

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN
DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18,
(part. adres: Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Dr. G. de Bruin, Dr. G. C. A. van Dorp, Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong,
Dr. R. T. A. Mees en Dr. J. W. Terwen.

Medewerkers: Prof. Dr. J. H. Abersson, Drs. M. Dekker, Ir. F. Donker Duyvis, Prof. Dr. G. Hondius Boldingh, Dr. H. C. Prinsen
Geerligs, Dr. P. J. H. van Ginneken, Prof. Dr. W. C. de Graaff, Dr. D. J. Hissink, Prof. Dr. L. van Itallie, Dr. J. W. J. Jacobs,
Prof. Dr. A. J. Kluyver, Prof. Dr. I. M. Kolthoff, Dr. P. A. Meerburg, Dr. J. F. van Oss, Dr. L. Th. Reicher, Prof. Dr. W.
Reinders, Prof. Dr. W. E. Ringer, Ir. J. Rutten, Prof. Dr. N. Schoorl, Prof. Dr. B. Sjollema, Dr. Th. Strengers, Dr. G. L. Voerman,
Prof. Dr. O. de Vries, Dr. A. J. C. de Waal, Ir. D. van der Want, Prof. Dr. H. I. Waterman en anderen.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695,
postrekening 39514.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der
Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aangeboden betrek-
kingen, werk, enz. — Ir. P. Cohen Henriquez, Het vraagstuk van
de „vrije draaibaarheid”. — Personalialia, enz. — Ter bespreking
ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Analyst-examen
le gedeelte, diploma A en B. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Het Algemeen Bestuur is van 1 Januari 1934 af als volgt
samengesteld:

Dr. Jan Smit, Amsterdam, Voorzitter.	} Dagel. Bestuur.
Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Amsterdam, Ondervoorzitter.	
Dr. G. J. van Meurs, Dordrecht, Secr.-Peningmeester.	
Mej. Dr. H. H. de Wolff, Rotterdam.	
Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong, Leiden.	
Ir. H. W. Mauser Jr., Delft.	
Dr. J. H. de Boer, Eindhoven.	
Dr. T. van der Linden, Hilversum.	
Dr. J. J. Polak, Arnhem (aangewezen door de Ver. v. d. Ned. Chem. Ind.)	

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 4 November 1933 ge-
noemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als (gewone of
buitengewone) leden der Ned. Chem. Ver., behalve de Heer W. J.
Arnold te Amsterdam, die zijn candidatuur heeft ingetrokken.

Candidaat-leden:

C. J. F. Böttcher, chem. stud., Rotterdam, Gerard Scholten-
straat 11 A;
voorgesteld door Dr. Ir. H. A. J. Schoutissen te Rotterdam
en Dr. G. J. van Meurs te Dordrecht.
R. Schmidt, chem. cand., Amsterdam-W., Overtoom 510;
voorgesteld door Dr. J. A. A. Ketelaar en Dr. H. Gerding,
beiden te Amsterdam.
L. de Waal, techn. stud., Dordrecht, Emmastraat 10;
voorgesteld door Ir. M. B. Ph. Ackermann en Dr. G. J. van
Meurs, beiden te Dordrecht.

Adresveranderingen en -verbeteringen:

Mej. V. Degens, chem. cand., Utrecht, Prof. Jan Kopslaan 29.
Ir. R. Rutgers, Gouda, Karnemelksloot 32.
Ir. J. H. F. Veltman, New-York City, N. Y. (U. S. A.), 333 East
79th Street.
Ir. H. A. Leniger Jr., Tiel, Dr. Bosstraat 29.
W. F. Woutman, res. mil. apoth. 1e kl., Amsterdam-Z., Valerius-
straat 290 huis; apotheek: Haarlemmerdijk 64, giro 127504.

Contributie 1934.

De penningmeester verzoekt den leden, de voor 1934 verschul-
digde contributie te willen voldoen, bij voorkeur door storting
of overschrijving op postrekening 7680 van de Ned. Chem. Ver.
te Dordrecht.

De contributie bedraagt:
voor leden in Nederland en in Ned. O.- en West-Indië f 15.—,
met abonnement op het Recueil f 21.—;
voor leden in het buitenland f 18.—, met abonnement op het
Recueil f 24.—.

Dr. G. J. VAN MEURS, *Secretaris-penningm.*,
Burgem. de Raadtsingel 23 f, Dordrecht,
giro 7680, telef. (huis) 3867, (lab.) 5231.

Aangeboden betrekkingen, werk, enz.

Pharm.-chem. industrie vraagt apotheker. Zie verder de adver-
tentie in No. 51.

* * *

Het Bestuur der Stichting „Stads- en Academisch Ziekenhuis” te
Utrecht, roept sollicitanten op naar de betrekking van apotheker.
Salaris f 4200—f 5000. Pensioenregeling. Indienstreding 1 Mei
1934. Sollicitaties met uitvoerige inlichtingen vóór 15 Januari 1934
aan den Secretaris-rentmeester, Catharijnesingel 101, Utrecht.
Persoonlijke kennismaking uitsluitend na oproeping.

* * *

Werklooze leden, die een overzicht willen schrijven in zake
een of ander belangrijk vraagstuk op het gebied der chemie,
gelieven zich te wenden tot den hoofredacteur.

* * *

Men vraagt, welke werklooze chemici, om meer contact met
andere chemici (eventueel werkgevers) te krijgen, een spreekbeurt
wensen te vervullen in een vergadering van een chemischen
kring. Brieven, onder vermelding van onderwerpen en nadere
bijzonderheden, te zenden, onder het motto „spreekbeurt”, aan
de Chem. Arbeidsbeurs, Zoeterwoudsche Singel 18, Leiden, met
ingesloten porto voor doorzending.

* * *

Aan het St. Canisius-Ziekenhuis te Nijmegen komt 1 April a.s.
vacant de betrekking van apotheker. Sollicitaties met inlichtingen
(ook omtrent opleiding) te richten tot den Geneesheer-Directeur,
die desgewenscht gaarne bereid is nadere gegevens omtrent den
werkkring te verstrekken.

**Oproep voor het Analystexamen,
zie blz. 16.**

541.61 HET VRAAGSTUK VAN DE „VRIJE DRAAIBAARHEID”

door

P. COHEN HENRIQUEZ.

Inleiding.

Toen de theoretische chemie zich uit het platte vlak had losgemaakt en, met gebruikmaking van drie dimensies de z.g. stereochemie werd gevestigd, was een van de eerste vraagstukken, die de volle interesse van de chemici had, de kwestie in hoeverre de driedimensionale molecuulmodellen als starre, gefixeerde systemen opgevat dienden te worden en in hoeverre slingeringen, rotaties en vibraties in acht genomen moesten worden.

Slechts in zeer enkele gevallen is de chemie er in geslaagd, op deze vraag een eenigszins bevredigend antwoord te geven.

Langen tijd kon en moest men volstaan met de volgende, eenigszins simplistische onderstellingen, die noch theoretisch gefundeerd, noch experimenteel bewezen waren:

1. Valentiehoeken zijn gefixeerd op $109^{\circ}28'$ (tetraëderhoek), voorzoover geen ringsluiting aanwezig is. Wordt door ringsluiting de hoek veranderd, dan heeft dit plaats onder optreden van „spanning” (spanningstheorie van von Baeyer), welke zich uit in chemische labiliteit en groote verbrandingswarmte.

2. Twee gedeelten van een molecuul worden ten opzichte van elkaar volkomen gefixeerd door een dubbele binding.

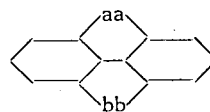
3. Een enkelvoudige binding kan twee molecuulgedeelten niet onderling fixeren, d. w. z. twee molecuulgedeelten kunnen om een enkelvoudige binding „vrij roteeren”.

4. Ringsystemen zijn vlak en star.

Aan de eerste twee postulaten hebben de chemici nog weinig veranderd; pogingen van Ingold en Thorpe om een theorie op te stellen, die andere dan tetraëderhoeken in acht nam (deformatie door „sterische hindering”), hebben schipbreuk geleden; vooral daarom, omdat hun begrip van de sterische hindering van zuiver mechanische voorstellingen uitging.

Aan het derde en het vierde postulaat is door de chemici zelf al herhaaldelijk getornd. Van verschillende zijden werd de „afstooting van gelijke groepen” op den voorgrond geschoven. Wij wijzen b.v. op de verklaring, die Böeseken gegeven heeft voor het feit, dat glycol aan boorzuoroplossingen geen verhooging van het geleidingsvermogen mededeelt, terwijl glycerol het wel doet, n.m. deze: de OH-groepen stooten elkaar af, maken dus in het glycol een hoek van 180° met elkaar, terwijl bij het glycerol de maximale hoek 120° is. Toch waren alle argumenten om de vrije draaibaarheid in twijfel te trekken nog vrij zwak (in experimenteel opzicht),

voordat Kuhn²⁾ de mogelijkheid aantoonde om verbindingen van den algemeenen vorm:



in optische antipoden te splitsen.

Mohr was een der eersten, die het vlakke ringmodel in twijfel ging trekken: hij stelde de volgende ruimtelijke modellen voor den zesring voor (zie fig. 1).

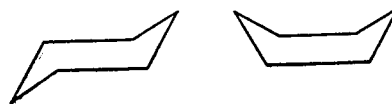


Fig. 1.

Een experimenteel bewijs voor de structuur van den zesring (of van ringen met meer dan zes C-atomen) is echter nog nooit geleverd; ook het bestaan van de cis-trans-dekalinen en de cis-trans-naphtodioxanen zegt weinig over de ruimtelijke configuratie.

Tot voor kort was zoo goed als de eenige weg, om uitsluitsel te krijgen omtrent het al of niet gefixeerd zijn van groepen ten opzichte van elkaar, de weg van het organisch-preparatieve werk.

In de laatste tien jaren is door de ontdekking van eenige fundamenteel nieuwe onderzoekingsmethoden in de physica het vraagstuk van de vrije draaibaarheid bijna geheel op fysisch terrein gekomen en is het experimentele werk in geheel nieuwe banen geleid.

De methodes, die ons op dit oogenblik ten dienste staan om iets te weten te komen omtrent de starheid van de stereochemische molecuulmodellen zijn:

1. Organisch-preparatief werk, het isoleeren van „rotatieisomeren”.

2. Dipoolmetingen; hierdoor kunnen wij een inzicht krijgen in den stand, dien verschillende dipolen ten opzichte van elkaar innemen in hetzelfde molecuul.

3. Interferometrische metingen met Röntgen- of electronenstralen — hierdoor worden wij in staat gesteld, atoomafstanden te weten te komen.

4. Metingen van Ramanspectra; deze geven ons niet alleen inzicht in de vibraties van de atomen ten opzichte van elkaar, maar in sommige gevallen ook in de rotaties van molecuul-gedeelten.

5. Metingen van absorptiespectra in het ultrarood.

6. Meting van de moleculaire draaiing als functie van temperatuur en concentratie bij optisch actieve stoffen.

7. Metingen van de soortelijke warmte; deze kunnen ons iets zeggen omtrent het aantal vrijheidsgraden van het molecuul.

Literatuur van eenige beteekenis bestaat er alleen maar voor de eerste twee methoden. Wij zullen ons voornamelijk bepalen tot het bespreken van de pogingen, die gedaan zijn om het vraagstuk van de vrije draaibaarheid theoretisch te fundeeren en de pogingen om die theorieën door middel van dipoolmetingen te verifieeren. Wij zullen hierbij niet een

¹⁾ Zie voor de kritiek: Hückel; Der heutige Stand der Spannungstheorie.

²⁾ Ann. 455, 272 (1927).

chronologische behandeling van de stof geven, maar veeleer trachten de naar tijd en plaats verspreide opvattingen en meetresultaten te vergelijken en met elkaar in logisch verband te brengen.

De grondgedachte, waarvan wij zullen uitgaan, is deze, dat de draaibaarheid van twee molecuulgedeelten ten opzichte van elkaar bepaald wordt door 1. de energie als functie van den draaiingshoek, en 2. de temperatuur.

Algemeene probleemstelling.

Wij hebben reeds gezegd, dat de draaibaarheid van twee molecuulgedeelten ten opzichte van elkaar volkomen bepaald is door 1. het energieverloop als functie van den draaiingshoek, en 2. de temperatuur. Stel het energieverloop heeft de eenvoudige gedaanten van fig. 2.

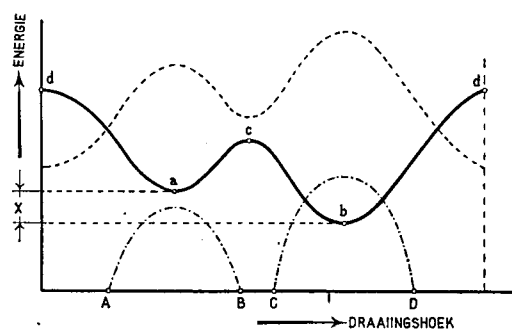


Fig. 2.

