

Leeskamer

DIPOOLMOMENT EN STRUCTUUR
VAN ONVERZADIGDE
ORGANISCHE MOLECULEN



C. R. VAN DEN HANDEL

BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA

Postbus 9502
2300 RA LEIDEN
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden



1 481 077 9

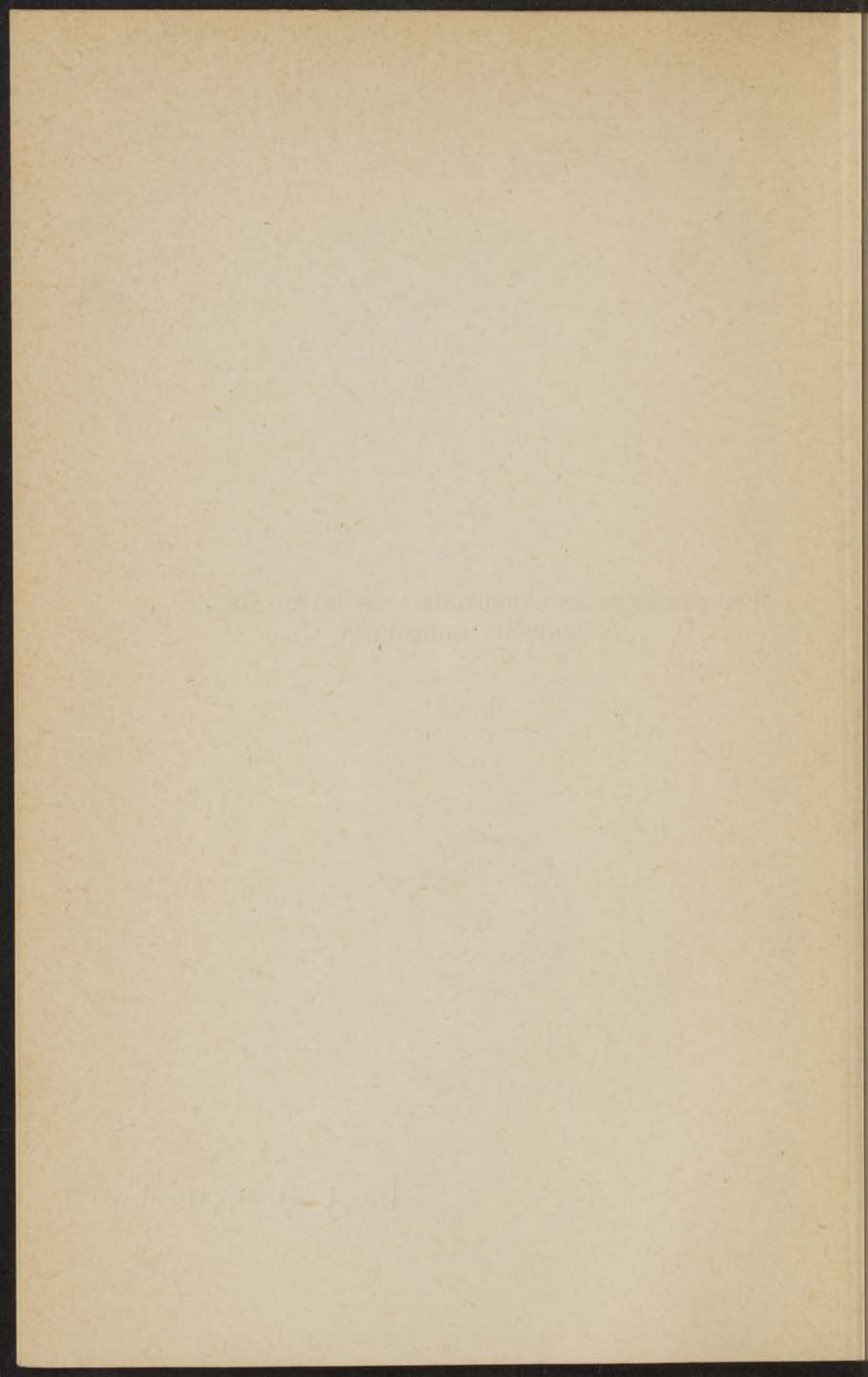
16 NOV. 1940



DIPOOLMOMENT EN STRUCTUUR VAN ONVERZADIGDE
ORGANISCHE MOLECULEN.



kast dissertaties



DIPOOLMOMENT EN STRUCTUUR VAN ONVERZADIGDE ORGANISCHE MOLECULEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
MR. J. C. VAN OVEN, HOOGLERAAR IN DE
FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID,
VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
WOENSDAG 17 MAART 1948,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR,

DOOR

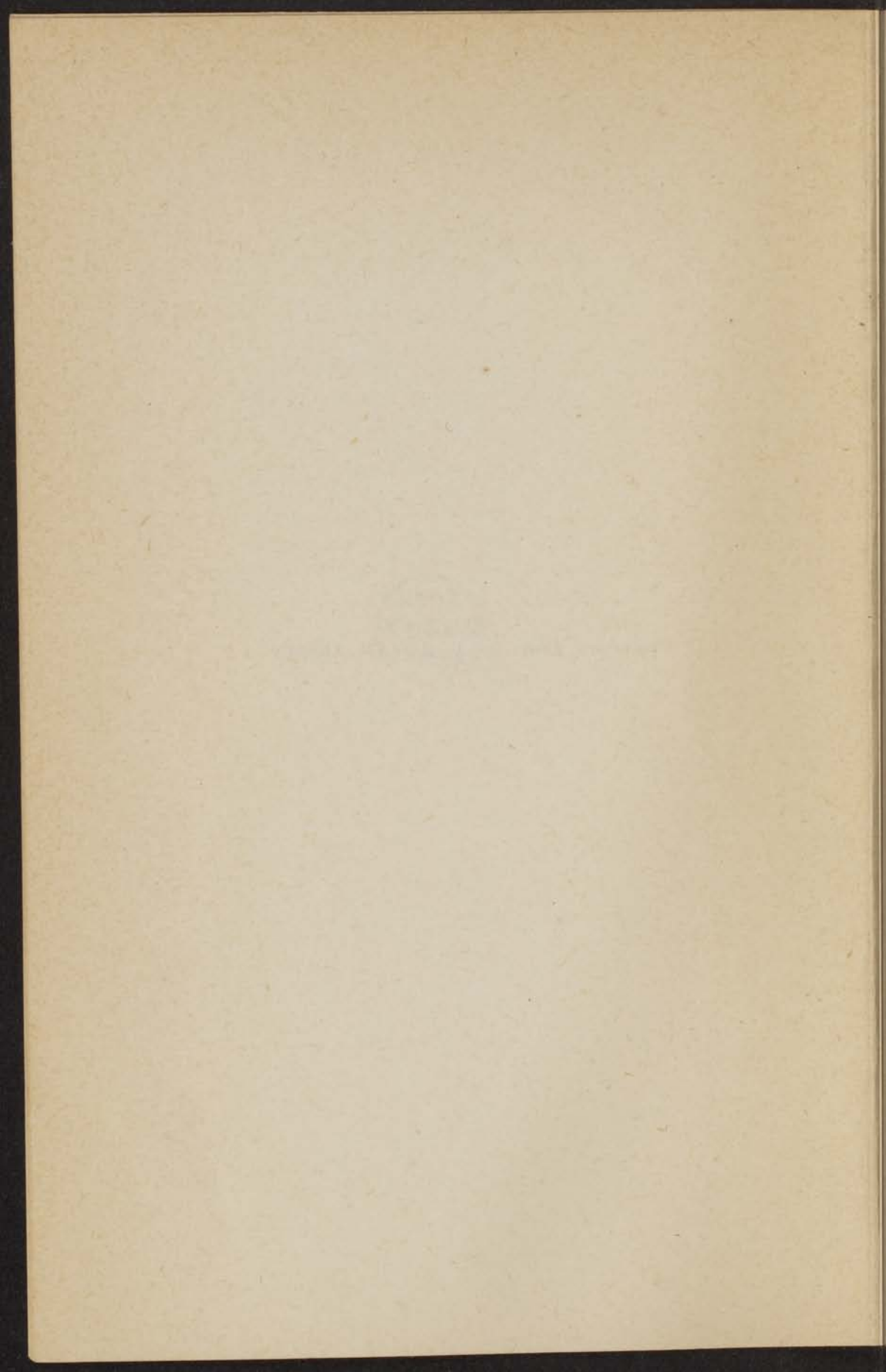
CAROLINA REURDINA VAN DEN HANDEL,
GEBOREN TE ROTTERDAM.



EDUARD IJDO N.V. — LEIDEN.



Promotor: Prof. Dr A. E. VAN ARKEL



INHOUD.

Inleiding	Blz. 1
---------------------	--------

HOOFDSTUK I.

Verzadigde koolwaterstoffen	3
Additiereacties van onverzadigde koolwaterstoffen	4
Kookpunt, smeltpunt en configuratie	8
Berekening van dipoolmomenten	10
Omzettingen met crotonzuur en tiglinezuur	14
Berekening van het dipoolmoment van broombuteen en van broompropeen	17

HOOFDSTUK II.

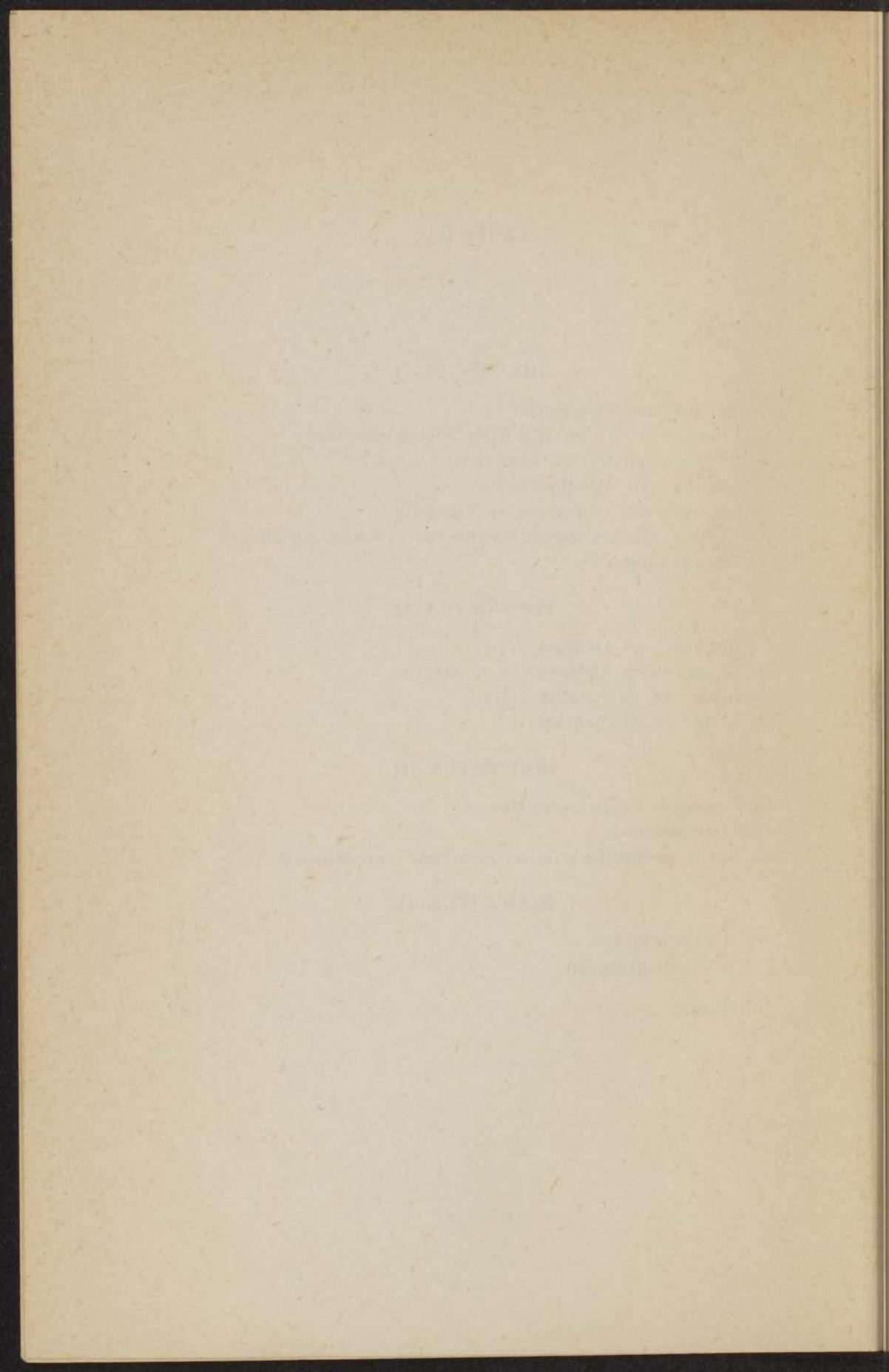
De formule van Onsager	21
Bepaling van de diëlectrische constante	22
Bepaling van de brekingsindex	29
Bepaling van de dichtheid	31

HOOFDSTUK III.

Onverzadigde koolwaterstoffen	33
Cycolverbindingen	35
Halogeen gesubstitueerde onverzadigde verbindingen	37

HOOFDSTUK IV.

De Röntgen-camera	44
De poederdiagrammen	46
Litteratuur	48



INLEIDING.

Van vele onverzadigde verbindingen is de sterische structuur der moleculen nog onbekend. Bij een critisch onderzoek van de litteratuur blijkt al spoedig, dat er nog de grootste onzekerheid bestaat over de vraag, aan welke verbinding de cis-vorm en aan welke de trans-vorm moet worden toegekend, en de gronden waarop men tot een bepaalde structuurformule besluit zijn dikwijls zeer onvoldoende gefundeerd. In de oudere litteratuur over dit onderwerp wordt de keuze van een bepaalde structuur meestal afgeleid uit de voorstelling, die men zich maakt over het mechanisme van additie- en afsplitsingsreacties, maar ook over het verloop van deze omzettingen heerst geen eenstemmigheid en slechts weinige reacties laten een onmiddellijke conclusie toe over de structuur van het uitgangsmateriaal, zoals de anhydriedvorming van maleïnezuur, waardoor de cis-configuratie van deze verbinding vast staat. Later heeft men gemeend bepaalde gevolgtrekkingen te kunnen afleiden uit de physische constanten van deze verbindingen en dus getracht regels op te stellen voor het kookpunt, het smeltpunt, de brekingsindex, de dichtheid, de verbrandingswarmte, enz., maar meer zekerheid kan men verwachten van nieuwere methodes en met name van de bepaling van het dipoolmoment en uit de diffractie van Röntgen- en electronenstralen.

