brengen.

De volgende mogelijkheden werden onderzocht:

1. Bolsymmetrische rotatie.
2. Rotatie om assen, waarbij een statistische verdeling over gelijkwaardige asrichtingen.
3. Statistische verdeling over een aantal (in het kubische rooster gelijkwaardige) vaste liggingen in de cel.

Resultaten.

ad 1. Werd bolsymmetrische rotatie aangenomen, dan kon het waargenomen intensiteitsverloop niet weergegeven worden.

ad 2. Voor transmoleculen bleek het mogelijk het intensiteitsverloop behoorlijk te verklaren bij rotatie om kubusribben en statistische verdeling der moleculen over deze ribben.

De beste overeenstemming tussen berekende en waargenomen intensiteiten werd hier overigens bereikt bij een weinig plausibel model, nl. een waarbij de draaiing zou plaats hebben om een as die een hoek van $\pm 25^\circ$ met de lengteas van het molecuul maakt (fig. 15). Alle atomen draaien hierbij met een vrij grote straal, waardoor het draaiend molecuul veel meer ruimte inneemt dan beschikbaar is.

ad 3. Ook bij enige modellen waarbij transmoleculen statistisch over — twaalf — gelijkwaardige vaste standen verdeeld waren, leverden de berekeningen een resultaat dat de waarneming op bevredigende wijze weergaf. De vaste standen werden gekozen naar het resultaat, verkregen onder 2, bij de draaiing der moleculen om assen. De moleculen werden statistisch verdeeld over gelijkwaardige standen om de as, welke in het laatstgenoemde model draaias was. De atomen werden geplaatst op de snijpunten van de cirkelbanen uit het draaiend model met de kubus- of de rhombendodecaëdervlakken: bij deze standen eist de symmetrie om elk molecuulmiddelpunt een 24-tallige puntligging, wat aanleiding geeft tot twaalf verschillende standen van het centrosymmetrische transmolecuul.

Puntliggingen:

in kubusvlakken:	xy0	met
voor C _{Me} *)	x = 14°	y = 41°
„ C _{Cy}	x = 100°	y = 45°
„ N	x = 153°	y = 47°
in rhombendodecaëdervlakken:	xyy	met
voor C _{Me}	x = 14°	y = 29°
„ C _{Cy}	x = 98°	y = 33°
„ N	x = 154°	y = 35°

In alle gevallen, onder 2 en 3 genoemd, moest, om overeenstemming met de waarneming te verkrijgen, tevens een sterke warmtebeweging aangenomen worden.

Bij de vaste standen, in het bijzonder bij de eerste, werden ook

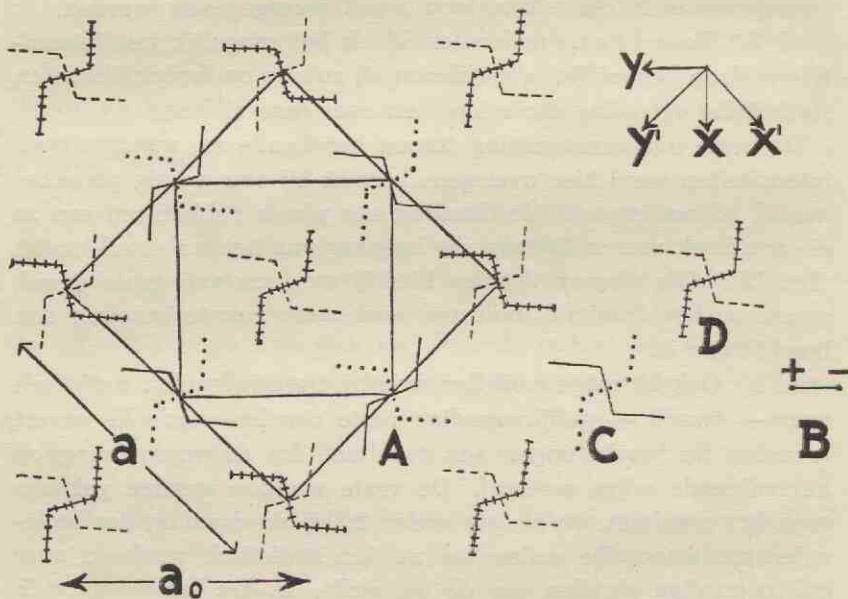


Fig. 3.
Tetragonaal structuurmodel voor C₂H₄(CN)₂.

—————	in vlak van tekening,
-----	1/2a ₀ onder " " "
.....	a ₀ " " " "
+++++	1 1/2a ₀ " " " "

*) C_{Me} = koolstofaatom van de methyleengroep.
C_{Cy} = koolstofaatom van de cyangroep.

de ruimtelijke verhoudingen nagegaan. De mogelijkheden, die, bij de opbouw van het rooster, een molecuul op een zeker roosterpunt heeft, worden bepaald door de stand van de reeds aanwezige burenen.

Het blijkt mogelijk de moleculen regelmatig te plaatsen in een rooster van lagere symmetrie. Het voorgestelde patroon, dat in overeenstemming is met de waargenomen kubische symmetrie en Röntgenintensiteiten, kan hieruit afgeleid worden, doordat vanaf een zeker molecuul het rooster in andere oriëntatie verder gebouwd wordt.

Lichten wij dit nader toe aan de hand van fig. 3.

Een regelmatig patroon dat ruimtelijk te verwezenlijken valt (foto 3 geeft een indruk van de ruimtelijke verhoudingen) is hier weergegeven. De moleculen liggen in het vlak van tekening, resp. $\frac{1}{2}a_0$, a_0 en $1\frac{1}{2}a_0$ daaronder ($a_0 =$ kubusribbe). Op een afstand $2a_0$ onder het vlak van tekening begint de herhaling van het patroon. Wij kunnen een tetragonale elementaire cel met hoofdas $c = 2a_0$ en bijas $a = a\sqrt{2}$ aanwijzen. Hierin kan voor de atomen een puntrooster volgens ruimtgroep I_a^{41} aangegeven worden.

De 16-tallige puntligging

$$(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}), \quad \overline{xyz}; \overline{x\bar{y}z}; \overline{x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4}-z}; \overline{x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{4}-z}; \\ \overline{y \ x \ z}; \overline{y \ x \bar{z}}; \overline{y, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+z}; \overline{y, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}+z};$$

geldt hier.

De parameters der atomen worden

$$\begin{array}{l} C_{Me} \quad x' = -13\frac{1}{2}^\circ, \quad y' = 27\frac{1}{2}^\circ, \quad z' = 90^\circ \\ C_{Cy} \quad x' = 27\frac{1}{2}^\circ, \quad y' = 72\frac{1}{2}^\circ, \quad z' = 90^\circ \\ N \quad x' = 53^\circ, \quad y' = 100^\circ, \quad z' = 90^\circ \end{array}$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{(bepaald uit het kubische rooster door de} \\ \text{transformaties} \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} x' = \frac{x-y}{2} \\ y' = \frac{x+y}{2} \\ z' = \frac{z+180^\circ}{2} \end{array} \right).$$

Het molecuul B verbreekt de orde van het rooster. Het staat met zijn CN groepen naar boven (+) en naar beneden (-). Ten opzichte van zijn normale stand in het rooster is het 90° gedraaid. De omringing door C en D is nauwelijks verschillend van die in

het regelmatige rooster. Vanuit B kan het ordelijke patroon in nieuwe oriëntatie voortgezet worden.

Alle moleculen zijn nu 90° om de [110]-as (in het tetragonale rooster) gedraaid, wat neerkomt op spiegeling in het vlak (112) — in het kubische rooster (101) —.

Op een dergelijke manier kunnen wij ons voorstellen dat alle kubusvlakken aan de beurt komen. Er treedt microscopische tweelingvorming op (juxtapositie-tweeling met [110] als viertallige tweelingas; zie hiervoor Friede^l ³⁶) en diss. mej. C. H. Mac Gillavry ³⁷). In het coherentiegebied (mozaïekblokjes) treden zoveel „verspringingen” op, dat alle standen even sterk bezet zijn.

Vergelijking met andere stoffen.

De stoffen, welke Finbak, Timmermans, Perdok e.a. beschrijven hebben over het algemeen een bolvormige molecuulstructuur. Hierdoor, en door het feit dat de roosterbindingen zwak zijn (de meeste voorbeelden hebben een weinig polair karakter), zal het bij dit type moleculen gemakkelijk kunnen voorkomen, dat verschillende oriënteringen in het rooster practisch gelijke energie vertonen. Het dicyaanaethaanmolecuul in de transstand wijkt sterk van de bolvorm af; ook heeft het polaire groepen. Toch kan het Röntgen diagram, (evenals dat van het eveneens polaire pentaëryriet ¹⁸) op een dergelijke wijze verklaard worden als Perdok dit voor het $C(SCH_3)_4$ doet.

Wij nemen aan dat bij het dicyaanaethaan een microscopische tweelingvorming gemakkelijk is. Voor bepaalde moleculen zullen dus enige oriënteringen ten opzichte van de reeds aanwezige buurmoleculen in energie gelijkwaardig zijn. Bij het $C(SCH_3)_4$ zullen de zwaivelatomen, omsloten als zij zijn door de grote CH_3 groepen, in elk molecuul een vrijwel vrije keus tussen de verschillende oriënteringen hebben (doorgroeiingstweeling). Voor de CH_3 -groepen, welker standen evenmin een streng rooster vormen, geldt dit uit ruimtelijke overwegingen daarentegen niet. Ook daar zullen we dus een verspringen van de oriëntering bij bepaalde moleculen moeten aannemen en zal een willekeurig molecuul m.i.*) ook niet een vrije keuze uit alle 24 standen hebben.

*) Vgl. daarentegen Perdok, loc. cit. blz. 79: „Het molecuul past thans op een bepaalde plaats in 24 verschillende standen in het rooster”.

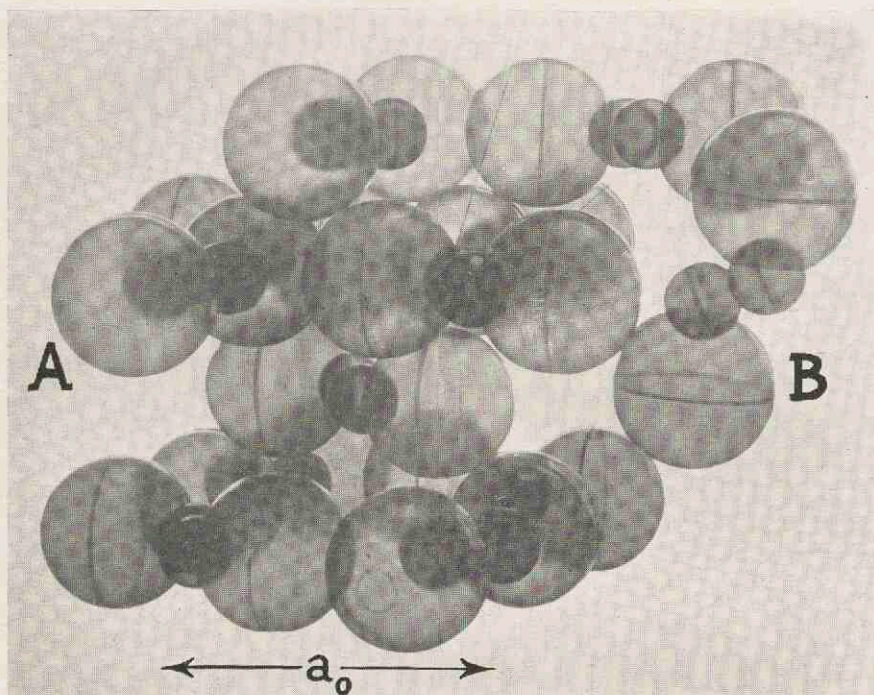


Foto 3.

Tetragonaal model van het dicyanaethaanrooster.

Kleine bollen : C.

Grote bollen : CN.

Het molecuul B „verspringt”; in de regelmatige structuur zou het evenwijdig aan A liggen.

De mogelijkheid van tweelingvorming, tezamen met de sterke warmtebeweging, brengt een geringe mechanische vastheid mee, in dien zin dat, zoals bij de vorming van afschuivingstweelingen van calciet, een zeer kleine druk in een bepaalde richting voldoende zal zijn om het kristal te doen omklappen en door tweelingvorming successievelijk te splijten.