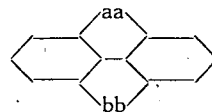
Wij hebben hier te doen met twee energieminima. Bij zeer hoge temperatuur kunnen wij de kinetische energie van de draaiende molecuulgedeelten aangeven door de gestreepte lijn. Op de plaatsen, waar de lijn van de potentieele energie een minimum heeft, zal de lijn van de kinetische energie een maximum hebben. Wij hebben hier dus te doen met een vol ontwikkelde rotatie. Laten wij de temperatuur dalen, dan zal de lijn van de kinetische energie eveneens dalen en maken wij de temp. laag genoeg, dan krijgen wij punten, waar de kinetische energie 0 zal zijn (punten A, B, C, D). De rotatie is dan niet meer vol ontwikkeld en de punten A, B, C, D stellen omkeerpunten voor. Wij krijgen dan slingeringen om de minima a en b. Daar niet alle moleculen op hetzelfde tijdstip dezelfde „temperatuur” hebben, zullen wij een mengsel hebben van moleculen met kleine slingeringen, met groote slingeringen en met vol ontwikkelde rotatie. Hoe lager de temp. wordt, hoe meer de moleculen met kleine slingeringen zullen overheerschen. Quantitief wordt dit weergegeven door de verdeelingswet van Maxwell-Boltzmann. Worden de gemiddelde slingeringen om a en b zeer klein, dan kunnen wij gaan spreken van twee isomeren („rotatieisomeren”); het eene gekarakteriseerd door het minimum a en het andere gekarakteriseerd door het minimum b.

De snelheid, waarmee deze isomeren in elkaar kunnen overgaan, wordt bepaald door de energiebergen c en d, het evenwicht wordt bepaald door het energieverval tusschen a en b (dit energieverval is de „reactiewarmte”). Dit alles volgt direct uit bovengenoemde verdeelingswet.

Discussie van de mogelijkheid om rotatieisomeren aan te toonen.

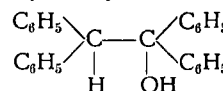
1. Door organisch-preparatief werk.

Wij hebben in de inleiding er reeds op gewezen, dat de splitsing van vele verbindingen van den algemeensten vorm:



in optische antipoden gelukt is³⁾.

Voorts worden er in de literatuur twee vormen van den tetraphenyläthylalcohol aangegeven:



De mogelijkheid van de splitsing der biphenyl-derivaten in optische antipoden beteekent, dat er twee hoge energiebergen optreden, als de twee phenylkernen in hetzelfde vlak staan.

Het bestaan van de cis-trans-isomerie bij de dubbele binding van de koolstof en van de syn-anti-isomerie bij de dubbele binding van de stikstof is van zoo'n algemeene bekendheid, dat wij geen voorbeelden behoeven te geven. Ook hier hebben wij dus te doen met het optreden van een zeer „geaccidenteerd” energielijn. Een verklaring voor het optreden van buitengewoon hoge energiebergen bij de biphenylderivaten en de verbindingen met dubbele koolstof- of stikstofbinding zal later onder het oog gezien worden.

2. Door dipoolmetingen.

Theorie. Laten wij eerst het eenvoudige geval onder het oog zien, dat bij de draaiing van de twee molecuulhelften om de verbindingslijn van de centrale koolstofatomen over een hoek van 360° slechts één minimum van de potentieele energie optreedt; dus zooals fig. 3 aangeeft.

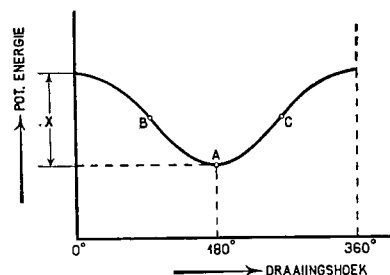


Fig. 3.

Bij het absolute nulpunt bevindt het molecuul zich in toestand A; bij een temp. T zal b.v. een slingering volbracht worden met B en C als omkeerpunten. Hoe hoger de temp. dus is, hoe grooter de gemiddelde afwijking van den evenwichtsstand A. Beschouwen wij één molecuul, dan is bij $kT = x$ de gemiddelde afwijking uit den stand A: 180°. Voeren wij nog meer energie aan het molecuul toe, dan wordt de gemiddelde afwijking weer geringer en nadert asymptotisch tot 90°; wat zonder meer in te zien is (immers bij $T = \infty$ is er nog voor den energieberg, noch voor het energiedal

³⁾ Ann. 455, 272 (1927); 458, 221 (1928); 464, 91 (1928); 465, 282 (1928); 470, 183 (1929); 475, 131 (1929).

eenige voorkeur). Middelen wij over een zeer groot aantal moleculen, dan kan het maximum van 180° nooit bereikt worden, want zij bevinden zich nooit tegelijkertijd in het maximum; eenige zullen een energie hebben kleiner dan de bij het maximum behorende energie, andere weer een energie groter dan de bij het maximum behorende energie.

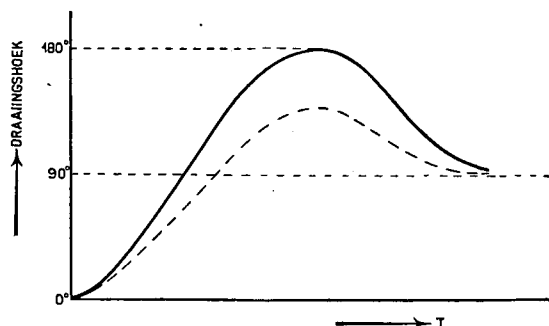


Fig. 4.

In fig. 4 geldt de getrokken lijn dus voor één molecuul en de gestippelde lijn voor een zeer groot aantal moleculen.

Zouden wij nu het dipoolmoment van het molecuul kennen als functie van den draaiingshoek, dan zouden wij ook kunnen aangeven, hoe het dipoolmoment ongeveer met de temperatuur moest veranderen. Beschouwen wij nu een molecuul als het dichlooraethaan en laten wij alle krachten buiten beschouwing behalve de krachten, die de dipolen op elkaar kunnen uitoefenen (aantrekkende of afstootende krachten), laten wij alle veranderingen in het molecuul, die door de dipoolkrachten kunnen optreden, buiten beschouwing, behalve de draaiing om de C—C-as, en houden wij bovendien alleen rekening met de dipolen van de C—Cl-binding, dan krijgen wij hetzelfde energieverloop als wij in fig. 3 geteekend hebben (n.m. één minimum bij draaiing over een hoek van 360°). In den trans-stand heeft het molecuul een dipoolmoment 0, in den cis-stand heeft het molecuul een maximaal moment. Noemen wij het moment in den cis-stand 2μ , dan is het moment bij vrije rotatie $\mu\sqrt{2}$. Bij verhooging van de temperatuur moet het moment ongeveer hetzelfde verloop vertoonen als de gemiddelde afwijking (zie fig. 4).

Bij $T=0$ is het moment 0, want dan is het molecuul in den trans-stand gefixeerd, bij hogere temp. gaat het moment stijgen, omdat er slingeren om den trans-stand worden uitgevoerd, bereikt een maximum en daalt bij verdere temp. stijging weer om asymptotisch te naderen tot $\mu\sqrt{2}$. (Zie fig. 5).

Maar onze onderstelling, dat alleen de dipool-

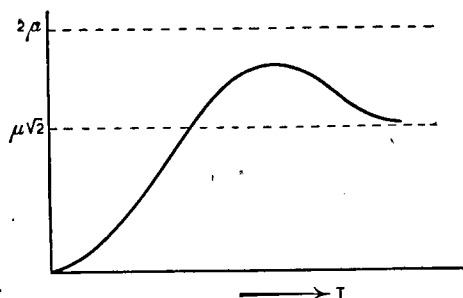


Fig. 5.

krachten in rekening gebracht moeten worden, be-

teekent een zéér vergaande vereenvoudiging. Brengen wij alle andere krachten ook in rekening (op den aard van deze krachten zullen wij hieronder terugkomen), dan kan het best voorkomen, dat het diepste minimum van potentieele energie niet samenvalt met den trans-stand, maar juist met den cis-stand. Dit geval is verwezenlijkt bij vele aethyleen-derivaten. De overgangswarmte van trans-dichlooraethyleen b.v. is $+600$ cal/mol. De μ en de pot. energie als functie van den draaiingshoek verlopen dus ongeveer als in fig. 6.

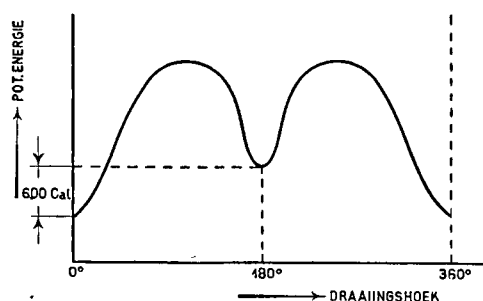


Fig. 6.

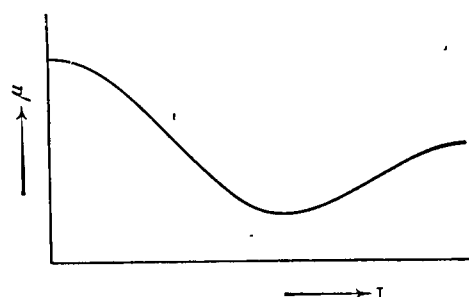
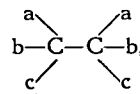


Fig. 7.

De μ (μ = dipoolmoment) zal in dit geval dus dalen in plaats van stijgen, indien wij de temp. gaan verhoogen; immers het evenwicht wordt door temp. verhooging naar den trans-kant verschoven. (Zie fig. 7).

Wij zullen dus in het algemeen niet kunnen aangeven, hoe de μ met de temp. moet veranderen. Hadden wij alleen rekening te houden met de dipoolkrachten, dan zou de kwestie zooveel eenvoudiger worden, dat een exacte berekening in vele gevallen zin zou hebben. Wat wij echter wél met zekerheid kunnen zeggen is dit, dat er een afhankelijkheid van het dipoolmoment van de temp. moet bestaan, welke dan ook.

Hebben wij te maken met een molecuul, dat meer dan één energieminiimum vertoont, dus b.v. een molecuul van den algemeene vorm:



dan heeft de energielijn ongeveer het verloop van fig. 8.

Bij lage temp. hebben wij te maken met drie rotatie-isomeren, gekarakteriseerd door de evenwichtsstanden A, B en C. Gaan wij nu de temp. verhoogen, dan worden in de eerste plaats de slingeren om den evenwichtsstand grooter en in de tweede plaats zal de verhouding, waarin de drie isomeren voorkomen, veranderen. Beide effecten

moeten zich uiten in een verandering van het dipoolmoment.

Wij zullen nu nagaan, hoe de verandering van het dipoolmoment zich moet manifesteren in de moleculaire polarisatie.

Noemen wij de moleculaire polarisatie P en de

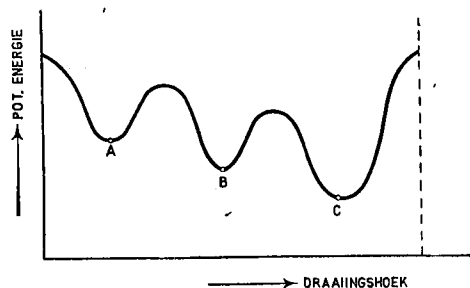


Fig. 8.

moleculaire refractie P_E , dan geldt: $P = P_E + \mu^2 c/T$, waarbij c gelijk is aan $\frac{4\pi R}{9k}$. Zetten wij P af tegen $1/T$, dan moeten wij blijkens de formule een rechte lijn krijgen, indien μ constant is. De rechte moet de P -as snijden in het punt $P = P_E$. Indien μ niet constant is dan krijgen wij bij differentiatie:

$$dP/d(1/T) = c/T \cdot d\mu^2/d(1/T) + \mu^2 c.$$

Stel nu het geval, dat het dipoolmoment stijgt bij verhooging van de temp. (zie fig. 5), dan volgt uit de formule, dat wij voor P als functie van $1/T$ ongeveer de kromme van fig. 9 moeten krijgen.

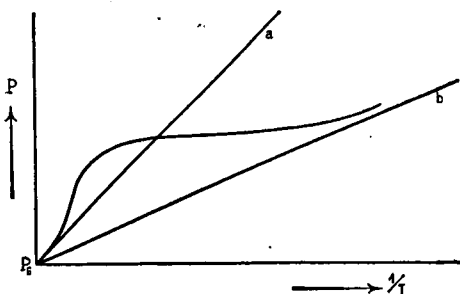


Fig. 9.