Zo is dan ook het werk, in deze dissertatie beschreven, in hoofdzaak een onderzoek naar het verband tussen het dipoolmoment en de configuratie van enkele eenvoudige gesubstitueerde koolwaterstoffen, die één dubbele binding bevatten. Van een aantal dezer in de litteratuur beschreven stoffen werd het dipoolmoment verzameld en ook werden enige nieuwe metingen gedaan. Dit werd uitgebreid tot enkele alkyl-gesubstitueerde cycloverbindingen in verband met het vraagstuk van de berekening van het dipoolmoment op grond van een bepaalde structuur. Ten slotte is getracht vanwege het onbevredigende resultaat, dat

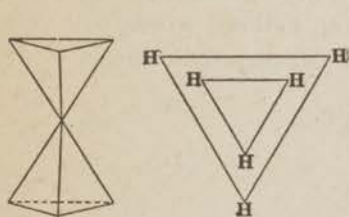
sommige metingen opleverden, door middel van Debye-Scherrer diagrammen de identiteit van het materiaal vast te stellen.

Hoofdstuk I is een kritisch litteratuuroverzicht van het reactiemechanisme bij additie en afsplitsing en van de pogingen, die er gedaan zijn om tot een bepaalde configuratie te kunnen besluiten. Het tweede hoofdstuk is een korte beschrijving van de gebruikte meetapparatuur en van de wijze waarop het dipoolmoment uit de gemeten diëlectrische constante berekend is, terwijl in het derde hoofdstuk de resultaten der metingen worden verzameld en besproken. Hoofdstuk IV geeft ten slotte een beschrijving van de gemaakte Debye-Scherrer opnamen en van de hierbij gebruikte lage temperatuur camera.

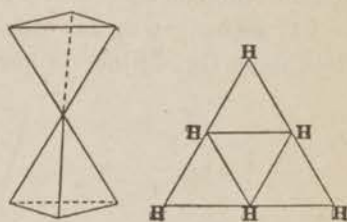
HOOFDSTUK I.

Verzadigde koolwaterstoffen.

Bij de verzadigde koolwaterstoffen bestaat er vrije draaibaarheid van de koolstofatomen ten opzichte van elkaar om de koolstof-koolstofbinding, of althans een beperkte vrije draaibaarheid. Volledige rotatie zal gaan optreden als de temperatuur maar hoog genoeg is en bij dalende temperatuur zal deze volkomen vrije draaibaarheid overgaan in een oscillatie om één of meer evenwichtsstanden (1). Inderdaad is het dipoolmoment van dichlooraethaan van de temperatuur afhankelijk (1). Ons beperken tot het eenvoudigste geval, dat van de verbindingen met twee koolstofatomen, zijn er voor het aethaan in principe twee standen waaromheen oscillatie plaats vindt mogelijk, namelijk die, waarbij de waterstofatomen van het onderste en van het bovenste koolstofatoom verticaal boven elkaar liggen (we denken ons hier en ook steeds in het volgende de koolstof-koolstofbinding verticaal geplaatst) en die, waarbij de waterstofatomen afturneren. We kunnen deze beide standen op een eenvoudige wijze verduidelijken door een kleine tekening zoals in fig. 1 en 2. Hierbij stelt de binnenste



Figuur 1.



Figuur 2.

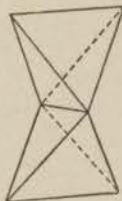
driehoek het bovenste koolstofatoom voor en de buitenste het onderste.

Nu is het dipoolmoment van dichlooraethaan bij lage temperatuur nul, waarmee tevens beslist is ten gunste van de tweede

vorm, zoals op energetische gronden ook wel te verwachten was. Bij stijgende temperatuur zullen de oscillaties om deze evenwichtsstand steeds groter worden en ten slotte zullen volledige rotaties optreden. Het is de vraag of deze rotaties geheel continu worden of alleen maar van tijd tot tijd optreden als het molecuul in een bijzondere hoge energetische toestand is. Onderzoek van het dichlooraethaan schijnt er op te wijzen, dat er twee discrete vormen, een cis-vorm en een trans-vorm, naast elkaar voorkomen, waarbij de verhouding der hoeveelheden van de temperatuur afhangt (2). Beide isomeren zouden dan gemakkelijk in elkaar overgaan. De potentiaalberg, die bij draaiing van de twee methylgroepen in aethaan ten opzichte van elkaar moet worden overwonnen, is ongeveer 3000 cal. per mol. en heeft een vorm, die niet veel van een cosinus-functie verschilt. Bij het dichlooraethaan zijn niet alle minima even diep, en zal het laagste minimum overeenkomen met de stand waarin de beide chlooratomen zover mogelijk van elkaar verwijderd zijn.

Additiereacties van onverzadigde koolwaterstoffen.

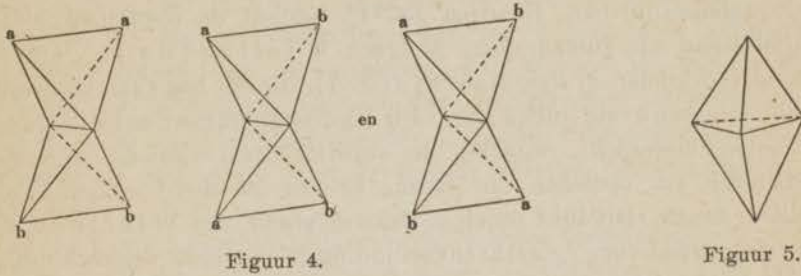
De eerste die zich bepaalde voorstellingen heeft gemaakt over het mechanisme van de additiereacties van eenvoudige onverzadigde koolwaterstoffen was Wislicenus (3). Hoewel de theorie van Wislicenus om allerlei redenen niet langer houdbaar is, zullen wij deze toch in het kort weergeven omdat zijn werk door volgende onderzoekers voor een deel is overgenomen. Zijn model voor het aethaan was dat van fig. 1 en aetheen wordt dan voorgesteld door fig. 3; hier is geen vrije draaibaarheid meer. Zodra



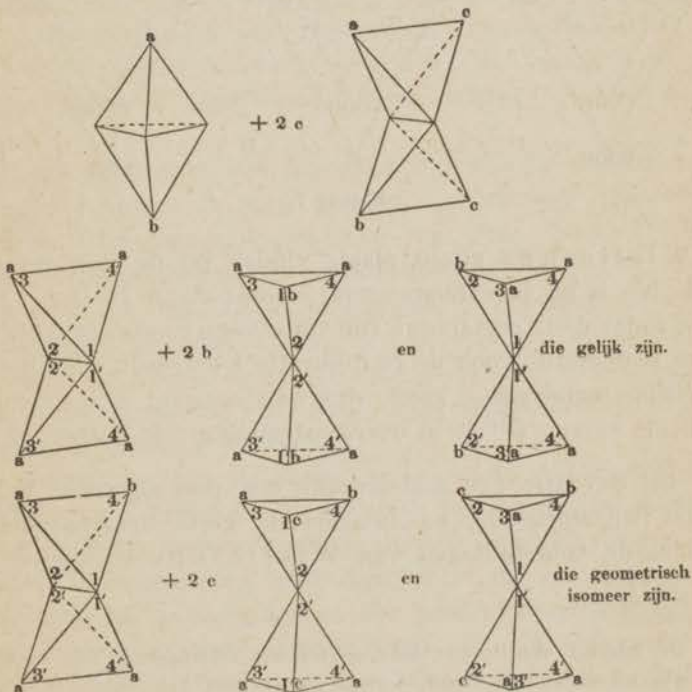
Figuur 3.

de substituenten aan elk der beide koolstofatomen verschillend zijn treedt isomerie op, dus een dissubstitutieproduct kan de drie

configuraties van fig. 4 hebben. Acetyleen is voorgesteld in fig. 5 en isomerie is hier onmogelijk. Additie zou dan verlopen volgens

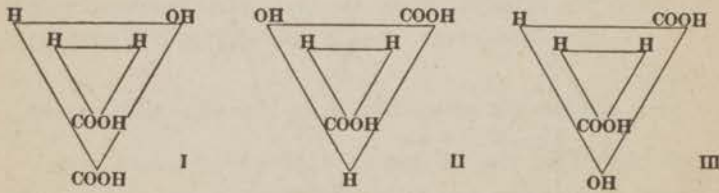


het schema van fig. 6. Afsplitsing heeft volgens Wislicenus plaats doordat twee groepen in *cis*-positie uittreden, zodat tussen



de producten van deze reactie een overzichtelijk verband moet bestaan. Enige voorbeelden:

1. Uit appelzuur ontstaat door wateronttrekking fumaarzuur en maleïnezuur (4). Beneden 150°C . bestaat de opbrengst bijna uitsluitend uit fumaarzuur. Volgens Wislicenus kan appelzuur voorkomen in drie standen (fig. 7), die bij hoge temperatuur alle drie aanwezig zullen zijn. Bij lage temperatuur zal die stand worden opgezocht, waarbij de substituenten, die de grootste affiniteit ten opzichte van elkaar hebben, zo dicht mogelijk bij elkaar staan. Dit lijkt redelijk, daar de stand, die Wislicenus op deze wijze voor de aethaanverbindingen aangeeft, waarschijnlijk ook de stand is van minimum energie: de stand waarin ook grote groepen zover mogelijk van elkaar verwijderd zijn en partiële momenten in tegengestelde richting werken. Waterafplitsing uit appelzuur kan in overeenstemming met de onderstellingen



Figuur 7.

van Wislicenus alleen plaats vinden bij de configuraties I en II. Nu is bij lage temperatuur vooral stand II (fig. 7) aanwezig, zodat dan fumaarzuur (de trans-vorm) ontstaat, terwijl bij hogere temperatuur ook de configuratie I optreedt, die bij waterafplitsing maleïnezuur geeft, dus dan ontstaat er een mengsel van beide zuren. Dit is in overeenstemming met het experiment.

2. Bij oxydatie van maleïnezuur met permanganaat ontstaat inactief wijnsteenzuur, en fumaarzuur geeft druivenzuur, wat ook met de voorstellingen van Wislicenus in overeenstemming is *).

*) De additie van broom laat echter uit maleïnezuur het racemische dibroombarsteenzuur ontstaan, terwijl fumaarzuur hier de inactieve vorm oplevert (40).

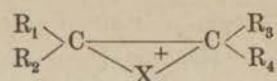
Deze twee voorbeelden zijn natuurlijk geheel onvoldoende om de theorie werkelijk te toetsen, daarvoor zou men over een veel groter aantal gevallen moeten beschikken en dus eerst van een groot aantal verbindingen langs andere weg de constitutie on-dubbelzinnig moeten vaststellen wat tot dusver niet gebeurd is. We volstaan met te vermelden, dat Wislicenus' theorie in strijd is met de verschijnselen, die zijn waargenomen bij de broom-additie aan acetyleendicarbonzuur, waarbij dibroomfumaarzuur ontstaat en niet, zoals verwacht mocht worden, dibroommaleïne-zuur (41).

Pfeiffer kwam in 1904 met een andere voorstelling (5), die geïnspireerd was op de coördinatieleer van Werner. Bij verbindingen als aethaan vat Pfeiffer de beide koolstofatomen op als centrum van het molecuul, waaromheen de andere bestanddelen zich zo symmetrisch mogelijk groeperen. Aethaan heeft zo de vorm van een regelmatige octaeder. Gaat aethaan nu over in aetheen, dan treden twee waterstofatomen in *trans*-positie uit en de vier overblijvende zijn gerangschikt in de hoekpunten van een vierkant. Ontstaat hieruit acetyleen, dan treden weer twee waterstofatomen in *trans*-stand uit en ontstaat dus een lineair model.

Beschouwingen over het dipoolmoment bij de omzetting van laag kokend buteen in hoog kokend broombuteen door broom-additie en HBr-afplitsing brachten ook Van Arkel tot het schema van *trans*-additie en *trans*-afplitsing (42).

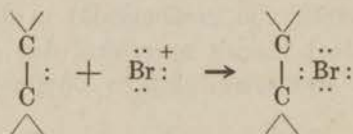
Michael (6) en Goldschmidt (7) vertegenwoordigen het standpunt, dat additie zowel tot *cis*- als tot *trans*-producten zou voeren en hebben getracht deze opvatting met vele voorbeelden te steunen. De *cis*- en de *trans*-reactie zouden dan met verschillende snelheid verlopen.

Een verklaring van de *trans*-additie wordt voorgesteld door Roberts en Kimball (8) door aan te nemen, dat de additie van een halogeen molecuul aan de dubbele band in twee stappen verloopt. De eerste stap leidt daarbij tot de vorming van een negatief geladen halogeen-ion en een positief organisch ion. Dit positieve ion is ontstaan doordat tussen de beide koolstofatomen een positief halogeen ion is gekomen. De structuur is dus schematisch weer te geven door de formule:

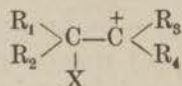


Bij nadering van het negatieve halogeen ion, wat vanzelfsprekend aan de andere zijde van de dubbele band moet plaats hebben, laat één der koolstofatomen het brug halogeenatoom los, en bindt zich met het aankomende ion, waarbij de ladingen worden vereffend. Trans-additie zou dus het normale zijn, maar in het eerste stadium zou bij sterke afstoting van b.v. de substituenten R_1 en R_3 de band tussen de koolstofatomen wel zoveel verzwakt zijn, dat ondanks de aanwezigheid van het brugatoom, rotatie kan optreden, waardoor ook cis-additie kan voorkomen.

Price (9) beschrijft het brug-halogeenatoom als gebonden door de p-electronen van de dubbele band



en gaat zelfs zover om te spreken over het basisch karakter daarvan. De electronenaffiniteit van de electrophiele groep, die door de p-electronen wordt gebonden, zou een belangrijke factor zijn. Bij toenemende electronenaffiniteit van het geaddeerde ion zou de aard van de dubbele band zich gaan wijzigen en het organisch ion zou dan meer een structuur aannemen zoals is voorgesteld door Robinson (10):



Deze configuratie zou vrije draaibaarheid toelaten en de additie zou dus dan zowel tot cis- als tot trans-producten voeren.