Dat bij mijn berekeningen de beste resultaten verkregen werden voor een rooster met t r a n s moleculen wil zeggen, dat het grootste deel der moleculen vrijwel in de transstand moet verkeren.

De hoge diëlectriciteitsconstante boven het overgangspunt zou dan wellicht als atoompolarisatie verklaard moeten worden ⁵³); in het electricisch veld zou dus de transstand verlaten worden.

TECHNISCH GEDEELTE

HOOFDSTUK V.

Dilatometrisch onderzoek van de overgang in 1,2-dibroomaethaan.

Bij een dilatometrisch onderzoek aan een vaste stof is het gewenst dat deze vaste stof practisch niet in de „dilatometer-vloeistof”, welke laatste als indicator voor het volgen der volumeveranderingen dient, oplost. Het gelukte niet een vloeistof te vinden, die bij het dibroomaethaan aan deze voorwaarde voldeed. Van de vloeistoffen met laag smeltpunt die in aanmerking kwamen, bleek pentaan (een mengsel van 85 % n-pentaan en 15 % 2-methylbutaan) het meest geschikt, hoewel de oplosbaarheid van dibroomaethaan hierin bij -25° toch nog ± 30 gewichtsprocenten bedroeg. Aangezien voor het eventueel constateren van hysteresis slechts het verloop van de volumeverandering bij het overgangspunt van belang was, vergenoegde ik mij met de bepaling van de verandering van het totale volume.

Dibroomaethaan werd bereid uit aetheen en broom³⁸), daarna scherp gefractionneerd. De fractie met kookpunt $131,6^{\circ}$ — $131,8^{\circ}$ (gecorr.) werd opgevangen; zesmaal werd nu uitgevroren en de fractie met laagste smeltpunt weggeworpen.

Technisch zuiver pentaan werd gedroogd op fosforpentoxyde.

Het dilatometervat had een inhoud van ongeveer 60 cm^3 ; het was voorzien van een geijkte weerstandsthermometer en een geijkte capillair van $\pm 0,8 \text{ mm}$ doorsnede. Gescheiden door diafragma's werden vaten met ontlucht dibroomaethaan en pentaan aan het bovineind van de capillair gelast; na evacueren werden de diafragma's doorgeslagen. Eerst werd dibroomaethaan in de dilatometer gedestilleerd tot deze practisch geheel gevuld was, daarna pentaan erop. De voorraadvaten werden afgesmolten, daarna werd het toestel met stikstof van atmosferische druk gevuld, teneinde destilleren van het pentaan naar een eventueel kouder gedeelte van de buis tegen te gaan.

Inrichting van het bad en wijze van temperatuurbe-paling waren dezelfde als bij vroegere dergelijke experimenten ^{26, 39, 40}). De badvloeistof was een mengsel van 60 % aethanol en 40 % diaethylaether.

Eerst werd in opwaartse richting vanaf -29° het volume bepaald. Na instellen van het bad op een zekere temperatuur (automatisch constant gehouden binnen $\frac{1}{150}^{\circ}$ C) werd de temperatuur die de weerstandsthermometer aangaf snel constant. Pas 1 tot $2\frac{1}{2}$ uur later was het volume constant geworden. De constante instellingen in opwaartse richting zijn in fig. 4 met ● aangegeven. Na instellen van het bad op -23° nam het volume af. De temperatuur in de dilatometer daalde, hoewel het bad op constante temperatuur gehouden werd, sterk ($\pm 0,3^{\circ}$ C); zie voor de volumetemperatuurbepalingen tijdens de volumedaling de kruisjes in fig. 4. Na een daling van $\pm 1,5\%$ werd het volume constant.

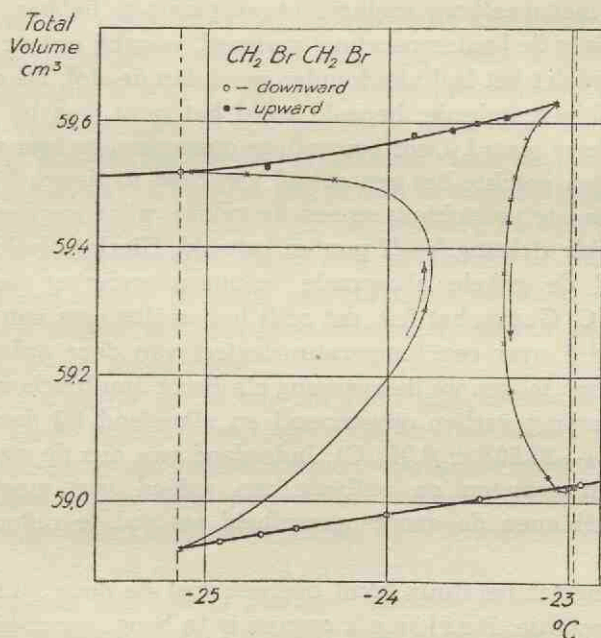


Fig. 4.

V—T krommen bij 1,2-dibroomaethaan.

- en ○ constante instellingen.
- × aflezingen tijdens de overgang.

Bij hogere badtemperaturen werd nu weer een regelmatig groter wordend volume geconstateerd. Afkoelend lagen de meetpunten (○ in fig. 4) aanvankelijk op de lijn, getrokken door de in op-

waartse richting bepaalde punten. Beneden -23° zette de daling in het volume zich voort tot -25° , waar het omgekeerde optrad als opwarmend bij -23° . Tenslotte werd de V—T kromme door de opwarmend bepaalde punten weer bereikt.

Het beschreven verloop toont aan dat we hier te maken hebben met oververhitting en onderkoeling. Ook als de temperatuuroverschrijding wordt verminderd (door onvoldoende uitwisseling van warmte met het bad) blijft de overgang doorgaan; dit in tegenstelling tot het bij „hysterese” te verwachten verloop.

De V—T lijn voor het stabiel evenwicht werd vervolgens bepaald. Hiertoe werd de temperatuur eerst zo hoog opgevoerd dat de overgang met meetbare snelheid begon plaats te hebben. Dan werd voorzichtig de badtemperatuur verlaagd, waarbij ervoor zorg gedragen werd dat het bad niet kouder werd dan de stof. De overgangssnelheid verminderde; bepaald werd het punt waarbij deze tot nul was gereduceerd. Door beurtelings opwarmen en zeer voorzichtig afkoelen gelukte het een aantal van deze metingen bij afnemend volume te verrichten; op een dergelijke wijze werden ook in tegengestelde richting V—T punten bepaald. Hierbij bleek:

1. Vrijwel de gehele abnormale volumeverandering verliep binnen $0,07^{\circ}$ C. Gezien het feit, dat zelfs het smeltproces van zeer zuiver kwik ⁴¹⁾ over een temperatuurtraject van deze orde van grootte verloopt, mogen we de overgang als discontinu beschouwen.

2. De overgang verliep opwarmend en afkoelend bij dezelfde temperatuur ($-23,60^{\circ} \pm 0,04^{\circ}$ C). Inderdaad was dus de stabiele evenwichtslijn gemeten en ontbrak een gebied van meetbare breedte, waarbinnen de overgangssnelheid tot nul te reduceren was.

De overgangstemperatuur komt overeen met de door Pitzer aangegeven waarde. Railing's opgave is te hoog, vermoedelijk door oververhitting. Bij bepaling van opwarmingskrommen ^{42, 43)}, uitgevoerd in samenwerking met den heer F. G. D. Meyer, bleek een entkristal de overgang te doen plaatshebben, wat overeenkomt met de opvatting van oververhitting als aard van de overschrijding van het overgangspunt.

HOOFDSTUK VI.

Kristalstructuur van 1,2-dibroomaethaan.

I. β -MODIFICATIE.

A. Vervaardigen van een kristal.

Dibroomaethaan is boven 10° C vloeibaar. Bij sommige stoffen (voorbeeld γ -SO₃⁴⁴) gelukt het door plotseling afkoelen van de onderkoelde vloeistof in een dunwandig capillairbuisje een enkelvoudig kristal te verkrijgen: bij het afkoelen is dan de gehele vloeistofmassa of een belangrijk deel daarvan tot één enkel kristal gestold. Bij dibroomaethaan nu bleek het niet te gelukken op deze wijze een enkelvoudig kristal te vervaardigen; steeds werd bij expositie geconstateerd, dat een kristal p o e d e r gevormd was.

Het poederdiagram bleek niet eenvoudig te indiceren, zodat naar een andere methode gezocht moest worden om een enkelvoudig kristal te verkrijgen. Kristallen bleken te kunnen ontstaan uit de dampphase.

In een vaatje, 15 cm lang en 3 cm breed, bovenaan voorzien van een klein zijvaatje, werden enige cm³ vloeistof gebracht. Na evacueren en dichtsmelten werd, terwijl de vloeistof zich in het zijvaatje bevond, het onderste deel van het toestel in een Dewarvat met vast koolzuur geplaatst. Het zijvaatje bleef op kamertemperatuur en de vloeistof verdampte hieruit vrij snel. Langs de bovenrand van het in koolzuur staande gedeelte vormden zich lange naalden uit de damp. In een ijskist werd het apparaat geopend. Een kristalnaaldje werd nu op een glazen staafje gericht en zo snel mogelijk in de door een droge koude luchtstroom afgekoelde camera gebracht.

Na een half uur belichten bleek het kristal verdwenen te zijn; de verdampingssnelheid was te groot. Het experiment werd herhaald, alleen werd nu in de ijskist een dunwandig buisje om het

kristalletje geschoven. Een opname, op deze wijze vervaardigd, gaf het beeld van een grof poeder. Aangenomen werd dat dit een gevolg was van gedeeltelijk smelten van het preparaat bij een van de manipulaties die ermee uitgevoerd waren.

Tijdens de strenge koudeperiode in de maanden Januari, Februari en Maart 1942 werden nu opnamen gemaakt in de buitenlucht. Hiertoe werd het Philips Micro Metalix apparaat buiten onder een afdak opgesteld.

Kristallen welke op de juist beschreven wijze vervaardigd waren, bleken ook nu weer niet enkelvoudig te zijn. Onder het polarisatiemicroscop werd geconstateerd dat zij bestonden uit stukken, die niet tegelijk uitdoving vertoonden. De oorzaak lag in het feit dat de kristallen bij -78° gevormd waren; bij passeren van het overgangspunt bij -24° C waren zij niet enkelvoudig gebleven.

Enige andere methoden om een behoorlijk kristal te maken (stollen, uitkristalliseren) gaven geen goed resultaat.

Uiteindelijk gelukte het een klein kristal te vervaardigen volgens een methode, gelijkend op de in het begin toegepaste.

Een geëvacueerde buis met een kleine hoeveelheid dibroomaethaan werd buiten, bij een temperatuur van -5° C, in een Dewarvat met een water-aethanol-mengsel van ongeveer $+30^{\circ}$ C geplaatst. In het niet ondergedompelde deel van de buis vormde zich uit de damp een kristallijne massa.

Hieruit kon een naaldje van $1\frac{1}{2}$ mm lang en 0,2 mm doorsnede (deze doorsnede week weinig af van de cirkelvorm*)) afgezonderd worden.

In een dunwandig buisje (het was reeds gebleken dat ook onder de nu heersende omstandigheden de stof snel wegsublimeerde) werd het kristal om de naaldas gericht op een goniometer.

B. Techniek der opnamen.

Een draaiopname werd gemaakt in een grote draaicamera ($r = 49,6$ mm) met CuK_{α} -straling (met nikkelfilter). Hieruit werden de celconstanten bepaald.

*) Dit was bij deze sterk absorberende stof van groot belang, daar „afdraaien” niet mogelijk was.

Weissenbergopnamen met Cu K_α -straling werden gemaakt van aequator, 1e, 2e en 3e étage om de naaldrichting (c-as). Deze werden bij gelijk hellende stralen vervaardigd.

Toelichting.

Bij Weissenbergopnamen van hogere étages biedt het voordeel, de lichtinval zodanig te doen plaats hebben dat

de hoek tussen primaire straal en draairichting = de hoek tussen afgebogen straal en draairichting;

(methode der gelijk hellende stralen ofwel

equi-inclination methode volgens Buerger⁴⁵).

Zie de figuren 5, 6 en 7.