De helling van lijn a geeft ons $dP/d(1/T)$ aan bij $T = \infty$, dus bij vol ontwikkelde rotatie; de helling van lijn b geeft ons $dP/d(1/T)$ bij $T = 0$, dus bij fixatie van het molecuul in het minimum van potentiële energie.

Metten wij de mol. polarisatie van een stof bij verschillende temp. en zetten wij P af tegen $1/T$, dan hebben wij twee criteria om uit te maken, of het moment van de temp. afhankelijk is.

1. De verkregen lijn is krom.

Indien het temp. interval, waarin wij gemeten hebben, te klein is om een kromming duidelijk naar voren te doen treden, dan hebben wij nog als criterium:

2. De rechte door de verkregen punten snijdt de P -as niet in het punt $P = P_E$, of, wat op hetzelfde neerkomt: het moment, berekend uit dP/dT is verschillend van het moment, berekend met gebruikmaking van de moleculaire refractie.

Experimentele gegevens.

De voornaamste experimentele gegevens omtrent de verandering van het dipoolmoment met de tempe-

ratuur hebben wij, voorzover zij niet reeds door andere onderzoekers herkend zijn als meetfouten of als verkeerde interpretaties van feitenmateriaal, in de bijgevoegde tabel verzameld.

Alleen voor het dichlooraethaan staan ons metingen van verschillende onderzoekers ten dienste. Het dibroomaethaan, het chloorbroomaethaan en het diacetyl ($H_3COC-COCH_3$) zijn alleen door Zahn gemeten, de pyrocatecholdiaethylaether alleen door Bretscher.

Met $P_{exp.}$ uit de 6de kolom van de bijgevoegde tabel bedoelen wij het snijpunt van de $P-1/T$ lijn met de P -as. Zooals wij reeds uiteengezet hebben, moet voor constant dipoolmoment de $P_{exp.}$ gelijk zijn aan de moleculaire refractie P_E .

Wij zien uit de tabel, dat de waarden van de verschillende onderzoekers zeer sterk spreiden.

Wat de metingen in gasvorm betreft, kunnen wij het volgende opmerken (het volgende heeft alleen betrekking op dichlooraethaan): Ghosh, Mahanti en Sen Gupta vinden bij 6 cm kwikdruk een rechte $P-1/T$ -lijn, die bij doortrekken de P -as snijdt iets onder het punt $P = P_E$ ($\mu = 1.56 \times 10^{-18}$). Hieruit zou volgen, dat het dipoolmoment niet afhankelijk is van de temp.

Sänger vindt bij 25 cm kwikdruk een gekromde lijn, echter bij 18 cm kwikdruk een rechte lijn. Deze laatste lijn snijdt echter de P -as een heel eind boven $P = P_E$ ($P_{exp.} = 40$ cm en $P_E = 21$ cm). Sängers wil deze resultaten verklaren door aan te nemen, dat associatie en absorptie aan de condensatorplaten optreedt. Hij meent, dat Ghosh en medewerkers daar geen last van gehad hebben, omdat zij bij lagere druk werkten (7 cm kwik).

Meyer⁴⁾ wees er echter op, dat om de resultaten van Sängers door associatie te verklaren, de onderstelling van zeer onwaarschijnlijk groote associatiegraden noodig is. Bovendien hebben metingen van Rosanoff en Easley over den dampdruk van benzeen-dichlooraethaanmengsels geen enkele aanduiding van associatie gegeven.

Ook absorptie kan geen verklaring geven voor de resultaten van Sängers; immers bij verhooging van temp. wordt de absorptie geringer, wat zich zou moeten uiten in een daling van het dipoolmoment, terwijl juist een stijging is waargenomen.

De metingen van Zahn over een groot temp.-gebied ($32^\circ-270^\circ C$) bij verschillende drukken geven geen enkele aanduiding voor associatie; de druk-mol. polarisatie-lijnen zijn volkomen evenwijdig aan de druk-as.

Zahn vindt een moment van 1.12×10^{-18} bij $32^\circ C$ en een moment van 1.54×10^{-18} bij $270^\circ C$; de $P-1/T$ lijn is zeer duidelijk gebogen.

Wat de metingen in oplossing betreft:

Meyer vindt in benzeen voor de $P-1/T$ -lijn een rechte, die de P -as snijdt in een punt iets onder $P = P_E$; hieruit zou dus volgen, dat het moment niet afhankelijk is van de temperatuur.

Bij meting over een temp. gebied van -70° tot $+40^\circ C$ in hexaanoplossing vindt hij echter een gebogen lijn; het moment verandert van 1.26 bij $-70^\circ C$ tot 1.42×10^{-18} bij $+40^\circ C$.

Bij dit resultaat hebben wij echter de volgende mogelijkheden van complicatie in acht te nemen:

⁴⁾ Phys. Rev. 40, 291 (1932).

1. Associatie. Meyer heeft de temp. afhankelijkheid van de dichtheid van zijn oplossingen gemeten en gevonden, dat de verkregen dichtheid-temp.-lijnen volkomen parallel lopen aan de dichtheid-temp.-lijn van zuiver hexaan, wat op afwezigheid van associatie wijst. Ook het feit, dat zijn $P-1/T$ -lijnen voor verschillende concentraties parallel lopen, wijst in dezelfde richting.

2. Absorptie. Dat absorptie aan de condensatorplaten Meyer bij zijn metingen parten gespeeld heeft, kunnen wij niet a priori voor onmogelijk verklaren; een merkbare absorptie in verdunde oplossing lijkt ons echter op zijn minst zeer onwaarschijnlijk.

3. Ongeldigheid van de formule van Debye voor oplossingen. De formule van Debye geldt streng genomen alleen voor gassen van geringen druk; want de krachten, die op het molecuul worden uitgeoefend door moleculen in zijn onmiddellijke nabijheid worden verwaarloosd. Bij verschillende stoffen is echter geconstateerd, dat het dipoolmoment in gasvorm precies gelijk is aan het dipoolmoment in oplossing; Meyer heeft b.v. voor aether nauwkeurige vergelijkende proeven gedaan. Meyer meent, dat de toelaatbaarheid van Debye's verwaarloozing, ook bij oplossingen, bovendien aangetoond wordt door het feit, dat het dipoolmoment van de allermeeste stoffen niet afhankelijk is van het oplosmiddel. Wij meenen echter, dat dit laatste meer een illusie dan werkelijkheid is; nauwkeurige vergelijkende onderzoeken zijn nog zoo goed als niet gedaan. In dit verband wijzen wij op de recente

onderzoekingen van H. Müller⁶⁾ met chloorbenzeen. Deze vindt in hexaan een mol. pol. van 86.5 cm en in zwavelkoolstof een mol. pol. van 76 cm; de waarden in cyclohexaan, dekaline, tetrachloorkoolstof, benzeen en tetrachlooraetheen liggen tusschen de genoemde extreme waarden in.

Zeer merkwaardig is het verschil in mol. pol., dat voor het dichlooraethaan in verschillende oplosmiddelen gevonden wordt. Terwijl het chloorbenzol in hexaan een grotere mol. pol. heeft dan in benzol, is het bij het dichlooraethaan juist omgekeerd. Het verschil is bij het dichlooraethaan bovendien zeer veel groter.

Van Arkel en de Boer⁷⁾ hebben het dipoolmoment van het dichlooraethaan bepaald in benzol, mesityleen, cyclohexeen en tetrachloorkoolstof en vinden een sterke daling in de genoemde volgorde. Voor benzeen stemt hun moment overeen met het moment van Meyer, hun waarde voor tetrachloorkoolstof is echter veel lager dan de desbetreffende waarde van Meyer.

De experimentele gegevens over het dichlooraethaan spreken elkaar dus nog in sterke mate tegen; het komt ons dan ook wijs voor, een definitief oordeel over de andere onderzoekingen, waarvan geen duplo's bestaan, voorlopig op te schorten.

3. Interferometrische metingen.

Debye heeft een methode uitgewerkt om uit de interferentiebeelden van Röntgenstralen, afgebogen door moleculen, atoomafstanden in de beschouwde

Tabel van temp. afhankelijke dipoolmomenten.
Dichlooraethaan.

Literatuur	Experimentator	Wijze v. meten	$\mu \times 10^{-18}$	Temp. °C	$P - \frac{1}{T}$ -lijn	$P_{\text{exp.}} - P_{\text{e}}$
Fortschr. Chem. Physik						
physik. Chem. 1929.	Williams	in benzeen	1.75	20°		
Z. physik. Chem. 88, 27 (1930).	Meyer.	" "	1.83	6—51°	recht	— 3
Ibid.	Id.	" cyclohexaan	1.48	26°		
Ibid.	Id.	" CCl ₄	1.48	26°		
Ibid.	Id.	" hexaan	1.26—1.42	—75—+40°	gebogen	
Z. Physik 54, 711 (1929).	Ghosh enz.	gas. 7 cm kwik	1.56	32—119°	recht	
Physik. Z. 32, 21 (1931).	Sänger.	gas 18 cm kwik	1.01	60—180°	recht	+ 20
" Ibid.	Id.	" 25 " "		60—180°	gebogen	
Z. physik. Chem. 18, 159 (1932).	van Arkel enz.	in benzeen	1.9	20°		
Ibid.	Id.	in mesityleen	1.3	20°		
Ibid.	Id.	in cyclohexeen	0.9	20°		
Ibid.	Id.	in CCl ₄	0.8	20°		
Phys. Rev. 38, 52 (1931).	Zahn.	gas, 7—75 cm kwik	1.12—1.54	32—271°	gebogen	

Metingen v. Zahn⁸⁾.

Stof	T in °C	$\mu \times 10^{-18}$	$\mu \times 10^{-18}$ *) bij vrije rotatie	φ^*
Br ₂ H ₂ C—CH ₂ Br	66	0.94	2.54	30
	163	1.10		36
ClH ₂ C—CH ₂ Br	65	1.09	2.54	35
	163	1.28		42
CH ₃ OC—COCH ₃	56	1.25	3.20	32
	231	1.48		38

*) φ is de hoek, dien de substituenten moeten uitwijken om het waargenomen moment te verklaren. De metingen zijn uitgevoerd aan de gassen bij ongeveer 20 cm Hg druk.

⁸⁾ Physik. Z. 32, 260 (1931).

E. Bretscher⁸⁾ vindt bij meting van pyrocatecholdiaethylather voor $P - \frac{1}{T}$ weliswaar een rechte lijn, echter bij extrapolatie wordt voor de $P_{\text{exp.}}$ gevonden: 80, terwijl de P_{e} gelijk is aan 46. Dit zou dus wijzen op een zeer duidelijke temp.-afhankelijkheid van μ .

⁶⁾ Physik. Z. 33, 731 (1932).

⁷⁾ Z. physik. Chem. B 18, 159 (1932).

⁸⁾ Physik. Z. 32, 772 (1931).

moleculen af te leiden. Is er één gefixeerde stand mogelijk van de atomen ten opzichte van elkaar, dan moet er een scherp interferentiebeeld verkregen worden, waaruit maar één afstand af te leiden valt (natuurlijk slechts in het geval, dat de afbuiging hoofdzakelijk veroorzaakt wordt door de twee atomen in het molecuul, waarvan wij den afstand willen meten). Zouden wij te maken hebben met vrije rotatie, dan moeten wij een zeer vaag interferentiebeeld krijgen, omdat de beschouwde atoomafstand niet gefixeerd is, maar varieert tusschen een maximum en een minimumwaarde. Zouden wij te maken hebben met b.v. twee rotatieisomeren, dan krijgen wij twee interferentiebeelden op elkaar gesuperponeerd, waaruit door nauwkeurige analyse de twee specifieke afstanden afgeleid kunnen worden.

Debye⁹⁾ heeft het dichlooraethaan onderzocht. Uit zijn metingen concludeerde hij, dat vrije rotatie uitgesloten is en dat er maar één specifieke afstand tusschen de chlooratomen bestaat. Hieruit zou volgen, dat er maar één stand van het molecuul mogelijk is; toch zijn niet al te groote slingeren om één evenwichtsstand heel goed met de metingen te rijmen.

Volgens Ehrhardt¹⁰⁾ zijn de metingen van Debye het best te verklaren door aan te nemen, dat het molecuul slingeren uitvoert om den trans-stand.

Hij neemt het dipoolmoment aan op 1.4×10^{-18} e.s.e. en berekent, dat dit moment mogelijk is, indien slechts 10% van de moleculen meer dan 55° uit den trans-stand slingert en slechts 2% meer dan 90°. Volgens Bergmann echter¹¹⁾ zijn de interferometrische resultaten en de dipoolmetingen even goed te verklaren door aan te nemen, dat het molecuul gefixeerd is in een stand, waarbij de Cl-atomen 120°—140° uit elkaar gedraaid zijn.