Kookpunt, smeltpunt en configuratie.

Hebben de moleculen van een stof een dipoolmoment, dan ontstaat door de werking van deze dipolen op elkaar een extra attractie tussen de moleculen, wat weer van invloed zal zijn op het kookpunt. Dat het verschil in kookpunt bij verschillende di-substitutieproducten met verschillend moment dikwijls zo gering is, hoewel aanmerkelijk hoger dan dat van de overeenkomstige ongesubstitueerde koolwaterstof, is daaraan toe te schrijven, dat de partiële momenten in het molecuul ieder afzonderlijk tot het kookpunt bijdragen en dat in beide isomeren, in vrijwel dezelfde mate, doen. Bij het cis-derivaat komt dan bovendien nog de bijdrage tot het kookpunt van het totale moment, zodat het kookpunt hier iets hoger zal liggen (Van Arkel en Snoek (11)). Deze regel gaat bij dichlooraetheen en dibroomaetheen op, maar niet bij het dijoodaetheen. Een afwijking van de regel is wel meer geconstateerd in die gevallen

TABEL 1.

	μ	Kpt.	Smpt.		μ	Kpt.	Smpt.
dichlooraetheen cis.	1.74	60°	— 80°	trans.	0	49°	— 50°
dibroomaetheen cis.	1.35	112.5	— 53	trans.	0	108	— 6.5
dijoodaetheen cis. .	0.75	188	— 13.8	trans.	0	190.5	72
maleïnezuur	—	135	130—130.5	fumaarzuur	—	290	286—287
chloormaleïnezuur .	—	—	114—115	chloorfumaarzuur .	—	—	191—192.5
broommaleïnezuur .	—	—	128 136—138 140—141	broomfumaarzuur .	—	200	177—178 185—186 219—220
dibroommaleïnezuur	—	—	123.5	dibroomfumaarzuur.	—	—	221—222 227 229
methylmaleïnezuur .	—	—	91	methylfumaarzuur .	—	250	202
benzylmaleïnezuur .	—	—	105—108	benzylfumaarzuur .	—	—	212

waarin de stof een hoog smeltpunt had en Van Arkel en Snoek geven een overzicht, waaruit blijkt, dat deze afwijking optreedt, wanneer kookpunt en smeltpunt elkaar teveel naderen; sterke afwijking treedt steeds op wanneer de stof sublimeert. Wat het smeltpunt betreft, vonden zij de experimentele regel, dat de transverbindingen altijd een hoger smeltpunt hebben dan de cis-derivaten, bevestigd.

Deze relatie tussen kookpunt, smeltpunt en configuratie heeft Van Arkel (12) vergeleken met de gegevens in de literatuur en wel met de aanwijzingen, die in het handboek van Beilstein voorkomen, maar deze zijn weer dezelfde als die van Pfeiffer, die onvoldoende gefundeerd zijn. Bij gebreke aan een voldoende groot aantal verbindingen waarvan de configuratie met zekerheid bekend is, kan de omvang van de geldigheid dezer regels dus moeilijk gecontroleerd worden. In tabel I (zie pag. 9) zijn een aantal verbindingen verzameld, waarvan de constitutie vaststaat, met het kookpunt, het smeltpunt en het dipoolmoment, voorzover dat gemeten is.

Berekening van dipoolmomenten.

Een veel meer directe aanwijzing voor de bouw van het molecuul dan het kookpunt, is het dipoolmoment zelf. Door dit te zeggen hebben wij al stilzwijgend aangenomen, dat het mogelijk is om het dipoolmoment van een molecuul te berekenen, als een bepaalde configuratie is ondersteld. Was het molecuul opgebouwd uit starre ionen, dan was het mogelijk om het totale moment exact te berekenen, maar dit is niet het geval, want door de krachten, die de ionen op elkaar uitoefenen, worden de electronenwolken meer of minder gedefformeerd en kan ten slotte in vele gevallen niet meer van afzonderlijke ionen worden gesproken.*) Ook al is het niet mogelijk om de lading zo sterk te localiseren, dan kan door vergelijking van soortgelijk gebouwde moleculen toch wel bij benadering een dipoolmoment berekend worden.

*) Waar hier van ionen wordt gesproken, wordt bedoeld op atomen, met een over de tijd gemiddeld ladingsoverschot.

Methaan heeft geen dipoolmoment. Stellen we het dipoolmoment, dat twee atomen met elkaar vormen, voor door een vector, die samenvalt met de bindingsrichting van de beide atomen, dan zullen deze vier vectoren in het methaan ten gevolge van de symmetrie van de tetraeder als resultante nul opleveren. In aethaan compenseren de momenten van de beide methylgroepen elkaar en zo doorgaande is het duidelijk, dat bij vervanging van een waterstofatoom door een methylgroep nooit een moment kan worden ingevoerd. Alle alifatische verzadigde koolwaterstoffen moeten dus dipoolvrij zijn, hetgeen experimenteel bevestigd is. Dezelfde overwegingen blijven van kracht als men een koolstofketen tot een zesring sluit. De hoek tussen de koolstofvalenties is dan nog bijna niet gedeformeerd en de symmetrie van het molecuul sluit het bestaan van een dipoolmoment uit. Cyclohexaan en ook cyclopentaan zijn inderdaad dipoolvrij. Bij de cyclobutanen en nog meer bij de cyclopropanen worden de valentiehoeken echter gedeformeerd en wel in het eerste geval van 109° tot 90° en in het tweede geval zelfs tot 60° . Zolang de verbindingen symmetrisch zijn zal de resultante van alle momentvectoren weer nul zijn, maar wordt de symmetrie van het molecuul verstoord door invoering van b.v. een methylgroep, dan kan er een totaal moment verwacht worden. Om de juistheid van deze redenering te controleren werd door ons o.a. het dipoolmoment van aethylcyclopropaan gemeten, waarop we in Hoofdstuk III terugkomen.

Wordt nu in een verzadigde koolwaterstof, die dus dipoolvrij is, een waterstofatoom door een halogeenatoom vervangen, dan ontstaat een verbinding met een bepaald dipoolmoment en dit moment definiëren we als het moment van de groep: koolstof-halogeen. Bij de benzeenlichamen treft men hetzelfde aan. Benzeen zelf is door zijn symmetrie dipoolvrij, maar het monohalogeensubstitutieproduct heeft een bepaald moment. Het is na het voorgaande echter duidelijk, dat dit moment volstrekt niet hetzelfde is als het moment koolstof-halogeen in een verzadigde koolwaterstof, immers de ladingsverdeling in de aliphatische rest is een geheel andere dan die in de phenylgroep. We kunnen nu proberen van enkele eenvoudige gesubstitueerde koolwaterstoffen en benzeenlichamen het totale moment te berekenen door vectoriële additie, mits we daarbij het volgende goed in het oog houden:

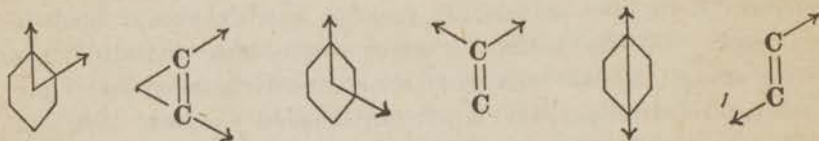
1. De groepsmomenten, die bij deze berekening gebruikt worden moeten aan zoveel mogelijk gelijksoortige verbindingen zijn ontleend.

2. De momentvector van de groep moet samenvallen met de bindingsrichting van de groep, dus bij de substituenten OH, NH₂, COOH kan de berekening niet worden uitgevoerd.

3. De berekening kan niet meer zijn dan een eerste benadering van het ware moment, omdat de wederzijdse beïnvloeding van de groepen op elkaar is verwaarloosd.

De momenten van de groepen: koolstof-halogeën, koolstof-NO₂ hebben alle onderling dezelfde richting, maar zijn tegengesteld gericht aan die van de groepen: koolstof-alkyl, koolstof-phenyl, enz. Voor onverzadigde verbindingen met één dubbele band geldt dan, dat bij di-substitutieproducten met substituenten uit dezelfde groep, de cis-verbinding het grootste moment heeft en voor substituenten uit verschillende groepen is dit juist het geval voor de trans-verbindingen.

Van Arkel (13) heeft er op gewezen, dat er een analogie bestaat tussen benzeenderivaten en aetheenlichamen. Zo is een 1.2. cis-aetheenverbinding te vergelijken met een orthobenzeenderivaat, een meta-derivaat met een 1.1. digesubstitueerd aetheen, terwijl een parabezeen verbinding overeenkomt met een 1.2. trans-aetheen (zie fig. 8).



Figuur 8.

In tabel 2 worden de, met inachtneming van het hierboven opgemerkte, berekende momenten van enkele substitutieproducten van benzeen vergeleken met de experimenteel bepaalde. Er blijkt uit, dat er in eerste benadering wel overeenstemming is.

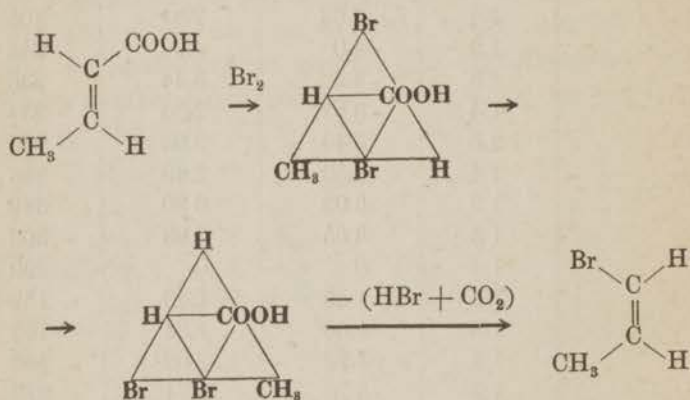
TABEL 2.

substituenten in de benzolkern	plaats	μ gemeten	μ berekend	kpt ($^{\circ}$ C)
2 Cl	1.2	2.24	2.72	178
	1.3	1.42	1.57	172
	1.4	0.	0.	171—174?
3 Cl	1.2.4	1.25	1.57	213
4 Cl	1.2.3.5	0.65	1.57	246
ClBr	1.2	2.13	2.68	202
2 Br	1.2	1.86	2.65	224
	1.3	1.38	1.53	219
	1.4	0.	0.	217—219
F J	1.2	2.00	2.34	189
F Cl	1.2	2.33	2.58	138
Cl J	1.2	1.93	2.48	234
Br J	1.2	1.8	2.46	257
	1.3	1.14	1.42	252
	1.4	0.49	0.25	251
2 J	1.2	1.66	2.21	286
	1.3	1.00	1.28	285
	1.4	0.	0.	285
F NO ₂	1.4	2.63	2.51	205
Cl NO ₂	1.2	4.0	4.92	243
	1.3	3.3	3.44	236
	1.4	3.5?	2.36	234
NO ₂ 2 Cl	1.2.5	3.45	3.93	266
Br NO ₂	1.4	2.53	2.40	255
2 NO ₂	1.2	6.02	6.80	319
	1.3	3.55	3.93	303
	1.4	0.	0.	299
CH ₃ Cl	1.2	1.39	1.40	159
	1.3	1.60	1.84	162
	1.4	1.74	2.02	162
CH ₃ NO ₂	1.2	3.70	3.74	218
	1.3	4.20	4.15	230
	1.4	4.40	4.38	238
C ₆ H ₅ Cl	1.2	1.34	1.40	268
	1.4	1.49	2.02	282
2 CH ₃	1.2	0.52	0.78	142

Wat de onverzadigde koolwaterstoffen en hun substitutieproducten betreft, is nog maar van weinige verbindingen het dipoolmoment direct bepaald, verder maakt de onzekerheid over de ware constitutie een directe contrôle van berekende dipoolmomenten heel moeilijk. Nemen we het kookpunt als een aanwijzing voor het dipoolmoment, dan is een kwalitatieve toetsing van de hierboven gegeven beschouwingen wel mogelijk. In tabel 3 volgen van enkele di-substitutieproducten van aetheen het kookpunt, het smeltpunt en het dipoolmoment, voorzover dat gemeten is en tevens de overeenkomstige grootheden voor de benzeenderivaten, die met het aetheenlichaam corresponderen.

Omzettingen met crotonzuur en tiglinezuur.

Omdat wij het dipoolmoment van de broompropenen en van de broombutenen gemeten hebben, bespreken we hier nog in het kort de omzettingen, die nodig zijn om deze stoffen te bereiden uit crotonzuur en tiglinezuur. Aannemende, dat crotonzuur de trans-configuratie heeft en dat additie en afsplitsing in trans-stand plaats heeft, is het schema voor deze omzettingen (14):



Het isomere broompropenen zou men kunnen krijgen door eerst broom aan dit cis-broompropenen te adderen en het vervolgens met zinkstof weer af te splitsen.

TABEL 3.