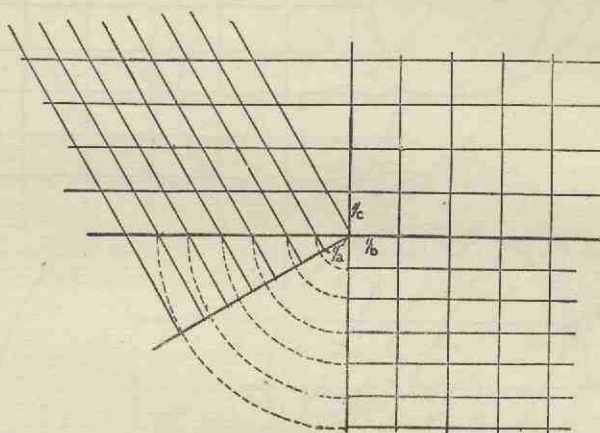


Fig. 5.

Reciprook rooster monoklien kristal.

Fig. 5 geeft de doorsneden van het reciproke rooster van een monoklien kristal met de 3 onderling loodrechte projectievlakken, waarvoor de b en c as twee der drie assen vormen.

In fig. 6 a is in horizontale projectie de doorsnede van het $hk2$ -vlak van dit rooster met de „eenheidsbol” (straal $1/\lambda$) getekend, bij inval van de primaire straal \perp de draairichting (hier de c-as), dus zoals bij draaiopnamen. Schematisch is de verschuiving van deze doorsnede t.o.v. het rooster bij draaiing aangegeven. In fig. 6 b is de projectie van dezelfde doorsnede getekend; nu echter heeft de lichtinval onder een hoek β plaats, gelijk aan de hoek μ .

Hier geldt het verband: $2 \sin \beta = n \times \frac{1}{c} : \frac{1}{\lambda}$.

Uit de figuur zien we:

Bij gelijk hellende stralen is het aantal roosterpunten dat tot reflectie

aanleiding kan geven, en het aantal étages dat beschouwd kan worden, groter dan bij normale inval.

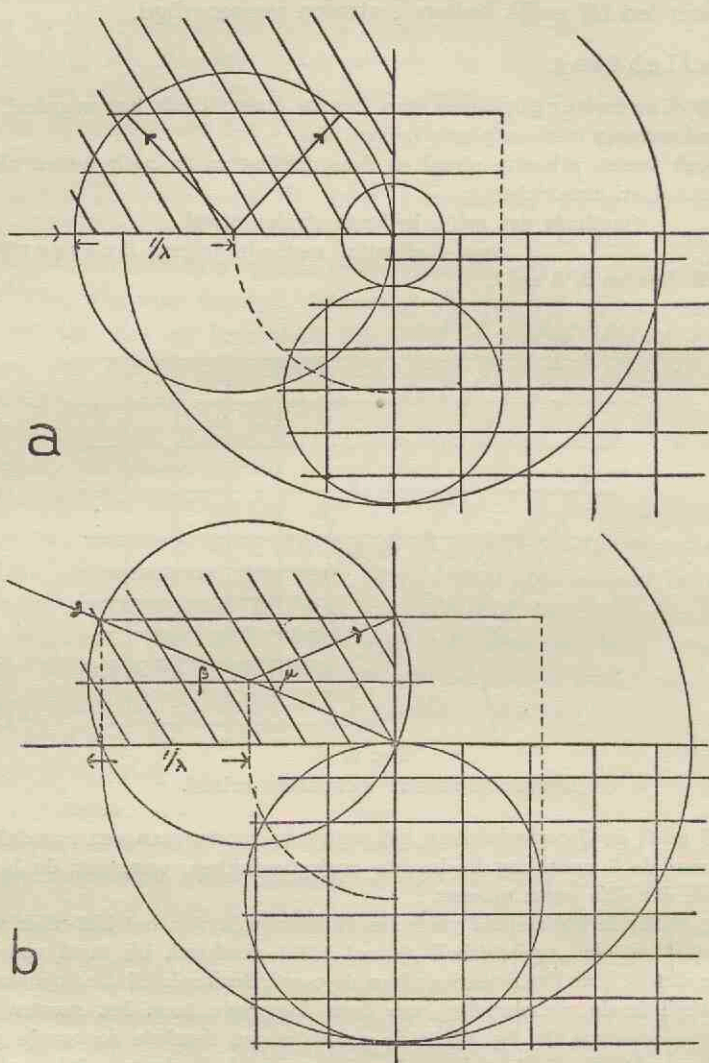


Fig. 6.

- „Eenheidsbol” in monoklien rooster,
 a. bij inval \perp draaias.
 b. bij gelijk hellende stralen voor 2e étage.
 In horizontale projectie is alleen de 2e étage gegeven.

Fig. 7.

Ligging „eenheidsbol” t.o.v. kristal bij Weissenbergopnamen.
 Gelijk hellende stralen. Normale inval.

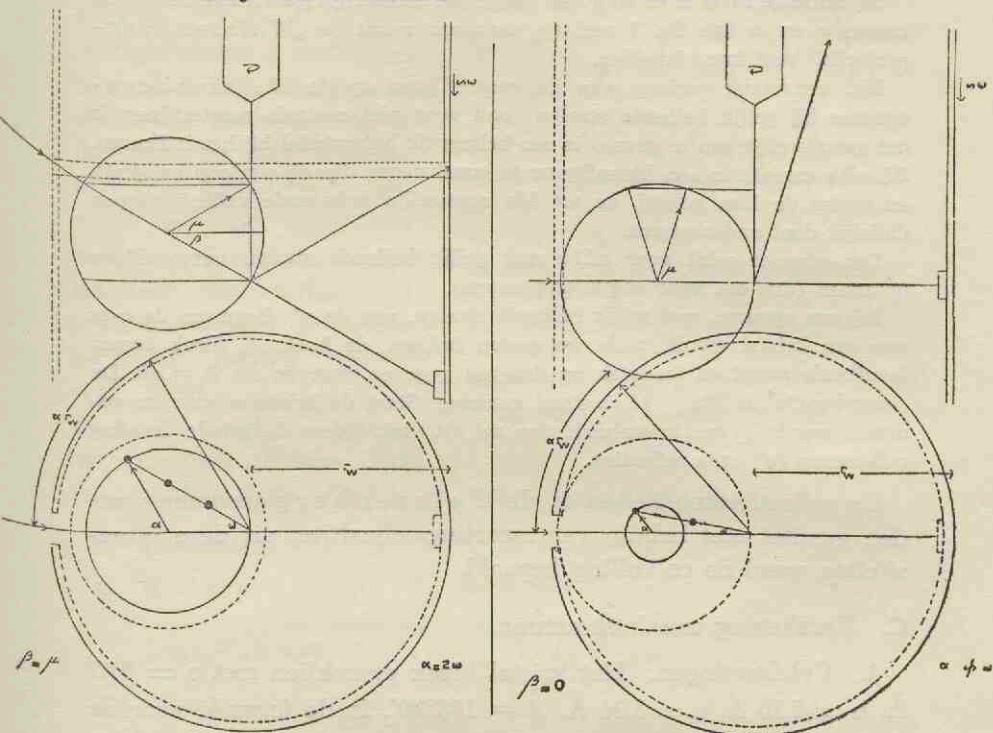


Fig. 7 geeft in twee doorsneden een beeld van de ligging van de eenheidsbol t.o.v. kristal en camera bij gelijk hellende stralen en bij normale inval (gelijke étagehoogte bij beide figuren gekozen). De buitenste begrenzing is de film; de verschuiving van deze is synchron met de draaiing van het kristal. Daarbinnen de afschermingskoker, in welke een spleet voor doorlating van de afgebogen stralen behorend bij de gewenste étagelijijn. Van de étage, welks reflecties doorgelaten worden, is een roosterlijijn, die door de draaias gaat, getekend in de onderste doorsneden. Bij gelijk hellende stralen is voor het moment van reflectie af te leiden: $\alpha = 2 \omega$. ($\alpha = 180^\circ - 2 \varphi$, waarin 2φ het azimuth der reflectiehoek is; $\omega =$ draaiingshoek van het kristal vanuit de stand waar de betreffende roosterlijijn in het vlak door invalrichting en draaias ligt). Daar de „Weissenbergprojecties” van de roosterpunten op de (platgelegde) film langs de horizontale as evenredig met α , langs de verticale as evenredig met ω verlopen, projecteert zich de getekende roosterlijijn als een rechte op de film. De helling van deze lijn wordt gegeven door de ver-

houding verschuivingsnelheid film: draaisnelheid kristal en is dus een camera-constante.

Bij normale inval is er voor een dergelijke roosterlijn geen evenredigheid tussen α en ω (zie fig. 7 rechts); daardoor wordt de „Weissenberg-projectie” veel ingewikkelder.

Het eenvoudig verloop van de roosterlijnen op de Weissenberg-opname bij gelijk hellende stralen (ook voor niet-centrale roosterlijnen is het gemakkelijk aan te geven) is een belangrijk hulpmiddel bij het indiceren. Bij elke camera is een lijnenfiguur te construeren die dit verloop aangeeft, en onder de film gelegd, de tot één roosterlijn behorende reflectiestippen dadelijk doet onderkennen.

Deze figuur geldt voor alle met gelijk hellende stralen vervaardigde opnamen (dus o.a. voor aequatoropnamen).

Bij een opname, met gelijk hellende stralen, van de n^e étage om de c -as van een kristal wordt, zoals we gezien hebben, de hoek β (hoek tussen invallende straal en loodvlak op draaias) gegeven door $2c \sin \beta = n\lambda$. De „étagehoogte” is $R \tan \beta$ (R = straal camera). Staat de kristal waarom gedraaid wordt \perp een kristalvlak, dan zal dit vlak tijdens de gehele draaiing reflecteren (n^e orde reflectie).

De reflectieintensiteiten op de Weissenberg opnamen werden geschat met behulp van zwartingschaaltjes; uit deze intensiteiten werd de celvulling bepaald.

C. Berekening van de structuur.

1. **Celafmetingen.** Het kristal bleek monoklien met $a = 8,47 \text{ \AA}$, $b = 5,75 \text{ \AA}$, $c = 5,34 \text{ \AA}$, $\beta = 108^\circ 30'$. In de formule voor de afbuigingshoek: $\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} \left(h - \frac{2a \cos \beta}{c} l \right) \right)$ is de factor $\frac{2a \cos \beta}{c}$ practisch $= -1$. Hierdoor heeft op de hogere étages de reflectie hkl vrijwel dezelfde afbuigingshoek als de reflectie $\overline{h+1}kl$. Op de draaiopname zien we deze reflecties paarsgewijs vlak tegen elkaar liggen. Hieruit volgt ook wat we op de Weissenberg opname van de 2e étage constateren: de reflecties met $h=1$ liggen hier op een rechte lijn. Aan een reciprook rooster kunnen we dit gemakkelijk nagaan. De roosterlijn $1k2$ gaat n l. practisch door de draaias, omdat 102 , vanwege de assenverhouding en assenhoek, vrijwel op die as ligt (fig. 8). Bij gelijk hellende stralen geeft, naar wij bij fig. 7 zagen, een dergelijke roosterlijn een rechte „Weissenberg projectie”.

2. **Dichtheid.** De celinhoud is 247 \AA^3 ; de berekende dichtheid, bij aanwezigheid van 2 moleculen per cel, is 2,51. Een pyknometrische contrôle van de dichtheid bij -20° C bleek niet goed uitvoerbaar, vanwege de grote oplosbaarheid in vrijwel alle te gebruiken vloeistoffen. In pentaan, waarin de oplosbaarheid relatief gering was, werd gevonden 2,59. De snelle verdamping van het pentaan tijdens het wegen deed sterk afbreuk aan de nauwkeurigheid.

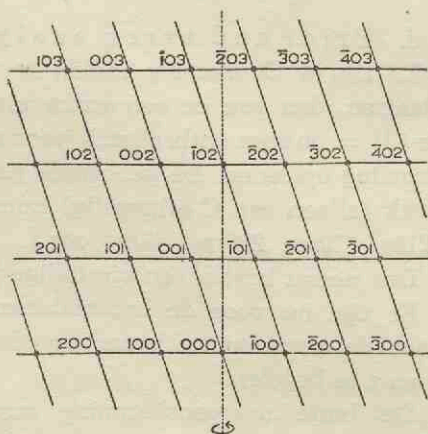


Fig. 8.
h0l-vlak van reciprook rooster
 $\beta\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.