Wierl¹²⁾ heeft eveneens buigingsproeven genomen, echter niet met Röntgenstralen maar met electronenstralen. In tegenstelling met Debye vond Wierl twee specifieke afstanden. Hij concludeerde hieruit, dat er twee rotatieisomeren van het dichlooraethaan bestaan en wel van ongeveer gelijke waarschijnlijkheid bij gewone temp.

Bergmann¹³⁾ wees er echter op, dat het optreden van een der isomeren heel goed kan worden veroorzaakt doordat botsende electronen aan het molecuul de energie kunnen leveren om in een instabiele configuratie over te gaan. Ons inziens zijn de proeven van Wierl in ieder geval een bewijs voor dat de lijn van de pot. energie twee minima bevat (en niet één, zooals men zou verwachten door alleen de dipoolkrachten in rekening te brengen).

Overigens is het ons niet geheel duidelijk, waarom met Röntgenstralen niet een soortgelijk verschijnsel optreedt als met de electronenstralen, immers ook Röntgenstralen zouden aan het molecuul genoeg energie kunnen mededeelen om in de onstabiele configuratie over te gaan.

4. Met Ramanspectra.

Kohlrausch¹⁴⁾ vindt bij verb. van den algemeenen

vorm $X H_2C-CH_2 Y$ (X een halogeen en Y een halogeen-atoom of een koolwaterstofrest) verdubbeling van het aantal Raman-lijnen (voor $\nu < 1400 \text{ cm}^{-1}$); wat wijst op het voorkomen van twee rotatieisomeren. Bij het dichlooraethaan werden 9 lijnen gevonden in plaats van het verwachte aantal 5; bovendien meent Kohlrausch (weliswaar nog slechts door voorloopige proeven) voor deze stof aangetoond te hebben, dat de intensiteiten van de dubbele lijnen voor verschillende temp. een verschillende verhouding hebben (1.6 bij 6° en 1.4 bij 76° C). Kohlrausch zou dus niet alleen het bestaan van rotatieisomeren aangetoond hebben, maar eveneens de temp.-afhankelijkheid van het evenwicht tusschen deze rotatieisomeren.

Voor een beslissing moeten wij echter nog wachten op een uitgebreider onderzoek. Mocht blijken, dat Kohlrausch gelijk heeft, dan moet nog het tegenprekende resultaat van Debye verklaard worden.

5. Door metingen van de soortelijke warmte.

Wagner¹⁵⁾ heeft er op gewezen, dat de s.w. van aethaan in overeenstemming is met een verhinderde vrije draaibaarheid om de C—C-as. De s. w. van het aetheen is bij lage temp. gelijk aan 6 g cal/graad mol.

Dit is geheel in overeenstemming met 6 graden van vrijheid: drie translaties, drie rotaties. Dit wijst er op, dat andere vrijheidsgraden bij lage temp. nog niet ontwikkeld zijn (wij denken b.v. aan vibraties van de C—H-bindingen).

Het aethaan nu heeft bij -82° C een s.w. van 8 g cal/g mol. Zouden wij te maken hebben met een vrije rotatie om de C—C-as, dan zou de s.w. 7 g cal/gr mol moeten zijn, want de vrije rotatie komt overeen met één vrijheidsgraad.

Hebben wij echter te maken met een slinging om een evenwichtsstand, dan hebben wij met twee graden van vrijheid te maken: één voor de kin. en één voor de pot. en. De waargenomen s.w. wordt door de laatste onderstelling dus geheel verklaard. Wij zouden dus moeten verwachten, dat de s.w. bij verhooging van temp. daalt; immers, zoodra de slinging groter is geworden dan 60°, hebben wij nog maar met één vrijheidsgraad te doen voor de rotatie om de C—C as. Metingen bij hogere temp. zijn echter nog niet verricht; bovendien bestaat de mogelijkheid van complicaties bij hogere temp., omdat verscheidene andere vrijheidsgraden tot ontwikkeling kunnen komen.

6. Meting van de temperatuur-afhankelijkheid van de mol. draaiing.

Zooals wij reeds aantoonde, zijn er drie rotatieisomeren denkbaar bij een molecuul van den vorm (a, b, c) C—C(a, b, c).

Is het molecuul optisch actief, dan moet de draaiing afhankelijk zijn van de verhouding, waarin de drie rotatieisomeren voorkomen, en dus van de temperatuur. Deze afhankelijkheid wordt inderdaad bij vele optisch actieve stoffen gevonden.

Krachten, die de potentieele energie bepalen.

Wij zullen nu trachten na te gaan, welke krachten den vorm van de potentieele energie-kurve bepalen.

⁹⁾ Physik. Z. 1930, 142.

¹⁰⁾ Diss. Leipzig, 1931.

¹¹⁾ Z. physik. Chem. B 15, 85 (1932).

¹²⁾ Physik. Z. 31, 366 (1930).

¹³⁾ Physik. Z. 32, 263 (1931).

¹⁴⁾ Z. physik. Chem. 18, 61 (1932).

¹⁵⁾ Ibid. B 14, 166 (1931).

1. „Richtkrachten”; hiermee bedoelen wij krachten, die aan de valenties hun richting geven; die krachten dus, die zich verzetten tegen de verandering van de valentiehoeken.

2. Dipoolkrachten; d. z. de afstootende en aantrekkende krachten, die de dipolen op elkaar uitoefenen.

3. Krachten van onderlinge inductie der dipolen, waarmee wij die krachten, bedoelen die aan de sub. 2 genoemde gesuperponeerd worden door onderlinge inductie van de dipolen.

4. Inductiekrachten van dipolen; d.w.z. die krachten, welke optreden, doordat de dipolen de C—C binding kunnen polariseeren.

5. „Sterische” krachten.

a. Dispersiekrachten. Komen twee neutrale atomen in elkaars nabijheid, dan zullen de inwendige electronenbewegingen elkaar gaan beïnvloeden, waardoor krachten tusschen de beide atomen zullen optreden. Deze krachten zijn te berekenen uit gegevens omtrent de dispersie, indien de atomen niet te dicht bij elkaar komen¹⁶⁾.

b. Polarisatiekrachten. Dit zijn krachten, die ontstaan, doordat twee neutrale atomen elkaar kunnen polariseeren (al zijn zij neutraal, toch bezitten zij een uitwendig veld).

Als twee neutrale atomen elkaar naderen, krijgen wij door de sterische krachten de potentiaalkurve van fig. 10.

r is de afstand, die dikwijls betiteld wordt als

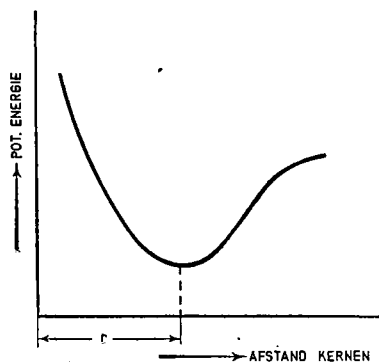


Fig. 10.

„werkzame straal” van het atoom. Wordt de afstand tusschen twee atomen kleiner dan r , dan neemt de afstootende kracht zeer sterk toe met de afneming van den afstand.

Wij hebben den naam „sterische” krachten gekozen, omdat de chemici reeds lang met het begrip „sterische hindering” werken, waarmee zij sommige verschijnselen trachten te verklaren, die optreden, wanneer groote groepen naast elkaar in een molecuul voorkomen.

Zouden wij al deze krachten kennen en bovendien alle afstanden in het molecuul, dan zouden wij de potentieele energie als functie van den draaiingshoek ook kennen. Met de verdeelingswet van Maxwell-Boltzmann zou het dan mogelijk zijn, voor elke temp. den „middelbaren stand” van het molecuul te bepalen. Echter ook dan nog zou het niet zonder meer mogelijk zijn, hieruit het dipoolmoment te berekenen. Tot dit laatste zouden wij ook nog de kennis moeten bezitten van het dipoolmoment als

functie van den draaiingshoek; wat wij alleen door eenvoudige berekening kunnen verkrijgen, als wij de volgende veronderstellingen invoeren:

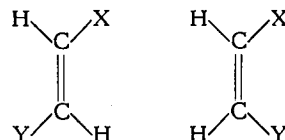
1. De valentiehoeken veranderen niet gedurende de draaiing.

2. De valentiehoeken zijn tetraëderhoeken.

3. De afstanden C—C en C-subst. zijn bekend en onafhankelijk van den draaiingshoek; zoowel in richting als in grootte.

De dubbele binding.

Wij hebben gezien, dat bij zeer vele aetheenderivaten het bestaan van twee rotatie-isomeren mogelijk is, terwijl beide isomeren bij gewone temp. volkomen stabiel zijn. De vraag doet zich nu voor, of bij beide vormen alle vier substituenten in één vlak liggen, zoodat de schrijfwijze:



iets meer dan een arbitraire onderstelling is. De volgende feiten wijzen er op, dat de vraag bevestigend beantwoord moet worden:

1. Het is nog nooit gelukt, optisch actieve aetheenderivaten te maken (mits natuurlijk de subst. niet zelf optisch actief zijn).

2. Zijn de subst. X en Y gelijk, dan heeft de transverbinding altijd een dipoolmoment 0.

Punt twee wijst er bovendien op, dat slingeringen van eenige beteekenis om den transstand niet voorkomen.

De kurve van de potentieele energie moet er dus ongeveer uitzien als in fig. 11:

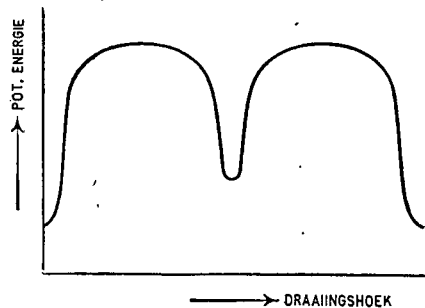


Fig. 11.

De minima moeten diep en steil zijn.

Omdat de vlakke ligging van de aetheenderivaten geldt voor alle mogelijke combinaties van X en Y en de aard van de substituenten ook de stabiliteit van de verb. niet bijzonder beïnvloedt, kunnen wij direct al de gevolgtrekking maken, dat de oorzaak van den typischen vorm van de potentiaalkurve niet te zoeken is in de wisselwerking tusschen de substituenten onderling, maar in de natuur van de dubbele binding.

De potentiaalkurve wordt dus in hoofdzaak bepaald door de bovengenoemde „richtkrachten”.

Beschouwen wij een C-atoom, gebonden aan vier andere atomen, dan kunnen wij zeggen, dat in de vier valentierichtingen maxima bestaan voor de ladingswolken van de valentie-electronen; de negatieve ruimtelading is daar het grootst. Bij een eenvoudige binding is dat ladingsmaximum axiaalsym-

¹⁶⁾ Zie: London, Z. Physik 60, 491; 63, 245 (1930).

metrisch; schematisch kunnen wij dat ongeveer aangeven als in fig. 12A.

De maxima stooten elkaar af, zoodat de bekende tetraëder resulteert. Worden valentie 3 en 4 echter beide aan éénzelfde atoom bevestigd, dan moeten de maxima 3 en 4 samenvloeien; wij krijgen de verdeling van fig. 12B.

- De ladingsverdeling van de dubbele binding is dus niet meer axiaalsymmetrisch, maar tweezijdig symmetrisch.
- A ① ③ ④ Dit verklaart de weerstand van de dubbele binding tegen verdraaiing. De energie om een dubbele binding 90° te verdraaien moet, wat orde van grootte betreft, vergeleken worden met de energie, noodig om de tetraëderconfiguratie in een vierhoeksconfiguratie over te voeren. Hiertoef moeten vier valentiehoeken van 110° op 90° gebracht worden.
- B ① ③, ④ ②

Fig. 12.

De energie, noodig voor hoekdeformatie, is te berekenen uit absorptiespectra in het ultrarood. Stuart¹⁶⁾ deelt hieromtrent eenige cijfers mede. De energie om een valentiehoek 20° te deformeeren, is volgens Stuart altijd meer dan 3000 g cal/mol. (en meestal veel meer dan deze waarde).

Nu is bij kamertemperatuur $kT = 600$ g cal/mol., terwijl wij om vier valentiehoeken 20° te deformeeren minstens 12000 g cal/mol. noodig hebben. Toch lijken ons deze cijfers niet voldoende om de extreme starheid, zooals die bijv. in het dipoolmoment van de transverbinding tot uiting komt, geheel te verklaren.

Een kwalitatieve quantenmechanische behandeling van het probleem der dubbele binding vinden wij bij Hückel¹⁷⁾ en Dunkel¹⁸⁾.