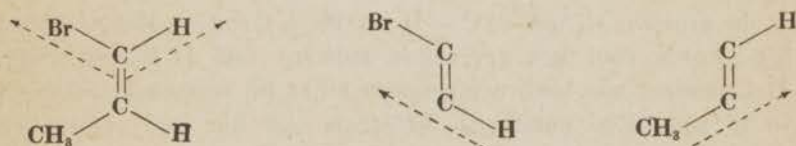
Aetheenverb.	Benzeenderivaten	kpt benzol deriv.	kpt verb. in °C	smpt benzol deriv.	smpt verb. in °C	conf. volgens Pfeiffer	conf. volgens theorie v. v. Arkel	dipool- moment in D.E.
chloracrylzuur . . .	o. chloorbenzoëzuur . . .	236.5°	105° 17.5 mm	140°	65°	—	cis	4.1
	p. " " . . .	230.5	94 18 mm	240	85	—	trans	2.8
1.2. dichlooraetheen.	o. dichloorbenzol . . .	179	60	— 17	— 80	cis	cis	1.8
	p. " " . . .	174	49	52	— 50	trans	trans	0.
1.2. dibroomaetheen.	o. dibroombenzol . . .	224	112.5	5.6	— 53	cis	cis	1.35
	p. " " . . .	218	108	89	— 6.5	trans	trans	0.
1.2. dijoodaetheen . . .	o. dijoodbenzol . . .	286	188	27	— 13.8	cis	cis	0.75
	p. " " . . .	285	190.5	129	72	trans	trans	0.
chlorjoodaetheen . . .	o. chloorjoodbenzol . . .	162	116—117		— 36.4	cis*)	trans	0.57
	p. " " . . .	159	113—114	54	— 41.0	trans*)	cis	1.27
chlorbroomaetheen.	o. chloorbroombenzol . . .	204 185	84.6	— 86.7	—	cis*)	cis	1.55
	p. " " . . .	181	75.2—75.4	— 41	—	trans*)	trans	—
1 chloorpropeen . . .	p. chloortoluol . . .	162	35—36	7.4	—	—	trans	1.97
	o. " " . . .	159	33	— 34	—	—	cis	1.71
1 broompropeen . . .	p. broomtoluol . . .	185	63	28	— 76.5	—	trans	—
	o. " " . . .	181	58	— 26	— 113	—	cis	—
buteen	o. xylol "	144	2.5	— 27	—	cis	cis	—
	p. " "	138	1	15	—	trans	trans	—
2 broombuteen . . .	1.2. dimethyl 4 Br. benzol	214	93—94	10	—	cis	cis	—
	1.4. " 2 " " "	205	84	9	—	trans	trans	—
2.3. dibroombuteen . . .	1.2. dimethyl 4.5. Br. benzol	278	149	88	—	cis	cis	—
	1.4. " 2.5. " " "	261	146	74	—	trans	trans	—
crotonzuur	p. methylbenzoëzuur . . .	274	189	176	71	trans	trans	—
isocrotonzuur	o. " "	259	169	105	15	cis	cis	—
tiglinezuur	3.4. dimethylbenzoëzuur . . .	230—232	198	166	64	trans	trans	—
angelicazuur	2.5. " "	223—226	185	132	45	cis	cis	—

*) Configuratie volgens Van der Walle (29).

Uit dit trans-broombuteen zal volgens Wislicenus en Schmidt (15) door bromering en weer afsplitsen van broom met zinkstof, de overeenkomstige cis-verbinding ontstaan.

Berekening van het dipoolmoment van broombuteen en van broompropeen.

Ten slotte laten we hier volgen de wijze waarop wij de dipoolmomenten van de door ons gemeten stoffen hebben uitgerekend. Om deze berekening te kunnen uitvoeren wordt het molecuul opgebouwd gedacht uit twee verschillende groepen, zoals aangegeven is in fig. 9.



Figuur 9.

De momentvectoren, die bij deze partiële groepen behoren, zijn aangegeven door gestippelde pijlen. Voor de hoek tussen de valenties aan hetzelfde koolstof-atoom werd de grootte van $111^{\circ}30'$ aangenomen, dit is de hoek door Pauling en Brockway (16) gevonden in het tetramethylethylen. In het vervolg zullen we de trans-standige partiële groepen, zoals die van fig. 9, in dezelfde horizontale regel schrijven en dus zeggen, dat het moment van cis-broompropeen de som is van de momenten van $\text{Br}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ en van $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$.

Het moment van $\text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ is te berekenen uit de momenten van 1.2. cis-dichlooraetheen en van 1.1. dichlooraetheen, resp. 1.74 en 1.18 D. E. Uit beide volgt een waarde van 1.05 D. E.

Het moment van $\text{Br}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ wordt uit het 1.2. cis-dibroomaetheen gevonden en blijkt 0.82 D. E. te zijn.

Het moment van $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ is het moment van propreen zelf.

Bij berekening van het moment van $\text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ kan

men uitgaan van het 1.1 dichloor 2 methylaetheen, waarbij voor het moment van $\text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ de waarde 1.05 D.E. wordt genomen. Daar het totale moment van het dichloormethylaetheen 1.73 D.E. is, komt het gevraagde moment op 1.81 D.E.

Voor het moment van $\text{Br}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ zijn geen directe gegevens aanwezig. Het zou uitgerekend kunnen worden uit het moment van de overeenkomstige chloorbevattende groep. Uit de partiële momenten van de groepen $\text{C}-\text{Cl}$ en $\text{C}-\text{CH}_3$ zou voor het moment van de groep $\text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ volgen: $1.05 + 0.34 = 1.39$, terwijl berekening van het moment uit dichloormethylaetheen 1.81 oplevert. Het verschil van 0.42 D.E. zou aan polarisatie kunnen worden toegeschreven. Aannemende, dat ook bij het moment van $\text{Br}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ een dergelijke vergroting door polarisatie optreedt, en wel in dezelfde verhouding als de momenten van de groepen $\text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ en $\text{Br}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ tot elkaar staan, wordt voor het gevraagde moment 1.49 D.E. gevonden.

Het moment van cis-broompropeen blijkt bij vectorsamenstelling 0.76 te zijn. Een polarisatie effect is ook hier te verwachten, maar kan niet op dezelfde wijze in rekening worden gebracht, daar de vectoren nu een hoek met elkaar maken. Het zal wel kleiner zijn dan in het vorige geval. Gebruiken we hier dezelfde vergroting, dan is het berekende moment naar alle waarschijnlijkheid te groot. Er wordt dan 1.09 D.E. gevonden.

Voor 1 broom 1 methylaetheen wordt op dezelfde wijze de waarde 1.33 D.E. bepaald.

Voor de momenten van cis- en trans-broombuteen gaf de berekening resp. 1.59 en 0.82 D.E.

We laten hier een tabel volgen van enkele door Van Arkel en Snoek (17) door vectorsamenstelling berekende momenten, die vergeleken zijn met de experimenteel bepaalde. De tussen haakjes geplaatste waarden gebruikten zij om de groepsmomenten te berekenen. In de laatste kolom zijn ter vergelijking opgenomen de waarden, die Bruyne, Davis en Gross (18) berekenden, uitgaande van de groepsmomenten, die uit de overeenkomstige benzolverbindingen zouden volgen. Uit hun waarden volgt wel, dat dit een ontoelaatbare wijze van berekening is.

TABEL 4.

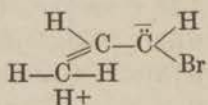
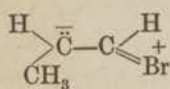
	μ gevonden	μ berekend volgens v. A. en Sn.	μ berekend volgens Br. D. G.
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	1.18	1.27	1.80
$\text{CHCl} = \text{CHCl}$ cis . .	(1.80) 1.74	(1.80)	2.55
$\text{CHCl} = \text{CHCl}$ trans. .	0.	0.	—
$\text{CHCl} = \text{CCl}_2$	0.7 0.94	1.10	1.56
$\text{CH}_2 = \text{CHBr}$	1.48	0.83	—
$\text{CHBr} = \text{CHBr}$ cis . .	(1.35)	(1.35)	2.45
$\text{CHBr} = \text{CHBr}$ trans .	0.	0.	—
$\text{CHCl} = \text{CHBr}$ cis . .	1.55	1.57	2.50
$\text{CHCl} = \text{CHBr}$ trans .	0	0.27	—
$\text{CHCl} = \text{CHJ}$ cis . . .	1.27	1.33	—
$\text{CHCl} = \text{CHJ}$ trans . .	0.57	0.64	—
$\text{CHJ} = \text{CHJ}$ cis	(0.75)	(0.75)	2.12
$\text{CHJ} = \text{CHJ}$ trans . .	0.	0.	—
$\text{C}(\text{CH}_3)_3 = \text{CHCH}_3$. .	(0.47)	(0.47)	—
$\text{CH}_2 = \text{CHC}_2\text{H}_5$	0.37	0.47	—
$\text{CCl}_2 = \text{CHCH}_3$	1.73	1.07	2.06
$\text{CCl}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	2.00	0.73	2.26
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Cl}$. . .	(1.98)	—	—
$\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$. .	1.85	1.86	—
$\text{CHCl} = \text{CHCH}_3$ cis . .	1.71	0.98	—
$\text{CHCl} = \text{CHCH}_3$ trans .	1.97	1.52	—
$\text{CH}_2 = \text{CClCH}_3$	1.69	1.29	—

Vergelijking van het berekende $\text{HC} = \text{CCl}$ en het $\text{HC} = \text{CBr}$ -moment met de experimenteel gevonden waarden voor monochlooraethen en monobroomaethen toont, dat bovenbeschreven wijze van berekenen van de momenten door vectorsamenstelling van de groepsmomenten bij onverzadigde verbindingen toch ook niet bevredigend is.

Hannay en Smyth (38) probeerden langs andere weg een indruk te krijgen over de grootte van de momenten van onver-

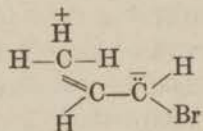
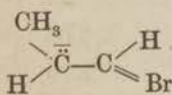
zadigde chloorverbindingen. Metingen van atoomafstanden door diffractie met electronen stralen gaven als resultaat dat de koolstof-chloorafstand in een verzadigde verbinding iets groter is dan in de overeenkomstige onverzadigde verbinding, waarin het betrokken koolstofatoom doór een dubbele band aan een ander koolstofatoom is gebonden, en wel 1.76 Å in de verzadigde verbinding en 1.69 Å in de onverzadigde (39). Ter verklaring hiervan neemt men aan, dat er resonantie optreedt tussen de normale structuur en een polaire structuur, waarbij het chlooratoom met dubbele band gebonden is aan een C-atoom. Deze polaire structuren geven een bijdrage tot het moment, die moet afhangen van de verhouding, waarin de stoffen in deze structuren aanwezig zijn.

Berekening van de momenten van de broompropenen, aannemende dat hierin medewerken structuren als



bij het cis-broompropenen

en



bij de trans-vorm

blijft echter uiterst moeilijk, mede door het ontbreken van voldoende experimentele gegevens. Het lijkt echter, waar tussen de momenten van cis 1 chloorpropenen en trans 1 chloorpropenen ook experimenteel door deze onderzoekers een aanmerkelijk verschil werd gevonden, wel zeer aannemelijk, dat ook tussen de momenten van cis- en trans-broompropenen een behoorlijk verschil zal bestaan.



HOOFDSTUK II.

De formule van Onsager.

In 1936 stelde Onsager (19) de formule op:

$$\mu^2 = \frac{9 k T}{4 \pi N} \cdot \frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon(n^2 + 2)^2}$$

voor het verband, tussen diëlectrische constante en dipoolmoment, waarin in tegenstelling tot de formule van Langevin—Debye rekening werd gehouden met de reactie van het dielectricum rondom een dipool op diens aanwezigheid. Een verschil werd gemaakt tussen het veld, waarin de dipool zich bevindt tussen twee condensatorplaten, en het veld, dat hem richt. De afleiding impliceert, dat deze formule kon worden gebruikt voor de berekening van het dipoolmoment uit metingen aan onverdunde dipoolvloeistof. De enige beperking is, dat nog aan zekere voorwaarden van isotropie moet worden voldaan.

Toen Böttcher (20) in 1938 een critische beschouwing gaf over de afleiding van de formule van Onsager, wees hij op de identiteit hiervan met de door Van Arkel en Snoek (21) voorgestelde half empirische formule

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4 \pi n}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 k T + c n \mu^2} \right)$$

en rekende de grootte uit van de door deze schrijvers ingevoerde constante c .

De formule van Onsager berust, evenals de voor gassen en verdunde oplossingen geldende formule van Langevin—Debye op een statisch model. Van Vleck (22) vatte het probleem van de dipool-dipool wisselwerking statistisch aan. Zijn uitkomsten stemmen echter tot in tweede benadering met die van Onsager overeen.

Bij beschouwing van de formule blijkt, dat voor het berekenen van dipoolmomenten van een stof bekend moeten zijn

1. de diëlectrische constante ϵ ,
2. de brekingsindex n ,
3. de dichtheid d .

Bepaling van de diëlectrische constante.

Voor het bepalen van de diëlectrische constante van een stof kent men verschillende methoden. Eén van de mogelijkheden is de verandering te meten, die de capaciteit van een condensator ondergaat, wanneer men het te onderzoeken praeparaat als middenstof tussen de platen brengt. De capaciteit van de condensator wordt daardoor ϵ maal zo groot. ϵ wordt dus gevonden als de verhouding, die er bestaat, tussen de capaciteit van de gevulde

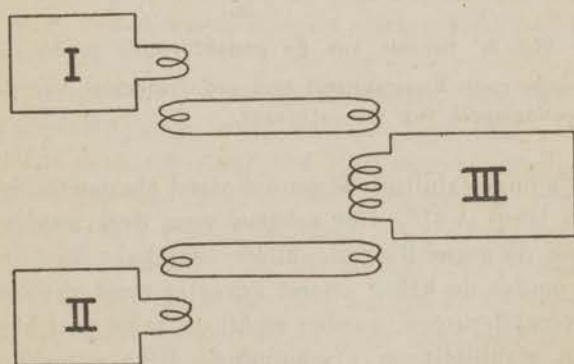
en de lege condensator $\frac{C_m}{C_{vac.}} = \epsilon$. Meestal gebruikt men wisselstroom bij het meten van capaciteiten en wel in de eerste plaats, omdat de meetmethodiek eenvoudiger is, en voorts omdat het vaak noodzakelijk is met het oog op mogelijk geleidingsvermogen (31) van het diëlectricum. In verband met dit laatste zou men de frequentie zo groot mogelijk willen maken. Echter wil men ook, dat de dipolen gelegenheid krijgen zich te oriënteren, hetgeen een grens aan de frequentie stelt. Wanneer men er nu maar voor zorgt, dat de frequentie beneden 10^6 Hertz blijft, zal men van relaxaties over het algemeen geen hinder hebben (32).

De methode, waarbij de grootste nauwkeurigheid bereikt kan worden, is de zwevingsmethode. Men gebruikt hier twee zenders, die beide een toon uitzenden, waarvan de frequentie ver boven het hoorbare gebied ligt. Van de eerste zender wordt de frequentie constant gehouden, gestabiliseerd door een piëzoelectrisch kwartskristal. De frequentie van de tweede zender kan worden veranderd. In deze zender zijn de meetcondensator en de vloeistofcondensator opgenomen.