3. Celinhoud.

a. Ruimtegroep: De reflecties

0k0 ontbreken als $k = \text{oneven}$
en h0l „ „ $h = \text{oneven}$.

De ruimtegroep is dus $P \frac{2_1}{a} - C_{2h}^5$.

Aan de hier gegeven symmetrievorwaarden gehoorzamen in ieder geval de broomatomen, die het merendeel van de verstrooiing voor hun rekening nemen. Daar geen enkele, nog zo zwakke, uitzondering aangetroffen werd, zullen vermoedelijk de C-atomen zodanige liggingen hebben, dat ook zij aan deze voorwaarden voldoen.

b. Puntligging: ⁴⁶⁾

2-t. (a) 000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; (b) $00\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; (c) $\frac{1}{2}00$; $0\frac{1}{2}0$; (d) $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

4-t. (e) xyz; \overline{xyz} ; $\frac{1}{2}\overline{x}$, $\frac{1}{2}y$, z; $\frac{1}{2}x$, $\frac{1}{2}\overline{y}$, z.

c. Structuurfactor:

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

$$B = 0.$$

d. Trial and error analyse:

Er zijn 4 Br-atomen; indien ze stonden op twee tweetallige plaatsen, dan zou er een extra uitdovingsvoorwaarde (hkl met $(k+1) = \text{oneven}$ ontbrekend) voor de van broom afkomstige verstrooiing optreden. De genoemde reflecties zouden dan hoogstens zwak (alleen van C afkomstig) kunnen zijn. Dit is niet het geval (210s, 410ms, 230ms, 401s+ enz.).

Dus neemt broom een viertallige plaats in.

Er zijn nu voor de broomatomen, die we in eerste instantie voor de verstrooiing verantwoordelijk stellen, 3 parameters x , y en z te bepalen.

De beste overeenstemming met de gevonden intensiteiten werd verkregen bij $x = 31^\circ$, $y = 77^\circ$, $z \approx 110^\circ$.

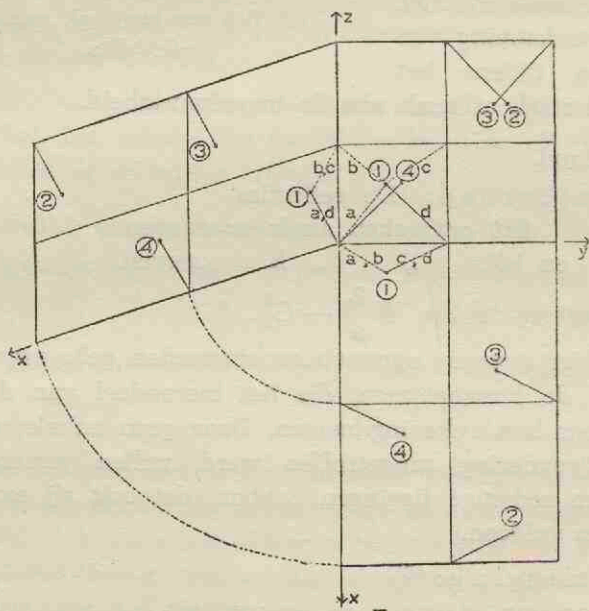


Fig. 9.

3 projecties der broomatomen in $\beta\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.

In fig. 9 zijn de drie projecties van de plaatsen der 4 broomatomen in één cel gegeven. Voor de ruimtelijke afstanden vinden we

Br(1) — Br(2)	a	4,08 Å
	b	3,80 Å
	c	4,40 Å
	d	4,64 Å
Br(1) — Br(3)	minimaal	4,07 Å
Br(1) — Br(4)	„	4,26 Å

Met behulp van de afstanden C—C = 1,52 Å, Br—C = 1,93 Å en tetraëderhoek C—C—Br = 109,5° vinden we

voor een transmodel Br—Br = 4,62 Å,

voor een cismodel Br—Br = 2,88 Å.

Door de afstanden der broomatomen alleen al is een cis-structuur uitgesloten. Atomen (1) en (2) liggen volgens d juist op de voor een transmodel vereiste afstand.

e. **Fouriersynthese:** Ter contrôle van dit verband der broomatomen werd getracht de plaats der koolstofatomen Röntgenanalytisch te bepalen. Hiertoe werd door Fouriersynthese de electronendichtheidsprojectie op het a b-vlak opge maakt.

We dienen ons te realiseren, dat de waarde van deze bepaling beperkt wordt door het feit, dat het kristal — dat weliswaar een vrijwel cilindrische vorm had — niet afgedraaid was. Onregelmatige absorptie kan fouten in de structuurfactoren ten gevolge gehad hebben.

Toegepast werd de formule

$$\rho_{xy0} = \sum^h \sum^k S_{hk0} \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky - \sum^h \sum^k S_{hk0} \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky. \quad 47)$$

Bij de berekening der structuurfactoren S werden in rekening gebracht

Lorentz- en polarisatiefactoren en absorptiefactor (voor cilindrische doorsnede van 0,2 mm):

$$S^2 = \frac{I}{A} \frac{\sin 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta} \quad \text{met } I = \text{waargenomen intensiteit}$$

en A = absorptiefactor; (ontleend aan ⁴⁶⁾;
 $\mu R = 2$).

De tekens van S werden ontleend aan de resultaten van de „trial and error” analyse.

Gesommeerd werd, met behulp van stroken volgens Lipson en Beevers⁴⁸), met intervallen van $\frac{1}{30}$, voor het gebied $x = 0$ tot $\frac{1}{2} a$ en $y = 0$ tot $\frac{1}{2} b$. Zie fig. 10.

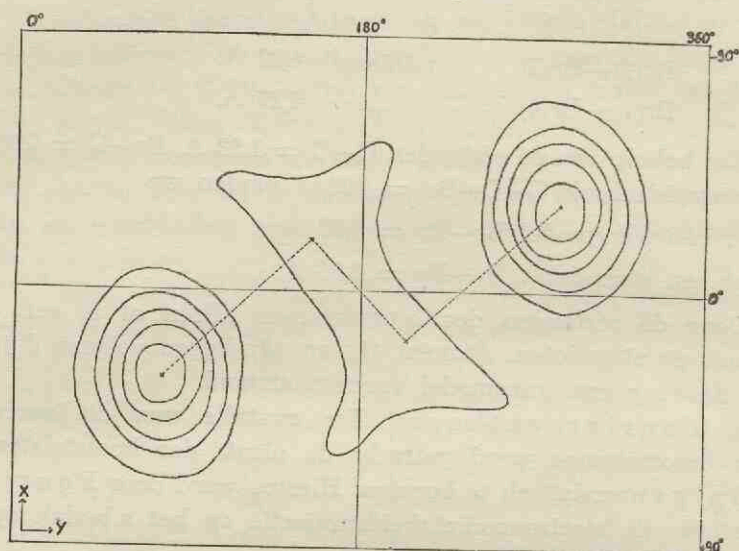


Fig. 10.
Electronendichtheidsprojectie op ab -vlak bij β - $C_2H_4Br_2$.

Het Br-atoom geeft een steil maximum bij $x = 31^\circ$ en $y = 77^\circ$; de waarden die bij de trial and error analyse de beste overeenkomst tussen berekende en waargenomen intensiteit gaven, werden dus bevestigd. Verder wordt een flauw maximum gevonden bij $x = 162^\circ$, $y = 24^\circ$. Dit is aan de C-atomen toegeschreven.

Nu bestaan er nog 2 mogelijkheden: de broomatomen die bij elkaar horen kunnen zijn (1) en (2) volgens c of volgens d . Alleen in z_c verschillen deze structuren. Met de reeds genoemde atoomafstanden berekenen we bij c voor $z_c = 139^\circ$, bij d wordt $z_c = 23^\circ$.

f. Nadere intensiteitsberekening:

Met inachtneming van de verstrooiing der koolstof werden de reflectieintensiteiten nogmaals berekend. De x en y parameters van koolstof werden hierbij aan de Fouriersynthese ontleend. Voor de aequatorreflecties bleven alle tekens, zoals ze voor de

Fouriersynthese in aanmerking waren genomen. Op de hogere étages bleef de beste overeenstemming met de waarneming bij $z_{Br} = 110^\circ$. De bijdragen van koolstof tot de reflectieintensiteiten zijn te gering om met zekerheid een van de beide mogelijkheden voor z_C uit te sluiten. Over het geheel werd bij $z_C \approx 23^\circ$, dus met molecuulliggingen volgens d, het beste resultaat verkregen. Bij deze ligging bevinden de beide broomatomen van één molecuul zich precies op de voor een transmodel berekende afstand. Voor het model waarin de Br-atomen precies in transstand staan, pleiten trouwens ook de in hoofdstuk I besproken niet-Röntgenografische gegevens.

Tabellen II, III, IV en V tonen de resultaten. Teneinde de afval der intensiteiten weer te geven, werd een temperatuurfactor $e^{-3,8 \sin^2 \theta}$ in rekening gebracht. Een ruimtelijk model is in foto 1 weergegeven.

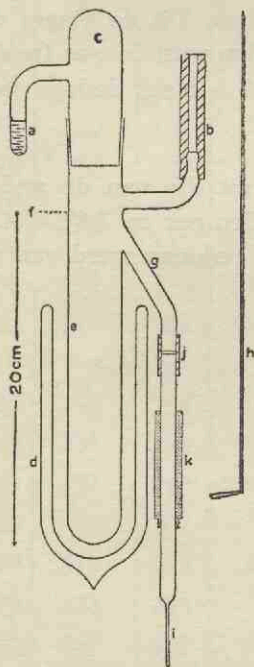


Fig. 11.

Apparaat ter vervaardiging van kristalnaalden van α - $C_2H_4Br_2$.

II. α -MODIFICATIE.

A. Vervaardigen der kristallen.

Gebruik werd gemaakt van de bij de β -modificatie opgedane ervaring, dat centimeters lange kristalnaalden van α -dibroomaethaan konden ontstaan bij sublimatie in vacuum.

Voor het vervaardigen en langs de naaldas richten werd het in fig. 11 weergegeven toestel vervaardigd.

Vloeibaar dibroomaethaan staat in de zijbuis a.

Bij b wordt het apparaat geëvacueerd, terwijl het in het Dewarvat d (-78°) staat. Kristalnaalden ontstaan nu ter hoogte van e. Als deze van behoorlijke grootte zijn wordt het gehele toestel snel in een groot en wijd Dewarvat met aethanol van -45° gehangen, tot f. Dan wordt bij b droge stikstof ingelaten; c wordt vervolgens losgemaakt. Met de koperen haak h kan dan een kristal in de zijbuis gebracht worden; de naald valt

in het gecentreerde Keesom-buisje i. Nu wordt het toestel tot j uit het Dewarvat opgeheven; de rubberverbinding bij j wordt verbroken en de buis met een kurkje afgesloten.

Ondertussen is de camera (model zie ⁴⁹) gevuld en voor de Röntgenbuis opgesteld; het inwendige van de camera wordt door een koude luchtstroom gekoeld. De buis i—j wordt nu snel vanuit het Dewarvat in de cameraopening gestoken, waarin zij met behulp van de schroefdraad van de aluminiumkoker k vastgezet kan worden.

Na veel mislukkingen gelukte het een niet zeer fraaie draaiopname en twee zwenkopnamen (een over 30°, een van een ander kristal over 90°) te vervaardigen. Het gelukte niet, meerdere zwenkopnamen achtereen te maken, zonder dat ondertussen de overgang in het kristal plaatsvond.

B. Berekening der celconstanten.

De aequator kon worden geïndiceerd met constanten, overeenkomend met afmetingen van 13,28 en 7,90 Å. Uit de étages der zwenkopnamen bleek nu dat de cel monoklien was; de c-as (naaldrichting) was 4,57 Å. De afmeting van 13,28 Å bleek de b-periode.

$$\beta = 103^{\circ}30'; a \text{ wordt } \frac{7,90}{\sin\beta} = 8,13 \text{ Å.}$$

Bij een dichtheid van 2,49 (berekend uit die van de andere modificatie) is het berekend aantal moleculen per cel $3,85 \approx 4$. Om de reeds in hoofdstuk III aangegeven redenen werd van een bepaling der celvulling afgezien.