Door de beschouwing van de richtkrachten hebben wij een inzicht kunnen krijgen, waarom juist de cis- en de trans-stand de eenige stabiele standen zijn.

De cis- en de trans-stand zijn echter niet beide even stabiel; welke stand de stabielste is, hangt heelemaal af van den specialen aard van de substituenten. Hebben wij gelijke substituenten, dan zullen de dipolen elkaar afstooten; dit geldt natuurlijk even goed als zij niet gelijk zijn, doch alleen een gelijk gericht moment hebben. Daar de allermeele substituenten een negatief gericht moment hebben (d.w.z. de negatieve kant van de dipool naar de substituenten toegekeerd is), zullen in het algemeen de dipoolkrachten den transstand begunstigen.

Juist andersom is de invloed van de polarisatie van de dubbele binding. De polarisatie van de dubbele binding komt tot stand, doordat de dipolen een electrisch veld tot stand brengen, waardoor de electronenwolk van de dubbele binding verschoven wordt. In den trans-stand is de polarisatie het geringst, omdat de dipolen elkaar dan het meest tegen werken, in den cis-stand is de polarisatie het grootst. Deze polarisatie van de dubbele binding begunstigt dus den cis-stand. (De polariseerbaarheid van de dubbele binding is zeer groot, driemaal de polariseerbaarheid van de enkelvoudige binding).

De sterische krachten tusschen de substituenten hangen geheel af van den aard van die substituenten en kunnen zoowel afstootend als aantrekkend zijn.

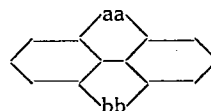
De enkelvoudige binding.

Wij hebben reeds gezegd, dat de enkelvoudige binding axiaal-symmetrisch is en dus geen weerstand zal bieden tegen rotatie. De richtkrachten, die wij bij de dubbele binding als zeer belangrijk hebben leeren kennen; vallen hier dus weg.

Ook het effect van de polarisatie van de C—C-binding is hier veel geringer, omdat de enkelvoudige binding slechts één derde van de polariseerbaarheid van de dubbele binding bezit (niet de helft, immers de dubbele binding vertoont een exaltatie van de moleculaire refractie).

De voornaamste krachten, waar wij dus mee te maken hebben, zijn de dipoolkrachten en de sterische krachten.

Uit hetgeen wij reeds gezegd hebben over de sterische krachten als functie van den afstand kunnen wij afleiden, dat deze krachten in sommige gevallen zeer groote waarden moeten kunnen bereiken. Dit is nu het geval bij de biphenylderivaten van den algemeenen vorm:



Vele van deze dere derivaten zijn in optisch actieve componenten gesplitst, wat bewijst, dat het molecuul niet door den vlakken stand heen kan slingeren.

Dat wij hier wel degelijk met sterische krachten en niet met dipoolkrachten te maken hebben, wordt bewezen door het feit, dat de optische activiteit ook aangetoond is, als a en b een verschillend gericht moment bezitten (b.v. $a = \text{CH}_3$ en $b = \text{NO}_2$).

Meyer heeft een poging gedaan om het dipoolmoment als functie van de temperatuur te berekenen voor het dichlooraethaan. Hij heeft daartoe de volgende veronderstellingen ingevoerd:

1. Alle valentiehoeken zijn gelijk aan den tetraëderhoek en vastgelegd.
2. De inwendige potentieele energie van de twee molecuulhelften ten opzichte van elkaar wordt alleen bepaald door de afstootende krachten, die de twee C—Cl dipolen op elkaar uitoefenen; alle andere krachten zijn te verwaarlozen.

3. De dipolen worden als puntvormig beschouwd en gelokaliseerd op $\frac{1}{8}$ van den afstand C—Cl, bij het Cl, (omdat 7 electronen van het Cl aan de binding deelnemen en 1 electron van de C).

Wij zullen de afleiding van Meyer hier verkort weergeven. Debye heeft het aandeel in de totale polarisatie door de aanwezigheid van vaste dipolen aldus berekend:

De verdeelingswet van Maxwell-Boltzmann geeft ons aan, welk gedeelte van de totaal aanwezige moleculen een bepaalde potentieele energie zal bezitten bij een bepaalde temp. Schrijven wij de potentieele energie als functie van den hoek, die een dipool met de richting van het veld maakt, dan kennen wij dus ook de richtings-verdeeling bij een bepaalde temp. Hieruit kunnen wij het gemiddelde moment in de veldrichting bepalen en dit geeft ons meteen de polarisatie door oriëntatie.

¹⁶⁾ Physik. Z. 1931, 794.

¹⁷⁾ Z. Physik 60, 423 (1930).

¹⁸⁾ Z. physik. Chem. B 7, 81; B 10, 434 (1930).

Hebben wij echter momenten in het molecuul, die ten opzichte van elkaar kunnen draaien, dan moeten wij ons niet alleen afvragen, welke potentieele energie het molecuul heeft ten opzichte van het veld, maar ook welke potentieele energie de beide molecuulhelften *ten opzichte van elkaar* hebben. Dit laatste nu is uit te drukken in den hoek, die de momenten ten opzichte van elkaar verdraaid zijn (hoek φ).

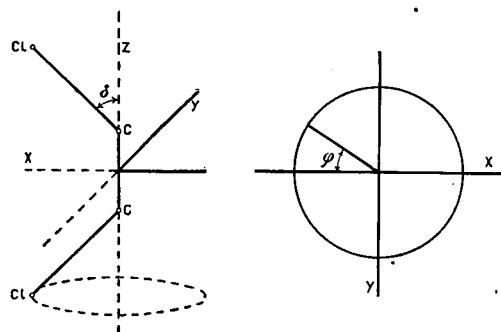


Fig. 13.

Beschouwen wij nu één molecuul van het dichlooraethaan (zie fig. 13).

Wij kiezen het coördinatensysteem x, y, z om den inwendigen toestand van het molecuul vast te leggen. Het coördinatensysteem kan zelf nu gefixeerd worden door een coördinatensysteem X, Y, Z , dat vast is ten opzichte van de veldrichting.

Ontbinden wij de momenten van het molecuul in x -, y - en z -richting en de ontbondenen op de x -, y - en z -as weer in de Z -richting, die wij veronderstellen samen te vallen met de veldrichting, dan kennen wij het totale moment van het molecuul in de veldrichting en dus ook de potentieele energie van het molecuul ten opzichte van het veld.

De inwendige potentieele energie van de dipolen ten opzichte van elkaar kunnen wij uitdrukken in den draaiingshoek.

Het molecuul is ten slotte in zijn ligging volkomen gekarakteriseerd door drie grootheden (zie fig. 14):

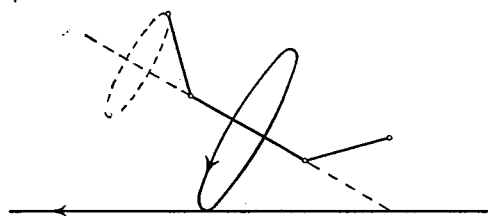


Fig. 14.

1. De hoek, die een vaste lijn van het molecuul maakt met de richting van het veld (α).

2. De draaiingstoestand van het molecuul om deze vaste lijn (β).

3. De hoek, dien de dipolen ten opzichte van elkaar verdraaid zijn (φ).

Het aantal moleculen, dat zich bevindt in een toestand tusschen α en $\alpha + d\alpha$, β en $\beta + d\beta$, φ en $\varphi + d\varphi$ en zich bovendien in den ruimtehoek $d\Omega$ bevinden, wordt weergegeven door:

$$A e^{-\frac{U}{kT}} d\alpha d\beta d\varphi d\Omega.$$

U stelt hier de totale potentiaal voor en A een constante. Als μ_2 het moment van het molecuul in

de veldrichting voorstelt en U_M de potentiaal van de dipolen ten opzichte van elkaar, en F = veldsterkte, dan is:

$$U = \mu_2 F + U_M = U_F + U_M$$

Het gemiddelde moment in de veldrichting is te vinden door:

$$\bar{m} = \frac{\iiint \mu_2 e^{-\frac{U}{kT}} d\alpha d\beta d\varphi d\Omega}{\iiint e^{-\frac{U}{kT}} d\alpha d\beta d\varphi d\Omega}$$

Nu blijkt U een zeer ingewikkelde functie van α , β en φ te zijn, zoodat van directe integratie geen sprake is. De eenige methode is reeksontwikkeling volgens:

$$e^x = 1 + \frac{x}{1} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

Als kT nu zeer klein is ten opzichte van U , dan mag reeds na den tweeden term afgebroken worden; bij integratie wordt dan gevonden:

$$\bar{m} = \frac{2(\mu \sin \delta)^2 F}{3 kT} \quad (\mu = \text{moment C-Cl}) \quad (\text{zie voor } \delta \text{ fig. 13}).$$

Hier blijkt dus uit, dat de rechte evenredigheid tusschen de oriënteringspolarisatie en $1/T$ blijft bestaan als U zeer klein is ten opzichte van kT .

U bestaat uit U_F en U_M , U_F is nu altijd klein ten opzichte van kT , want bij hooge veldsterkten zou een verzadigingseffect optreden, zoodat de formule van Debye niet meer zou gelden. Als de inwendige energie U_M dus klein is ten opzichte van kT , dan blijft de rechte evenredigheid tusschen de oriënteringspolarisatie en $1/T$ bestaan.

Bovenstaande formule hadden wij echter even goed kunnen verkrijgen door volkomen vrije draaibaarheid te veronderstellen. Het resultaat beteekent dus niets anders, dan dat het totale moment van het molecuul niet afhankelijk is van de temperatuur, indien wij bij zoo'n hooge temperatuur werken, dat volkomen vrije rotatie kan plaatsvinden.

Voor het geval, dat U_M van dezelfde grootte, orde is als kT , leidt Meyer af:

$$\bar{m} = \frac{2(\mu \sin \delta)^2 F}{3 kT} (1-x)$$

waarbij

$$x = \frac{\frac{a}{kT} + \frac{b}{(kT)^2} + \frac{c}{(kT)^3} + \dots}{m + \frac{n}{(kT)} + \frac{o}{(kT)^2} + \frac{p}{(kT)^3} + \dots}$$

a, b, c, m, n, o, p zijn functies van de verschillende constanten van het molecuul.

Wij zien uit de formule, dat x bij stijgende temperatuur steeds kleiner wordt, wat niets anders beteekent, dan dat in dat geval het moment steeds meer gaat lijken op het moment, dat berekend wordt bij onderstelling van vrije rotatie.

De waarden, die Meyer krijgt bij zijn experimentele bepaling van de moleculaire polarisatie van het dichlooraethaan, passen vrij goed in de door hem berekende kromme; doch de geheel afwijkende resultaten van andere onderzoekers bij metingen in gasvorm en van zijn eigen metingen in benzeen ontnemen aan dit feit alle waarde.

Indien wij de verwaarlozingen van Meyer toe-

passen, vinden wij voor de potentieele energie als functie van den draaiingshoek een curve met een minimum in den trans-stand en een maximum in den cis-stand, terwijl verder nergens minima voorkomen.

Uit de berekeningen van Meyer volgt verder, dat kT bij gewone temp. reeds voldoende is om belangrijke slingeren om den trans-stand te bewerkstelligen. Wij kunnen ons nu de vraag voorleggen, of een zuiverdere beschouwing misschien tot resultaat zou kunnen hebben, dat wij tot de conceptie van een „star” molecuul zouden komen, waarbij slingeren om den evenwichtsstand van geen betekenis geacht moeten worden. Wij zullen hiertoe de door Meyer verwaarloosde effecten successievelijk onder het oog zien, en nagaan, welke veranderingen wij in de curve van de potentieele energie zullen moeten aanbrengen.

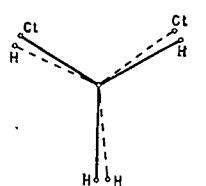


Fig. 15.

1. De C—H-momenten.

Door den invloed van de C—H-momenten in acht te nemen, zouden wij een nieuw minimum kunnen verkrijgen, en wel bij dien stand, waarbij de twee Cl-atomen met 2 H-atomen cis staan (zie fig. 15).

2. De sterische krachten.

De Cl-atomen staan in den cis-stand van het dichlooraethaan dicht bij elkaar dan in het dichloormethaan. In het dichloormethaan nu stooten de Cl-atomen elkaar af (dit volgt uit dipoolmetingen en interferometrische afstandsmetingen); in den cis-stand van het dichlooraethaan dus ook. Worden de Cl-atomen echter uit elkaar gedraaid, dan gaat de afstooting over in een aantrekking. De curve van de potentieele energie wordt dus gedeeltelijk verhoogd; wij krijgen of een nieuw minimum of een buigpunt.