De verschiltoon van de beide zenders wordt opgevangen door een ontvanger, voorzien van telefoon of luidspreker. Wanneer we nu de capaciteit van de niet gestabiliseerde zender variëren, verandert zijn frequentie en zal de verschiltoon hoger of lager

worden. Naarmate de frequenties der beide trillingskringen meer aan elkaar gelijk worden, wordt de toon, die we horen, steeds lager, om op het ogenblik, dat het frequentieverschil onder de grens van het hoorbare gebied komt, te verdwijnen. Het is dus niet mogelijk één bepaalde scherp in te stellen stand van de condensator te vinden, waarbij beide frequenties aan elkaar gelijk zijn, daar er stilte optreedt over een bepaald traject, waarvan de breedte bovendien wel eens verschillend kan zijn. Om de totale capaciteit in de ongestabiliseerde zender constant te houden, is het dus niet doelmatig om te trachten de frequentie van deze kring telkens even groot te maken als die van de gestabiliseerde zender. Het is beter om de frequentie van de tweede zender een bepaald aantal trillingen hoger of lager te kiezen, m. a. w. om te zorgen voor een constante verschiltoon. Dit kan men doen door de toon van de luidspreker te vergelijken met een toon, die door een stemvork wordt teweeggebracht. Zodoende kan de frequentie in de ongestabiliseerde kring tot op één trilling per seconde constant worden gehouden, wat de mogelijkheid opent voor grote nauwkeurigheid in de capaciteitsmeting.

De toestellen, die in de handel werden gebracht (33), leken voor ons doel, het nauwkeurig bepalen van ϵ in kleine hoeveelheden vloeistof, niet geschikt. Daarom werd besloten om een toestel te bouwen. Als voorbeeld werd gekozen het toestel beschreven door A. Michels en Mevr. C. Michels (34). Een schematisch overzicht geeft figuur 1. I en II zijn trillingskringen.



Figuur 1.

I is een gestabiliseerde zender, en II is een zender, die niet gestabiliseerd is, en waarin het vaatje voor de te meten vloeistof benevens de meetcondensator zijn opgenomen. III is de ontvanger.

De gestabiliseerde zender bestond uit een Philips lamp A 415, in de roosterkring waarvan als stabilisator werd opgenomen een piëzoelectrisch kwartskristal, dat een eigenfrequentie van 643 kilo-Hertz had.

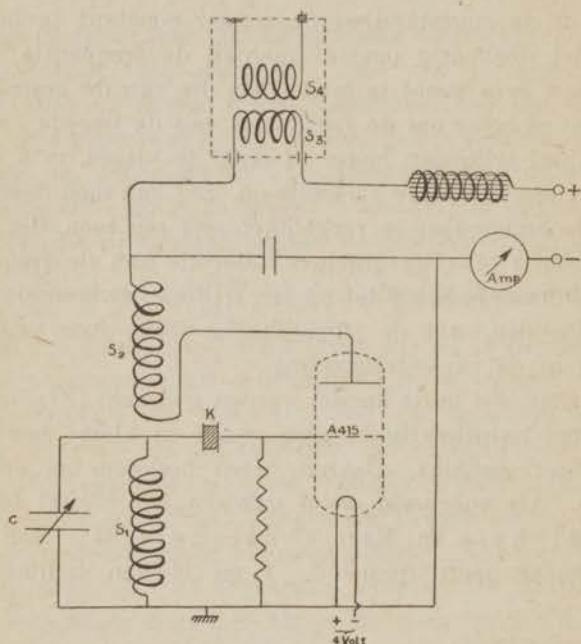


Fig. 2. Schema van de gestabiliseerde zender.

K piëzoelectrisch kwartskristal met een frequentie van 643 kH.
S₄ koppelingsspoel van de ontvanger.

Ook bij de ongestabiliseerde zender werd als generator gebruikt een Philips lamp A 415. Het schema voor deze zender is gelijk aan dat voor de gestabiliseerde, alleen ontbreekt hier het kwartskristal, en omdat de kring uiterst gevoelig moet zijn voor kleine capaciteitsveranderingen, werden er bij de bouw veel hogere eisen gesteld aan stabiliteit en afscherming. Elke verschuiving van geleiders, die tot deze kring behoren, moet vermeden worden,

daar ze, al zijn de verplaatsingen nog zo klein, altijd aanleiding geven tot capaciteitsveranderingen. Om onderlinge invloed te voorkomen, werden alle delen afzonderlijk afgeschermd.

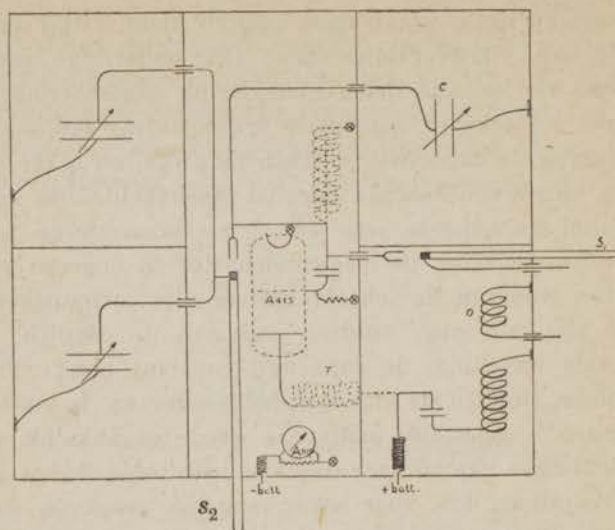
De in de roosterkring opgenomen trillingskring bestond uit een spoel, waarvan de capaciteit zo klein mogelijk, en zeker constant moest zijn, en uit een daaraan parallel geschakelde, ook onderling weer parallel geschakelde, serie van drie condensatoren, te weten, de vloeistofcondensator, de meetcondensator en nog een variabele condensator, waarvan de schaalverdeling niet zo nauwkeurig behoefde te zijn, als maar voldaan was aan de conditie, dat bij een bepaalde instelling, de capaciteit constant bleef. Van deze condensatoren stonden de vloeistofcondensator en de meetcondensator „buiten” opgesteld, omdat ze goed toegankelijk moesten zijn. De leidingen van en naar deze condensatoren waren gemaakt van kopercapillair, dat, voor zover mogelijk, omgeven was door een gearde koperen buis, waarin de capillair met behulp van ebonieten schijfjes volgens de as was bevestigd.

Toch kon handeffect niet geheel worden vermeden. Bediening van de meetcondensator uit de verte had het nadeel, dat het in de ons ter beschikking staande ruimte moeilijk was een opstelling te vinden, waarbij de metalen delen steeds in dezelfde positie ten opzichte van elkaar stonden. De instelling van de meetcondensator werd daarom toch maar met de hand gedaan, waarna op enige afstand werd geluisterd naar de nog optredende zwevingen.

Hoe de bouw van de zender werd uitgevoerd, blijkt uit fig. 3, waarin tevens is aangegeven, hoe de verschillende onderdelen werden afgeschermd.

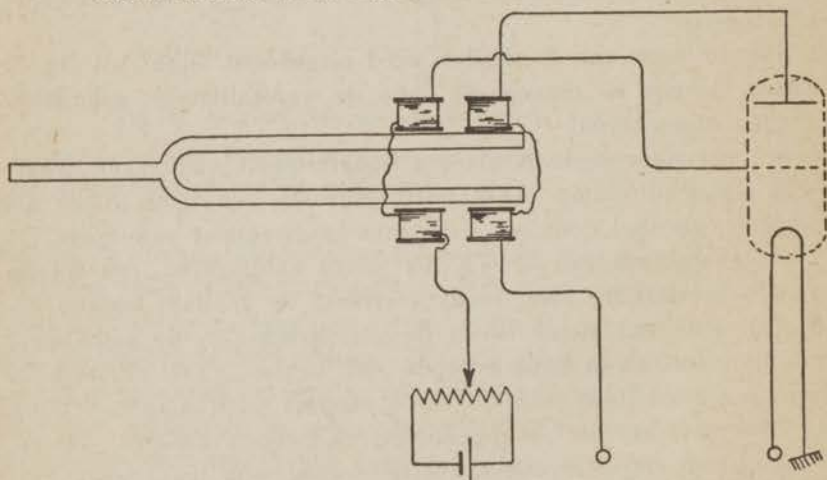
De ontvanger bestond uit een hoogfrequent versterker, waarvoor een Philipslamp E 442 werd gebruikt, een lamp A 425 als detector, gevolgd door een drie-traps laagfrequent versterker.

In het schema van Michels wordt aangegeven, dat bij de laatste versterking mee wordt versterkt de trilling, teweeg gebracht door een stemvork in de plaatkring van de radiolamp, die die stemvork in trilling houdt. Wij hebben bij de versterking van de verschildoon van de beide zenders geen andere trilling in de versterker er bij opgenomen, en hebben gezorgd, dat de trilling van de stemvork krachtig genoeg was om zonder ver-



Figuur 3. Schema van de ongestabiliseerde zender.

- S_1 schakelaar, waarmee de meetcondensator en het vaatje worden ingeschakeld.
 S_2 schakelaar, waarmee condensatoren kunnen worden ingeschakeld ter controle van het verloop van de frequentie.
 \otimes aarde.
 T terugkoppelspoel.
 O koppelingsspoel van de ontvanger.
 C variabele condensator van 500 cm, waarmee het traject op de meetcondensator wordt ingesteld.



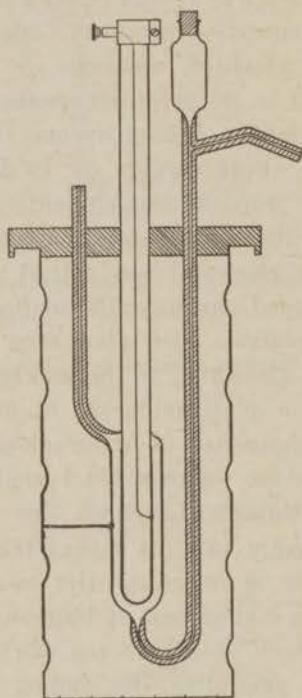
Figuur 4.

sterking goed hoorbaar te zijn, naast de toon, die de ontvanger in de luidspreker doet ontstaan. De stemvork, welke een trillingsgetal van 384 Hertz had, werd in trilling gehouden op de in het schema van fig. 4 aangegeven wijze.

De vloeistofcondensator werd gemaakt door de heer A. R. B. Gerritse, leraar glasblazen aan de Leidse Instrumentmakers-school, naar model van de vloeistofcondensator, die werd gebruikt in het toestel van Cohen Henriquez (33), overeenkomend ook met het instrument beschreven door Farmer en Warren (35). De vloeistof, waarvan de ε moet worden bepaald, wordt gebracht in de cilindervormige ruimte tussen twee glazen buisjes. Het is van belang ervoor te zorgen, dat de te meten vloeistof zich alleen tussen de beide condensatorplaten bevindt, die moeten worden aangebracht, en niet in contact komt met de toevoerdraden. Daarom moesten de platen van de condensator tegen de glaswand aan gelegd worden, en het best geschikt voor zulke goed aansluitende condensatorplaten was op het glas ingebrand platina. Het platineren van het glas werd uitgevoerd door de glaswand te bestrijken met een mengsel van een oplossing van platinachloride in absolute alcohol, een geconcentreerde alcoholische boorzuoroplossing, Venetiaansche terpentijn en lavendelolie volgens het recept van Kundt, dat te vinden is in Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik. Het glas, met een laagje van dit mengsel erop, werd gegloeid, waarbij het platina er in brandde. Het buisje met de kleinste diameter werd op deze manier aan de buitenkant, het wijde buisje van binnen zo behandeld. Van te voren waren door de glaswand dunne platina draden gesmolten, die contact moesten maken met het ingebrande platina. De beide buisjes werden daarna in elkaar geschoven en aan elkaar gesmolten tot een cilindervormige condensator (zie tekening).

De vloeistofcondensator werd met lak vastgekit in een ebonieten plaat, die vastgeschroefd kon worden op de brede rand van een messing cylinder, die voor afscherming diende. Deze messing cylinder, waarin later voor beter warmte contact gaten werden geboord, werd geaard opgehangen in een thermostaat met transformatorolie (36). Deze thermostaat bestond uit een dubbelwandige koperen bak van ongeveer 15 liter inhoud. De ruimte

tussen de wanden was gevuld met isolerend materiaal en de beide wanden werden geaard. Geroerd werd met een elektrische roer-inrichting, die naast de thermostaat en los ervan was opgesteld. De roerder werd gedurende de metingen stil gezet. Gewoonlijk werd gemeten bij een temperatuur van 20°C . Er kon worden verwarmd met een Ni-Cr verwarmingsdraad, terwijl de temperatuur lager kon worden gemaakt door koud water te laten



Figuur 5.

stromen door een roodkoperen buis, die tot een platte spiraal gewonden, op de bodem van de thermostaat lag. Voor sterkere koeling en voor metingen bij lager temperatuur kon het koelwater van te voren met ijs worden gekoeld. Toen we een keer wilden meten bij een temperatuur van -20°C . werd vast koolzuur in de olie gebracht, waardoor de temperatuur op doeltreffende wijze kon worden verlaagd.

De thermostaat was afgesloten met een houten deksel, met een

opening, waarin het vaatje paste, en wel op zodanige wijze, dat het altijd op dezelfde manier in de thermostaat kwam te hangen. In de deksel van de thermostaat was ook een gat, waardoor een thermometer werd gestoken, waarmee de temperatuur van het bad werd gecontroleerd. Omdat het belangrijk was de temperatuur nauwkeurig te kennen, wilden we nog een nadere aanwijzing hebben voor de temperatuur, die de vloeistof in de condensator had. Daarbij moest er weer op gelet worden, dat zich vooral in de buurt van de condensator geen beweeglijke metalen delen bevonden. Een ingesmolten platina thermometer was daarom wel aangewezen, maar verlangde voor nauwkeurige aflezing een apparatuur, die ons niet ter beschikking stond. Daarom werd naast de condensator in de ebonieten plaat, waarin hij bevestigd was, een buisje vastgekit, dat zich dus ook binnen in de messing cylinder bevond en waarin een Anschütz thermometer werd gestoken. Deze thermometer bevond zich in de thermostaat in dezelfde positie als de vloeistof in de condensator. Het was dus niet te gewaagd, om aan te nemen, dat beide dezelfde temperatuur zouden hebben.

De inhoud van de condensator bedroeg ongeveer 2.5 cm³. De capaciteit werd gemeten door het capaciteitsverschil te bepalen tussen de condensator wanneer hij leeg was, en wanneer hij gevuld was met benzeen. Voor het benzeen werd een praeparaat van Kahlbaum „reinst“ für Molekulargewichts Bestimmungen gebruikt, welk praeparaat zeker even goed was als benzeen, dat speciaal gezuiverd was door uitvriezen en destilleren over natrium.