TABEL II β -C₂H₄Br₂

Draai- en Weissenberg opnamen om c-as.

Aequator

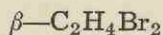
$$\begin{aligned} x_{\text{Br}} &= 31^\circ & x_{\text{C}} &= 162^\circ \\ y_{\text{Br}} &= 77^\circ & y_{\text{C}} &= 24^\circ \end{aligned}$$

*) Intensiteit berekend uit K_β -reflectie.

Bij Tabel II, III en IV zijn de kolommen „ $10^3 \sin^2 \theta$ waarg.” ontleend aan de draaiopname.

hkl	$10^3 \sin^2 \theta$		Int.		hkl	$10^3 \sin^2 \theta$		Int.	
	waarg.	ber.	waarg.	ber.		waarg.	ber.	waarg.	ber.
110	—	27	0	7	340	370	369	15	20
200	38	37	350*)	355	530	—	390	5	11
210	56	55	450*)	480	620	404	408	12	25
020	73	72	290*)	365	440		436	6	4
120	82	81	40	31	150		457	15	18
310	—	100	0	2	710		467	—	0
220	110	109	60	43	250		485	4	2
400	150	150	85	57	630		498	—	0
320	156	154	65	51	540		515	—	1
410)	170	168	100	105	720		520	—	1
130)		170	70	56	350		530	—	0
230	199	199	105	75	800		586	—	3
420	221	221	40	29	450		597	—	1
510	—	237	2	4	810		604	2	12
330	—	244	0	0	730		610	—	4
040	286	286	45	25	360		727	5	13
140	297	295	10	9					
520	—	301	2	4					
430	311	311	30	32					
240	323	324	5	4					
600	337	337	30	51					
610	—	355	0	1					

TABEL III



Draai- en Weissenberg opnamen om c-as.

$$\begin{array}{l} \text{1e \acute{e}tage} \quad x_{\text{Br}} = 31^\circ \quad x_{\text{C}} = 162^\circ \\ \quad \quad \quad y_{\text{Br}} = 77^\circ \quad y_{\text{C}} = 24^\circ \\ \quad \quad \quad z_{\text{Br}} = 110^\circ \quad z_{\text{C}} = 23^\circ \end{array}$$

*) Intensiteit berekend uit K_{β} -reflectie.

**) Geschat van draaiopname.

hkl	$10^3 \sin^2 \Theta$		Int.		hkl	$10^3 \sin^2 \Theta$		Int.	
	waarg.	ber.	waarg.	ber.		waarg.	ber.	waarg.	ber.
001	23	23	$\approx 150^{**})$	130	231				
011		41	470*)	1650	321	203	201	80	68
111		41	20	4	421		204	110	190
201		41	350*)	1050	401		205	60	70
111	60	59	130*)	110	411		223	85	150
211		59	330*)	800	511	228	223	5	8
201	80	78	330*)	780	231		238	0	3
021		94	70	115	331	239	238	60	70
121	95	94	125*)	110	421		277	20	50
211		96	0	7	521		277	12	22
311		96	25	27	331		293	60	40
121		113	60	44	431		293	4	10
221	114	113	125*)	206	601		297	0	4
401	134	133	265*)	490	041	310	308	13	6
221		149	225*)	395	141		308	70	83
321		149	4	1	511		315	0	0
311		151	30	33	611		315	55	93
411	152	151	27	14	141		326	35	27
031		183	135	144	241	328	326	15	19
131	183	183	11	7	241		363	30	32
131		201	60	57	341		363	4	8

hkl	$10^3 \sin^2 \theta$		Int.		hkl	$10^3 \sin^2 \theta$		Int.	
	waarg.	ber.	waarg.	ber.		waarg.	ber.	waarg.	ber.
431		366	45	26	$\bar{4}51$		579	0	0
$\bar{5}31$		366	9	16	541		583	15	25
521	370	368	7	12	$\bar{6}41$		583	0	0
$\bar{6}21$		368	2	6	721		606	0	0
601		407	15	14	$\bar{8}21$		606	0	11
341		418	6	9					
$\bar{4}41$		418	15	23					
611		424	20	52					
$\bar{7}11$		424	0	0					
531		458	0	0					
$\bar{6}31$		458	13	36					
051		469	8	9					
$\bar{1}51$		469	0	2					
621		478	4	8					
$\bar{7}21$		478	0	10					
151		488	30	24					
$\bar{2}51$		488	5	7					
441		491	4	6					
$\bar{5}41$		491	3	10					
251		524	0	0					
$\bar{3}51$		524	10	32					
$\bar{8}01$		535	5	27					
711		553	0	1					
811		553	0	14					
631		568	3	12					
$\bar{7}31$		568	0	14					
351		579	17	20					

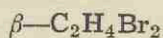
TABEL IV

β -C₂H₄Br₂

Draai- en Weissenberg opnamen $x_{Br} = 31^\circ$ $x_C = 162^\circ$
om c-as. $y_{Br} = 77^\circ$ $y_C = 24^\circ$
 $z_{Br} = 110^\circ$ $z_C = 23^\circ$

hkl	10 ³ sin ² θ		Int.		hkl	10 ³ sin ² θ	Int.	
	waarg.	ber.	waarg.	ber.			ber.	waarg.
002		93	> 150	220	322	303	10	6
$\bar{2}02$	93	93	» 150	370	$\bar{5}22$	303	7	7
$\bar{1}12$	102	102	35	28	402	313	30	64
012		111	110	125	$\bar{6}02$	313	25	32
$\bar{2}12$	111	111	50	59	232	328	30	33
112		139	9	6	$\bar{4}32$	328	22	26
$\bar{3}12$		139	6	3	412	331	0	4
$\bar{1}22$		156	0	4	$\bar{6}12$	331	12	15
022		165	90	100	$\bar{1}42$	370	0	0
$\bar{2}22$	164	165	120	135	042	379	12	10
202		167	20	19	$\bar{2}42$	379	17	14
$\bar{4}02$		167	4	4	422	384	20	25
212	186	185	100	140	$\bar{6}22$	384	12	25
$\bar{4}12$		185	130	155	332	391	0	8
122		192	25	31	$\bar{5}32$	391	0	2
$\bar{3}22$		192	20	12	142	407	20	18
222		238	7	2	$\bar{3}42$	407	12	18
$\bar{4}22$		238	2	0,5	512	431	0	0
$\bar{1}32$	245	245	45	35	$\bar{7}12$	431	3	3
312		249	0	0	242	452	5 (?)	0
$\bar{5}12$		249	0	2	$\bar{4}42$	452	3 (?)	0
032		255	50	27	432	474	0	1
$\bar{2}32$		255	5	4	$\bar{6}32$	474	0	4
132		282	8	2	522	486	0	2
$\bar{3}32$		282	10	11	$\bar{7}22$	486	0	0
					$\bar{1}52$	532	15	15

TABEL V



Weissenbergopname om c-as.

3e étage

$$\begin{array}{ll} x_{\text{Br}} = 31^\circ & x_{\text{C}} = 162^\circ \\ y_{\text{Br}} = 77^\circ & y_{\text{C}} = 24^\circ \\ z_{\text{Br}} = 110^\circ & z_{\text{C}} = 23^\circ \end{array}$$

hkl	$10^3 \sin^2 \Theta$	Int.		hkl	$10^3 \sin^2 \Theta$	Int.	
	ber.	waarg.	ber.		ber.	waarg.	ber.
$\bar{2}03$	191	0	1	$\bar{5}23$	372	3	0
$\bar{1}13$	209	0	2	$\bar{6}03$	374	30	35
$\bar{2}13$	209	130	118	$\bar{3}13$	391	0	0
003	209	130	112	$\bar{6}13$	391	8	13
013	227	27	24	$\bar{1}33$	406	20	15
$\bar{3}13$	227	5	1	$\bar{4}33$	406	5	5
$\bar{4}03$	245	90	98	$\bar{3}23$	445	4	4
$\bar{1}23$	262	25	18	$\bar{6}23$	445	8	14
$\bar{2}23$	262	0	0	$\bar{2}33$	461	14	4
113	264	8	3	$\bar{5}33$	461	7	12
$\bar{4}13$	264	20	15	403	465	0	0
023	280	75	45	$\bar{1}43$	476	10	9
$\bar{3}23$	280	13	15	$\bar{2}43$	476	0	0
203	300	60	58	413	483	12	25
123	317	0	0	$\bar{7}13$	483	0	0
$\bar{4}23$	317	30	36	043	495	12	6
213	318	25	17	$\bar{3}43$	495	6	8
$\bar{5}13$	318	3	1	143	531	0	0
$\bar{1}33$	350	4	5	$\bar{4}43$	531	0	6
$\bar{2}33$	350	35	37	333	535	0	2
033	370	4	9	$\bar{6}33$	535	0	4
$\bar{3}33$	370	9	6	423	537	0	0
223	372	30	22	$\bar{7}23$	537	0	3

HOOFDSTUK VII.

Kristalstructuur van het 1,2-dicyaanaethaan.

A. Bereiding en eigenschappen.

KCN (puriss. Kahlbaum; gedroogd in vacuum boven H_2SO_4) en 1,2-dibroomaethaan (vers gedestilleerd en gedroogd op K_2CO_3) werden met een grote overmaat absolute alcohol, in een rondbodempkolf met omhoogstaande koeler, gedurende vijf uur verhit op kooktemperatuur.

Hierna werd het neerslag (KBr) afgefiltreerd; na afdestilleren van de alcohol werd vacuumdestillatie toegepast.

In de ontvanger (wijde gekoelde buis) stonde het dicyaanaethaan. Door sublimatie in hoog vacuum werd dit gezuiverd. Smeltpunt $54^\circ C^*$.

Bij het stollen ontstond een uiterlijk gelatineuze massa. Deze was echter niet elastisch: bij kleine druk spleet zij al. Een gedeelte werd, met fosforpentoxyde gemengd, gedurende enige dagen in hoog vacuum bewaard en daarna gesublimeerd. Er ontstond een doorzichtig sublumaat van kleine kristalletjes, welke meestal geen goede kristalvlakjes te zien gaven, vaak zelfs half bolvormig waren. Smeltpunt $56,6^\circ C$.

B. Röntgenopnamen.

Van een aantal brokstukjes werden Röntgenopnamen gemaakt. De meeste van deze gaven twee grofkorrelige poederlijnen te zien bij $\sin^2 \theta = 0,029$ en $0,058$. Eén stukje echter, dat onder het microscoop platte splijvlakjes vertoonde, gaf bij de afbuigingshoeken van deze poederlijnen een aantal stippen. Plaats en aantal der stippen konden verklaard worden met een kubisch gecenterd rooster; afmeting der kubusribbe $6,40 \text{ \AA}$. Aantal moleculen per cel = 2. Het kristal werd gericht langs de [111]-as.

*) Voor experimentele hulp dank ik hier den heer T. J. Barendregt, chem. cand.

Teneinde de belichtingstijd bij de „richtopnamen” te verkorten, werd een kleine cilindrische filmhouder, met straal van $1\frac{1}{2}$ cm en gaten ter doorkoming van de primaire straal, in een grote draaicamera ($R = 49,6$ mm) ingebouwd. Twee nokjes dienden om de filmhouder steeds in dezelfde stand vast te zetten. Deze filmhouder reikte slechts tot ± 1 cm boven het midden van de camera; erboven was daardoor ruimte voor de (vanwege de plaatsruimte niet in een kleinere camera op te stellen) goniometerkop.

Om [111] werden Weissenberg opnamen vervaardigd van aequator, 2e en 4e étage (oneven étages om deze as ontbreken bij gecenterde kubus). Deze opnamen zullen onder C worden behandeld.

Met de sterk gedroogde stof werden (in door P_2O_5 gedroogde luchtstroom) enige Keesom buisjes gevuld, welke daarna dichtgesmolten werden. Hetzelfde reflectiebeeld als bij de andere opnamen werd hier geconstateerd.