3. Vergrooiting van den valentiehoek door onderlinge afstooting van de Cl-atomen. Dit kan slechts den energie-berg in den cis-stand verlagen.

4. Onderlinge inductie van de dipolen.

Deze inductie kan slechts in dien zin plaats vinden, dat de afstooting in den cis-stand verkleind wordt, dat de energie-berg in den cis-stand dus verlaagd wordt. Hetzelfde geldt voor:

5. De polarisatie van de C—C-binding door de dipolen.

Zetten wij de „gecorrigeerde” curve af naast de curve van Meyer, dan krijgen wij dus zeer globaal de gestreepte lijn in fig. 16.

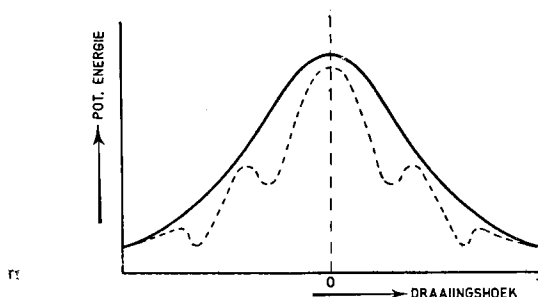


Fig. 16.

Het kan echter ook zijn, dat de nieuwe minima zoo diep zijn, dat van den algemeenen vorm van de curve weinig meer overblijft.

De inachtneming van de effecten, die door Meyer

zijn verwaarloosd, kan dus niet leiden tot de conceptie van een „starder” molecuul, integendeel, wij kunnen zeggen, dat de energiekurve waarschijnlijker „vlakker” zal verlopen dan Meyer haar heeft gedacht.

De opvatting van Bergmann¹⁸⁾, dat het dichlooraethaan een molecuul is, waarbij de Cl-atomen ten opzichte van elkaar gefixeerd staan onder een draaiingshoek van 120° , is in verband met het bovenstaande theoretisch niet te fundeeren. Indien de onderstelling van Bergmann juist is, dan zouden wij met tot nu toe totaal onbekende krachten te doen hebben.

Meyer heeft ook berekeningen uitgevoerd voor de COOH-groep.

De rotatie, waar het hier om gaat, is de draaiing van de H om de C—O-lijn. (Zie fig. 17). Voor de optredende potentieele energieën worden zulke hoge waarden gevonden, dat van een volkomen fixatie in den cis-stand gesproken mag worden bij gewone temperatuur.

Dipoolmetingen hebben deze opvatting bevestigd; een opvatting, die trouwens door inachtneming van de door Meyer verwaarloosde krachten slechts versterkt wordt (in het beschouwde geval werken alle krachten in dezelfde richting, n.m. naar een begunstiging van den cis-stand).

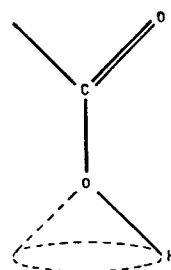


Fig. 17.

Meyer berekent de temperatuur, waarbij volkomen vrije rotatie zal plaats vinden voor het dichlooraethaan op 5000° — 6000° C en voor de COOH-groep op ongeveer 20000° C.

Vermelding verdient de poging van Stuart¹⁹⁾. Stuart ging van dezelfde veronderstellingen als Meyer uit, alleen nam hij nog de dispersiekrachten en de polarisatie van de C—C-binding in zijn berekening op. Een quantitative berekening heeft hij echter alleen maar doorgevoerd voor het energieverschil tusschen het cis- en trans-dichlooraethaan. Hij vond voor de cis-verbinding het laagste minimum, want voor de overgangswarmte van trans in cis vindt hij $+1150$ g cal/mol. Experimenteel is gevonden $+600$ g cal/mol.

Wolf²⁰⁾ heeft kwalitatieve beschouwingen over de dipoolkrachten gebruikt, om de verschillen in dipoolmoment tusschen den actieven en den meso-vorm van de aethaanderivaten van den algemeenen

vorm $\begin{matrix} a \\ b \end{matrix} \text{C} - \text{C} \begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$ te verklaren. Zijn de substituenten

a, b en c zóó geplaatst, dat ze alle drie tegelijkertijd in cis- of trans-positie kunnen voorkomen, dan heeft het molecuul een symmetrievlak en optische activiteit is niet mogelijk; wij hebben dan te doen met den meso-vorm. Bij den actieven vorm kunnen a, b en c nooit tegelijkertijd in cis- of trans-positie voorkomen; het molecuul bezit geen symmetrievlak en splitsing in optisch actieve componenten is mogelijk. (Zie fig. 18).

Letten wij alleen op de dipoolkrachten, dan kunnen wij de volgende redeneering houden:

Bij den meso-vorm zal bij $T=0$ het molecuul gefixeerd zijn in den trans-stand, omdat daar het

¹⁸⁾ Z. physik. Chem. B 8, 113 (1930) en 15, 85 (1932).

¹⁹⁾ Physik. Z. 32, 736 (1931).

²⁰⁾ Leipziger Vorträge, 1931.

minimum van potentieele energie voorkomt; het moment is dus 0.

Bij den actieven vorm is een moment 0 echter nooit mogelijk; immers nooit kunnen alle momenten tegelijkertijd in trans-positie voorkomen; het moment bezit dus bij $T = 0$ een eindige waarde.

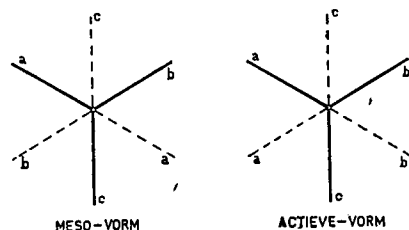


Fig. 18.

Het maximale moment van den meso-vorm treedt op als alle substituenten cis staan. Wij hebben bij de discussie over de mogelijkheid om rotatieisomerie experimenteel aan te toonen, uiteengezet, dat bij verhooging van de temperatuur het moment moet toenemen, een maximum bereiken en dan weer afnemen om asymptotisch te naderen tot het moment bij vrije rotatie (wel te verstaan als alléén de dipoolkrachten in rekening worden gebracht.) Het maximum zal bij den actieven vorm echter niet zoo hoog kunnen liggen als bij den meso-vorm (wiskundig eenvoudig te bewijzen), want bij den actieven vorm kunnen nooit alle substituenten tegelijkertijd de cis-positie innemen.

Wij krijgen dus voor de afhankelijkheid van de temperatuur ongeveer de curven in fig. 19.

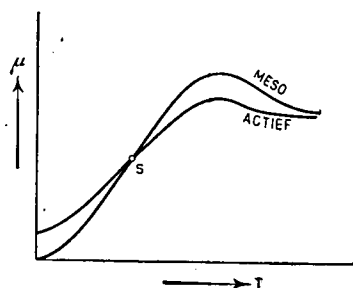


Fig. 19.

Het blijkt nu, dat in het algemeen de meso-vorm een lager moment heeft dan de actieve vorm; bij kamertemperatuur meten wij dus bijna altijd links van het punt S.

Wat zullen wij nu krijgen, als één of meer van de substituenten a, b en c niet-axiaalsymmetrische momenten bezitten? (Met niet-axiaalsymmetrische momenten bedoelen wij momenten, die een hoek maken met de valentierichting. Dit komt b.v. voor bij de OH-groep en de COOH-groep.) Bij de niet-axiaalsymmetrische momenten kan de momentvector roteeren om de valentie: C—substituent (zie fig. 20).

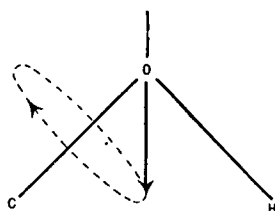
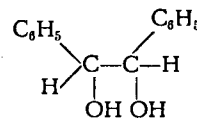


Fig. 20.

Hoe dichter de substituenten zich bij elkaar bevinden, dus hoe meer „cis” ze staan, hoe meer de rotatie verhinderd zal zijn.

Bevinden wij ons links van S, dan zal het aantal trans-standen per tijdseenheid bij den meso-vorm grooter zijn dan bij den actieven vorm; de slinger-vrijheid van de niet-axiaalsymmetrische momenten is dus bij den meso-vorm het grootst. Echter, hoe vrijer de slingering is, des te grooter het totale moment (ten minste als de slingering niet reeds een volle rotatie nadert).

De meso-vorm zal dus bij vervanging van axiaalsymmetrische substituenten door niet-axiaalsymmetrische relatief ten opzichte van den actieven vorm een vergroot moment krijgen; de $T - \mu$ lijnen voor den actieven en den meso-vorm naderen elkaar dus, en het punt S zal naar links verschuiven. Zoo is het misschien te verklaren, dat sommige actieve vormen met niet-axiaalsymmetrische momenten een kleiner totaal moment bezitten dan de meso-vormen. Dit is b.v. het geval bij den wijnsteenzuren diaethylester. Wolf wil deze afwijking van den regel verklaren door associatie der OH-groepen. Echter, daar het 1.2-diphenylglycol zich normaal gedraagt, lijkt de eerst gegeven verklaring (Weissberger en Sängewald)²¹⁾ de meest logische.



Wij kunnen ons nu afvragen, welke veranderingen de $\mu - T$ lijnen zullen ondergaan, als wij behalve de dipoolkrachten ook andere krachten in rekening gaan brengen. In het algemeen kunnen wij zeggen, dat de kurven veel minder geprononceerd zullen worden (zie fig. 21). (De trans-standen zullen b.v. niet meer precies met de minima van potentieele energie samenvallen). Iets naders omtrent die verandering te zeggen is slechts mogelijk door nauwkeurige analyse van ieder geval afzonderlijk.

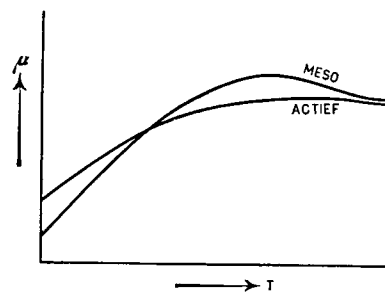


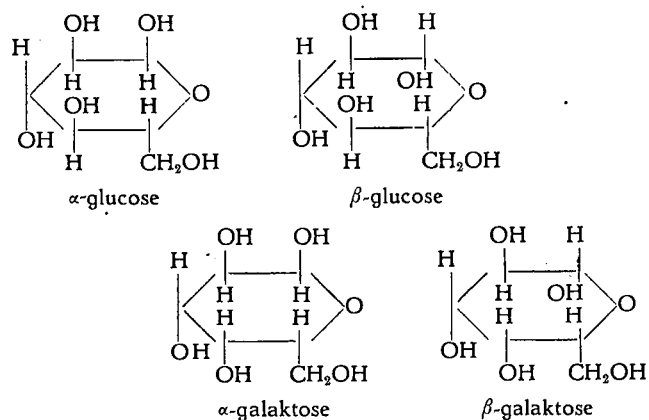
Fig. 21.

Ofschoon wij ons dus volkomen bewust zijn van de gebrekkigheid van de bovengegeven beschouwingen, zullen wij toch voor eenige gevallen de „chemische consequenties” trekken.

Bij enkelvoudige suikers, zooals b.v. glucose en galactose, bestaat een evenwicht tusschen den gesloten laktonvorm en den open aldovorm.

Wij hebben het evenwicht $\alpha \rightleftharpoons \text{aldo} \rightleftharpoons \beta$.

²¹⁾ Z. physik. Chem. B 12, 403 (1930).

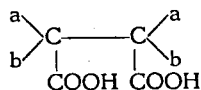


Uit de boven gehouden beschouwingen volgt nu voor gewone temperatuur:

1. dat glukose minder neiging moet hebben om in den open aldovorm over te gaan dan galaktose. Door absorptie-metingen heeft Wolf²²⁾ gevonden, dat dit inderdaad het geval is. Bij glucose komt 0.1% van de stof als vrije aldovorm voor, bij galaktose 5%.

2. dat bij de enkelvoudige suikers meer van den β -vorm dan van den α -vorm moet voorkomen, immers de β -vorm heeft altijd één cis-stand minder dan de α -vorm. Experimenteel is dit aangetoond door Th. Küchlin²³⁾.

Bij de dicarbonzuren van den algemeenen vorm:



hebben wij het volgende: De stabiele vorm van het zuur is de mesovorm, want daarbij kunnen alle groepen in den trans-stand voorkomen. De stabiele vorm van het anhydride is echter juist de actieve vorm; immers in het anhydride zijn de COOH-groepen gedwongen cis te staan; bij den mesovorm zijn nu de andere groepen ook gedwongen cis te staan; in den actieven vorm echter staan de andere groepen dan juist trans. Bij de anhydridevorming krijgen wij dan ook uit het actieve zuur alleen het actieve anhydride, uit het mesozuur echter krijgen wij niet alleen het mesoanhydride, maar een mengsel van mesoanhydride en actief anhydride, want bij de relatief hoge temperatuur, noodig voor onttrekking van water, kan omlegging plaatsvinden in den actieven vorm.