Wanneer we voor ϵ van benzeen bij 20° C. de waarde 2.282 gebruikten, vonden we de capaciteit van het vaatje C_0 uit

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \epsilon - 1 = 1.282,$$

waaruit voor de capaciteit $C_0 = 18.40$ cm werd berekend.

Bepaling van de brekingsindex.

De brekingsindex werd gemeten met de refractometer van Abbe. Wel is waar geeft de Pulfrich refractometer een grotere nauwkeurigheid, maar deze had het bezwaar, dat er voor een meting

hiermee veel meer vloeistof nodig zou zijn geweest, en dat de verliezen van onze deels zeer vluchtige vloeistoffen, waarmee nog verdere reacties moesten worden uitgevoerd, bij metingen met de Pulfrich refractometer te groot zouden zijn geworden.

De metingen werden bijna alle uitgevoerd bij 20° C. Uit een thermostaat werd daartoe water rondgepompt langs de prisma's, zodat deze de gewenste temperatuur aannamen.

Nu hadden we voor onze berekeningen niet de brekingsindex voor natrium-licht, n_D nodig, maar n_∞ . Daarom werd n_D gecorrigeerd op de door Böttcher (20) voorgestelde wijze.

Wanneer de refractie wordt beschouwd in afhankelijkheid van de frequentie, blijkt deze te zijn samengesteld uit termen voor zichtbaar en ultraviolet licht, die corresponderen met electronenovergangen, welke bij niet al te hoge temperatuur hiervan onafhankelijk zijn, en termen voor het ultrarood, waarvoor alleen atoomtrillingen of trillingen van ionen en atoomgroepen in het molecuul verantwoordelijk kunnen zijn. De polarisatie bij dipoolloze stoffen is dus uit twee termen opgebouwd, die de electronenpolarisatie en de atoompolarisatie of ultraroodfactor worden genoemd.

De electronenpolarisatie P_{E1} is te vinden uit:

$$P_{E1} = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

waarin n_∞ wordt gevonden door extrapolatie van met zichtbaar en ultraviolet licht gemeten brekingsindices naar de waarden, die deze grootheden zouden aannemen bij de frequentie nul. Substitutie in de formule van Onsager van n_∞ voor n betekent dus verwaarlozing van de atoompolarisatie P_{A1} .

Uit berekeningen van P_{A1} bij stoffen, waarvan de verschuivingspolarisatie en de electronenpolarisatie beide bekend waren, blijkt de ultrarood factor tot 26 % van de electronenpolarisatie te kunnen bedragen. In gevallen waarin de berekening niet mogelijk is, wordt P_{A1} vaak op 10 % tot 15 % van de electronenpolarisatie geschat. Voor verschillende groepen van stoffen nog wat verschillend, gebruikt men bij ongesubstitueerde koolwaterstoffen waarden van 2 tot 6 % van P_{E1} . Substitutie door een halogeen-

atoom vergroot dit percentage sterk, terwijl substitutie door een methylgroep slechts weinig invloed heeft.

Om deze moeilijkheid te ontgaan gebruikt men in de formule van Lorentz—Lorenz wel eenvoudig de brekingsindex voor de natrium D lijn, in de hoop, door de verwaarlozing van het verschil tussen n_{∞} en n_D , de verwaarlozing van de atoompolarisatie te compenseren.

Böttcher stelde voor om voor stoffen, waarvan men overtuigd is, dat ze geen dipool bezitten, n_D^2 en ϵ te vergelijken. De verhouding van deze waarden geeft aan op welke wijze n_D^2 gecorrigeerd zou moeten worden, om uit $n^2 - 1/n^2 + 2$ de verschuivingspolarisatie te vinden. Wanneer nu bij stoffen van hetzelfde type, die wel een dipool bevatten, dezelfde correctie wordt aangebracht, heeft men kans een juister waarde voor n^2 te vinden, dan bij andere nog meer speculatieve correctiemethoden. Men moet dus, wil men een dipoolmeting van een stof uitvoeren, een andere stof van hetzelfde type zonder dipool zoeken.

Bij meting van het moment van toluen kan men als vergelijkingsstof b.v. benzeen nemen, nog beter p. xyleen, als dipoolvrij gesubstitueerd benzeen. Bij de meting van de pentenen werd vergeleken met pentaan. Bij de meting van het aethylcyclopropan lag het voor de hand met het cyclopropan zelf te vergelijken; daar deze stof ons niet ter beschikking stond, vergeleken we met pentaan, dat hetzelfde aantal koolstofatomen had, en met methylcyclopentaan, een alkylgesubstitueerde cycloverbinding, die geen moment bleek te hebben.

Bepaling van de dichtheid.

De dichtheid werd bepaald met een Aubry pyknometer, waarvan de beschrijving te vinden is in het proefschrift van Stevels (37). Een glazen buisje, in het midden vernauwd tot een capillair, kon worden afgesloten met een ingeslepen stop. Op het capillaire gedeelte was een schaalverdeling aangebracht. De pyknometer werd afgesloten, gewogen en in een thermostaat met een temperatuur van 20° C. opgehangen, waarna de stand van de meniscus werd afgelezen. Er werd gewerkt met een pyknometer van 5 cm³ en met één van 1 cm³ inhoud. Toen we

met zeer vluchtige stoffen werkten, werd een pyknometer gebruikt, die werd dichtgesmolten, om op deze manier zeker te zijn, dat bij 20° C. waar de dampdruk al aanzienlijk was, geen stof verloren ging gedurende de tijd, die de stof nodig had, om de temperatuur van de thermostaat aan te nemen.

HOOFDSTUK III.

Onverzadigde koolwaterstoffen.

Er werden enige eenvoudige koolwaterstoffen gemeten, met één dubbele band. Tabel 1 geeft een overzicht van de gevonden constanten.

TABEL 1.

	ϵ	d	n_D	$n^2_{\text{gecorr.}}$	μ in D.E.
penteen 1	2.100	0.6429	1.3726	1.882	0.47
2 methylbuteen 1 . .	2.197	0.6493	1.3779	1.897	0.54
pentaan.	1.832	0.6204	1.3541	1.832	0.00
n penteen 2	2.05...	0.651	1.38243	1.909 ^s	0.73
n hexeen 2	2.214	0.6933	1.39775	1.952	0.53

Penteen 1 en 2 methylbuteen 1 werden beide gemaakt door de heer P. Meerburg. De kookpunten waren respectievelijk 30.0°—30.3° C. en 30.8°—31.0° C. bij 760 mm. N penteen 2 en n hexeen 2 waren ons door de Bataafsche Petroleum Mij. ter beschikking gesteld. Van deze praeparaten was het niet bekend of het het cis- of trans-isomeer was, dan wel een mengsel van beide. Voor de eerste termen van de aethyleenreeks werden dus de volgende momenten gevonden:

TABEL 2.

		μ in D.E.
aetheen	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	0.00
propeen	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	0.34
buteen 1	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	0.37
penteen 1	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	0.47
2 methylbuteen 1	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.54
trimethylaetheen	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.47
n penteen 2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ of	
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	0.73
n hexeen 2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ of	
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	0.53

Het moment neemt toe van propaan, 0.34, tot butaan, 0.37, en verder bij pentaan tot 0.47. Interessant zou het zijn het moment te kennen van hexaan 1 om te zien, of in deze homologe reeks het moment een constante waarde bereikt.

De waarde van het moment van trimethylaetheen laat zien, dat, als meerdere methylgroepen in aetheen zijn ingevoerd, het moment wat groter is.

Berekening van het moment van 2 methylbuteen 1 met 0.47 als waarde voor het moment van de alkylgroep, geeft 0.54, in goede overeenstemming met het experiment. Hierbij is aangenomen, dat de hoek tussen de valenties nog de tetraederhoek is, en dus 109.5° bedraagt.

Wordt berekend, wat het moment zou moeten zijn voor n pentaan 2, aannemende, dat de alkylgroepen in de cis-positie staan, dan vindt men 0.77. Het is dus waarschijnlijk, dat het

praeparaat het cis-isomeer was. Was n hexeen 2 ook als cis-vorm aanwezig, dan zou het moment gelijk of bijna gelijk zijn geweest aan dat van n penteen 2. Waarschijnlijk bestond het praeparaat uit een mengsel van cis- en trans-hexeen 2 met ruw geschat 70 % van de cis-vorm.

Cycloverbindingen.

De verzadigde koolwaterstoffen zijn dipoolvrij. In cyclohexaan en cyclopentaan en hun alkylsubstitutie producten, waar de hoeken tussen de koolstofvalenties vrijwel gelijk zijn aan de tetraederhoek, zal men dus ook geen moment vinden, evenmin als bij cyclobutaan en cyclopropan, die uit symmetrie overwegingen wel dipoolvrij moeten zijn. Daar bij deze laatsten de tetraederhoek is gedeformeerd, kan hier een moment worden verwacht bij het invoeren van een alkylgroep, evenals dit het geval is bij het invoeren van een alkylgroep in de benzolkern. Om dit te onderzoeken, werden de momenten van enige gesubstitueerde cycloverbindingen en benzolderivaten gemeten. De resultaten werden verenigd in tabel 3.

TABEL 3.

	ϵ	n_D	n^2 gecorr.	d	μ in D.E.
benzeen	2.282				
tolueen	2.392	1.4964	opp. xyleen 2.271	0.86385	0.32
p. xyleen	2.270	1.4962	2.270	0.8596	0.00
aethylbenzeen. . . .	2.407	1.4967	" " " 2.272	0.8655	0.36
propylbenzeen . . .	2.367	1.4928	" " " 2.208	0.8605	0.42
hexylbenzeen	2.348	1.4966 ^b	" " " 2.271	0.8581	0.34
aethylcyclopropan .	1.933	1.3787 ^b	" pentaan 1.899	0.6831	0.18
aethylcyclobutaan .	1.965	1.4017	" " 1.963	0.72787	0.05
methylcyclopentaan	1.985	1.4095	1.987	0.7482	0.00
cyclopentaan	1.965	1.4085	1.967	0.7463	0.00
pentaan	1.832	1.3541	1.832	0.6204	0.00

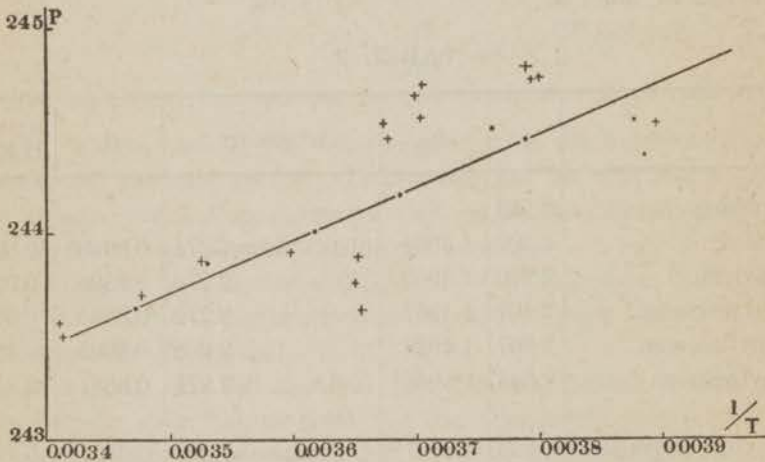
De metingen werden alle uitgevoerd bij 20° C.

Voor het moment van *n* propylcyclopropaan werd door Böeseke en Takes (23) 0.75 gevonden, welke waarde te groot leek. Meting in onverdunde dipoolvloeistof liet groter nauwkeurigheid toe. Als alkylgesubstitueerd cyclopropaan werd door ons gekozen aethylcyclopropaan, dat bereid werd door P. Meerburg (24). Prof. Dr J. P. Wibaut was zo vriendelijk ons het aethylcyclobutaan ter beschikking te stellen, terwijl wij de beide cyclopentanen kregen van de B.P.M., waarvoor wij ook hier ter plaatse nog onze dank betuigen.

Het moment van aethylcyclopropaan was wel heel klein, en ligt op de grens van de nauwkeurigheid der meting. Om een bevestiging te vinden van de gevonden orde van grootte, werd voor deze stof bovendien nog nagegaan hoe de moleculaire polarisatie

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

van de temperatuur afhangt. Volgens de formule van Debye bestaat er een lineair verband tussen *P* en $1/T$. Het verwaar-



Resultaten der metingen van *P* als functie van $1/T$.

• eerste reeks, + tweede reeks.

lozen van de invloed, die de moleculen op elkaar uitoefenen, zoals de formule van Debye onderstelt, zal hier, waar het moment zeer klein is, een fout geven van ongeveer 5% in de

grootte van het moment, wat echter, gezien de nauwkeurigheid van de meting, niet essentieel is.

Er werden twee series metingen verricht. Uit de eerste serie kon uit $\mu = 0.01273 \sqrt{\tan \alpha}$ het moment 0.19 D. E. worden berekend. Bij de tweede serie, waar het aantal metingen groter was, werd minder lang gewacht op de temperatuurinstelling, die dan ook onvoldoende bleek te zijn. Echter liet deze serie toch de mogelijkheid open μ in te sluiten tussen 0.18 en 0.23 D. E. Dit resultaat is, de nauwkeurigheid der meting in aanmerking genomen, in goede overeenstemming met het moment van 0.18 D. E., dat gevonden werd door berekening uit s , n_D en d , bij meting bij één enkele temperatuur.

Halogeen gesubstitueerde onverzadigde verbindingen.

Van de reeksen omzettingen, zoals Van Arkel samenstelde uit de gegevens uit de litteratuur, werden er drie voor controle uitgekozen. In de eerste plaats werd onderzocht de omzetting van het crotonzuur. Broompropeen werd verkregen door broomadditie aan crotonzuur gevolgd door afsplitsing van CO_2 en HBr door middel van pyridine (28). De vloeistof, die op deze wijze ontstond, kookte bij 57.5°C . en was volgens de litteratuur het cis-broompropeen (25). Daarna werd broom geaddeerd en met zinkstof weer broom afgesplitst. Deze reacties zouden moeten leiden tot de vorming van het isomere trans-broompropeen (26).