Enige aanduiding van hygroscopiciteit werd niet gevonden; de kristallen bleven volkomen helder. Van het enkelvoudig kristal, dat voor de Weissenberg opnamen gebruikt werd en aan de kamerlucht bewaard bleef, konden ook na zes maanden nog uitstekende opnamen vervaardigd worden.*)

C. Berekeningen.

Intensiteitsgegevens van Weissenberg opnamen
om [111]-as bij CH_2CNCH_2CN .

hkl	$10^3 \sin^2 \theta$	Int.	hkl	$10^3 \sin^2 \theta$	Int.
110	29	400	222	174	0
200	58	300	321	203	0
211	87	3	400	232	0,3
220	116	2,3	hogere		0
310	145	1			

Een schatting van de intensiteitsverhouding tussen de beide sterke reflecties enerzijds en de zwakke anderzijds werd verricht aan de hand van opnamen, bij welke in het gebied der sterke reflecties

*) Ook het smeltpunt van de stof bleef constant aan de lucht.

ties de film na een bepaalde korte belichtingstijd afgeschermd werd. De rest van de film werd daarna tot $80 \times$ zo lang belicht. Met behulp van zwartingschaaltjes konden nu de intensiteiten relatief geschat worden.

1. Isotrope rotatie.

Berekend is de verstrooiing, die verwacht mag worden, als bij de gegeven localisatieorde alle oriënteringen van de moleculen over elkaar heen gelegd worden.

De structuurfactor is nu:

$$S = \sum_a F_a \frac{\sin \xi}{\xi}. \quad \text{Hierin is } \xi = \frac{4\pi \rho_a \sin \theta}{\lambda}.$$

$\frac{\sin \xi}{\xi}$ stelt het verstrooiend vermogen voor van een electron, dat gelijkmatig verdeeld is over een boloppervlak met straal ρ_a . ρ_a = afstand van atoom a tot draaiingsmiddelpunt. De atomen over welke gesommeerd moet worden, zijn C_{Me^*} , C_{Cy^*} en N.

Voor een eerste oriënterende berekening kan het verschil tussen F_C en F_N en de afval der verstrooiende vermogens buiten beschouwing gelaten worden. Structuurfactoren met deze verwaarlozing berekend worden met S_0 aangegeven.

$$\text{Berekend is } S_{0hkl}^2 = \left(\sum_a \frac{\sin \xi}{\xi} \right)^2.$$

Met $C_{Me} - C_{Me}$ en $C_{Me} - C_{Cy} = 1,5_2 \text{ \AA}$, $C_{Cy} - N = 1,0 \text{ \AA}$ en de tetraëderhoek C-C-C vindt men voor cis- en transmodel de in de linkerhelft van Tabel VI gegeven afstanden ρ der atomen tot het zwaartepunt van het molecuul.

TABEL VI. Isotrope rotatie.

	$\rho_{C_{Me}}$	$\rho_{C_{Cy}}$	ρ_N	S_{0hkl}^2			
				110	200	211	220
Cismodel	1,5	1,0	1,75	220	22	0,2	7
Transmodel	0,76	2,0	3,0	64	20	19	18
Waargenomen intensiteit				400	300	3	2,3

*) Zie noot onderaan blz. 26.

De intensiteitsverhouding 110:200, welke — wegens de verwaarlozing van continue factoren en afval van de verstrooiende vermogens — nog groter berekend moet worden dan uit de S_0^2 -waarden valt op te maken, kan bij geen enkel om het zwaartepunt roterend model behoorlijk worden weergegeven. De waarde van de kleinste afstand C-zwaartepunt verhindert hier een behoorlijke uitkomst der berekening.

Fourierdoorsneden.

Teneinde een aanwijzing te krijgen over welke afstanden de moleculen statistisch verdeeld moesten worden, bepaalden wij een aantal Fourierdoorsneden.

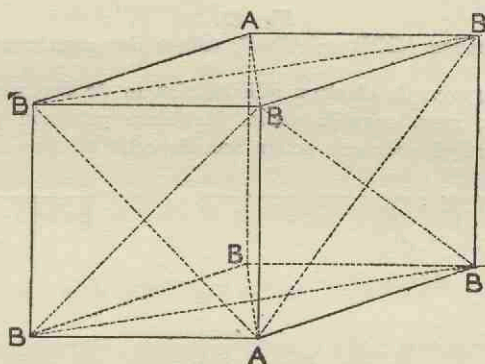


Fig. 12

Octant van kubisch gecenterde cel.

Fig. 12 stelt een octant van de kubisch gecenterde cel voor. Het octant bevat 2 onderling gelijkwaardige hoekpunten A, 6 onderling gelijkwaardige hoekpunten B. Vervaardigd werden doorsneden voor:

- kubusvlak ABBB,
- rhombendodecaëdervlak ABAB en BBBB,
- Octaëdervlak ABB en BBB.

Alleen de reflecties 110 en 200 zijn hierbij in rekening gebracht; de andere zijn zoveel zwakker dat ze in eerste instantie verwaarloosd mogen worden. Het aantal mogelijkheden — tengevolge van onbekendheid der tekens van de structuurfactoren — is nu tot vier gereduceerd, van welke er twee uit de andere volgen door verwisseling van maxima en minima.

De beide patronen zijn die, berekend bij gelijk resp. ongelijk teken der structuurfactoren. De absolute grootte van deze factoren is practisch gelijk

($S^2 = \text{Intensiteit} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$; voor 110 is dit = 70, voor 200 = 80, zodat voor $S_{110} : S_{200}$ de verhouding 8,4 : 8,9 berekend wordt).

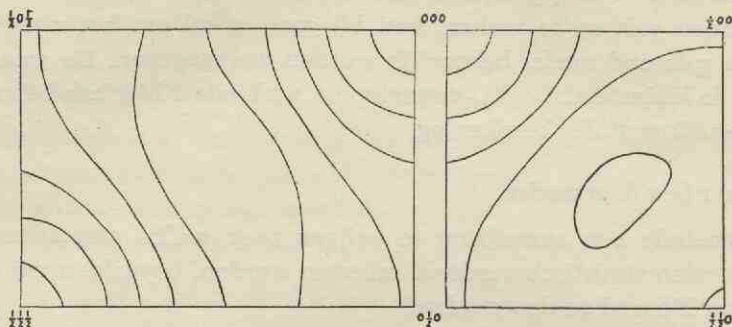


Fig. 13.

Fourierdoorsneden ABBB en ABAB; tekens der structuurfactoren gelijk.

Fig. 13 en 14 geven de electronendichtheden in de doorsneden ABBB en ABAB bij gelijk, resp. ongelijk teken. Met deze patronen werden draadmodellen vervaardigd voor een octant van de cel.

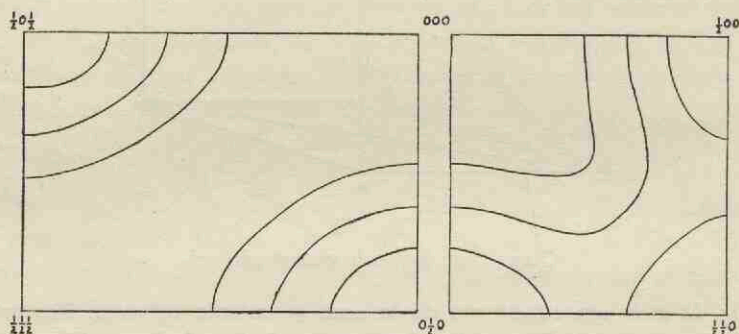


Fig. 14.

Fourierdoorsneden ABBB en ABAB; tekens der structuurfactoren ongelijk.

Hieruit viel op te merken: Bij $S_{110} +$, $S_{200} +$: opeenhoping der verstrooiende materie in hoek- en middelpunt van de cel. Langzame vermindering langs de kubusribben, veel snellere in de diagonale richtingen. Diepste punt in het midden van het octant.

Bij $S_{110} +$, $S_{200} -$: verstrooiende materie „uitgesmeerd” langs de trigonale assen; in een wijde cylinder hieromheen vrijwel gelijke dichtheid. Snelle vermindering in de richting van de punten B, waar de minima optreden.

De verdelingen, welke ontstaan bij omkering van alle tekens, zijn hieruit af te leiden.

Bij statistische verdeling der verstrooiende materie geven de F o u r i e r doorsneden een sommering van alle voorkomende electronenverdelingen. Hierdoor is het interpreteren moeilijk. Lig een atoom bijvoorbeeld langs de kubusribben over de zes standen met afstand a van het hoekpunt verwijderd, dan zullen bij kleine parameter a de maxima der electronenverdelingen gedeeltelijk over elkaar heen vallen, terwijl deze maxima bij grote a alle afzonderlijk liggen. In het eerste geval constateren we dan een opeenhoping van de verstrooiende materie om de hoekpunten (samen-groeiing tot één hoog maximum), in het tweede geval is er een sterke verspreiding (zes lage maxima).

Met inachtneming hiervan kunnen we als grondslag voor nadere selectie het volgende opmerken:

Bij $S_{110} + , S_{200} +$ wijst de dichtheidsverdeling op een verdeling der moleculen langs de kubusribben, bij $S_{110} + , S_{200} -$ wordt een verdeling over de trigonale assen verwacht. Enige voorkeur voor de digonale assen is niet te ontdekken. De verdelingen welke bij omkering van alle tekens ontstaan, zijn door de vele maxima, die hierbij optreden, moeilijk te interpreteren.

2. Statistische verdeling over assen, met rotatie om deze assen.

De structuurfactor voor een in een vlak roterend atoom luidt:

$S_{\text{draaiend atoom}} = S_{\text{stilstaand atoom}} \times J_0(X)$
 waarin $J_0(X) = O^e$ orde Bessel functie van argument X
 en $X = 2\pi \rho/a \sqrt{h^2+k^2+l^2} \sin \gamma$. Afleiding zie ⁵⁰).

hkl L a u e indices van de reflectie.

ρ = straal van de cirkel die het atoommideelpunt beschrijft.

a = ribbe van de cel.

γ = hoek tussen reflecterend netvlak en rotatievlak, — te

$$\text{berekenen uit } \cos \gamma = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$

(uvw richtingscoëfficiënten van het rotatievlak) —.

a. Draaiing om trigonale assen. Molecuulzwaartepunten in A; statistische verdeling der draaiassen over [111]-richtingen; draaiingsmideelpunten op deze assen met parameters x .

$$S_{hkl} = \sum_a F_a [J_o \{hkl, 111\} \times \cos(h+k+1)x_a + J_o \{hkl, \bar{1}11\} \times \cos(-h+k+1)x_a + J_o \{hkl, 1\bar{1}1\} \times \cos(h-k+1)x_a + J_o \{hkl, 11\bar{1}\} \times \cos(h+k-1)x_a].$$

De vormen tussen accoladen geven aan voor welk reflectie- en rotatievlak het argument $X = 2\pi \rho/a \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \sin \gamma$ opge- maakt moest worden. De J_o -waarden werden ontleend aan ⁵¹). Tabel VII geeft de bij constante en gelijke F_a 's berekende S^2 - waarden (S_{hkl}^2).

TABEL VII. Rotatie om trigonale assen.

		x			ρ/a			S ² _{hkl}				
		C _{Me}	C _{Cy}	N	C _{Me}	C _{Cy}	N	110	200	211	220	310
2a ₁	cis	30	40	50 ^c	0,20	0,00	0,15	220	5	35	40	44
2a ₂	trans	20	60	90	0,10	0,00	0,05	160	120	13	300	15
2a ₃	„	30	60	90	0,10	0,00	0,05	120	180	0,3	200	44
2a ₄	„	20	60	100	0,10	0,00	0,05	170	105	10	250	23
Waargenomen intensiteit								400	300	3	2,3	1

De molecuulafmetingen zijn iets verschillend gekozen bij de drie gegeven berekeningen voor het transmodel. Met de waargenomen intensiteiten is geen overeenstemming te bereiken. Bij de transmodellen, waar hier weliswaar voor de verhouding 110 : 200 behoorlijke waarden gevonden worden, is de berekende waarde van S^2 voor 220 zo groot, dat deze, door het in rekening brengen van continue factoren (waaronder warmtefactor), nooit tot een redelijke overeenstemming met de waargenomen intensiteit zou kunnen leiden.

b. **Draaiing om kubusribben.** Molecuulzwaartepunten in A; statistische verdeling der draaiassen over [100]-richtingen; draaiingsmiddelpunten op deze assen met parameters x. Opge- maakt wordt

$$S_{hkl} = \sum_a F_a [J_o \{hkl, 100\} \times \cos hx + J_o \{hkl, 010\} \times \cos kx + J_o \{hkl, 001\} \times \cos lx].$$

Enige van de vele combinaties, voor welke S_{hkl}^2 berekend werd (F_a 's wederom constant en gelijk), zijn gegeven in tabel VIII.