Het mesoanhydride daarentegen levert alleen het mesozuur en het actieve anhydride actief zuur plus eenig mesozuur.

Ontkoppelde dipolen.

Hebben wij in een molecuul twee dipolen, die „ideaal ontkoppeld” zijn, dan moet de polarisatie door oriëntatie van dat molecuul additief op te bouwen zijn uit de oriënteringspolarisaties van de twee dipolen afzonderlijk.

Ideale ontkoppeling beteekent, dat de dipolen zich volkomen onafhankelijk van elkaar kunnen richten. Dit is b.v. gerealiseerd, als tusschen de dipolen een lange reeks CH₂-groepen geschoven is.

Zetten wij de oriënteringspolarisatie van de aethyl-esters van de vetzuurreeks en van de oxaalzuurreeks af tegen het aantal CH₂-groepen, dan krijgen wij de lijnen in fig. 22²⁴⁾.

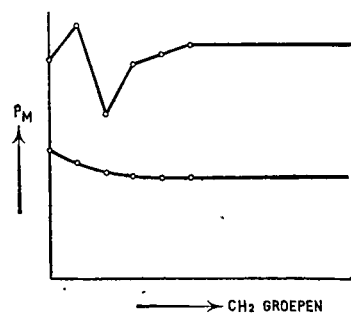


Fig. 22.

De additiviteit komt heel aardig uit, als er meer dan 3 CH₂-groepen aanwezig zijn; de oriënteringspolarisatie is dan n.m. bij de oxaalzuurreeks 2 maal zoo groot als bij de vetzuurreeks.

Ongeveer hetzelfde nemen wij waar bij één en tweewaardige alcoholen en mono- en dibromiden.

Deze feiten bewijzen wel, dat de koolwaterstofketen niet star kan zijn. Wij behoeven natuurlijk geen vrije rotatie om de C—C bindingen aan te nemen, maar flinke slingeren in ieder geval wel.

Gevallen van gedeeltelijke ontkoppeling meenen vele onderzoekers te zien in de paraderivaten van benzeen met niet-axiaalsymmetrische momenten (zie fig. 23).

De ontbondenen van de momentvectoren in

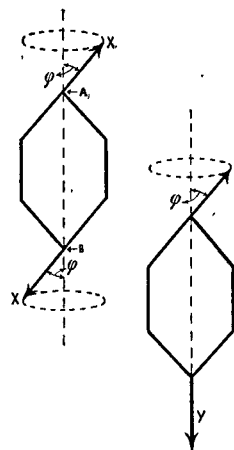


Fig. 23.

de richting A—B zijn volkomen gekoppeld en de ontbondenen in de richting loodrecht daarop volkomen ontkoppeld. Om dit experimenteel aan te toonen, moet in de eerste plaats de hoek, dien de momentvectoren met de as A—B maken, bekend zijn. Deze hoek kan bepaald worden door het moment van para-verbindingen te meten met den niet-axiaalsymmetrischen substituent X, waarvan wij den hoek φ willen weten en een axiaalsymmetrischen substituent Y. Uit de momenten van de mono-X-verb., van de mono-Y-verb. en van de X—Y-verb. laat zich, zooals direct in te zien is, de hoek φ berekenen.

Wij kunnen ons nu afvragen, welken hoek de

²²⁾ Leipziger Vorträge, 1931.

²³⁾ Diss. Delft, 1932: Studies over het mechanisme van de reactie van Fenton.

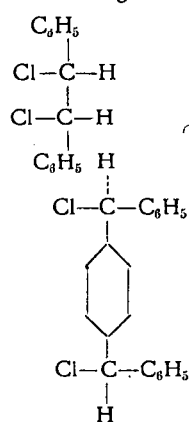
²⁴⁾ Ebert en Hojendahl, Z. physik. Chem. B 15, 74 (1932).

X-substituenten in de di-X-verbinding ten opzichte van elkaar verdraaid moeten zijn, om het waargenomen moment van de verbinding te verklaren. Deze hoek blijkt nu doorgaans dicht bij de 90° te liggen. De meeste onderzoekers vatten hem niet als reëel op, maar slechts als gemiddelde waarde, een gemiddelde waarde, die juist overeen komt met de onderstelling van vrije draaibaarheid van de substituenten om de as A—B.

Bergmann²⁵⁾ meent echter, dat de substituenten ten opzichte van elkaar *gefixeerd* staan onder een verdraaiingshoek van 90° . Deze fixering neemt Bergmann trouwens bij alle verbindingen aan; het moment van de 1.2 dichlooraethaan bijv. verklaart hij door een gefixeerd stand van het molecuul, waarbij de Cl-atomen 120° uit elkaar gedraaid zijn. Wij hebben er in het voorgaande op gewezen, dat onze tegenwoordige kennis van de krachten, die in een molecuul optreden, ons niet het recht geeft, deze opvatting te huldigen.

Om bij de para-verbinding van benzeen een onderlinge fixatie aan te nemen, lijkt ons evenmin te verdedigen. Indien er toch een onderlinge fixatie plaats vindt, waarom dan juist onder een hoek van 90° ? Bergmann zegt, dat door een benzeenkern tussen twee dipolen te schuiven „keine wesentliche Beschränkung ihrer Wechselwirkung mit sich bringt, weil der Benzolkern als System konjugierter Doppelbindungen jede Wirkung leicht fortpflanzt“.

Het volgende echter wijst op het tegendeel:



Het volgende echter wijst op het tegendeel: Weissberger²⁶⁾ heeft aangetoond, dat het moment van het mesostilbeendichloride is: 1.27×10^{-18} en van het actieve stilbeendichloride: 2.75×10^{-18} . Hieruit volgt, dat de rotatie bij den meso-vorm sterk gehinderd is, maar bij den actieven vorm veel minder (het moment is grooter dan overeen komt met vrije draaibaarheid, het molecuul bevindt zich dus in de buurt van het maximum van de μ —T lijn). Bij het dichloordiphenylparaxyleen heeft de meso-vorm een moment van 2.28×10^{-18} en de actieve vorm van 2.48×10^{-18} . Deze veranderingen van het dipoolmoment door tusschenschuiving van een benzolkern kunnen moeilijk anders verklaard worden dan door de onderstelling van een sterk vergroote rotatievrijheid (aldus Weissberger).

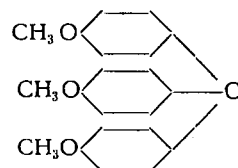
Wij willen echter niet met Weissberger meegaan bij zijn onderstelling van vrije rotatie en wel daarom niet, omdat zoowel chemische als fysische feiten er op wijzen, dat om de benzolkern een krachtig veld moet bestaan. Ofschoon het eenigszins uit het kader van ons betoog valt, zullen wij toch iets langer stilstaan bij de bespreking van deze feiten.

De triphenylmethaanderivaten van den vorm $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C—C}_6\text{H}_5$ waarbij X een zuurrest voorstelt, ver-
toonen de merkwaardige eigenschap, dat de C—X-binding ionogeen kan optreden; opgelost in ben-

zeen wordt dan ook de X gedeeltelijk als ion afgesplitst (wij hebben te maken met een evenwicht tusschen een kleurlozen vorm met homopolaire binding en een gekleurden vorm met heteropolaire binding, zie Hantzsch²⁶⁾). Ook in het dipoolmoment van het chloride spiegelt zich deze eigenaardigheid af, deze toch is 1.93×10^{-18} terwijl 1.56×10^{-18} verwacht zou worden (Bergmann, Engel en Wolff²⁷⁾).

Men heeft het gedrag van de triphenylmethaanderivaten willen verklaren door „sterische hindering“ van de zuurrest X door de drie phenylkernen aan te nemen. Echter, vervangt men de phenylkernen door de grootere cyclohexaankernen, dan treden de typische verschijnselen heelemaal niet meer op. Uit dipoolmetingen blijkt trouwens, dat de sterische hindering door een phenylkern heelemaal niet zoo excessief groot is (ongeveer gelijk aan de hindering door een Cl-atoom).

Bij het trianisylmethyl is de afscherming van de vierde valentie van het centrale C-atoom nog veel sterker; het radikaal polymeriseert zich haast niet meer tot het dimeer.



Hetzelfde geldt voor het tribiphenylmethyl (OCH_3 -groepen vervangen door phenylkernen).

Proeven van Lund²⁸⁾ over de basiciteit van de carbinolen wijzen in dezelfde richting.

Ook deze feiten spreken tegeneen sterische hindering, immers door para-substitutie in de phenylkernen kan de sterische afstooting nooit grooter worden, want de substituenten bevinden zich zoo ver van het X-atoom, dat een sterische aantrekking moet resulteren.

Het krachtveld om de benzeenkern, waarom het hier gaat, is dus niet van sterischen aard, en wordt sterk beïnvloed door substituenten. In dit verband zij er op gewezen, dat vervanging van twee phenylkernen door één biphenyleenkern (oogenschoon een verandering van geen betekenis) aan een molecuul geheel andere eigenschappen kan geven (zie Bergmann en Engel²⁹⁾).

Aanwijzingen voor het bestaan van een sterk krachtveld om de benzeenkern vinden wij verder in het groote moment, dat voor het 1.2-dichlooraethaan, opgelost in benzeen bevonden wordt (1.8×10^{-18} in benzeen en $1.2\text{—}1.4 \times 10^{-18}$ in andere oplosmiddelen) en in het moment van 1×10^{-18} , dat voor jodium in benzeen-oplossing gevonden wordt (in cyclohexaan is het moment van jodium geheel volgens de verwachting (zie Williams³⁰⁾ en Müller en Sack³¹⁾).

Daar het krachtveld om de benzeenkern niet axiaalsymmetrisch kan zijn, lijkt het ons niet geheel geheel gerechtvaardigd, vrije draaibaarheid van niet-

²⁵⁾ Z. physik. Chem. B 8, 113 (1930).

²⁶⁾ Ibid. 15, 101 (1932).

²⁶⁾ Ber. 54, (2) 2622 (1921).

²⁷⁾ Z. physik. Chem. B 17, 81 (1932).

²⁸⁾ J. Am. Chem. Soc. 49, 1346 (1927).

²⁹⁾ Z. physik. Chem. B 8, 2 113 (1930) en 17, 92 (1932).

³⁰⁾ Physik. Z. 29, 174 (1928).

³¹⁾ Ibid. 31, 815 (1930).

symmetrische substituenten aan te nemen, zooals Weissberger en anderen dat doen.

Wij kunnen ons b.v. denken, dat er vier, min of meer gefixeerde rotatie-isomeren bestaan. (Zie fig. 24).

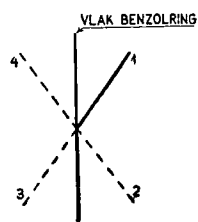


Fig. 24.

Hebben wij nu te maken met een para-disubstitutieproduct (waarbij de substituenten gelijk zijn) en staat de eene substituent in stand 1, dan kan de andere zoowel in stand 1, 2, 3 als 4 staan. Nemen wij geen directe onderlinge beïnvloeding van de twee substituenten aan, dan kunnen wij veronderstellen, dat voor den tweeden substituent de vier standen even waarschijnlijk zijn. Een eenvoudige berekening leert ons dan, dat het moment van de verbinding gelijk moet zijn aan het moment, dat wij berekenen door te veronderstellen, dat de twee substituenten onder een hoek van 90° ten opzichte van elkaar gefixeerd staan.

Ringsystemen: Een bespreking van de bewegingsvrijheid van ringsystemen behouden wij ons tot een volgende keer voor.

Summary.

We have seen that simple theoretical considerations lead to the conception of the impossibility of a really "free" rotation of the two parts of a molecule round a single bond. That nevertheless "rotational isomerism" could be detected only in very few cases (thus isomerism in which one isomeride could be obtained from another by means of rotation round a single bond), even in the cases in which this could be expected (thus with derivatives of ethane, having three different groupes on each of the ethane-carbon atoms), is to be attributed to the fact that the velocity of transition is very great in most cases. We have mentioned the fact that with many derivatives of biphenyl the velocity of transition is so slow as to permit separation of optical isomers.

We have pointed out that a deeper insight into the phenomenon of rotation of two parts of a molecule with respect to one another, is only to be obtained by making use of physical methods of investigation, of which the method of dipole-measurement and the method of interferometrical measurement of distances between atoms, are the most important ones.

On discussing the results obtained by the application of the abovementioned methods it appeared that we still find ourselves in an initial stage as concerns quantitative calculations, but that nevertheless the results are promising for the future.