De resultaten van de metingen aan deze stoffen waren:

TABEL 4.

	kpt	smpt *) in $^\circ \text{C}$	ϵ^{20}	n_D^{20}	n_D^2 gec.	d_4^{20}	μ gem.	μ ber.
cis-broompropeen .	57.5°C	-109—110 —113	5.780	1.4552	2.116	1.4247	1.436	1.09
trans-broompropeen na destilleren. . .	59.3°C	-117	5.938 5.916	1.4549 1.4548	2.115 2.115	1.4222 1.4232	1.465 1.461	1.49

*) Voor het bepalen van het smeltpunt werd de stof in een Erlenmeyer-kolfje, waarin een der contactpunten van een thermo-element was aan-

De overeenkomst tussen de gemeten en berekende waarde is bij de trans-verbinding redelijk. Het gemeten cis-moment is echter veel groter dan het bij berekening gevondene.

Er werd ook getracht de broompropenen te bereiden door HBr-afsplitsing uit 1.2. dibroompropaan. Het gevormde mengsel werd gefractionneerd. De eerste fractie, vermoedelijk β -broompropeen, kon goed worden afgescheiden (**). De overblijvende stof werd in vier fracties opgevangen, waarvan de volgende constanten werden gevonden:

TABEL 5.

kpt in °C		ϵ	n	d	μ in D.E.
55.5—56.5 . . .	42 gram	5.835	1.4501	1.411	1.464
56.5—58.0 . . .	32 „	5.859	1.4513	1.417	1.464
58.0—60.0 . . .	26 „	5.903	1.4528	1.421	1.466
60.0—60.5 . . .	29 „	5.956	1.4535	1.422	1.475

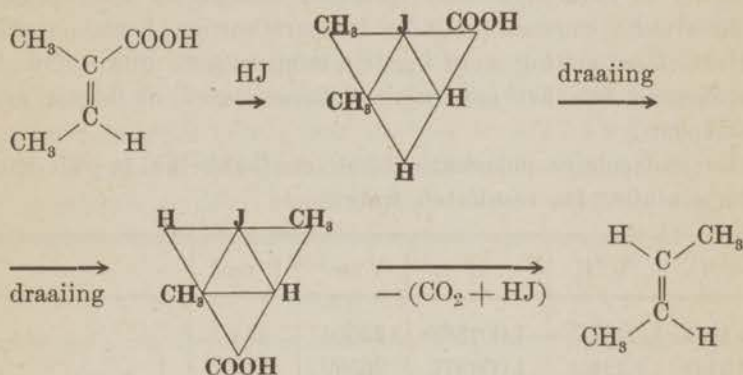
We vonden dus, behalve bij de laatste fractie, steeds het moment van het trans-broompropeen, welk moment, n.l. 1.46 ook gevonden werd, toen de eerste portie cis-broompropeen (moment 1.44 D. E.) een week had gestaan.

gebracht, in een vacuumglas met een weinig vloeibare lucht geplaatst. De stof werd vast. Na het verdampen van de vloeibare lucht werd de temperatuurstijging met de tijd gecontroleerd.

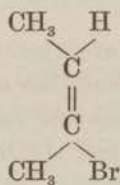
**) Bepaling van het moment hiervan leverde 1.55 D. E., in grote afwijking van de berekende waarde 1.33 D. E. Ook aan de eis, dat dit moment moet liggen tussen de momenten van cis- en trans-broompropeen, wordt niet voldaan. Groot gewicht kan aan deze bepaling echter niet worden toegekend, omdat geen zekerheid bestond aangaande de zuiverheid van het product.

In de tweede plaats werden onderzocht de omzettingen van het tiglinezuur.

a. Additie van HJ aan tiglinezuur verloopt volgens de voorstellingen van trans-additie aldus:



Inwerking van pyridine zal, nadat het molecuul gedraaid is tot in een daarvoor geschikte stand, aanleiding geven tot het afsplitsen van CO_2 en HJ, waardoor trans-buteen ontstaat. Door broomadditie, gevolgd door afsplitsing van HBr, zou deze stof moeten kunnen worden omgezet in



het hoogkokende broombuteen (27).

Het was ons plan, deze reeks van omzettingen te controleren. Tiglinezuur werd behandeld met HJ-oplossing en uit het ontstane hydrojoodtiglinezuur werd door de heer P. Meerburg buteen gewonnen, dat een kookpunt van 1° bleek te hebben. Door het sluiten van de Leidse Universiteit in 1942 kon van deze stof geen dipoolmoment meer worden bepaald. Gedurende vier jaar werd het buteen in een toegesmolten buis in de kelder bewaard. Toen na de heropening van het laboratorium het toestel voor het meten van de diëlectrische constanten niet meer aanwezig

was, werd de heer F. v. d. Maesen zo vriendelijk gevonden het moment voor ons te meten in het Zeeman Laboratorium te Amsterdam. De meting werd uitgevoerd in gastoestand. ϵ werd bij een bepaalde temperatuur bij verschillende druk bepaald volgens de heterodyne-beat methode, waaruit de waarde van de dielectrische constante bij die temperatuur en 1 atm. werd afgeleid. Deze meting werd bij drie temperaturen uitgevoerd. Voor berekening van het moleculair volumen werd de ideale gaswet toegepast.

De moleculaire polarisatie bleek onafhankelijk te zijn van de temperatuur. De resultaten waren:

t °C	T °K	ϵ_1	V cm ³	P cm ³	
14.5	287.7	1.002883	23604	22.66	
51.0	324.2	1.002577	26599	22.83	
100.0	373.2	1.002243	30620	22.88	P gem. = 22.79 ± 0.09

De waarde van de polarisatie bij 14.5° C. was iets lager dan bij de andere temperaturen. Wat dat betreft hoeft men dus zeker geen dipoolmoment te verwachten, wat er op wijst, dat het onderzochte buteen practisch geheel uit de trans-vorm bestond.

Na de meting was geen stof meer over om de andere omzettingen uit te voeren, waarvan dan ook voorlopig moest worden afgezien. De bedoeling was geweest het langs deze weg verkregen broombuteen te vergelijken met de broombutenen verkregen bij de omzettingen, die wij onder b. zullen bespreken. Omdat de waargenomen verschillen zo uiterst gering zijn, zou vergelijking met een meting onder andere omstandigheden uitgevoerd bovendien een te groot element van onzekerheid insluiten, om nog zin te hebben. Het onderzoek werd daarom voorlopig hierbij afgesloten.

Hier wordt dus inderdaad het dipoolvrije transbuteen gevonden, zoals volgens de voorstelling, dat additie en afsplitsing in transpositie plaats heeft, kon worden verwacht. Dat dit resultaat zou zijn beïnvloed door de lange tijdsduur tussen afscheiding en meting van de stof lijkt niet aannemelijk, aangezien omzetting

van een koolwaterstof bij gewone temperatuur niet waarschijnlijk is.

b. Met tiglinezuur werd nog een tweede serie omzettingen uitgevoerd. Er werd broom aan geaddeerd, en vervolgens met behulp van soda HBr en CO_2 afgesplitst.

Het broombuteen, dat zo ontstaat, heeft een kookpunt van 84°C . en kan volgens de litteratuur na bromeren met zinkstof worden omgezet in het bij 86°C . kokende isomeer. De beide broombutenen werden op deze wijze bereid door de heer P. Meerburg. Het laagkokende product was zo instabiel, dat het na een nacht staan op chloorcalcium ontleed bleek te zijn. De resultaten van de meting zijn verenigd in tabel VI.

TABEL VI.

	kpt	ϵ	n_D^{20}	$n_D^{\text{gec.}}$	d_4^{20}	μ gevond.	μ ber.
trans-broombuteen	84.7	5.666	1.4596	2.129	1.3246	1.544	0.82
na staan op CaCl_2 .		5.762	1.4600	2.130	1.3259	1.563	
		5.783	1.4600			1.565	
cis-broombuteen .		5.856	1.4600	2.130	1.3203	1.583	1.59
na destilleren . .	86.1	5.839	1.4597 ⁵	2.129	1.3206	1.580	

Ook hier is het verschil tussen de momenten van de beide isomeren weer uiterst klein evenals bij de isomere broompropenen. Dit kan verschillende oorzaken hebben.

Onderstellen we eerst, dat de berekende momenten betrouwbaar zijn. Dan waren de hoogkokende isomeren waarschijnlijk in zuivere toestand aanwezig, en de laagkokende hadden zich, toen ze gemeten werden, voor het grootste gedeelte in de meer stabiele hoger kokende isomeren omgelegd. Hiervoor pleitte ten eerste, dat cis-broompropenen na een week staan hetzelfde moment bleek te hebben als de „trans“-vorm; het cis- zou dan volledig in het trans-isomeer zijn overgegaan. Ten tweede, dat trans-broombuteen, het laagkokende, zo snel ontleedde, dat de stof, op de dag volgende op die van de afscheiding, geen constante ϵ -waarde meer opleverde, en zuur reageerde.

Er tegen pleit, dat alle keren, dat broompropeen werd gemaakt het moment 1.44 bleek te zijn, wat zou wijzen op een constant percentage, dat gedurende de bereiding zou zijn omgelegd, wat moeilijk is aan te nemen, als de laagkokende verbinding na verloop van tijd altijd volledig in de trans-vorm zal worden omgezet. Verder ontstaat de laagkokende verbinding uit een verzadigde verbinding, die maar in één stand voor reactie geschikt is, terwijl de hoogkokende in beide gevallen ontstaat door broomafplitsing uit een verzadigde verbinding, die in twee standen kan reageren, waarvan de éne stand het laagkokende en de andere stand de hoogkokende vorm oplevert.

Wanneer we aannemen, dat de berekende momenten niet betrouwbaar zijn, dan zou de mogelijkheid bestaan, dat het groepmoment van de CH_3 -groep in dit soort van verbindingen heel klein is, wat echter, gezien het verschil, dat gevonden werd tussen de momenten van cis- en trans-chloorpropeen, uitgesloten geacht moet worden. Ook is mogelijk, dat de cis-vorm de zuivere was, terwijl de trans-verbinding een evenwichtsmengsel zou zijn. Hierop lijkt te wijzen, dat het smeltpunt van het cis-broompropeen volkomen overeenkomt met dat, wat Chavanne (25) voor deze verbinding opgeeft, terwijl het smeltpunt van de trans-verbinding veel lager is dan wat Chavanne vond, en zelfs, in tegenspraak met de regel voor het smeltpunt, lager is dan dat van cis-broompropeen. Trans-broompropeen vertoonde echter vriesvertraging, hetgeen bij de cis-vorm niet optrad. Bij klein verschil in smeltpunt zou dat oorzaak kunnen zijn dat een verkeerde volgorde werd gevonden.

Ten slotte blijft de mogelijkheid open, dat zowel de laagkokende als de hoogkokende vorm mengsels zijn. Deze opvatting wordt gesteund door het onderzoek van Chavanne en van Pücker (30). Volgens Chavanne is het laagkokende isomeer in overmaat aanwezig, wat overeenstemt met de voor het smeltpunt gevonden waarde.

Alhoewel na de zinkstofdestillatie van het tribroomproduct een kleine verhoging van het kookpunt werd geconstateerd van dezelfde orde als die, waarop Wislicenus zijn bewering grondde, dat cis-broompropeen was overgegaan in de trans-vorm en trans-broombuteen in de cis-verbinding, wijzen de zeer geringe

veranderingen, die het moment ondergaat, niet op een dergelijke omzetting. Bovendien blijkt het smeltpunt nagenoeg geen verandering te ondergaan, terwijl het mengsmeltpunt geen verschil vertoont met dat van de trans-vorm, hetgeen ook een aanwijzing is, dat geen omzetting heeft plaats gehad. Het smeltpunt van het uit crotonzuur verkregen product komt overeen met dat van het cis-broompropeen van Chavanne, en het lijkt dan ook niet ongemotiveerd aan te nemen, dat de beide producten, die bij de omzetting van crotonzuur en tiglinezuur werden verkregen, ook inderdaad cis-broompropeen en trans-broombuteen zijn, die volgens de voorstellingen van Van Arkel en Pfeiffer zouden moeten ontstaan. Chavanne heeft aan deze stoffen dezelfde structuur gegeven, omdat ze het makkelijkst HBr afsplitsen, en hij ook trans-afsplitsing aannam.



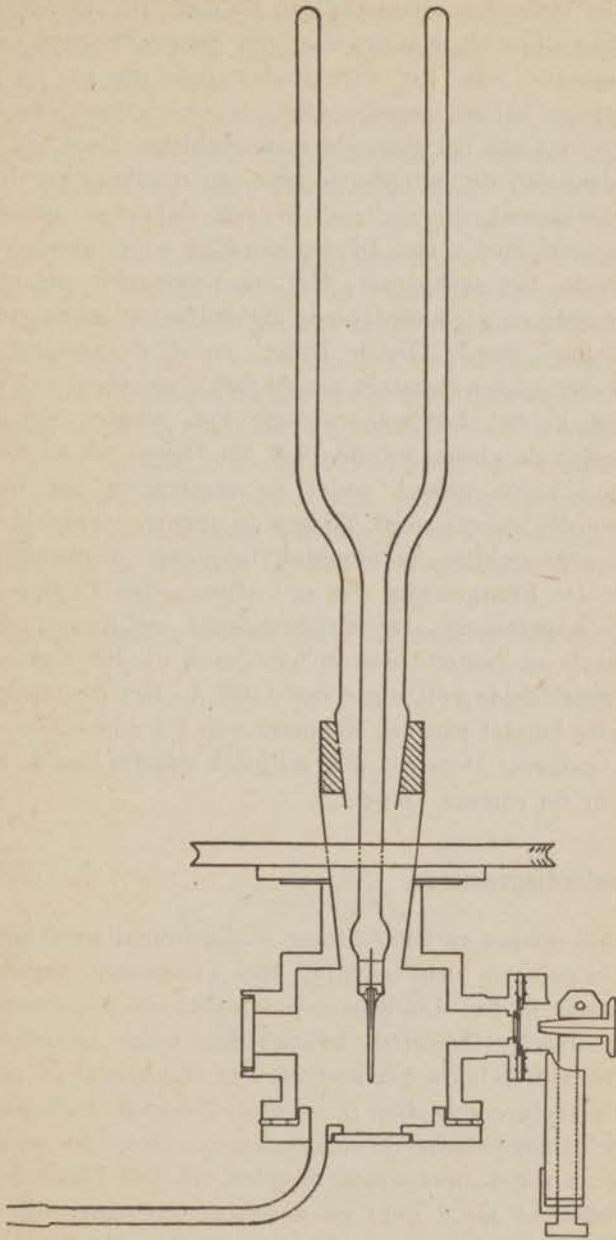
HOOFDSTUK IV.