TABEL VIII. Rotatie om kubusribben.

		x			q/a			S_{hkl}^2										
		C_{Me}	C_{Cy}	N	C_{Me}	C_{Cy}	N	110	200	211	220	310	222	321	400	330	411	
$2b_1$	cis	50°	70°	90°	0,20	0,00	0,15	120	2,5	10	26	10						
	trans	30	110	170	0,10	0,00	0,05	300	3250	83	880	135						
	"	30	100	150	0,10	0,00	0,05	520	2650	92	330	360						
	"	40	90	150	0,10	0,05	0,15	940	1100	0,5	6	49	590					
$2b_2$	"	14	100	160	0,135	0,135	0,135	320	970	15	32	5	0	1	44	160	120	
$2b_2$	"	14	100	158	0,13	0,13	0,13	340	1100	14	53	18	1	4	46	130	110	
$2b_3$	"	14	100	158	0,115	0,13	0,14	390	1100	62	72	56	9	38	27	61	190	
Waarg. intensiteit								400	300	3	2,3	1	0	0	0,3	0	0	

Bij een cismodel is de berekende intensiteitsverhouding 110 : 200 veel te groot.

Voor transmodellen wordt een verloop in S_o^2 berekend, dat — bij inachtneming van continue factoren enz. — betere aansluiting aan de waargenomen intensiteiten doet verwachten. Voor alle atomen moet hier q/a vrij groot gekozen worden. Het transmodel $2b_3$ heeft de reeds eerder (onder 1) opgegeven moleculaire afmetingen; bij $2b_1$ en $2b_2$ is de afstand $C_{Me} - A$ iets groter dan voor het zuivere transmodel.

Bij $2b_3$ is vervolgens het intensiteitsverloop nauwkeuriger nagegaan met inachtneming van de individuele en van de hoek afhankelijkke verstrooiende vermogens van C en N, ontleend aan James en Brindley⁵²). Zie tabel IX.

Hierbij werd een temperatuurfactor $e^{-B \sin^2 \theta}$ ingevoerd. De verhouding van de temperatuurfactoren van twee opeenvolgende reflecties = $e^{-B \Delta \sin^2 \theta} = e^{-B \cdot 0,029} = M$.

Intensiteit $I = S^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \right) M^n$, waarin $(n + 1) =$ rangnummer der reflectie.

TABEL IX. Intensiteitsberekening voor transmodel, roterend om kubusribbe ($2b_3$ uit Tabel VIII).

M	Intensiteit									
	110	200	211	220	310	222	321	400	330	411
0,8	315	580	12	10	2	0,3	0,9	0,8	0,7	2,4
0,7	315	510	9	7	1	0,1	0,4	0,3	0,3	0,8
0,6	315	440	7	4	0,6	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3
0,5	315	370	5	2,3	0,3	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1
Waargenomen	400	300	3	2,3	1	0	0	0,3	0	0

Over het geheel is er redelijke aansluiting aan de waarneming. Wordt een sterker warmtebeweging aangenomen, dan wordt de verhouding 110 : 200 : 211 beter; 310 wordt dan echter te zwak berekend. De warmtebewegingen die hier aangenomen worden zijn zeer groot: voor een isotrope zwaartepuntstrilling met amplitude

$$u \text{ is } B = \frac{8 \pi^2 \overline{u^2}}{\lambda^2}.$$

Bij $M = 0,8 \quad 0,7 \quad 0,6 \quad 0,5$ bedraagt
 $\sqrt{\overline{u^2}} \quad 0,48 \quad 0,61 \quad 0,73 \quad 0,85 \text{ \AA}.$

(Ter vergelijking dibroomaethaan: daar werd de beste overeenstemming bereikt bij $B = 3,8$; $\sqrt{\overline{u^2}} = 0,34 \text{ \AA}.$)

Aangaande het model kan nog opgemerkt worden, dat hierin, wegens de grote straal waarmee alle atomen draaien (fig. 15), uit ruimtelijke overwegingen een onafhankelijke draaiing onmogelijk zou zijn.

c. **Draaiing om digonale assen.** Het enige model, bij hetwelk het intensiteitsverloop voor de eerste reflecties vrij behoorlijk weergegeven werd, was een transmodel met zwaartepunt in

B. Dit geeft aanleiding tot een structuur, waarin slechts 1/3 van deze punten bezet is (bij elk middelpunt verder statistische verdeling der assen over twee richtingen). Het gelukte hier niet S_{222} klein te doen zijn bij grote S_{200} .

3. Verdeling over een aantal vaste standen.

In aansluiting op de berekeningen onder 2 werd inplaats van de axiaal symmetrische verdeling ene genomen, waarbij de moleculen over een aantal vaste standen verdeeld liggen.

a. Atoomligging in kubusvlakken; zwaartepunt van het molecuul in A. Statistische verdeling der moleculen over 12 standen; 24-tallige puntligging $xy0$.
Structuurfactor

$$S = \sum_a F_a \left\{ \begin{aligned} &\cos hx \cos ky + \cos kx \cos ly + \\ &+ \cos lx \cos hy + \cos hy \cos kx + \cos ky \cos lx + \\ &+ \cos ly \cos hx \end{aligned} \right\}$$

Bij het opstellen van tabel X is weer geen rekening gehouden met verschil en afval van de verstrooiende vermogens.

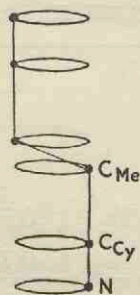


Fig. 15.

Draaiend
transmolecuul
(zie tabel VIII;
 $2b_3$).

TABEL X. Vaste standen in kubusvlakken.

		C_{Me}		C_{Cy}		N		$S^2_{0,bkl}$									
		x	y	x	y	x	y	110	200	211	220	310	222	321	400	330	411
$3a_1$	cis	45	77	72	0	90	60°	410	25	55							
	trans	0	45	85	70	140	90	175	81	180							
	..	14	43	100	45	158	47	150	540	13	18	24	0	10	76	130	45
	..	14	41	100	45	158	47	160	560	18	26	31	2	16	79	160	47
$3a_2$..	14	41	100	45	153	47	170	520	14	19	47	2	19	46	150	28
Waargenomen intensiteit								400	300	3	2,3	1	0	0	0,3	0	0

Bij cismoleculen was weer geen benaderde overeenstemming met het experiment te verkrijgen; voor transmoleculen blijkt dat het beste resultaat verwacht kan worden bij molecuulliggingen t.o.v. de kubusribben, overeenkomend met die van de draaiende moleculen bij $2b_3$. Bij deze liggingen ($3a_1$ en $3a_2$) zijn de intensiteiten berekend met inachtneming van de verschillende verstrooi-

ende vermogens en de afval hiervan; F_C en F_N werden weer aan de tabel van James en Brindley⁵²⁾ ontleend.

TABEL XI. Intensiteiten berekend bij de liggingen $3a_1$ en $3a_2$ (Zie tabel X).

	M	$I = S^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \right) M^n$									
		110	200	211	220	310	222	321	400	330	411
$3a_1$	0,7	160	330	3	3,5	0,7	0	0,3	0,2	0,2	0,1
$3a_2$	0,7	180	300	2	2,5	1,5	0	0,3	0	0,2	0
Waargenomen		400	300	3	2,3	1	0	0	0,3	0	0

b. Atoomligging in rhombendodecaëdervlakken.

Molecuulzwaartepunt in A. Statistische verdeling der moleculen over 12 standen; 24-tallige puntligging xyy .

Structuurfactor:

$$S = \sum_a F_a \{ \cos hx \cos ky \cos ly + \cos kx \cos ly \cos hy + \cos lx \cos hy \cos ky \}.$$

S_{0hkl}^2 is gegeven in tabel XII.

TABEL XII. Vaste standen in rhombendodecaëdervlakken.

		C_{Me}		C_{Cy}		N		S_{0hkl}^2										
		x	y	x	y	x	y	110	200	211	220	310	222	321	400	330	411	
		$3b_1$	cis	45	54	72	0	90	42°	1100	5							
	trans	14	31	100	31	158	31	400	1200	14	160							
	..	14	29	100	32	153	34	440	1030	38	130	94	20	38	650	0	165	
	..	14	29	98	33	154	35	450	960	50	130	66	22	34	670	1	200	
Waargenomen intensiteit								400	300	3	2,3	1	0	0	0,3	0	0	

Opnieuw bleek de beste overeenstemming te verwachten bij transmoleculen, welker ligging ten opzichte van de kubusribben overeenkwam met die bij $2b_3$. Intensiteiten, berekend als bij $3a$, zijn gegeven in tabel XIII.

TABEL XIII. Intensiteiten berekend bij de liggingen 3b₁ en 3b₂.
(Zie tabel XII).

M		I									
		110	200	211	220	310	222	321	400	330	411
3b ₁	0,7	360	470	5	12	4	0,5	0,3	5	0	1
3b ₁	0,6	360	400	3	8	2	0,2	0,1	2	0	0,4
3b ₂	0,7	370	440	6	11	2	0,6	0,3	5	0	1
3b ₂	0,6	370	380	5	7	1	0,3	0,1	2	0	0
3b ₂	0,5	370	315	3,5	4	0,5	0,1	0,0	0,6	0	0
Waargenomen		400	300	3	2,3	1	0	0	0,3	0	0

Zowel bij 3a als bij 3b kan het waargenomen intensiteitsverloop kwalitatief redelijk weergegeven worden. Eerst twee zeer sterke reflecties, daarna drie, die van de orde van 100 x zo zwak zijn. Bij de laatste berekeningen krijgt ook 400 nog enige intensiteit, wat met de waarneming overeenstemt.

Ook voor de ligging in de rhombendodecaëdervlakken bestaat ruimtelijk de mogelijkheid een structuur, als in hoofdstuk IV beschreven, op te stellen.

Er blijkt dus een klein aantal mogelijkheden te bestaan om het gevonden intensiteitsverloop der Röntgenreflecties te verklaren. Deze komen hierin overeen, dat een statistische verdeling van transmoleculen over een groot aantal standen aangenomen moet worden.

OVERZICHT.

Na een inleidende beschouwing over de molecuulsymmetrie der 1,2-dihalogeenaethanen in de verschillende fasen, zijn beschreven de resultaten van metingen aan 1,2-dibroomaethaan (dilatometrische en Röntgenanalytische) en aan dicyanaethaan (Röntgenanalytische).

$\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$.

Dilatometrisch onderzoek. De fasenovergang in deze stof verloopt discontinu, zonder „thermische hysteresis”. Sterke oververhittings- en onderkoelingsverschijnselen treden echter op. De overgang heeft plaats bij $-23,60^\circ \text{C}$; zij gaat gepaard met een volumevermindering van ongeveer 1,5% bij opwarming.

Röntgenanalyse.

β -Modificatie (stabiel tussen $-23,60^\circ$ en het smeltpunt $+10^\circ \text{C}$). Deze heeft een monokliene elementaircel met $a = 8,47\text{\AA}$, $b = 5,75\text{\AA}$, $c = 5,34\text{\AA}$, $\beta = 108^\circ 30'$. 2 moleculen per cel. Celvulling bepaald uit intensiteitsgegevens op Weissenbergopnamen om c -as. Ruimtegroep $P\frac{2}{a}$. Broom en koolstof liggen op viertallige plaats

$$xyz: \overline{\overline{xyz}}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \overline{z}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$$

met voor broom: $x = 31^\circ$, $y = 77^\circ$, $z = 110^\circ$ en voor koolstof: $x = 162^\circ$, $y = 24^\circ$. De laatste parameters zijn ontleend aan een Fourier synthese, waarin op deze plaats vage maxima optreden. De verstrooiing van koolstof t.o.v. die van broom is te gering om bij de gegeven mogelijke fouten in de intensiteitsgegevens een definitieve keus mogelijk te maken uit twee waarden voor z_c ; deze zijn $z_c = 23^\circ$ resp. 139° . Bij $z_c = 23^\circ$ zijn de afstanden der broomatomen van één molecuul precies de voor een trans-model berekende; bij $z_c = 139^\circ$ wijken deze hier weinig van af.