We have better realised the difficulties of quantitative calculations by scanning the forces which two groupes of atoms in a molecule exercise on one another.

We have pointed out that considerations of the dipole forces (however defective from a quantitative point of view) can deepen our insight into many a pure chemical problem.

Delft, Laboratorium voor Technische Physica,
Juli 1933.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is geslaagd voor het propaedeutisch examen voor scheikundig ingenieur de heer E. G. Wesselink.

Aan de Universiteit te Utrecht zijn bevorderd tot apotheker mejuffrouw A. G. Geerlings en de heer G. Ph. G. Moeys.

In de gewone vergadering der leden van het Bataafsch Genootschap der Proefondervindelijke Wijsbegeerte te Rotterdam, Beurssteeg 4, zal op Maandag 8 Januari 1934, te 20 uur, Dr. J. R. Katz (Amsterdam) spreken over „De rekbaarheid van rubber en rubberachtige stoffen”.

Het 28^{ste} Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres zal gehouden worden te Leuven op Vrijdag, Zaterdag en Zondag 6, 7 en 8 April 1934. Leden der Nederl. Chem. Vereeniging, die in een der afdelingen een mededeeling wenschen te doen of een demonstratie wenschen te houden, worden uitgenoodigd, vóór 20 Januari bericht te zenden aan den Secretaris van dit Congres, Prof. Dr. J. Giltis, de Smet de Naeyerplein 9, Gent. Het ware gewenscht, daarbij te vermelden, of er proeven zullen worden genomen en of men wenscht gebruik te maken van een projectietoestel.

De Secretaris van de American Society for Testing Materials deelt ons mede, dat het Bureau verplaatst is naar Atlantic Building, 260 S. Broad Street, Philadelphia, Pa.

Op de van 13 tot 22 Maart a.s. te houden voorjaarsbeurs te Utrecht zal voor de eerste maal een afdeling voor uitvindingen worden ingericht. Deze afdeling is tot stand gekomen door samenwerking tusschen den Bond van Octrooi- en Merkenhouders te 's-Gravenhage en de Kon. Nederl. Jaarbeurs te Utrecht. De bedoeling is, de uitvinders in contact te brengen met de vele fabrikanten, die de Jaarbeurs bezoeken. Nadere inlichtingen geeft Mr. J. P. G. van Velzen, Alexanderplein 26, 's-Gravenhage.

Newi-Organisatie. In No. 52 (29 Dec.) van den juist afgevoeren jaargang van „De Ingenieur” vindt men een mededeeling over deze ten behoeve van werkloze ingenieurs ingestelde organisatie. Op 1 December l.l. waren daarbij ingeschreven 207 ingenieurs, waaronder 17 scheik. ingenieurs*). De inkomsten bedroegen f 5.135.— (n.l. f 1.000.— van het Kon. Inst. van Ingenieurs, f 500.— van de Ver. v. Delftsche Ing., f 550.— van de Afdelingen, f 500.— van verschillende vereenigingen en f 2.585.95 van belangstellende Instituutleden). De uitgaven bedroegen tot ultimo November f 1.245.—.

De secretaris klaagt, „dat nog steeds niet wordt ingezien, hoe moeilijk het ook voor ons is, om werk voor onze ingenieurs te vinden”. Verder merkt hij o.a. op: „Dat onze organisatie niet veel moois aan te bieden krijgt en dan nog meest volontairswerk, valt niet te ontkennen. Maar dit mag geen reden wezen, om onze brieven eenvoudig onbeantwoord te laten, ons niet in kennis te stellen met adreswijzigingen, of er ons mededeeling van te doen, als zij er zelf in geslaagd zijn werk te vinden. Ons werk wordt er noodeloos door bemoeilijkt”.

De lezing van dit verslag zij belangstellenden aanbevolen.

Nieuwe vindngen. In het maandblad „Octrooi en Merk”, orgaan van den Bond van Octrooi- en Merkenhouders (Postbus 160, 's-Gravenhage) treft men beschrijvingen aan, ingezonden door de N.V. Eerste Nederl. Octrooibeurs (Noordeinde 39, 's-Gravenhage) in zake een aschvanger, een muntsortermachine, het kleuren van zink en gepareld glas.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

Rijksinstituut voor zuivering van afvalwater, jaarverslag 1932. 's-Gravenhage, Algemeene Landsdrukkerij, 1933, 80 pp., f 1.—.
W. E. van Wijk, Inleiding tot de beoefening der anorganische kwalitatieve analyse, 2e herz. druk. Groningen, J. B. Wolters, 1933, 36 pp., f 0.75.

*) Bij de Chemische Arbeidsbeurs (Zoeterwoudsche Singel 18, Leiden) zijn ingeschreven 70 scheikundig ingenieurs. Red.

- O. Huppert, Gasverbrauchsgeräte. Halle, W. Knapp, 1934, 188 pp., 190 fig., RM. 9.25, geb. RM. 10.50.
- A. Sommerfeld, Plastische Massen. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung nichtmetallischer Werkstoffe für spanlose Formung. Berlin, J. Springer, 1934, 346 pp., 165 fig., geb. RM. 28.—.
- Prandt, Gebele und Fessler, Gaskampfstoffe und Gasvergiftungen. Wie schützen wir uns? 3. stark vermehrte Aufl. München, Verlag der Aertztlichen Rundschau, 1933, 117 pp., RM. 2.40, geb. RM. 3.30.
- Vereeniging tot Exploitatie eener Proefzuivelboerderij te Hoorn. Verslag over het jaar 1932. Hoorn, A. Houdijk, 1933, 251 pp., talrijke fig.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

N. te E. Het weekblad „Die Mühle“ (Leipzig C 1, Salomonstrasse 8) kost 2.85 RM. (+ porto) per kwartaal. Proefnummers zijn daar (maar ook hier door middel van den boekhandel) verkrijgbaar.

v. d. L. te S. Volgens het gewijzigd Academisch Statuut is chemie hoofdvak (of een der twee hoofdvakken) bij de volgende candidaatsexamens wis- en natuurkunde:

- E. Natuurkunde en scheikunde met wiskunde;
- F. Scheikunde met natuurkunde, wiskunde en mineralogie;
- G. Scheikunde met natuurkunde, plantkunde en mineralogie;
- L. Scheikunde en plantkunde met natuurkunde;

De z.g. bijvakken volgen dus achter het woordje *met*.

De candidaatsexamens onder E, F, G en L geven toegang tot een doctoraalexamen met hoofdvak scheikunde.

K. te S. vraagt inlichtingen (namen en samenstelling) over middelen tegen ongedierte en onrein bij vee; ook namen van de firma's, die deze middelen fabriceren of in den handel brengen.

J. te H. Het publiceren in het *Chem. Weekblad* van verhandelingen over het onderwijs in de scheikunde aan de Hoo-gere Burgerscholen, Lycea en Gymnasia heeft dit groote voordeel, dat niet alleen leeraren maar ook anderen van de medegedeelde denkbeelden kennis kunnen nemen en hun meening daarover kunnen uiten. Dit kan weer ten goede komen aan het onderwijs.

Men zoekt fabrikanten of leveranciers van pasteurisatietoestellen voor azijn (10 à 4%).

Welke fabrieken hier te lande fabriceren calciumnitraat en techn. terpeneol?

Aan een onzer lezers werd een *instrument* aangeboden ter voorkoming van ketelsteenaan-zetting in ketels. Zelfs zou bestaand ketelsteen er door verwijderd worden.

Het toestel bestaat uit een glazen peer, waarin wat kwik. De peer is gevuld met een gas, zoodat, wanneer het kwik door schudden in beweging gebracht wordt, het gaat fluoresceeren met een rood-violet kleur, duidelijk in het donker waarneembaar.

Het voedingswater moet het apparaat passeeren, waartoe het door een tankje stroomt, waarin het apparaat geplaatst is. De opgeloste zouten zouden dan neerslaan zonder zich vast te zetten.

Gaarne zou hij vernemen, of een van de lezers gegevens ter beschikking heeft over de mogelijke bruikbaarheid van het apparaat.

De hoofdredacteur roept de medewerking van alle leden in, om het *Chem. Weekblad* in 1934 zooveel mogelijk aan zijn doel te doel beantwoorden.

Boekbesprekingen. Het is in het belang van onze lezers, dat recensies zoo spoedig mogelijk worden gepubliceerd. Hun, die in 1933 boeken ter bespreking ontvingen, en de recensie nog niet inzonden, wordt dringend verzocht dit binnenkort te doen, ten einde aan de Redactie de kosten en moeite van het zenden eener kaart te besparen (ook in dit opzicht is bezuiniging noodig).

Afleveringen Rec. trav. chim. en Chem. Weekblad. Afleveringen (en deelen) van deze tijdschriften, welke men niet wenschte te bewaren, gelieve men te zenden aan het Redactie-bureau, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18.

Oproep voor het Analyst-examen 1^e Gedeelte (Diploma A en B).

Aanmeldingen voor het *analyst-examen 1^e gedeelte* (diploma A en B) worden zoo spoedig mogelijk en tot uiterlijk 20 Jan. a.s. ingewacht door Dr. J. van der Lee, Adrianalaan 283 te Schiebroek.

De aangiften voor het examen moeten geschieden op formulieren, welke op aanvraag door ondergeteekende worden toegezonden.

Zij moeten vergezeld gaan van:

- 1e. Geboortebewijs (dit behoeft niet op gezegeld papier);
- 2e. Verkregen getuigschriften (of gewaarmerkte afschriften) op grond waarvan een candidaat geheel of gedeeltelijk is vrijgesteld van het examen naar de algemeene ontwikkeling;
- 3e. Storting of overschrijving van f 10.— op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analyst-examen van de Ned. Chem. Vereeniging te Schiebroek (*Betaling van het examengeld op andere wijze wordt niet toegestaan*).

Voor verder op het examen betrekking hebbende gegevens wordt verwezen naar het Programma en de Lijst van grondstoffen en chemicaliën. (Zie *Chem. Weekblad* 27, 89 en 541 (1930) en 29, 242 en 714 (1932). Afdrukjes van de volledige eischen worden toegezonden na storting van f 0.35 op de hierboven genoemde postrekening.

Het schriftelijk examen in de vakken schei- en natuurkunde zal waarschijnlijk plaats hebben op 20 of 21 Februari a.s., terwijl het mondelinge deel en de manipulaties zullen worden afgenomen in begin April.

Examen naar de algemeene ontwikkeling (vroeger aangegeven met den naam voorexamen).

De eischen voor dit examen en de redenen tot vrijstelling ervan zijn vermeld in het bovenbedoeld programma.

Het examen kan slechts in aansluiting met het *analyst-examen 1^e gedeelte* worden afgelegd en zal worden afgenomen in April.

Candidaten, die op grond van het schriftelijk examen in schei- en natuurkunde voor het *analyst-examen 1^e gedeelte* zijn afgewezen, worden niet tot het examen algem. ontw. toegelaten.

De aanmeldingen voor het examen algemeene ontwikkeling kunnen tot uiterlijk 20 Januari a.s. geschieden bij Dr. J. van der Lee, Adrianalaan 283, Schiebroek.

Formulieren hiervoor worden op aanvraag toegezonden. Deze aangiften moeten eventueel vergezeld gaan van getuigschriften, die recht geven op gedeeltelijke vrijstelling van het examen.

Met de voldoening van het examengeld (f 10.— voor het volledig examen algem. ontw., f 5.— voor één of twee vakken), diene men te wachten tot men van ondergeteekende bericht ontvangen heeft, dat men werkelijk tot het examen algem. ontw. is toegelaten. Deze berichten worden omstreeks 20 Maart verzonden.

Aanmeldingen, die niet voldoen aan de hierboven gestelde eischen kunnen oorzaak zijn, dat de betreffende kandidaten niet worden opgeroepen.

De mogelijkheid bestaat, dat bij uitzondering en slechts in bijzondere gevallen, geheel of gedeeltelijke vrijstelling kan worden verleend van het betalen van examengeld. Slechts indien daartoe door den opleider van den candidaat een met redenen omkleed verzoek aan de Centrale Commissie wordt gedaan, kan een verzoek in behandeling worden genomen.

Namens de Centrale Commissie voor het Analyst-examen,

Dr. J. VAN DER LEE, Secretaris.

Schiebroek, Adrianalaan 283 (in laboratoriumuren: telefoon Rotterdam 35000).

VRAAG EN AANBOD.

(plaatsing gratis voor leden; bij inzending en aanvraag porto in te sluiten).

Ter overneming gevraagd:

Analytische balans, gevoeligheid 0.1 mg.

Het aangeboden en gevraagde wordt driemaal geplaatst. Wensch men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgave noodig. Men wordt dringend verzocht, dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer noodig is.