De resultaten van de dipoolmetingen in Hoofdstuk III beschreven konden geen beslissing brengen in de vraag of het gebruikte praeparaat het cis- of het trans-broompropen was, of een mengsel van beide. Zo werd besloten om te trachten door Röntgen-analyse de structuur van deze stof te bepalen. Daar het zeer weinig waarschijnlijk is, dat de broompropenen een hoogsymmetrische kristalstructuur hebben, zou voor een volledige structuurbepaling ten minste een monochromatische draaiopname van een georiënteerd één-kristal nodig zijn. De broompropenen waren echter aanwezig als een vloeistof, die pas bij -120°C . vast werd. De kristallisatie van het praeparaat moest dus in de Röntgen-camera zelf plaats vinden en dit maakt de kans op het ontstaan van goedgevormde en georiënteerde kristallen gering. Maar ook al zou alleen maar een ongeordend kristalaggregaat ontstaan, dan kon toch in elk geval geconstateerd worden, of de beide als cis en trans beschouwde praeparaten zuivere stoffen waren of mengsels en dus of de in de litteratuur opgegeven kookpunten voor deze verbindingen betrouwbare gegevens voor de identificatie dezer stoffen zijn.

De Röntgen-camera.

Voor de opnamen werd een speciale camera geconstrueerd, waarvan de constructie is aangegeven in de figuur, en waarbij wij een dankbaar gebruik maakten van de ervaring en raad van Dr K. W. T a e o n i s. Deze hoog-vacuum camera *) was van ijzer

*) De camera, die herhaalde malen moest worden gewijzigd vóór de constructie zodanig was, dat een bevredigende opname kon worden gemaakt, is vervaardigd door den Heer K u i p e r s, meester-glasblazer van het Kamerlingh Onnes Laboratorium, die wij hierbij onze erkentelijkheid betuigen voor de vele moeite, die hij zich heeft gegeven.



Vacuum camera voor het Röntgenonderzoek bij lage temperaturen.

en had een inwendige diameter van 60 mm. In het deksel paste een messing slijpstuk, waarin weer een Dewar-vat was vastgekit. De binnenwand van dit vacuumglas liep uit in een nauwe buis, waarvan het ondereinde werd gevormd door een koperen cilindertje, dat aan het glas was vastgesmolten. Door een opening in de bodem van dit cilindertje was een roodkoperen draad gesoldeerd, waaromheen, sluitend in een daarvoor aangebrachte uitholling, een buisje van Lindemann-glas werd geschoven. Dit buisje bevatte het praeparaat. Het werd vastgekit met een pasta van zinkoxyde en geconcentreerde zinksulfaatoplossing, welke kit zeer snel hard wordt. In de bodem en in de zijwand van de camera waren glazen vensters aangebracht, waardoor het kristallisatieproces in het Lindemann-buisje kon worden gevolgd. De ruimte tussen de glazen wanden van het Dewar-vat en de camera zelf vormden één geheel, zodat de camera en het Dewar-vat tegelijk werden geëvacueerd. Tijdens de opname werd het slijpstuk met het erin gekitte vacuumglas langzaam mechanisch rondgedraaid. De Röntgenbuis was een afgesmolten Philips Metalix-buis met koperanode. De straling werd gefiltreerd door een nikkelplaatje en bestond dus in hoofdzaak uit het $\text{CuK}\alpha$ doublet met een gemiddelde golflengte van 1.539 Å. Het diaphragma voor de primaire bundel had een diameter van 1.4 mm en bevond zich buiten de camera. Door een dun celluloid blaadje kon de Röntgenstraling in de camera treden.

De poederdiagrammen.

Nadat de camera op hoogvacuum was gebracht werd het Dewar-vat met vloeibare lucht gevuld. Het praeparaat begon dan te kristalliseren in het Lindemann-buisje om de koperen punt en even daaronder. Hoewel de kristallisatie enige tientallen malen werd herhaald, gelukte het niet om een één-kristal of zelfs maar om enkele grotere kristallen te krijgen. Zodoende moesten wij volstaan met Debye—Scherrer diagrammen. Door de geringe verstrooiing van het praeparaat moesten de belichtingstijden zeer lang worden (4 tot 6 uur) en ontstond een aanzienlijke grondzwarting. Reflecties met een grotere afbuigingshoek dan 90° konden niet meer geregistreerd worden, waarvoor wel de sterke

grondzwarting en de verzwakking van de reflecties van hogere orde, tengevolge van de temperatuurbeweging van het kristalrooster, aansprakelijk zijn.

Het bleek bij de opnamen heel moeilijk te zijn om de condensatie van sporen van waterdamp op de buitenzijde van het Lindemannbuisje te verhinderen. Deze condensatie trad op ook al was het vacuum van de orde van 10^{-5} mm kwikdruk. In de poederdiagrammen komen dus ook waterlijnen voor. Desondanks is uit de opnamen, die van het eis- en het trans-broompropeen gemaakt werden, wel te constateren, dat alle lijnen van de trans-verbinding ook in de opnamen van de cis-verbinding voorkomen, waardoor wel bewezen is, dat bij de zinkstofomzetting geen nieuwe stof werd gevormd, zoals trouwens ook blijkt uit het smeltpunt. De praeparaten werden na de bereiding steeds onmiddellijk in vloeibare lucht geplaatst en daar ook altijd in gelaten tot vlak voor het ogenblik waarop de Röntgen-opnamen moesten worden gemaakt. Een omzetting van eis in trans is bij een zo lage temperatuur weinig waarschijnlijk.

Het Röntgenografisch werk werd uitgevoerd met de hulp van Dr N. A. Brunt.



LITTERATUUR.

1. M. C. Lebret, dissertatie Leiden 1941.
C. T. Zahn, Phys. Rev. (2) 38, 521 (1931).
P. Debye, Phys. Z. 31, 142 (1930).
2. M. C. Lebret, dissertatie Leiden, 1941.
K. W. F. Kohlrausch, Z. Phys. Chem. B 29, 274 (1935).
3. J. Wislicenus, Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekullen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen. XIV. B. Abh. der math.-phys. Classe Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. No. 1 (1889).
— Ann. 246, 69 (1888).
— Ann. 248, 281—355 (1888).
4. — Räumliche Anordnung der Atome bl. 28.
— Ber. 14, 2791 (1881).
— Ber. 15, 643 (1882).
5. P. Pfeiffer, Z. Phys. Chem. 48, 40 (1904).
A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie 1904, bl. 205.
6. A. Michael, H. Pendleton, J. f. Prakt. Chem. [2] 38, 1 (1888).
A. Michael, J. f. Prakt. Chem. [2] 40, 29 (1889).
46, 209—381 (1892).
52, 289 (1895).
7. S. Goldschmidt, in Stereochemie, Zusammenfassung der Ergebnisse, Grundlagen und Problemen, K. Freudenberg, bl. 508 e.v.
A. Michael, J. f. Prakt. Chem. 46, 210 (1892).
F. Straus, Ann. 342, 201 (1905).
E. Ott, R. Schröter, Ber. 60, 624 (1927).
J. Salkind, Ber. 60, 1125 (1927).
E. Ott, Ber. 61, 2124 (1928).
A. Michael, J. f. Prakt. Chem. 43, 591 (1891).
— J. f. Prakt. Chem. 66, 291 (1899).
— Ber. 34, 4215 (1901).
M. Bourguet, Compt. rend. 180, 1753 (1925).
P. F. Frankland, J. Chem. Soc. London 101, 654 (1912).
8. P. D. Bartlett, D. S. Tarbell, J. Am. Chem. Soc. 58, 466 (1936).
J. R. Roberts, G. E. Kimball, J. Am. Chem. Soc. 59, 947 (1937).
9. C. C. Price, Mechanisms of reactions at carbon-carbon double bonds, New York 1946.

10. R. Robinson, Outline of an Electrochemical (Electronic) Theory of the Course of Organic Reactions, London 1932.
11. A. E. van Arkel, J. L. Snoek, Rec. Trav. Chim. 51, 1095 (1932).
12. A. E. van Arkel, J. L. Snoek, Rec. Trav. Chim. 52, 1016 (1933).
13. A. E. van Arkel, J. L. Snoek, Rec. Trav. Chim. 52, 1014 (1933).
A. Langseth, Z. Phys. Chem. 118, 49 (1925).
14. A. E. van Arkel, J. L. Snoek, Rec. Trav. Chim. 52, 1025 (1933).
15. J. Wislicenus, M. Pücker, Ann. 250, 252 (1889).
—, P. Schmidt, Ann. 313, 210 (1900).
16. L. Pauling, L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc. 59, 1223 (1937).
17. A. E. van Arkel, J. L. Snoek, Rec. Trav. chim. 51, 1094 (1932).
18. J. M. A. Bruyne, R. M. Davis, P. M. Gross, Phys. Z. 33, 719 (1932).
19. L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. 58, 1486 (1936).
20. C. J. F. Böttcher, Physica 5, 635 (1938).
—, Physica 6, 59 (1939).
—, dissertatie Leiden 1940.
21. A. E. van Arkel, J. L. Snoek, Phys. Z. 33, 662 (1932).
A. E. van Arkel, J. L. Snoek, Phys. Z. 35, 187 (1934).
22. J. H. van Vleck, J. Chem. Phys. 5, 556 (1937).
23. J. Böeseken, H. V. Takes, Rec. Trav. Chim. 56, 858 (1937).
24. A. E. van Arkel, P. Meerburg, C. R. vanden Handel, Rec. Trav. Chim. 61, 768 (1942).
25. M. G. Chavanne, Compt. Rend. 158, 1698 (1914).
26. J. Wislicenus, H. Langbein, Ann. 248, 325 (1888).
27. J. Wislicenus, M. Pücker, Ann. 250, 250 (1889).
28. G. Bryant Bachman, J. Am. Chem. Soc. 55, 4282 (1933).
J. K. Farrell, G. Bryant Bachman, J. Am. Chem. Soc. 57, 1281 (1935).
29. H. v. d. Walle, Bull. de la Soc. Chim. Belg. 27, 209 (1913).
30. J. Wislicenus, M. Pücker, Ann. 250, 224 (1889).
31. Handbuch der Physik XVI, blz. 541.
32. P. Drude, Z. Phys. Chem. 23, 267 (1897).
P. Debye, Ber. D. Phys. Ges. 15, 777 (1913).
Handbuch der Experimentalphysik X, bl. 162.
33. L. Ebert, Z. Angew. Chem. 47, 305 (1934).
B. van Steenberg, Chem. Weekbl. 32, 466 (1935).
P. Cohen Henriquez, Rec. Trav. Chim. 54, 327 (1935).
—, dissertatie Delft, 1935.

34. A. Michels, Mevr. C. Michels, Phil. Trans. Roy. Soc. London 231 A, 409 (1933).
 35. E. H. Farmer, F. L. Warren, J. Chem. Soc. London 135, 1297 (1933).
 36. M. C. Lebret, dissertatie Leiden 1941.
 37. J. M. Stevels, dissertatie Leiden 1937.
 38. N. B. Hannay, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc. 68, 1005 (1946).
 39. J. A. A. Ketelaar, Rec. Trav. Chim. 58, 270 (1939).
 40. S. Tanatar, Ber. 12, 2293 (1879).
R. Kuhn, F. Ebel, Ber. 58, 919 (1925).
 41. A. Michael, J. f. Prakt. Chem. 46, 210 (1892).
 42. A. E. van Arkel, J. L. Snoek, Rec. Trav. Chim. 52, 1023 (1933).
 43. P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929.
 44. P. Debye, H. Sack, Annual Tables 2.
Dielectric constants — Dipole moments (1937).
 45. O. Fuchs, K. L. Wolf, Dielektrische Polarisation (1935).
 46. C. P. Smyth, Dielectric constant and Molecular Structure (1931).
-

STELLINGEN

I.

Indien de voorstellingen van Pfeiffer aangaande de structuur van de aetheenverbindingen juist waren, zou bij deze soort van verbindingen behalve cis-trans isomerie ook optische isomerie moeten optreden.

P. Pfeiffer. Z. Phys. Chem. 48, 40, 1904.

II.

Het zou interessant zijn na te gaan of bij dichlooraethaan bij langzame en bij snelle afkoeling dezelfde waarde voor het moment wordt gevonden.

III.

De onderstellingen van Bruyne, Davis en Gross bij de berekening van dipoolmomenten van onverzadigde verbindingen zijn zeer onwaarschijnlijk.

J. M. A. Bruyne, R. M. Davis, P. M. Gross.
Phys. Z. 33, 719, 1932.

Dit proefschrift blz. 18.

IV.

De redenering, waarmee Simha tracht aan te tonen, dat de intrinsieke viscositeit van macromoleculaire oplossingen voor ideale kluwens onafhankelijk is van de polymerisatiegraad, leidt tot tegenstrijdigheden.

R. Simha. J. Chem. Phys. 13, 188, 1945.

V.

De beschouwingen van Spingler over de verdamping van ammoniumchloride zijn aan bedenkingen onderhevig.

H. Spingler. Z. Phys. Chem. B 52, 90, 1942.

VI.

Het is aanbevelenswaardig bij de naamgeving van de suikers de voorvoegsels α en β te vervangen door cis en trans.

J. Böeseken. Rec. Trav. Chem. 61, 77, 1942.

VII.

Bij de afleiding van de wet van Van der Waals uit de grensvlakverschijnselen, wordt veelal verzuimd er op te wijzen, dat het resultaat niet afhangt van de aard van de wand, waaraan de gasphase grenst.

VIII.

In tegenstelling met de opvatting van Hartley, die onderstelde, dat de zeepmicellen in oplossing bolvormig waren, volgt uit Röntgenografische metingen, dat het vlakke plaatjes zijn, hetgeen ook een gedeelte van de waswerking beter verklaart.

K. Hess, J. Gundermann. Ber. 70, 1800, 1937.

W. D. Harkins, R. W. Mattoon, M. L. Corrin. J. Amer. Chem. Soc. 68, 220, 1946.

IX.

Het is gewenst, dat het leerplan op de middelbare scholen voldoende mogelijkheid open laat voor het invoeren van facultatieve vakken en het nemen van didactische experimenten.

X.

Het is gewenst, de didactiek van het scheikunde onderwijs aan een nauwkeurig onderzoek te onderwerpen, alvorens over te gaan tot het vaststellen van een nieuw minimumprogramma.