α -Modificatie. Bij deze modificatie, stabiel beneden $-23,60^\circ$, gelukte het slechts uit draai- en zwenkopnamen de grootte

van de elementaircel te bepalen. Ook deze modificatie is monoklien met

$a = 8,13\text{\AA}$, $b = 13,28\text{\AA}$, $c = 4,57\text{\AA}$; $\beta = 103^{\circ}30'$;
4 moleculen per cel.

$\text{CH}_2\text{CNCH}_2\text{CN}$.

Röntgenopnamen van deze stof in sterk gedroogde toestand geven hetzelfde beeld als opnamen in kameratmosfeer. Er bestaat dus geen aanleiding met Timmermans aan te nemen, dat de eigenschappen sterk van de droging afhankelijk zijn. Bij -60° treedt een geheel ander interferentiepatroon op; voor een poederopname bij deze temperatuur kon geen indicering gevonden worden.

Bij kamertemperatuur wordt, in overeenstemming met Finbak, een kubisch gecenterde cel met $a = 6,40\text{\AA}$ gevonden. 2 moleculen per cel; een celvulling met streng kubische symmetrie is hierbij niet aan te geven. Uit berekeningen, opgesteld voor verschillende mogelijkheden van statistische verdeling der moleculen, blijkt dat overeenstemming met de waarneming verkregen kan worden:

1e. bij transmoleculen, draaiend om kubusribben; atoomparameters

$$\begin{aligned} \text{C}_{\text{Me}} : x = 14^{\circ}, \varrho (\text{straal van de door het atoom beschreven cirkel}) \\ = 0,115a; \end{aligned}$$

$$\text{C}_{\text{Cy}} : x = 100^{\circ}, \varrho = 0,13 a;$$

$$\text{N} : x = 158^{\circ}, \varrho = 0,14 a.$$

2e. bij transmoleculen, statistisch verdeeld over een aantal liggingen in kubus- of rhombendodecaëdervlakken.

In kubusvlakken: $xy0$ met voor C_{Me} $x = 14^{\circ}$, $y = 41^{\circ}$

$$\text{C}_{\text{Cy}} \quad x = 100^{\circ}, y = 45^{\circ}$$

$$\text{N} \quad x = 153^{\circ}, y = 47^{\circ}$$

In rhombendodecaëdervlakken:

$$xyx \text{ met voor } \text{C}_{\text{Me}} \quad x = 14^{\circ}, y = 29^{\circ}$$

$$\text{C}_{\text{Cy}} \quad x = 98^{\circ}, y = 33^{\circ}$$

$$\text{N} \quad x = 154^{\circ}, y = 35^{\circ}$$

In alle gevallen moet tevens een zeer belangrijke warmtebeweging aangenomen worden.

Voor de statistische verdeling in kubusvlakken wordt nader aangegeven hoe deze ontstaan gedacht kan worden door tweelingvorming in een tetragonaal rooster. Voor dit tetragonale rooster geldt: ruimtegroep I $\frac{4_1}{a}$;

$c = 2a_{\text{kubisch}}$; $a = a_{\text{kubisch}} \sqrt{2}$;
parameters uit kubisch rooster bepaald door transformaties:

$$x^1 = \frac{x - y}{2}; \quad y^1 = \frac{x + y}{2}; \quad z^1 = \frac{z + 180^\circ}{2}.$$

Tweelingvorming door spiegeling in (112)-vlak (tetragonaal), ofwel (101)-vlak (kubisch).

Tenslotte mag ik niet nalaten mijn grote waardering uit te spreken voor de hulp die ik van het personeel der laboratoria, waaraan ik gewerkt heb, mocht ondervinden. In het bijzonder geldt deze den heren J. C. Pater, J. Gunter, A. Kreuger, G. Kuiper, W. Sint, H. Heubers en J. Schouten te Amsterdam, en den heren J. J. van der Sluis, A. Hennevelt, D. den Daas en H. J. de Rooy te Utrecht.

LITERATUURLIJST.

1. A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik.
2. K. Höjendahl, J. phys. Chem. 20 (1924), 758.
3. M. C. Le Bret, Proefschrift Leiden 1941.
4. K. W. F. Kohlrausch en H. Wittek, Z. physik. Chem. (B) 47 (1940), 55.
5. H. Gerding en P. G. Meerman, Rec. trav. chim. 61 (1942), 523.
6. W. F. Edgell en G. Glockler, J. Chem. Phys. 9 (1941), 375.
7. R. Linke, Z.physik.Chem. (B) 46 (1940), 251.
8. C. T. Zahn, Phys.Rev. (2) 38 (1931), 521.
9. A. Langseth en H. J. Bernstein, J. Chem.Phys. 8 (1940), 410.
10. W. E. Railing, J.Am.Chem.Soc. 61, (1939), 3349.
11. K. S. Pitzer, J.Am.Chem.Soc. 62, (1940), 331.
12. Y. Morino, J.Chem.Soc. Japan 60 (1939), 219.
13. H. Klug, J.Chem.Phys. 3, (1935), 747.
14. O. Hassel en J. A. Hvedig, Arch.Math.Naturvidensk. 45 nr. 2 (1941).
15. A. H. White en S. O. Morgan, J.Chem.Phys. 5 (1937), 655.
16. S. Mizushima en Y. Morino, Physik.Z. 38 (1937), 459.
Bull.Chem.Soc.Japan 13 (1938), 182.
Proc. Indian Acad. Sci.(A) 8 (1938), 315.
17. C. J. Krom, Proefschrift Utrecht. Verschijnt binnenkort.
18. Chr. Finbak, Arch.Math.Naturvidensk. 42 (1938), 1.
19. K. Schäfer, Z.physik.Chem (B) 44 (1939), 127.
20. A. Smits, J. A. A. Ketelaar en G. J. Muller, Z.physik. Chem. (A) 175 (1936) 359.
21. G. Borelius, Proc.Phys.Soc. 49 (1937), 77.
22. H. A. Klasens, Proefschrift Groningen 1941.
23. F. C. Nix en W. Shockley, Rev.Mod.Phys. 10 (1938), 1.
24. A. Smits, D. Tollenaar en F. A. Kröger, Z.physik.Chem. (B) 41 (1938), 215.
25. A. Smits en G. J. Muller, Z.physik.Chem. (B) 36 (1937), 140.
26. D. Tollenaar, Proefschrift Amsterdam 1941.
27. H. J. Backer, Chem. Weekbl. 29 (1932), 277.
28. J. A. Lely, Proefschrift Utrecht 1942.
29. W. G. Perdok, Proefschrift, Groningen 1942.
30. A. Eucken, Z.Elektrochem. 45 (1939), 126.
31. F. Zernike, Ned.Tijdschr.Natuurk. 8 (1941), 66.
32. Chr. Finbak, Physik.Z. 40 (1939), 27.
33. J. Timmermans, J.chim.phys. 35 (1938), 331.
34. A. van de Vloed, Bull.soc. chim.Belg. 48 (1939), 229.
35. R. Westrik, Proefschrift Amsterdam 1941.

36. G. Friedel, Leçons de Crystallographie, Parijs 1926.
37. C. H. Mac Gillavry, Proefschrift Amsterdam 1937.
38. J. P. Wibaut, Practicum der Organische Chemie.
39. A. Smits en C. H. Mac Gillavry, Z.physik.Chem. (A) 166 (1933), 97.
40. G. J. Muller, Proefschrift Amsterdam 1937.
41. A. Smits en G. J. Muller, Z.physik.Chem. (B) 36 (1937), 288.
42. P. G. Meerman, Rec.trav.chim. 60 (1941), 363.
43. P. G. Meerman, Rec.trav.chim. 61 (1942), 860.
44. R. Westriken en C. H. Mac Gillavry, Rec.trav.chim. 60 (1941), 794.
45. J. M. Buerger, Z.Krist. (A) 88 (1934), 350.
46. Internationale Tabellen z. Best. v. Kristallstrukturen, Berlijn 1935.
47. K. Lonsdale, Structure Factor Tables, 1936.
48. H. Lipson en C. A. Beevers, Proc.Phys.Soc. 48 (1936) 772.
49. J. C. L. Favejee, Proefschrift Utrecht 1935.
50. J. A. A. Ketelaar, Proefschrift Amsterdam 1933.
51. E. Jahnke en F. Emde, Funktionentafeln, Leipzig—Berlijn 1933.
52. R. W. James en G. W. Brindley, Phil.Mag. (7) 12 (1932) 81.
53. A. H. White en S. O. Morgan, J.Am.Chem.Soc. 57 (1935) 2078.

INHOUD.

	Blz.
Hoofdstuk I. Inleiding	7
Algemeen gedeelte.	
Hoofdstuk II	
Dilatometrisch onderzoek van de overgang in 1,2-dibroom- aethaan	15
Hoofdstuk III	
Kristalstructuur van 1,2-dibroomaethaan	18
Hoofdstuk IV	
Kristalstructuur van 1,2-dicyaanaethaan	21
Technisch gedeelte.	
Hoofdstuk V	
Dilatometrisch onderzoek van de overgang in 1,2-dibroom- aethaan	30
Hoofdstuk VI	
Kristalstructuur van 1,2-dibroomaethaan	33
Hoofdstuk VII	
Kristalstructuur van 1,2-dicyaanaethaan	50
Overzicht	62
Literatuur	65

STELLINGEN.

I

Bij de berekeningen, door *Lebret* en door *Langseth* en *Bernstein* uitgevoerd voor het *cis-trans* evenwicht in aethaan-derivaten, wordt van ongeoorloofde veronderstellingen uitgegaan.

M. C. Lebret.

Proefschrift Leiden 1941.

A. Langseth en *H. J. Bernstein.*

J. Chem. Phys. 8 (1940), 410.

II

Kochendörfer wijst er terecht op, dat de intensiteit van de na merkbare breking afgebogen *Röntgen*straling bij een grof kristallijnpreparaat zeer gering zal zijn. Zijn berekening is echter onjuist.

F. Regler.

Metallwirtschaft 21 (1942), 249, 274.

A. Kochendörfer.

Z. Krist. 105 (1943), 10.

III

Graf slaagt er niet in, een duidelijk verband te leggen tussen „Wachstumslamellen” en mozaïekstructuur.

L. Graf.

Z. Physik 121 (1945), 75.

IV

De beschouwingen van *Abramson*, *Gorin* en *Moyer* over de electroforetische snelheid van eiwitdeeltjes zijn verward en onjuist.

H. A. Abramson, *M. H. Gorin* en

Chem. Rev. 24 (1959), 545.

L. S. Moyer.

V

Als methyleringsagens in het organisme moet aan methionine meer betekenis worden toegekend dan aan glycocoll en glycolzuur.

H. W. Davenport, *R. B. Fisher* en

Biochem. J. 32 (1958), 262.

A. E. Wilhelmi.

H. K. Barrenscheen en *T. v. Vályi-*

Nagy.

Z. f. Physiol. Chem. 277 (1942), 97.

VI

Het moet onwaarschijnlijk worden geacht, dat methionine een bouwsteen van insuline is.

V. du Vigneaud, G. L. Miller en
C. J. Rodden.

J. Biol. Chem. 131 (1959), 651.

VII

De bepaling van viscositeit en *Bingham*-vlocigrens met de mobilometer van *Gardner* karakteriseert het reologische gedrag van verven niet voldoende.

VIII

Het verwaarlozen van de invloed, welke de laagdikte heeft op de uitslag van verschillende fysische metingen aan verflagen, leidt tot onvergelijkbare resultaten.

IX

Een objectieve bepaling van het kleerpunt voor een gekleurd lichaam kan op zeer snelle en eenvoudige wijze geschieden volgens de door *Dresler* aangegeven methode.

A. Dresler en H. G. Frühling.

Licht 8. (1958), 258.

X

De vorming van juxtapositie-tweelingen is een mogelijke oorzaak voor het ontbreken van piëzoëlectriciteit bij het deuterioammonium-bromide beneden -114° C.

XI

Het valt te betreuren, dat de meeste instellingen voor Lager- en Middelbaar Onderwijs in Nederland niet in de gelegenheid zijn, voor een behoorlijke ontwikkeling op het gebied der Kunsten zorg te dragen.

D
U
1